

Analyse
und
Konstitutionsermittlung
organischer Verbindungen
von
Dr. Hans Meyer

Analyse und Konstitutionsermittlung
organischer Verbindungen.

Von

Dr. Hans Meyer,

Privatdozent an der deutschen Universität Prag.

Mit 164 in den Text gedruckten Figuren.



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1903

ISBN 978-3-662-37694-2 ISBN 978-3-662-38500-5 (cBook)
DOI 10.1007/978-3-662-38500-5
Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1903
Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

V o r w o r t.

Die freundliche Aufnahme, welche meine „Anleitung zur quantitativen Bestimmung organischer Atomgruppen“ gefunden hat¹⁾, gab mir den Mut, das vorliegende Buch zu schreiben.

Dasselbe ist inhaltlich in zwei Teile gegliedert, deren erster die Vorbereitung der Substanz zur Analyse, die Reinigungsmethoden, Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben, die Bestimmung der physikalischen Konstanten, ferner die Ermittlung der empirischen Formel durch Elementaranalyse und endlich die Molekulargewichtsbestimmung behandelt.

Der zweite Teil des Werkes beschäftigt sich mit der eigentlichen Konstitutionsbestimmung, und sind daher hier die qualitativen Reaktionen und quantitativen Bestimmungsmethoden der in organischen Substanzen vorkommenden Atomgruppen — also auch die aus kohlenstofffreien Elementen zusammengesetzten Radikale wie die Nitro- oder Amingruppe — angeführt.

Anschliessend wird das Verhalten und die Bestimmung der doppelten und dreifachen Bindungen abgehandelt und schliesslich das Wesentlichste über Substitutionsregelmässigkeiten und die gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen

¹⁾ Sowohl von der deutschen Ausgabe dieses Büchleins (Berlin, Julius Springer, 1897) als auch von der von J. B. Tingle besorgten englischen Übersetzung (John Wiley u. Sons, New-York und London 1899) ist die zweite Auflage in Vorbereitung.

Substituenten innerhalb der Moleküle in Bezug auf deren Reaktionsfähigkeit und chemisches Verhalten überhaupt besprochen.

Die Zeiten, als sich die im allgemeinen so überaus konservativen „organischen“ Analytiker mit der blossen Elementaranalyse neu hergestellter Derivate begnügen durften, sind unleugbar vorüber.

Mehr und mehr bricht sich die Erkenntnis Bahn, dass ein zuverlässiges Arbeiten auf diesem Gebiete nur unter steter Mitbenützung der Atomgruppenbestimmungen möglich ist.

Diese Methoden gewähren uns ja nicht bloss einen Einblick in die nähere Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz, sie zeigen uns nicht nur an, ob eine von uns beabsichtigte Reaktion in gewünschter Weise vor sich gegangen ist — ob z. B. die Einwirkung von Acetylchlorid wirklich zur Bildung des erwarteten Essigsäureesters geführt hat — sondern sie machen uns auch von der Notwendigkeit einer absoluten Reinigung der Substanzen unabhängig, welche ja zum Gelingen der Elementaranalyse unerlässlich, bei vielen Substanzen labiler Natur aber gar nicht oder nur mit grossen Zeit- und Materialverlusten zu erreichen ist.

Freilich ist selbst diese verfeinerte Art des Analysierens nicht immer im stande, die gewünschten Resultate zu gewähren, wie das folgende Beispiel zeigt.

Die von Edinger gefundenen Molekulargewichte für das Digitogenin (528 bzw. 503) im Zusammenhange mit fünf gut untereinander übereinstimmenden Elementaranalysen von Kiliari und Windaus¹⁾ — welche im Durchschnitte C = 71.22 % und H = 10.06 % ergaben —, berechtigen in gleicher Weise zur Aufstellung der drei Formeln:

$C_{30}H_{48}O_6$	M. G. = 504.5	C = 71.36	H = 9.61
$C_{30}H_{50}O_6$	„ 506.5	„ 71.08	„ 9.97
$C_{31}H_{52}O_6$	„ 520.5	„ 71.47	„ 10.09.

Wie die Berechnung der Prozentzahlen ergibt, lässt sich aber auch dann zwischen diesen drei Formeln keine Entscheidung treffen, wenn man:

eine OH-Gruppe	durch	1 Cl,
zwei OH-Gruppen	„	2 Cl,
zwei Wasserstoffe	„	2 $C_6H_5SO_2$,
einen Sauerstoff	„	1 NOH,
zwei Wasserstoffe	„	2 C_2H_3O

ersetzt.

¹⁾ B. 32, 2201 (1899).

Hydroxylamin und Benzolsulfochlorid treten übrigens überhaupt nicht in Reaktion mit Digitogenin.

Unter diesen Verhältnissen muss die Formel dieser Substanz als vorläufig noch unbestimmbar angesehen werden.

„Welcher Zwerg“ — schreiben Kiliiani und Windaus — „ist aber das Digitogeninmolekül gegenüber einem Eiweissmolekül, und doch glaubt man auch bei letzterem schon zur Aufstellung von Formeln schreiten zu dürfen! Voraussichtlich wird noch ein gutes Stück Arbeit zu leisten sein, bis auf solchen schwierigen Gebieten von wirklicher Sicherheit der Schlussfolgerungen betreffs der Formeln gesprochen werden kann, und höchstwahrscheinlich müssen nach dieser Richtung noch ganz neue Methoden gefunden werden, um das gewünschte Ziel zu erreichen.“

Was indessen bis jetzt an derartigen analytischen Behelfen und verallgemeinbaren Einzelbeobachtungen, oft zerstreut oder an schwer auffindbarer Stelle versteckt, in der bereits vorhandenen Literatur gesammelt werden konnte, ist in dem vorliegenden Werke vereinigt und in tunlichst knapper Form wiedergegeben.

Möglichst vollständige Literaturangaben, welche sich nicht bloss auf die eigentlichen Fachzeitschriften, sondern auch auf Patentbeschreibungen, Dissertationen, Schulprogramme und andere Gelegenheitspublikationen, soweit sie irgend zugänglich waren, beziehen, ermöglichen überall ein Zurückgehen auf die Originalarbeiten, doch wird man auch stets direkt nach den mitgeteilten Vorschriften arbeiten können.

Dass ich vor allem auf die Bedürfnisse des im Laboratorium tätigen Chemikers Rücksicht genommen habe, und daher theoretischen Spekulationen nur wenig Raum gewährte, auch die physikalisch-chemischen Grundlagen der behandelten Themen nur mittelst Literaturhinweisen gestreift habe, ist durchaus nicht als eine Geringschätzung der Theorie aufzufassen. Es sind aber die einschlägigen Fragen, soweit sie gelöst erscheinen, in mustergültigen Kompendien des öfteren klargelegt worden, während andererseits weite Gebiete der organischen Analyse noch der dynamischen Behandlung harren.

Vorläufig wird man sich hier mit empirisch ermittelten Rezepten behelfen, und mit Regeln, statt mit Gesetzen, vorlieb nehmen müssen.

Wenn andererseits die eine oder andere Methode vielleicht ganz übersehen, oder ein Reaktiönchen nicht nach seinem vollen Werte gewürdigt worden ist, oder wenn sich Ungenauigkeiten einge-

schlichen haben, so darf dafür wohl ein Wort Goethes als Rechtfertigung angeführt werden:

„Jeder, der ein Lehrbuch schreibt, das sich auf eine Erfahrungswissenschaft bezieht, ist im Falle, ebenso oft Irrtümer als Wahrheiten aufzuzeichnen; denn er kann viele Versuche nicht selbst machen, er muss sich auf anderer Treu und Glauben verlassen, und oft das Wahrscheinliche statt des Wahren aufnehmen.“

Herrn Dr. Otto Hönigschmid, der mich beim Lesen der Korrekturen aufs allerbeste unterstützte, sage ich hierfür herzlichst Dank.

Prag, im April 1903.

Hans Meyer.

Inhalts-Verzeichnis.

Erster Teil.

Reinigungsmethoden für organische Substanzen und Kriterien der chemischen Reinheit. — Elementaranalyse. — Ermittlung der Molekelgrösse.

Erstes Kapitel:

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Reinigungsmethoden für organische Substanzen.

	Seite
Erster Abschnitt: Entfärben und Entfernen von Harzen	1
1. Anwendung der Tierkohle	1
2. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel	3
3. Schweflige Säure und Kaliumpermanganat	4
Zweiter Abschnitt: Umkrystallisieren	4
I. Auswahl des Lösungsmittels	4
II. Umkrystallisieren	9
1. Auskrystallisieren	9
2. Krystallisation durch Verdunsten	10
3. Ausfällen von Krystallen	11
4. Überführung in Derivate	11
5. Impfen	12
III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit	13
IV. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung	13
V. Absaugen und Trocknen der Krystalle	13
Dritter Abschnitt: Sublimieren	14
Vierter Abschnitt: Fraktionierte Destillation	17
1. Allgemeines	17
2. Fraktionierte Destillation unter vermindertem Drucke	18
3. Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts	27
4. Vakuumdestillation nach E. Fischer und Harries	29
Fünfter Abschnitt: Destillation mit Wasserdampf	31
Sechster Abschnitt: Trocknen fester Körper und Krystallwasserbestimmung	34
1. Trocknen bei höherer Temperatur	34
2. Trocknen im Vakuum	37
3. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur	39
Siebenter Abschnitt: Trocknen von Flüssigkeiten	40

Zweites Kapitel :**Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben. Bestimmung der physikalischen Konstanten.**

Erster Abschnitt: Schmelzpunktsbestimmung	44
1. Allgemeine Bemerkungen	44
2. Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen	48
3. Bestimmung nach Anschütz und Schultz	49
4. Apparat von Roth	50
5. Schmelzpunktsbestimmung gefärbter Substanzen	50
6. Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender und sogen. unschmelzbarer Substanzen	51
7. Schmelzpunktsbestimmung luftempfindlicher Körper	53
8. Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen	53
9. Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen	54
10. Substanzen von salbenartiger Konsistenz	54
11. Schmelzpunktsbestimmung mittelst des elektrischen Stromes	55
12. Bestimmung des Schmelzpunkts explosiver Substanzen	57
13. Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Körper	57
14. Schmelzpunktsbestimmung mittelst des Bloc Maquenne	58
15. Apparat von Thiele	58
16. Ermittlung des korrigierten Schmelzpunktes	59
17. Schmelzpunktsregelmässigkeiten	60
Zweiter Abschnitt: Siedepunktsbestimmung	62
1. Allgemeine Bemerkungen	62
2. Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzen nach Pawlewsky	63
3. Methode von Siwoloboff	63
4. Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunktes	64
5. Bestimmung der Dampfension	71
6. Siedepunktsregelmässigkeiten	73
7. Prüfung des Thermometers	76
Dritter Abschnitt: Löslichkeitsbestimmung	77
Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten	77
A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur	77
B. Löslichkeitsbestimmung bei höherer Temperatur	80
a) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu	80
Methode von Pawlewski	81
Verfahren von Göckel	81
Lysimeter von Rice	82
Löslichkeitsbestimmungen von sehr löslichen Substanzen	83
b) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab. Verfahren von Jacobsen	85
C. Löslichkeitsregelmässigkeiten	85
Vierter Abschnitt: Bestimmung des spezifischen Gewichtes	87
Anwendung des Pyknometers	87
Dichtebestimmung nach Eichhorn	90
Anwendung der Pipette	90
Hydrostatische Wage	91

**Drittes Kapitel:
Elementaranalyse.**

Seite

Allgemeine Bemerkungen.	94
Erster Abschnitt: Elementaranalyse. (Quantitative Bestimmung von C und H).	97
1. Geschichtliches	97
2. Bestimmung von C und H in Substanzen, welche ausser diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig)	104
A. Nicht besonders flüchtige Substanzen	104
B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen	107
C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen	108
D. Schwer verbrennliche Substanzen	108
3. Analyse stickstoffhaltiger Substanzen	108
4. Analyse halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen	110
5. Analyse von Kohlenstoffverbindungen, welche anorganische Bestandteile enthalten	111
6. Analyse explosiver Substanzen	112
7. Analyse hygroskopischer Substanzen	113
8. Modifikationen des Liebig'schen Verfahrens	114
A. Verbrennung nach Fritz Blau	114
B. Methode von Dennstedt	117
9. Elementaranalyse auf nassem Wege.	119
10. Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege	120
11. Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave	120
12. Berechnung der Analysen	120
A. Bestimmung des Kohlenstoffs.	120
B. Bestimmung des Wasserstoffs.	121
C. Formeln, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren	121
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Stickstoffs	122
1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs	122
2. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs	123
A. Methode von Dumas	123
B. Methode von Varrentrapp und Will	129
C. Methode von Kjeldahl.	133
D. Methode von Dennstedt.	135
Dritter Abschnitt: Bestimmung der Halogene	138
1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod	138
A. Methode von Beilstein	138
B. Andere Methoden	139
2. Quantitative Bestimmung der Halogene	139
A. Allgemein anwendbare Methoden	139
1. Die Kalkmethode	139
Besondere Bemerkungen.	141
Flüchtige Substanzen	141
Verfahren von Benedikt und Zickes.	142
Stickstoffreiche Substanzen	142
2. Ähnliche Methoden	143
Verwendung von Natronkalk, Kalk und Salpeter, Soda und Salpeter	143
Methode von Piria und Schiff	144

	Seite
3. Methode von Kopp und Klobukowski	144
4. Methode von Carius	145
5. Methode von Zulkowsky und Lepéz	147
Verfahren bei festen Substanzen	148
Verfahren bei nicht besonders flüchtigen Substanzen	150
Verfahren bei leicht flüchtigen Substanzen	151
B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit	155
1. Methoden zur Chlorbestimmung	155
Methode von Edinger	155
Methode von Warren	156
Bestimmung von Chlor in den Seitenketten aromatischer Verbindungen	156
Analyse von Säurechloriden	156
2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung	157
Methode von Kekulé	157
Methode von Kraut	157
Methode von Schuyten	157
C. Berechnung der Analysen	157
D. Halogenbestimmung und Berechnung der Analysen, wenn mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden sind	158
1. Die Substanz enthält Chlor und Brom	158
2. Die Substanz enthält Chlor und Jod	159
3. Die Substanz enthält Brom und Jod	159
4. Die Substanz enthält alle drei Halogene	159
5. Analyse der Jodidchloride	159
6. Berechnung der Anzahl addierter oder substituierter Halogen- atome in Substanzen, welche bereits ein anderes Halogen enthalten	160
Vierter Abschnitt: Bestimmung des Schwefels	161
1. Qualitativer Nachweis des Schwefels	161
Reaktion von Vohl	161
Reaktion von Marsh	161
Mikrochemische Reaktion von Emich	161
2. Quantitative Bestimmung des Schwefels	161
A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen	162
a) Methode von Asbóth	162
b) Methode von Russel	163
c) Methode von Liebig und Du Ménil	164
d) Ähnliche Methoden von geringerer Bedeutung	165
e) Methode von Debus	166
B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Sub- stanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird	167
Verfahren von Zulkowsky und Lepéz	167
Methode von Brügelmann	167
Ausführung der Methode	168
1. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen	168
2. Flüssige flüchtige Verbindungen	169
Darstellung von reinem Natronkalk	173
Darstellung von reinem Ätzkalk	174

	Seite
Massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nach	
Brügelmann	176
Methode von Dennstedt	177
C. Methoden der Oxydation auf nassem Wege.	177
a) Methode von Carius	177
b) Methode von Messinger	177
D. Kritik der Methoden zur Schwefelbestimmung.	178
E. Faktorentabelle	178
 Fünfter Abschnitt: Bestimmung der übrigen Elemente, welche in organische Verbindungen eingeführt werden können.	 179
1. Aluminium	179
2. Antimon	179
3. Argon	181
4. Arsen	181
5. Baryum	185
6. Beryllium	186
7. Blei	187
8. Bor	187
9. Cadmium	189
10. Calcium	191
11. Cerium	192
12. Chrom	192
13. Eisen	193
14. Fluor	196
15. Gold	201
16. Kalium	201
17. Kobalt	203
18. Kupfer	204
19. Lithium	205
20. Magnesium	206
21. Mangan	207
22. Molybdän	207
23. Natrium	208
24. Nickel	209
25. Palladium	209
26. Phosphor	209
27. Platin	213
28. Quecksilber	214
29. Sauerstoff	218
30. Selen	220
31. Silber	222
32. Silicium	223
33. Strontium	225
34. Tellur	225
35. Thallium	226
36. Thorium	227
37. Uran	227
38. Wismut	227
39. Zink	229
40. Zinn	229

	Seite
Sechster Abschnitt: Aschenbestimmung und Aufschliessung organischer Substanzen auf nassem Wege	230
1. Aschenbestimmung	230
2. Aufschliessung organischer Substanzen auf nassem Wege	231
Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl	231
Siebenter Abschnitt: Ermittlung der empirischen Formel.	233

Viertes Kapitel:

Ermittlung der Molekulargrösse.

Erster Abschnitt: Ermittlung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege	235
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Molekulargewichtes vermittelst physikalischer Methoden	236
1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte	236
A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer	237
B. Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Drucke	245
Verfahren von Bleier und Kohn	245
2. Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung	250
A. Verfahren von Beckmann	250
B. Apparat von Baumann und Fromm	251
C. Depressimeter von Eykman	259
D. Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen	259
E. Wahl des Lösungsmittels	261
3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung	262
A. Direkte Siedemethoden	262
Verfahren von Beckmann	262
a) Älteres Verfahren	262
b) Modifizierter Apparat	266
B. Indirekte Siedemethode	271
1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von W. Landsberger	271
2. Modifikation des Landsberger'schen Verfahrens von Mc. Coy	277
3. Modifikation des Landsberger'schen Verfahrens von E. B. Ludlam und Young	276
4. Neuer Siedeapparat für Heizung mit strömendem Dampfe von Beckmann	278
C. Berechnung des Molekulargewichtes	284
D. Wahl des Lösungsmittels	285
5. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung	285

Zweiter Teil.

Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen
Atomgruppen.

Erstes Kapitel:

Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe.

	Seite
Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe	289
1. Reaktionen der primären Alkohole	289
A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher	289
B. Reaktion von Stephan	290
C. Reaktion von Hell	290
D. Reaktion von Jaroschenko	293
E. Überführung in Aldehyde und Säuren	293
F. Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit	293
G. Bildung von Alkylschwefelsäuren	293
2. Reaktionen der sekundären Alkohole	293
A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher	293
B. Reaktion von Chancel	294
C. Einwirkung von Phosphortrichlorid	294
D. Überführung in Ketone	294
E. Esterifizierungsgeschwindigkeit	294
3. Reaktionen der tertiären Alkohole	294
A. Verhalten der Jodide	294
B. Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid	294
C. Reaktion von Chancel	294
D. Einwirkung von Phosphortrichlorid	294
E. Reaktion von Denigès	294
F. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid	295
G. Verhalten bei der Oxydation	295
H. Verhalten gegen Baryumoxyd	295
I. Reaktion von Hell und Urech	295
K. Reaktion von Semmler	296
4. Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole	296
A. Reaktion von B. von Bittó	296
B. Verhalten bei der Esterifikation	296
C. Kryoskopie der Alkohole	298
5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole	299
A. Esterifizierungsgeschwindigkeit	299
B. Verhalten gegen organische Säurechloride	299
C. Verhalten gegen verdünnte Säuren	300
6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls	300
A. Eisenchloridreaktion	300
B. Liebermann'sche Reaktion	304
C. Einwirkung der Halogene	305
D. Einwirkung von Natriumamid (Hydroxylzahl)	305
E. Kuppeln mit p-Nitroanilin	306
F. Kuppeln mit m-Nitroanilin	307

	Seite
G. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation	307
H. Benzilylierung der Phenole	308
I. Verhalten gegen Kali-(Natron-)lauge	310
K. Kryoskopisches Verhalten	310
7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole	311
A. Reaktionen der Orthoverbindungen (Reihe des Brenzkatechins)	311
a) Eisenchloridreaktion	311
b) Verhalten gegen Antimonsalze	311
c) Heteroringbildungen	311
d) Regel von Liebermann und Kostanecki	312
B. Reaktionen der Metaverbindungen (Resorcinreihe)	312
a) Eisenchloridreaktion	312
b) Fluoresceinreaktion	312
c) Überführung in Oxykarbonsäuren	312
d) Verhalten bei der Alkylierung	312
e) Reaktion von Scholl und Bertsch	313
f) Einwirkung von salpetriger Säure	313
g) Chrysoidingesetz	313
C. Reaktionen der Parareihe (Reihe des Hydrochinons)	314
a) Eisenchloridreaktion	314
b) Überführung in Chinone und Hydrochinone	314
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	314
d) Alkylierung	314
8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole	314
A. Verhalten der vicinalen Verbindungen (Pyrogallolreihe)	314
a) Eisenchloridreaktion	315
b) Verhalten gegen Bleiacetat	315
c) Verhalten gegen Jod	315
d) Verhalten gegen Sauerstoff	315
e) Verhalten beim Alkylieren	315
B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen (Oxyhydrochinone)	315
a) Eisenchloridreaktion	315
b) Verhalten bei der Alkylierung	315
C. Verhalten der symmetrischen Verbindungen (Phloroglucinreihe)	315
a) Eisenchloridreaktion	315
b) Fichtenspanreaktion	315
c) Verhalten beim Alkylieren	315
d) Kondensation mit Salicylaldehyd	316
e) Einwirkung von salpetriger Säure	317
9. Reaktionen der Oxymethylengruppe	317
Phenylisocyanat als Enolreagens	318
Säurechloridreaktion	318
Eisenchloridreaktion	319
Ammoniakreaktion	320
Physikalische Untersuchungsmethoden	322
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe	323
1. Acetylierungsmethoden	324
a) Die Verfahren zur Acylierung	324
Acetylierung mittelst Acetylchlorid	325
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid	327
Acetylierung durch Eisessig	330

	Seite
Acetylierung durch Chloracetylchlorid	330
Nicht acetylierbare Hydroxyle	330
b) Isolierung der Acetylprodukte	331
c) Qualitativer Nachweis des Acetyls	331
d) Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen	332
Verseifungsmethoden	332
Verseifung durch Wasser	332
Verseifung durch Kali- oder Natronlauge	333
Kalte Verseifung nach Henriques	333
Verseifung mit Kaliumacetat	334
Verseifung durch Ammoniak	334
Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia	334
Verseifung durch Mineralsäuren	336
Methode von Wenzel	337
Additionsmethode	341
Wägung des Kaliumacetats	341
Destillation mit Phosphorsäure	341
2. Benzoylierungsmethoden	343
a) Verfahren zur Benzoylierung	343
Benzoylieren mittelst Benzoylchlorid	343
Benzoylieren in Pyridinlösung	346
Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid	347
Benzoylierung mittelst substituierter Benzoesäurederivate und Acylierung durch Benzosulfonchlorid	347
Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Phenylsulfochlorids	348
b) Analyse der Benzoylderivate	350
3. Acylierung durch andere Säurereste	351
Propionylieren	352
Methode von Einhorn und Hollandt	353
Chlorkohlensäureester	353
4. Darstellung von Karbamaten mittelst Harnstoffchlorid	353
Darstellung von Harnstoffchlorid	354
Diphenylharnstoffchlorid	354
5. Alkylierung der Hydroxylgruppe	355
6. Benzylisierung der Hydroxylgruppe	355
7. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat	355
Darstellung von Phenylisocyanat	356
8. Darstellung von Dinitrophenyläthern	357

Zweites Kapitel:

Nachweis und Bestimmung der Karboxylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitative Reaktionen der Karboxylgruppe.	358
1. Nachweis des Vorhandenseins einer Karboxylgruppe	357
2. Reaktionen der Karboxylgruppe, welche durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind	362
A. Salzbildung	362
B. Esterbildung	363
C. Kryoskopisches Verhalten	363

	Seite
D. Leitfähigkeit	363
E. Tetrensäuren	363
3. Reaktionen der Carboxylgruppe, welche auf dem Ersatze der Hydroxylgruppe basieren	363
A. Säurechloridbildung	363
B. Säureamidbildung	364
C. Säureanilide	365
D. Säurehydrazide	365
4. Abspaltung der Carboxylgruppe	365
A. Verhalten der primären Säuren	366
B. Sekundäre Säuren	366
C. Tertiäre Säuren	367
5. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren	368
A. Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit	368
B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mittelst Brom (Auwers und Bernhardt)	369
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe	370
1. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Analyse der Metallsalze der Säure	371
2. Titration der Säuren	372
3. Indirekte Methoden	373
A. Karbonatmethode	373
B. Ammoniakmethode	373
C. Schwefelwasserstoffmethode	374
D. Jod-Sauerstoffmethode	378
4. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation	380
Sterische Behinderungen	381
Esterifizierung mittelst Salz- oder Schwefelsäure	381
Darstellung der Ester aus den Säurechloriden	385
Dimethylsulfat	385
Esterifizieren mittelst Halogenalkyl	386
Diazomethan	387
5. Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze	388
Dritter Abschnitt: Säureanhydride	394
1. Additionsreaktionen der Säureanhydride	394
Quantitative Bestimmung nach Menschutkin und Wasilijew	395
2. Verhalten gegen Zinkäthyl	395
3. Einwirkung von Hydroxylamin	396
4. Einwirkung von Hydrazinhydrat	396
5. Phtaleinreaktion	397
Vierter Abschnitt: Oxy Säuren	397
1. Reaktionen der aliphatischen Oxy Säuren	397
α -Oxy Säuren	397
β -Oxy Säuren	399
γ -Oxy Säuren	399
2. Reaktionen der aromatischen Oxy Säuren	399
o-Oxy Säuren	399
m-Oxy Säuren	401
p-Oxy Säuren	402

	Seite
Fünfter Abschnitt: Verhalten der Laktongruppe	402
1. Verhalten gegen Alkalien	402
2. Laktone als Pseudosäuren	404
3. Verhalten der Laktone gegen Ammoniak	405
4. Verhalten der Laktone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat	406
5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine	407
6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Laktone	407
7. Einwirkung von Hydroxylamin	408
8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Laktone	408
9. Aufspaltung durch naszierenden Wasserstoff	408

Drittes Kapitel:

Nachweis und Bestimmung der Karbonylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Karbonylgruppe	409
1. Reaktionen, welche der C:O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind	410
a) Acetalbildung	410
b) Darstellung von Phenylhydrazonen	411
c) Darstellung substituierter Hydrazone	413
Parabromphenylhydrazin	413
Metanitrophenylhydrazin	415
Paranitrophenylhydrazin	415
Methylphenylhydrazin	416
Benzylphenylhydrazin	419
Diphenylhydrazin	418
β -Naphtylhydrazin	420
d) Darstellung von Oximen	421
Aldoxime	422
Ketoxime	422
Sterische Behinderungen	425
Oxime aus Thioverbindungen	425
Verhalten ungesättigter Karbonylverbindungen	426
Xanthon- und Flavonderivate	427
e) Darstellung von Semikarbazonen	428
f) Darstellung der Thiosemikarbazone	431
g) Darstellung von Amidoguanidinderivaten der Ketone	433
h) Benzhydrazid und Nitrobenzhydrazide	435
i) Semioxamazid	435
k) Paraamidodimethylanilin	436
l) Farbenreaktionen der Karbonylverbindungen	436
1. Nitroprussidnatrium	436
2. Reaktion mit Metadiaminen	438
3. Bildung von Bromnitrosokörpern	439
2. Reaktionen, welche speziell den Aldehyden eigentümlich sind	439
I. Reduktionswirkungen	439
a) Sauerstoffaktivierung	439
b) Silberspiegelreaktion	439
c) Reduktion der Fehling'schen Lösung	440
II. Farbenreaktionen	440
a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure	440

	Seite
b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure	441
c) Alkoholische Pyrrrollösung	441
III. Additionsreaktionen der Aldehyde	441
1. Verhalten gegen Bisulfite	441
Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper	443
2. Bildung von Aldehydammoniak	444
3. Aldolkondensation	444
Reaktion von Cannizzaro	445
4. Verhalten gegen Zinkalkyl.	446
5. Reaktion von Angeli und Rimini	447
IV. Kondensationsreaktionen	449
a) Döbner'sche Reaktion	449
b) Reaktion von Einhorn	451
c) Weitere Aldehydreaktionen	453
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Karbonylgruppe	453
1. Methode von Hugo Strache	453
2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lord Kipanidze	458
3. Jodometrische Methode von E. v. Meyer	458
4. Verfahren von Hanuš	458
Dritter Abschnitt: Nachweis von der Karbonylgruppe benachbarten Methyl-(Methyl)-Gruppen	459
1. Reaktion mit Benzaldehyd	459
2. Reaktion mit Furfurol	460
3. Reaktion mit Oxalester	460
4. Einwirkung von salpetriger Säure	461
5. Reaktion mit Diazobenzol	461
6. Ketone der Form — C:C.COCH ₃	461
Vierter Abschnitt: Verhalten der Diketone	461
1. Verhalten der α -Diketone oder 1.2 Diketone	462
a) Chinoxalinbildung	462
b) Glyoxalinbildung	462
c) Einwirkung von Hydroxylamin	463
d) Einwirkung von Phenylhydrazin	463
e) Einwirkung von Alkalien	464
f) Verhalten gegen Semikarbazid	465
2. Verhalten der β -Diketone oder 1.3-Diketone	465
a) Bildung von Metallverbindungen	465
b) Verhalten gegen Semikarbazid	466
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	466
d) Verhalten gegen Phenylhydrazin	467
Pyrazolreaktion	467
3. Verhalten der γ -Diketone oder 1.4-Diketone	467
a) Pyrrrolreaktion	468
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin	468
c) Isatinreaktion	468
4. Verhalten der 1.4-Chinone	468
a) Verhalten gegen Hydroxylamin	468
Sterische Behinderungen der Oximierung	469
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin	469
c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink	470

	Seite
d) Verhalten gegen Amidoguanidin und Semikarbazid	470
e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure	470
f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs	470
5. Verhalten der 1.5-Diketone	471
6. 1.6- und 1.7-Diketone	472
Fünfter Abschnitt: Reaktionen der Ketonsäuren	473
1. α -Ketonsäuren	473
2. β -Ketonsäuren	474
3. γ -Ketonsäuren	475
4. Aromatische o-Ketonsäuren	476
Sechster Abschnitt: Reaktionen der Zuckerarten und Kohlehydrate	477
1. Allgemeine Reaktionen	477
a) Verhalten gegen polarisiertes Licht	477
b) Verhalten gegen verdünnte Säuren	477
c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure	478
d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure	478
e) Verhalten gegen Hefe	478
f) Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	479
g) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten	479
Verhalten gegen Phenylhydrazin	479
Reaktion von Seliwanoff	481
Reaktion von Molisch	481
Reaktion auf Aldosen von E. Fischer und Jennings	482
Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn	483
Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glykuronsäuren	483
a) Phloroglucinprobe	483
b) Orcinprobe von Tollens	484
Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane	484
Furfurol- und Phloroglucin	484
Semioxamarid	486
Barbitursäure	486

Viertes Kapitel:

Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt: Methoxyl- und Äthoxylgruppe	487
1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und der Äthoxylgruppe	487
2. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe	488
a) Methode von S. Zeisel	488
1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen	492
2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen	493
b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor	495
3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe	496
4. Methoxyl(Äthoxyl)bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen	497
5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde	499
Zweiter Abschnitt: Methylenoxydgruppe	501
1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe	501
2. Quantitative Bestimmung nach Clowes und Tollens	502

	Seite
a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgehende Substanzen . . .	503
b) Verfahren für resistenterer Methylenäther	503
Dritter Abschnitt: Brückensauerstoff	504
1. Aufspaltung der acyclischen Äther	504
a) Durch Jodwasserstoffsäure	504
b) Durch Schwefelsäure	505
2. Aufspaltung der cyclischen Äther (Alkylenoxyde etc.)	505
3. Additionsreaktionen der Alkylenoxyde	509
4. Unterscheidung dieser Oxyde von den Aldehyden	509
a) Verhalten gegen Nitroparaffine	509
b) Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin	509
c) Gegen Zinkalkyl	509
5. Verhalten der Alkylenoxyde gegen Magnesiumchlorid	510

Fünftes Kapitel:

Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. — Ammoniumbasen. — Nitrilgruppe. — An den Stickstoff gebundenes Alkyl. — Betain- gruppe. — Säureamide. — Säureimide.

Erster Abschnitt: Primäre Amingruppe	511
A. Qualitative Reaktionen	511
1. Isonitril(Karbylamin)-Reaktion	511
2. Senfölkreaktion	512
3. Einwirkung von Thionylchlorid	513
4. Acylierung der Aminbasen	515
A. Acetylierungsmethoden	515
Acetylierung mittelst Thioessigsäure	516
Diacetylierung	516
Nicht acetylierbare Amine	517
B. Benzoylierungsmethoden	517
Reaktion von Hinsberg	518
Anthrachinonsulfochlorid	520
Dinitrobrombenzol	523
Dinitrochlorbenzol	524
Pikrylchlorid	524
Phosphorylierung	524
β -Naphtalinsulfochlorid	522
C. Phenylisocyanat	522
5. Verhalten gegen Metaphosphorsäure	524
6. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium	525
7. Verhalten gegen o-Xylylenbromid	525
8. Einwirkung von Nitrosylchlorid	526
9. Einwirkung von salpetriger Säure	527
10. Einwirkung von Zinkäthyl	527
11. Einwirkung von Schwefeltrioxyd	528
B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe	528
I. Aliphatische Amine	528
a) Mittelst salpetriger Säure	528
b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen, Acylierungsverfahren	529
II. Bestimmung aromatischer Amingruppen	529

	Seite
1. Titration der Salze	530
2. Methoden, welche auf der Diazotierung der Aminogruppe beruhen	530
a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff	530
b) Indirekte Methode	531
c) Azoimidmethode	532
d) Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion	533
Bemerkungen zur vorstehenden Methode	534
Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure	535
Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure	536
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen	537
4. Acylierung von Basen	540
C. Reaktionen der Aminosäuren	540
Aliphatische Aminosäuren	540
Aromatische Aminosäuren	543
Aminosäuren der Pyridinreihe	543
D. Reaktionen der aromatischen Diamine	544
a) Reaktionen der Orthodiamine	544
1. Einwirkung organischer Säuren	544
2. Verhalten gegen salpetrige Säure	544
3. Einwirkung von Aldehyden	544
4. Verhalten gegen Rhodanammmon	545
5. Verhalten gegen Allylsenföf	546
6. Chinoxalinreaktion	546
b) Reaktionen der Metadiamine	547
Chrysoidinreaktion	547
c) Reaktionen der Paradiamine	548
Indamin- und Indophenolreaktion	548
Safraninreaktion	549
Zweiter Abschnitt: Imidgruppe	549
I. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine	549
1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	549
2. Acylierung der Imidbasen	549
3. Reaktion von Hinsberg	549
4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid	549
5. Verhalten gegen Thionylchlorid	550
6. Verhalten gegen Phosphortrichlorid	550
7. Einwirkung von Nitrosylchlorid	551
8. Einwirkung von salpetriger Säure	551
II. Quantitative Bestimmung der Imidgruppe	552
a) Acylierung von Imiden	552
b) Analyse von Salzen	553
c) Abspaltung des Ammoniakrestes	553
Dritter Abschnitt: Tertiäre Amine	553
I. Qualitative Reaktionen der tertiären Amine	553
1. Einwirkung von salpetriger Säure	553
2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid	554
3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure	554
4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid	555
II. Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Amine	556
III. Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine	556
1. Titrimetrische Methode von Schiff	556
2. Methode von A. W. Hofmann	557

	Seite
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Ammoniumbasen	559
Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten .	563
Quantitative Bestimmung der quaternären Basen	564
Fünfter Abschnitt: Bestimmung der Nitrilgruppe	564
Verseifung durch Salzsäure	564
Verseifung durch Lauge	564
Sterische Behinderungen der Verseifbarkeit	565
Verfahren von Radziszewski	565
Isonitrilgruppe	566
Sechster Abschnitt: Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl	567
1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe (J. Herzig und Hans Meyer)	569
a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.	569
b) Bei mehreren Alkylgruppen	570
c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander	571
d) Methylbestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen	571
2. Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe (J. Herzig und Hans Meyer)	572
Siebenter Abschnitt: Betaingruppe	573
Verhalten der α -Betaine	574
Verhalten der β -Betaine	574
Verhalten der γ -Betaine	574
Achter Abschnitt: Säureamidgruppe	575
A. Qualitativer Nachweis	575
Ausführung der Biuretreaktion	576
Reaktion der Thioamide und Thioharnstoffe	577
B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe	577
1. Verseifung der Säureamide	577
Methode von Bouveault	577
2. Bestimmung des Verlaufes der Hydrolyse von Säureamiden . .	578
Abbau der Säureamide nach Hofmann	580
Neunter Abschnitt: Säureimidgruppe	584
1. Verhalten gegen Alkalien	584
2. Reaktion von Gabriel	585
3. Aufspaltung der Säureimide nach Hoogewerff und van Dorp .	586
4. Abbau der Säureimide nach Hofmann	586

Sechstes Kapitel:

Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.

Erster Abschnitt: Reaktionen der Diazogruppe	588
I. Diazoderivate der Fettreihe	588
a) Qualitative Reaktionen	588
b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe . .	589
1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod . . .	590
2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes	590
3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege . . .	590

	Seite
II. Aromatische Diazogruppe	591
a) Reaktionen, welche unter Abspaltung des Stickstoffs verlaufen	591
1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl	591
2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogene	592
3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff	592
b) Reaktionen, bei welchen die Diazogruppe erhalten bleibt	593
1. Bildung von Diazoamidverbindungen	593
2. Bildung von Azofarbstoffen	594
c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen	595
Zweiter Abschnitt: Azogruppe	598
1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe	598
2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe	600
Dritter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazingruppe	601
1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe	601
a) Primäre Basen	601
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen	602
c) Symmetrische (bisekundäre) Basen	603
d) Quaternäre Basen	603
2. Aromatische Hydrazinverbindungen	604
a) Primäre Hydrazine	604
1. Einwirkung von Oxydationsmitteln	604
2. Reduktionsmittel	604
3. Einwirkung von salpetriger Säure	604
4. Einwirkung von Diazobenzol	604
5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen	604
Messung der Geschwindigkeit der Hydrasonbildung	605
6. Säurehydrazide. — Bülow'sche Reaktion	605
7. Einwirkung von Vitriolöl	606
8. Einwirkung von Thionylchlorid	606
b) Sekundäre Hydrazine	606
I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine	606
1. Löslichkeitsverhältnisse	606
2. Verhalten gegen Fehling'sche Lösung	607
3. Tetrazonbildung	607
4. Einwirkung von salpetriger Säure	607
5. Einwirkung von Brenztraubensäure	607
II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine	607
c) Tertiär-sekundäre Basen	607
3. Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe	608
1. Durch Titration	608
2. Jodometrische Methode von E. v. Meyer	608
3. Methode von Strache, Kitt und Iritzer	609
4. Methode von Causee	610
5. Methode von Denigès	611
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazogruppe	612
1. Aliphatische Hydrazoverbindungen	612
2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen	612
3. Aromatische Hydrazoverbindungen	612
a) Verhalten beim Erhitzen	612
b) Acylierung	613

	Seite
c) Verhalten gegen Karbonylverbindungen	613
d) Salpetrige Säure	613
e) Umlagerungsreaktionen	613
α) Diphenyl-(Benzidin)-Umlagerung	613
β) Semidinumlagerung	613
Reaktionen der Umlagerungsbasen. Unterscheidung von Ortho- und Para-Semidinen	616
1. Verhalten gegen salpetrige Säure	616
2. Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren	616
3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	617
4. Verhalten gegen Salicylaldehyd	617
5. Verhalten bei der Oxydation	619
Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen	619

Siebentes Kapitel:

Nitroso- und Isonitrosogruppe. — Nitrogruppe. — Jodo- und Jodoso- gruppe. — Peroxyde und Persäuren.

Erster Abschnitt: Nitrosogruppe	620
I. Qualitative Reaktionen	620
II. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe (Methode von Clauser)	622
Zweiter Abschnitt: Isonitrosogruppe	628
I. Qualitative Reaktionen	628
Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen	629
Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen (Beckmann'sche Um- lagerung)	631
Überführung von Oximen in Hydrazone	634
Reduktion der Isonitrosogruppe	634
Liebermann'sche Reaktion	635
II. Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe	635
Dritter Abschnitt: Nitrogruppe	635
I. Qualitative Reaktionen	635
1. Verhalten gegen Brom (oder Chlor)	636
2. Einwirkung von salpetriger Säure	637
3. Kuppelung mit Diazoniumsalzen	637
4. Reaktion von Konowalow	638
5. Weitere Reaktionen	638
II. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe	638
A. Methode von H. Limpricht	638
1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen	639
2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen	639
B. Methode von Green und Wahl	640
C. Methode von Walther	641
D. Verfahren von Gattermann	641
Vierter Abschnitt: Jodo- und Jodosogruppe	642
1. Qualitative Reaktionen	642
2. Quantitative Bestimmung der Jodogruppe	642
Fünfter Abschnitt: Peroxyde und Persäuren	643
I. Qualitative Reaktionen	643
II. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	644
a) Verfahren von Pechmann und Vanino	644

	Seite
b) Erstes Verfahren von Baeyer und Villiger	644
c) Zweites Verfahren von Baeyer und Villiger	645

Achstes Kapitel:

Doppelte und dreifache Bindungen. — Regelmässigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt: Doppelte Bindung	646
1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen	646
a) Die Permanganatreaktion von Baeyer	646
b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer	647
c) Additionsreaktionen	647
1. Addition von Halogenen	647
2. Addition von Nitrosylchlorid	649
3. Addition von Halogenwasserstoffsäuren	651
4. Addition von Wasserstoff	652
5. Addition von anderen Substanzen	652
d) Umlagerungen der ungesättigten Säuren	654
2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung	655
a) Addition von Brom an Doppelbindungen	655
b) Addition von Chlorjod (Hübl)	656
c) Addition von Wasserstoff	658
Zweiter Abschnitt: Dreifache Bindungen	660
I. Qualitative Reaktionen	660
a) Verhalten gegen ammoniakalische Cu- und Ag-Lösung	660
b) Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoff	660
c) Verhalten gegen Quecksilbersalze	661
d) Verhalten beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure	661
e) Umlagerungen	661
II. Quantitative Bestimmung	661
a) Nach Chavastelon	661
b) Nach Arth	661
Dritter Abschnitt: Einfluss von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme	662
Vierter Abschnitt: Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen	664
I. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsderivat des Benzols	664
II. Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern	666
III. Eintritt von Substituenten in den Naphtalinkern	667
Nachträge	668
Register	678

Abkürzungen.

Ann.	=	Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie).
Ann. chim. phys.	=	Annales de chimie et de physique.
Am.	=	American chemical Journal.
Am. Soc.	=	Journal of the American chemical society.
B.	=	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bull.	=	Bulletin de la société chimique de Paris.
C.	=	Chemisches Centralblatt.
Ch. N.	=	Chemical News.
Ch. Ztg.	=	Chemiker Zeitung, Köthen.
C. r.	=	Comptes rendus des séances de l'académie des sciences.
Dingl.	=	Dingler's polytechnisches Journal.
Gazz.	=	Gazzetta chimica italiana.
Jb.	=	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie.
J. pr.	=	Journal für praktische Chemie.
M.	=	Monatshefte für Chemie.
Phil. Mag.	=	Philosophical magazine.
Pogg.	=	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
Proc.	=	Proceedings of the chemical society, London.
Rec.	=	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Soc.	=	Journal of the chemical society.
Spl.	=	Supplementbände zu Liebig's Annalen.
Wied.	=	Wiedemann's Annalen der Physik und Chemie.
Z.	=	Zeitschrift für Chemie.
Z. an.	=	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. anal.	=	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. ang.	=	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. el.	=	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. phys.	=	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiol.	=	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Russ.	=	Journal der russischen chemischen Gesellschaft.
M. u. J.	=	Meyer-Jacobsen's Lehrbuch der organischen Chemie.
Beil.	=	Beilstein's Handbuch der organischen Chemie.
D.R.P.	=	Deutsches Reichspatent.
Diss.	=	Dissertation.

Erster Teil.

**Reinigungsmethoden für organische Substanzen und Kriterien
der chemischen Reinheit. — Elementaranalyse. — Ermittlung
der Molekulargrösse.**

Erstes Kapitel.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse. Reinigungsmethoden für organische Substanzen.

„Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat“ — sagt Liebig — „ist, dass man sich die zu analysierende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht: kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern“.

Als solche Reinigungsmethoden kommen für feste Körper vor allem das Umkrystallisieren und Sublimieren, für Flüssigkeiten die fraktionierte Destillation in Betracht. Ferner sind als wichtige Reinigungsoperationen das Entfärben und Entfernen von Harzen, das Destillieren im (Wasser-) Dampfstrom und andererseits wieder das Trocknen der Analysen-Substanz zu besprechen.

Die Einteilung dieses Kapitels ist dementsprechend erfolgt.

Erster Abschnitt.

Entfärben und Entfernen von Harzen.

1. Anwendung der Tierkohle.

Die Entfernung von färbenden Verunreinigungen und Harzen wird in der Regel durch Kochen der wässrigen oder alkoholischen (benzolischen etc.) nicht zu konzentrierten Lösung der zu reinigenden Substanz mit Tierkohle erstrebt.

Die zum Entfärben dienende Kohle (am besten Blutkohle) muss vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt, getrocknet und fein gerieben sein.

Reinigung der Tierkohle.

Die zu Pulver zerriebene Kohle wird successive mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser, mit Kalilauge und schliesslich wieder mit Wasser so lange ausgekocht, bis das Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt, namentlich auch keine Eisenreaktion¹⁾ mehr gibt.

Nun erfolgt noch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Äther und schliesslich wird die Kohle sorgfältig getrocknet.

Vor jedem Gebrauche, namentlich wenn es sich um das Entfärben in organischen Lösungsmitteln handelt, empfiehlt es sich die Kohle durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel von hygroskopischer Feuchtigkeit und von den massenhaft occludierten Gasen zu befreien.

Zum Entfärben benzolischer oder alkoholischer Lösungen bringt man die Flüssigkeit zum Sieden und lässt wieder etwas abkühlen, damit bei dem nun vorzunehmenden portionenweisen Eintragen der Tierkohle kein Übersäumen eintrete. Nun wird weiter am Rückflusskühler gekocht, zeitweise absetzen gelassen oder eine Probefiltration gemacht. Wenn nach einigen Minuten noch keine Wirkung konstatiert werden konnte, wird wieder etwas Tierkohle zugesetzt. Man trachtet mit möglichst wenig Kohle auszukommen und setzt das Entfärbungsmittel erst zu, nachdem die zu reinigende Substanz vollständig in Lösung gegangen ist.

Erfolgt die Entfärbung nicht — bei genügendem Kohlezusatz — in kurzer Zeit, so pflegt auch stundenlanges Kochen nicht zu helfen.

Das Maximum an entfärbender Kraft für wässrige Lösungen scheint die Tierkohle bei etwa 70—80° C. zu besitzen.

Man bringt zweckmässig die entsprechend erwärmte Flüssigkeit in eine mit gut schliessendem Stopfen versehene Flasche und schüttelt nach jedesmaligem Kohlezusatz kräftig durch.

Ätherische Lösungen entfärbt man am besten durch Schütteln in der Kälte. Nach Dupont und Freundler²⁾ soll ganz allgemein das Entfärben in der Kälte wirksamer sein und weniger Kohle beanspruchen; dem steht entgegen, dass man nur klare Lösungen entfärben darf, die, falls man nicht mit übermässigen Verdünnungen arbeiten will, nur bei leicht löslichen Substanzen ohne Erwärmen zu erhalten sind.

Feine Partikelchen der Kohle gehen stets durch das Filter, und verunreinigen die auskrystallisierende Substanz. Präparate, die zur Analyse bestimmt sind, müssen daher nach der Entfärbung nochmals, unter Benutzung eines „gehärteten“ Filters umkrystallisiert werden³⁾.

1) Skraup, M. 1, 185 (1880).

2) Manuel opératoire de chimie organique, Paris (1898), pag. 11.

3) Man lese hiezu Liebig's Anecdote über das Gmelinsche Allantoin B. 23, R. 818 (1890).

Statt der Tierkohle werden gelegentlich verschiedene Sorten von Infusorienerde¹⁾ (fullers earth), sowie Bergkork²⁾ der mit Zuckerlösung imprägniert und geglüht wird, oder feinfaseriger Chrysotil angewendet, ohne indessen im allgemeinen besondere Vorteile zu bieten.

Ein altbewährtes Apothekermittel³⁾ ist auch die weisse Pfeifenerde (Striegauer Erde), ein feiner, weisser Ton, als bolus alba officinell. Der Ton muss vor dem Gebrauche wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und gut ausgewaschen werden. Auch mit kolloidaler Tonerde⁴⁾ können trübe Flüssigkeiten geklärt werden. Selbstverständlich muss die auf dem Filter zurückbleibende Tierkohle etc. gut ausgewaschen werden, weil sie einen, oft beträchtlichen, Teil der zu reinigenden Substanz zurückbehält. Salze von schwachen Säuren (Fettsäuren) oder Basen (Alkaloiden) werden durch Kochen mit Tierkohle in wässriger Lösung teilweise gespalten.

Leicht oxydable Substanzen entfärbt man, indem man ein paar Blasen SH_2 oder SO_2 durch das Lösungsmittel passieren lässt, bevor man die Tierkohle einträgt.

2. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel.

Farbstoffe und Harze werden in sehr vielen Fällen von Bleisalzen (man verwendet neutrales einfach und zweifach basisches Acetat, die manchmal verschiedenartig wirken) niedergeschlagen, manchmal erst nach Zusatz von etwas Ammoniak.

Man kann in wässriger oder alkoholischer Lösung arbeiten; nach der Fällung zersetzt man Niederschlag und Filtrat getrennt durch Schwefelwasserstoff, das ausfallende PbS vervollständigt die Reinigung durch mechanisches Niederreißen der Suspensionen⁵⁾.

Will man keine Essigsäure ins Filtrat bekommen, so benutzt man fein aufgeschlämmtes Bleikarbonat.

Ähnlich wie mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff kann man auch durch andere geeignete Kombinationen eine Fällung innerhalb der Flüssigkeit erzielen; man hat nur dafür Sorge zu tragen, dass keine unausgefällten Salze in der Lösung zurückbleiben.

Beispielsweise verwendet Schenk⁶⁾ äquivalente Mengen von Aluminiumsulfat und Barythydrat zur Reinigung von Gerbstofflösungen.

1) Stranecky, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 7, 83, 98.

2) Kral, Ch.-Ztg. 17, 1487, 1551 (1893). — Jolles, Z. anal. 29, 406 (1894).

3) Heintze, Arch. 208, 326 (1881). — Z. anal. 17, 167 (1878).

4) D. R. P. 6713.

5) E. Fischer, B. 24, 4216 (1891).

6) D. R. P. 71309.

3. Schweflige Säure und Kaliumpermanganat

sind in Spezialfällen von Knorr¹⁾ und von Merz und Mühlhäuser²⁾ zur Zerstörung färbender Verunreinigungen benutzt worden.

Zweiter Abschnitt.

Umkrystallisieren.

I. Auswahl des Lösungsmittels.

Durch einen Vorversuch überzeugt man sich, ob eines der gebräuchlichen Lösungsmittel zum Umkrystallisieren besonders geeignet ist; eventuell kann auch eine Mischung gute Resultate geben.

Besprechung der einzelnen Lösungsmittel.

Wasser. Manche Substanzen, welche aus Wasser gut krystallisieren, vertragen das Kochen mit demselben nicht. Hierher gehören viele Ester, die dabei Verseifung erleiden, ferner die Trihalogenverbindungen der Brenztraubensäure, das Aloin u. s. f.

Körper, die durch den Luftsauerstoff verändert werden, krystallisiert man im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome um, oder setzt der Lösung etwas SH_2 oder SO_2 zu. Viele Körper sind in reinem Wasser sehr schwer löslich, oder werden durch dasselbe verändert. In solchen Fällen hilft oft ein Zusatz von geringen Mengen Mineralsäure oder Alkali. Beispielsweise werden manche Derivate des Pyridins am besten aus schwach Salzsäure- oder Salpetersäurehaltigem Wasser (oder Alkohol) umkrystallisiert³⁾. Viele Sulfosäuren⁴⁾ erhält man am besten aus verdünnter Schwefelsäure. Die normalen Gold- und Platindoppelsalze verlieren oftmals beim Umkrystallisieren Salzsäure, oder werden ganz zersetzt, wenn man nicht HClhaltiges Wasser benutzt⁵⁾.

Während bei vielen Substanzen der Säurezusatz die Löslichkeit erhöht, kann man andererseits in Wasser allzu leicht lösliche Salze aus der konzentrierten Säure des Salzes, in der dasselbe schwerer löslich ist, sehr wohl erhalten. Dies ist bei vielen Aminosäuren der Fall, ebenso bei den Chlorhydraten von Pyridinmonokarbonsäuren. Auch besitzen konzentrierte Säuren (HCl , HNO_3) in vielen Fällen⁶⁾ die Eigenschaft, die verunreinigenden Harze des Rohproduktes ungelöst zu lassen.

1) B. **17**, 549 (1894).

2) B. **3**, 713 (1870).

3) Weidel u. Herzig, M. **1**, 5 (1880). — Bischoff, Ann. **251**, 377 (1889).

4) Lönnies, B. **13**, 704 (1880).

5) E. Fischer, B. **35**, 1593 (1902).

6) Siehe z. B. B. **25**, 558 (1892).

Auch Zusatz von Alkali kann von Vorteil sein. So werden viele Aminosäuren am besten aus Ammoniakwasser, Ester aus sehr verdünnter Sodalösung umkrystallisiert.

Caryophyllinsäure¹⁾ kann nur aus konzentrierter Salpetersäure krystallisiert werden, und ähnlich verhält sich das δ -Tetranitronaphthalin²⁾, Diazobenzolsulfosäure wird am besten aus Flusssäure³⁾ umkrystallisiert.

Konzentrierte Schwefelsäure verwendet man so⁴⁾,¹²⁾, dass man die Substanz durch vorsichtiges Erwärmen löst und nach dem Erkalten auf Eiswasser giesst.

Alkohole⁵⁾. Es werden sowohl Methyl- als auch Äthylalkohol, seltener Amylalkohol, Allylalkohol⁶⁾ oder Isobutylalkohol⁷⁾ angewendet.

Manche empfindliche Substanzen lassen sich aus siedendem Methylalkohol, aber nicht mehr aus Äthylalkohol umkrystallisieren.

Bebirin kann nur aus Methylalkohol krystallisiert werden (siehe Seite 11).

Zum Umkrystallisieren sehr empfindlicher Ester setzt Herzig⁸⁾ dem Alkohol eine geringe Menge Ätzkali zu.

Manchmal muss der verwendete Alkohol eine ganz bestimmte Konzentration besitzen, so krystallisiert das Digitonin⁹⁾ nur aus 85 0/10igen Äthylalkohol, und ähnlich verhält sich die Maltose¹⁰⁾. Choleinsaures Baryum¹¹⁾ ist weder in absolutem Alkohol, noch in Wasser löslich, wohl aber — infolge einer Hydratbildung — in verdünntem Alkohol. Amylalkohol¹²⁾ ist ein sehr brauchbares Krystallisationsmittel, namentlich auch für manche Chlorhydrate¹³⁾, nur muss derselbe vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt werden. — Aminosäuren krystallisiert man aus NH₃haltigem Alkohol (Hofmeister¹⁴⁾). Doppelsalze organischer Basen (Pt, Au-Salze) lassen sich gewöhnlich gut aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisieren, ebenso Sulfate aus H₂SO₄ haltigem Alkohol¹⁵⁾.

1) Mylius, B. **6**, 1053 (1873).

2) Will, B. **28**, 369 (1895).

3) Lenz, B. **12**, 580 (1879).

4) Baeyer, Bichlorhydrilsäure. Ann. **127**, 26 (1863). — Herzig und Wenzel, M. **22**, 230 (1901).

5) Siehe auch S. 10.

6) Mylius, B. **19**, 373 (1886).

7) Latschinow, B. **20**, 3275 (1887).

8) M. **22**, 608 (1901).

9) Kiliani, B. **24**, 339 (1891). — Arch. 231, 461 (1893).

10) Herzfeld, B. **12**, 2120 (1879).

11) Mylius, B. **20**, 1970, Anm. (1887).

12) Niementowski, J. pr. (2) **40**, 22 (1889).

13) Küster, B. **27**, 573 (1894).

14) Ann. **189**, 16 (1877).

15) Biedermann, Arch. **221**, 181 (1883).

Über die Bestimmung von Krystallalkohol siehe unter „Methoxylbestimmung“.

Goldschmiedt¹⁾ machte beim Tetrahydropapaverin die überraschende Beobachtung, dass die Base aus verdünntem Holzgeist mit Krystallalkohol, aus absolutem Methylalkohol dagegen ohne den letzteren erhalten wird.

Für das Umkrystallisieren von Ketonreagentien muss der Methylalkohol acetonfrei sein.

Benzol und seine Homologen. Von ihren störenden Verunreinigungen reinigt man die aromatischen Kohlenwasserstoffe am besten nach Haller und Michel²⁾ durch Erhitzen mit einem Prozent Aluminiumchlorid, Waschen mit Soda und Destillieren. Man trocknet die Kohlenwasserstoffe, indem man sie am Rückflusskühler mit metallischem Natrium kocht. — Reinigung von Toluol: Staedel, Anm. **283**, 165 (1894). —

Manche Substanzen, die in siedendem Benzol fast unlöslich sind, lösen sich leicht in den ein höheres Erhitzen gestattenden Homologen.

Krystallbenzol kann sehr fest gebunden sein; so lässt sich dasselbe aus dem Thioparatolyharnstoff selbst durch vierstündiges Erhitzen auf 100—109° nur zum Teile austreiben³⁾.

Naphthalin ist für schwer lösliche Farbstoffe, wie für den Indigo, das Nitroalizarinblau⁴⁾ das $\alpha\beta$ -Naphthazin und Triphendioxazin⁵⁾ anwendbar. Die erkaltete Masse wird mit Alkohol oder Äther ausgekocht, um das Naphthalin zu entfernen. Ähnliche Verwendung finden Anilin⁶⁾, Dimethylanilin^{7) 8)}, Nitrobenzol⁹⁾ und Phenol^{6) 10)}.

Krystallphenol: Arch. **224**, 625 (1886) — B. **20**, 3278 (1887).

Äther. Der käufliche Äther enthält Verunreinigungen, welche öfters zu Schmierbildung Veranlassung geben. Namentlich ist es häufig nötig einen alkoholfreien und trockenen Äther zu verwenden.

Von Alkohol befreit man den Äther durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser. Man trocknet dann durch Chlorcalcium oder Phosphorperoxyd und schliesslich mit Natriumdraht, oder nach Lassarcohn¹¹⁾ mit der flüssigen Legierung von zwei Teilen Kalium und einem Teil Natrium.

1) M. **19**, 327 (1898).

2) Bull. (3) **15**, 390 (1896).

3) Truhlar, B. **20**, 669 (1887).

4) D. R. P. 59190.

5) Seidel, B. **23**, 184 (1890).

6) Gerber, Diss. Basel (1889), 50.

7) Ann. **272**, 165 (1893).

8) Möhlau und Fritzsche, B. **26**, 1035 (1893). — D. R. P. 73354.

9) Graebe und Philips, B. **24**, 2298 (1891). — Gabriel B. **19**, 837 (1886).

10) Witt, B. **19**, 2791 (1886).

11) Ann. **284**, 229 (1895).

Auch sind beim Eindampfen von ätherischen Lösungen öfters Explosionen beobachtet worden¹⁾. Verwendet man frisch durch Schütteln mit Lauge gereinigten und destillierten Äther, so ist wohl jede Gefahr ausgeschlossen.

Brühl empfiehlt²⁾, da die explosible Substanz wahrscheinlich Wasserstoff- oder Äthylsuperoxyd ist, den Äther vor der Destillation mit Permanganat durchzuschütteln, welches Superoxyde rasch zerstört.

Krystalläther: Fischer und Ziegler, B. **13**, 673 (1880). — Fischer und Hepp, Ann. **286**, 235 (1895) —

Sehr verwertbar sind oft Mischungen von Äther mit mehr oder weniger verdünntem Alkohol³⁾.

Eisessig entfernt man im Vakuum über Ätzkalk oder Natronkalk, Essigsäureanhydrid, das namentlich zum Umkrystallisieren von Dikarbonsäureanhydriden dient, über Stangenkali. Ameisensäure hat Aschan⁴⁾ als Krystallisationsmittel namentlich für hydroaromatische Verbindungen, auch in Mischung mit Eisessig, empfohlen.

Es ist zu beachten, dass diese Lösungsmittel acylirend wirken können.

Über die Verwendung von Essigäther siehe das Register.

Krystallessigsäure: Latschinoff, B. **20**, 1046 (1878). — Niementowski, J. pr. **2**, **40** 22 (1889).

Aceton ist namentlich infolge seiner Leichtflüchtigkeit und Mischbarkeit mit Wasser sehr verwendbar.

Krystallaceton: Mylius, B. **19**, 373 (1886). — Gaze, Beilst. III, 800.

Chloroform tritt oftmals als Krystallverbindung auf⁵⁾, und ist dann manchmal so fest gebunden, dass es nicht leicht ist, dasselbe durch einfaches Erhitzen auszutreiben; so muss man die Chloroformverbindung des Leukonditolulylenchinoxalins auf 140⁰ erhitzen, um sie zu zersetzen. (Nietzki und Benkiser a. a. O.)

Schmiedeberg⁷⁾ musste, um im Chloroformcolchicin das CHCl₃ zu bestimmen, das letztere durch Wasserdampf abtreiben; das Destillat wurde über glühenden Kalk geleitet, und in diesem das aufgenommene Chlor bestimmt. Das Leprarinchloroform⁸⁾ dagegen wird schon durch Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt

¹⁾ Schär, Arch. **225**, 623 (1887). — Legler, B. **18**, 3343 (1885). — Cleve, Proc. **92**, 15 (1891).

²⁾ Bayer, Z. physiol. **3**, 303 (1879). — Partheil, B. **24**, 636 (1891). — Liebermann und Cybulski, B. **28**, 581 (1895).

³⁾ B. **28**, 2858 Ann. (1895). — Wolfenstein B. **28**, 2265 (1895).

⁴⁾ Ann. **271**, 266 (1892).

⁵⁾ Seidel, B. **23**, 184 (1890).

⁶⁾ Zeisel, M. **7**, 571 (1886). — Nietzki u. Benkiser, B. **19**, 776 (1886). — Schmidt, Arch. **225**, 147 (1887). — Arch. **228**, 625 (1890). — Nietzki u. Kehrman, B. **20**, 325 (1887). — Anschütz, Ann. **273**, 77 (1893). — D. R. P. 70614.

⁷⁾ Inaug.-Diss. Dorpat p. 19 (1866).

⁸⁾ Kassner, Arch. **239**, 44 (1901).

Nach Oudemans¹⁾ soll Cinchonin in Chloroform-Alkohol leichter löslich sein, als in jedem einzelnen der beiden Lösungsmittel.

Pyridin ist das beste Krystallisationsmittel für β -Cyanpyridin²⁾ und auch für die gechlorten Derivate des Benzidins und Tolidins sehr am Platze³⁾.

Schwefelkohlenstoff reinigt man vor dem Gebrauche am einfachsten durch Mischen mit dem gleichen Volumen Olivenöl und Abddestillieren bei niedriger Temperatur.

Ligroin (Petroläther). Da das Ligroin kein einheitlicher Körper ist, kann man beim unvorsichtigen Arbeiten leicht dadurch irregeleitet werden, dass beim Lösen einer Substanz in demselben der leichter flüchtige Anteil des Ligroins sich verflüchtigt; in dem zurückbleibenden höher siedenden Kohlenwasserstoffgemisch ist dann gewöhnlich die Substanz leichter löslich und krystallisiert nicht mehr heraus. Es empfiehlt sich daher, die zwischen 60 und 70° siedende Partie, den sogenannten Petroleumäther, herauszufractionieren und zu verwenden.

Gelegentlich werden auch höher siedende Fraktionen verwendet, so von Gerber die Fraktion 100—140°⁴⁾. In Petroläther lösen sich nicht sehr viele Substanzen, werden aber daraus besonders rein erhalten⁵⁾. Dafür ist das Ligroin in Mischung mit anderen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Chloroform), vielfach in Gebrauch. (Siehe unter Ausfällen.)

Von seltener gebrauchten Lösungsmitteln seien noch Azobenzol⁶⁾, Amylal⁷⁾, Äthylbenzoat⁸⁾, Epichlorhydrin⁹⁾, Jodmethyl, Jodäthyl, Chinolin¹⁰⁾ und Glycerin¹¹⁾ erwähnt.

Von den gewöhnlicher gebrauchten Mischungen von Lösungsmitteln seien

1) Ann. **166**, 74 (1873).

2) Fischer, B. **15**, 63 (1882).

3) Böttiger, Inaug.-Diss. Jena (1891). Siehe auch das Register.

4) Diss. Basel, pag. 46, 47, 61, 73 (1889). — Täuber und Löwenherz, welche sich, B. **25**, 2597 (1892) ohne nähere Angaben auf die Gerbersche Arbeit beziehen, sprechen von „hochsiedendem Petroleum“, was zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

5) Weselsky und Benedikt, M. **3**, 388 (1882). — Liebermann, B. **23**, 142 (1890). — Tiemann und Krüger, B. **26**, 2687 (1893).

6) Seidel, B. **23**, 184 (1890).

7) Von Merklin und Lösekann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen. — Knoevenagel u. Weissgerber, B. **26**, 439 (1893).

8) Will, B. **28**, 369 (1895). — Kehrman und Bürgin, B. **29**, 1248 (1896). — Fischer und Hepp, B. **29**, 367 (1896). — Gabriel, B. **31**, 1278 (1898). —

9) Pawlewski, B. **27**, 1566 (1894).

10) Hüfner, Z. physiol. **7**, 57 (1883).

11) Erdmann, Ann. **275**, 258 (1893). — D. R. P. 46252.

Wasser-Alkohol,
 Alkohol-(Wasser)-Äther,
 Benzol-Ligroin,
 Aceton-Wasser,
 Aceton-Chloroform

angeführt. Gelegentlich geben aber noch andere Mischungen, wie Glycerin-Methylalkohol, oder Phenol-Xylol die besten Resultate.

Wertvolle Dienste leisten auch Mischungen von Chloralhydrat und Wasser ¹⁾.

II. Umkristallisieren.

Aus der zur Reinigung in einer passenden Flüssigkeit gelösten Substanz erhält man dieselbe auf verschiedene Weise zurück.

1. Auskristallisieren.

Die feingepulverte Substanz wird, nachdem ein Vorversuch den ungefähren Löslichkeitsgrad in dem betreffenden Reagens kennen gelehrt hat, in einen leeren Kolben gebracht. In einem zweiten Kolben wird das Lösungsmittel zum Sieden gebracht, und hierauf successive von dem-

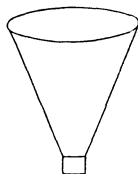


Fig. 1.

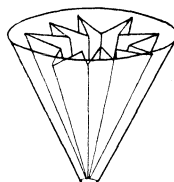


Fig. 2.

selben der zu lösenden Substanz soviel zugesetzt, dass sich dieselbe in der Siedhitze bis eventuell auf einen kleinen Rest von Verunreinigungen eben gelöst hat. Man filtriert nun rasch durch ein gerade zuvor mit dem siedenden Lösungsmittel gut durchfeuchtetes Faltenfilter unter Benutzung eines Trichters mit weitem, sehr kurzem Halse (Fig. 1).

Sollte sich die Substanz schon während des Filtrierens in grösserer Menge ausscheiden, so löst man nochmals in etwas mehr Flüssigkeit auf, um die unbequemen Heisswassertrichter zu umgehen.

Auch kann man, falls geringe Flüssigkeitsmengen in Frage kommen, den Glastrichter knapp vor dem Einlegen des Filters durch eine Flamme ziehen. Wenn das Lösungsmittel keine Gefahr der Entzündung bietet, stellt man auch., um allzurases Auskristallisieren zu verhindern, den die

¹⁾ Mauch, Arch. 240, 113, 166 (1902).

Lösung enthaltenden Trichter ohne Hals (Fig. 2), auf ein Bechergläschen aufgesetzt, in einen entsprechend erhitzten Trockenkasten.

Das Filtrat lässt man erkalten, ohne im allgemeinen auf die Darstellung grosser gut ausgebildeter Krystalle hinzuarbeiten, da ja die für die Analyse bestimmte Substanz keine Lauge einschliessen darf, was bei grösseren Krystallen leichter eintritt.

Das Umkrystallisieren ist solange fortzusetzen, bis die beim Erkalten ausgefallenen Krystalle denselben Schmelzpunkt zeigen, wie die durch Eindampfen aus der Mutterlauge erhältlichen.

Aber selbst dann braucht die Substanz noch nicht rein zu sein, und kann man noch öfters durch Wechsel des Lösungsmittels eine weitere Reinigung und damit verbundene Steigerung des Smpctes erreichen¹⁾.

Das Umkrystallisieren muss manchmal sehr lange fortgesetzt werden; so musste Mach²⁾, um reine Abietinsäure zu erhalten, das Rohprodukt dreissigmal wieder in Lösung bringen.

Da es oft vorkommt, dass eine Substanz übersättigte Lösungen bildet, so muss man sich stets einige Kryställchen des Rohproduktes zum „Impfen“ aufbewahren.

2. Krystallisation durch Verdunsten.

Hat man zuviel Lösungsmittel genommen, oder ist die Substanz überhaupt zu leicht löslich, um beim blossen Stehen wieder Krystalle auszuscheiden, oder ist sie in der Hitze nahezu ebenso löslich wie in der Kälte, so muss entweder durch Abdestillieren, oder durch Verdampfen die erforderliche Konzentration hergestellt werden.

Zum Verdunsten des Lösungsmittels wird die in einer flachen Krystall- schale befindliche Flüssigkeit in einen Vakuumexsiccator (am besten nach H e m p e l) gebracht, und ein geeignetes³⁾ Absorptionsmittel zugesetzt. Um die Lösung längere Zeit warm zu erhalten, kann man in den Exsiccator eine Thermoplorplatte legen.

Manche Substanzen zeigen die Eigentümlichkeit, beim Auskrystallisieren über den Rand der Schale zu „kriechen“; man verwendet in solchen Fällen nur zum Teil gefüllte, schmale Bechergläser.

Wasser, Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Amylalkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Anilin, Eisessig, ja sogar Phenol können Krystallverbindungen bilden, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist. Das Colehicin beispielsweise ist in krystallisierter Form überhaupt nur als Chloroformver- bindung erhältlich⁴⁾.

1) Weiteres siehe unter „Schmelzpunktsbestimmung“.

2) M. 14, 190 (1893).

3) Siehe Register.

4) Zeisel, M. 7, 571 (1886).

Auch anderweitige Veränderungen kann die Substanz durch Umkrystallisieren erleiden, so wird das Bebirin²⁾, das aus allen anderen Lösungsmitteln amorph ausfällt, durch Methylalkohol in ein krystallisiertes Isomeres verwandelt.

Dass durch Umkrystallisieren von Säuren aus Alkohol Esterifikation, durch Essigsäure bei Hydroxyl-Verbindungen Acetylierung eintreten kann, ist wiederholt konstatiert worden (siehe auch das Register).

Andererseits kann man aber gewisse Aminosäuren gerade aus Ammoniakwasser besonders gut erhalten.

Pikrotoxin wird selbst durch Umkrystallisieren aus Ligroin verändert und manche andere Substanz verträgt nur das Lösen in niedrigsiedenden Solventien (Aloin, Tribrombrenztraubensäure). Leicht oxydable Substanzen löst man im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome, oder fügt dem Lösungsmittel, falls dies sonst zugänglich ist, etwas schweflige Säure bei.

Schwer in Äther etc. lösliche Substanzen kann man im Einschmelzrohre unter Druck umkrystallisieren.

3. Ausfällen von Krystallen.

Um das Auskrystallisieren gelöster Substanzen einzuleiten oder zu vervollständigen, setzt man der (gewöhnlich heissen) Lösung eine mit dem Lösungsmittel mischbare Flüssigkeit (ebenfalls heiss) hinzu, in der das Gelöste nicht oder nur schwer löslich ist. Man versetzt bis zum Eintreten einer Trübung und lässt erkalten.

Auf diese Art fällt man z. B. Eisessiglösungen oder alkoholische Lösungen mit Wasser, Benzollösungen mit Ligroin etc.

Als Regel gelte, die Flüssigkeiten nicht ganz so heiss zu nehmen, als dem Schmelzpunkte der Substanz entspricht, damit man ein öliges Ausfallen derselben tunlichst vermeidet.

Ebenso wie mit reinen Lösungsmitteln kann man durch Zusatz von Salzlösungen die Löslichkeit der abzuschheidenden Substanz verringern (Aus-salzen). Man verwendet zum Aussalzen wässriger Lösungen namentlich kalt gesättigte Kochsalz- oder Ammoniumsulfatlösungen.

4. Überführen in Derivate.

Die vierte Methode zur Abscheidung und Reinigung von Krystallen besteht darin, dass man die Substanz in eine lösliche Verbindung überführt, Säuren oder Basen in Salze, Phenole in Phenolate etc., und nach eventuellem Filtrieren und Krystallisieren, die Verbindung in geeigneter Weise wieder zersetzt.

²⁾ Scholtz, B. 29, 2054 (1896). — Arch. 237, 530 (1899). — J. Herzig u. Hans Meyer, M. 18, 385 (1897).

Hat man z. B. ein Phenol zu reinigen, so löst man in Kalilauge und fällt wieder durch Einleiten von Kohlensäure. Eventuell gleichzeitig vorhandene Säuren bleiben in Lösung. Analog werden Aminosäuren durch schweflige Säure gefällt etc.

Hat man empfindliche Basen abzuscheiden, so fällt man durch Bikarbonatlösung¹⁾ oder mittels schwefligsauren Alkalis.

5. I m p f e n.

Wenn ein krystallisationsfähiger Körper hartnäckig überschmolzen bleibt, oder durch Verunreinigungen am krystallinischen Erstarren gehindert wird, kann man durch Berührung mit einem Krystallsplitterchen (ev. des Rohproduktes) die Krystallisation einleiten. Man kann diesen Vorgang auch zu Identifizierungen benutzen, da im allgemeinen nur ein Krystall der gleichen Art im stande ist, die Übersättigung aufzuheben.

So hat *Ladenburg*²⁾ die Spaltung des synthetischen, racemischen Coniins mittels des d-Bitartrats ausgeführt. Zu der syrupösen, nicht zum Krystallisieren zu bringenden Lösung wurde ein Krystallsplitter natürlichen, rechtsdrehenden Coniinbitartrats hinzugefügt. Es begann eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, aus welchen mittels Alkali eine rechtsdrehende, mit natürlichem Coniin identische Base erhalten wurde.

Indessen sind auch einige Fälle bekannt geworden, wo schon durch Impfen mit chemisch nahestehenden Substanzen die Krystallisation in Gang gebracht werden konnte.

So hat *Städel*³⁾ das Äthylacetanilid durch ein Stäubchen Methylacetanilid, das m-Kresol⁴⁾ durch eine Spur Phenol zum Krystallisieren gebracht.

Propylidenessigsäuredibromid⁵⁾ erstarrt durch Impfen mit Äthylidenpropionsäuredibromid, Methenyldiparatolyltriamidotoluol durch Infizieren mit fester Äthenylverbindung⁶⁾.

Noch bemerkenswerter ist ein von *Anschütz* beobachteter⁷⁾, von *Hans Meyer*⁸⁾ bestätigter Fall. Danach bleibt das Citraconsäureanhydrid selbst bei -18° flüssig, erstarrt aber sofort vollständig bei der Berührung mit einer Spur Itaconsäureanhydrid.

¹⁾ Dabei kann sich eventuell das Karbonat der Base bilden. *O. Fischer und Hepp*, B. **22**, 357 (1889).

²⁾ B. **19**, 2582 (1886).

³⁾ B. **18**, 3444 Anm. (1885).

⁴⁾ B. **18**, 3443 (1885).

⁵⁾ *Ott*, B. **24**, 2603 (1891). — Dieser Fall ist übrigens nicht ganz durchsichtig.

⁶⁾ *Green*, B. **26**, 2778 (1893).

⁷⁾ B. **14**, 2788 (1881).

⁸⁾ M. **22**, 415 (1901).

III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit.

Um die Reinheit (Einheitlichkeit) einer krystallisierbaren Substanz zu konstatieren, krystallisiert man dieselbe in Fraktionen, und untersucht, ob die erste und letzte Fraktion denselben Schmelzpunkt zeigen.

Nicht immer ist man übrigens im stande durch Umkrystallisieren ein Gemisch zweier Substanzen zu trennen¹⁾.

Die interessantesten hierher gehörigen Beobachtungen hat V. Meyer²⁾ bei der sogenannten α -Thiophenkarbonsäure gemacht, welche ein untrennbares Gemisch von α - und β -Thiophenkarbonsäure von konstantem Schmelzpunkte, bestimmter Löslichkeit etc. bildet. Ähnlich verhalten sich die Tribromverbindungen des α - und β -Thioltolens^{2) 3)} und anscheinend auch α - und β -Thiophensulfosäure³⁾.

Lässt die Methode der Schmelzpunktsbestimmung im Stich, so verwandelt man die Substanz, falls sie eine Säure ist, in verschiedene Fraktionen von Silber-, Magnesium- oder Bleisalzen, deren Metallgehalt bestimmt wird. Basen gelangen als Pt- oder Au-Doppelsalze, Kohlenwasserstoffe als Pikrate zur Untersuchung etc.

Falls es zugänglich ist, werden auch Gruppenreaktionen (Methoxylbestimmung etc.) ausgeführt.

IV. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung.

Fritz Blau hat zuerst darauf aufmerksam gemacht⁴⁾, dass man in der Schmelzpunktsbestimmung einer Mischung der fraglichen Substanz und der Type ein einfaches Hilfsmittel zur Identifizierung zweier Substanzen besitzt, das immer dann entscheiden wird, wenn die beiden Substanzen keine isomorphen Mischungen geben. Das Herabgehen des Schmelzpunktes beträgt bei Nichtidentität oft über 30°.

Zeigt die Substanz beim Schmelzpunkt charakteristische Erscheinungen (Farbenänderungen, Sintern etc.), so untersucht man auch die beiden Proben am selben Thermometer in gleichen Kapillaren nebeneinander.

V. Absaugen und Trocknen der Krystalle.⁵⁾

Die beim Reinigen der Substanzen erhaltenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen befreit. Ist die Substanz sehr löslich, oder die Mutterlauge sehr zähflüssig, so presst man die

¹⁾ Kolbe und Lautermann, Ann. **119**, 139 (1861). — Hlasiwetz und Barth, Ann. **134**, 276 (1865). — Cohn, Z. physiol. **17**, 306 (1892).

²⁾ Ann. **236**, 200 (1886). — Gattermann, Kaiser und V. Meyer, B. **18**, 3005 (1885).

³⁾ V. Meyer und Kreis, B. **17**, 787 (1884).

⁴⁾ M. **18**, 137 (1897).

⁵⁾ Siehe auch das Register.

Krystalle zwischen nicht faserndem (gehärtetem) Filterpapier ab, oder streicht sie auf hart gebrannte unglasierte Tonplatten.

Skraup¹⁾ empfiehlt im letzteren Falle die auf der Tonplatte befindliche Substanz in einen Exsiccator zu bringen, welcher mit dem der Mutterlauge entsprechenden Lösungsmittel beschickt ist. In einigen Stunden oder Tagen ist die Mutterlauge eingesaugt und die reinen Krystalle sind zurückgeblieben.

Bei sorgfältiger Arbeit gestattet dieser Kunstgriff selbst das Absaugen hygroskopischer Substanzen.

Dritter Abschnitt.

Sublimieren.

Die einfachste Methode des Sublimierens, zwischen zwei durch ein Filterpapier getrennten Uhrgläsern, die vorsichtig im Luftbade erhitzt werden, stammt von Kolbe²⁾.

Statt des oberen Uhrglases nimmt man zweckmässiger einen Trichter, oder man verwendet einen Erlenmeyer-Kolben, ein Becherglas, in dem ein Dreifuss aus Glas steht, welcher die trennende Papierscheibe trägt³⁾ und durch welches man einen Kohlensäurestrom schickt, eine Retorte⁴⁾, oder einfacher eine Verbrennungsröhre etc.⁵⁾.

Apparate mit Wasserkühlung haben Landolt⁶⁾, Brühl⁷⁾, Hertkorn⁸⁾ u. a. angegeben, sie alle erfüllen nur in seltenen Fällen in befriedigender Weise ihren Zweck.

Weit besser sind Apparate, welche ein Arbeiten im Vakuum gestatten. Von Wichtigkeit ist dabei die Einhaltung einer möglichst niedrigen Temperatur. Der anbei reproduzierte praktische Apparat von Arctowski⁹⁾, dessen Zusammenstellung sich aus den Figuren ergibt, gestattet sowohl mit Flüssigkeitsbädern (Fig. 3), als auch für höhere Temperaturen im Luftbade zu arbeiten (Fig. 4).

Ein anderer Apparat ist von Riiber¹⁰⁾ angegeben worden. Der eigentliche, ganz aus Glas gefertigte Sublimationsapparat (Fig. 5) besteht

1) M. 9, 794 (1888).

2) Handw.-Buch Suppl. 425. — Gorup-Besanez, Ann. 95, 266 (1855). — Schützenberger, Traité de chimie générale I, 44 (1880).

3) Baeyer, Ann. 202, 164 (1880).

4) Liebig, Ann. 101, 49 (1857).

5) Volhard, Ann. 261, 380 (1891).

6) B. 18, 57 (1885).

7) B. 22, 248 (1889).

8) Ch. Ztg. (1892) 795.

9) Z. anorg. 12, 225 (1896).

10) B. 33, 1655 (1900).

aus einem vertikalen Glaszylinder A, welcher mit der Pumpe in Verbindung gebracht wird und unten mittels eines angeschliffenen Töpfchens C verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in C, legt auf ein paar vorstehende Glaszäpfchen ein paar Scheiben Filtrierpapier, oder ein Uhrglas, verschliesst den Cylinder und erhitzt entweder in zwei eisernen Schalen (Fig. 5) oder im Lothar Meyerschen Luftbade (Fig. 6), nachdem man mit der Pumpe verbunden hat.

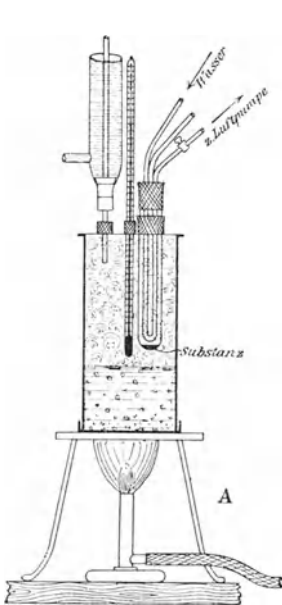


Fig. 3.

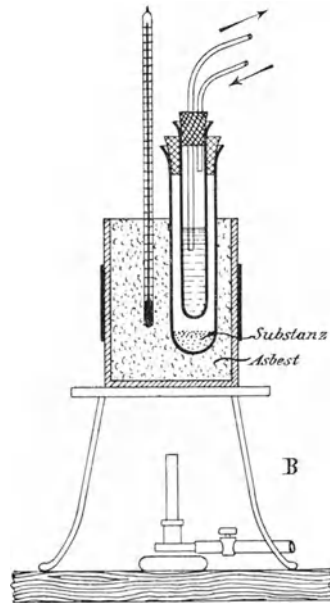


Fig. 4.

Steigert man allmählich die Hitze, so entwickeln sich bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe, die sich in A verdichten. Nunmehr vermeidet man eine weitere Temperatursteigerung.

Ein Kunstgriff, der darin besteht, dass der Schliff des Töpfchens an den Cylinder nicht ganz dicht gemacht ist, befördert die Sublimation, indem durch den Schliff eine kleine Menge heisser, stark verdünnter Luft dauernd über die Substanz gesaugt wird, sich mit den Dämpfen derselben sättigt und die Substanz wieder in den kälteren Teilen des Apparates abgibt, wodurch die Sublimation auch ermöglicht wird, wenn die Spannung der Dämpfe des benutzten Stoffes weit unter dem angewandten Druck liegt.

Der Riibersche Apparat hat sich in vielen Fällen gut bewährt. So gelingt ¹⁾ nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen,

¹⁾ Liebermann und Riiber, B. 33, 1658 (1900).

die, wie Indigo ¹⁾, Monobrom- und Dibromchinizarin bei dem gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter grossen Substanzverlusten sublimieren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedener Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, dass schon die eine, dagegen noch nicht die andere sublimiert, was sich in dem Glasapparate sehr gut sehen lässt. Ferner lässt sich die Sublimationstemperatur gut ermitteln. Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die

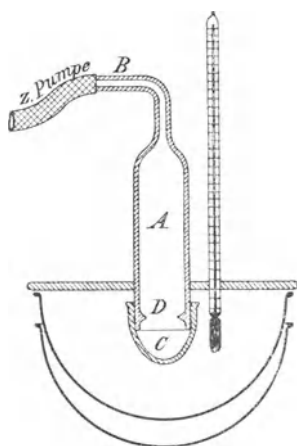


Fig. 5.

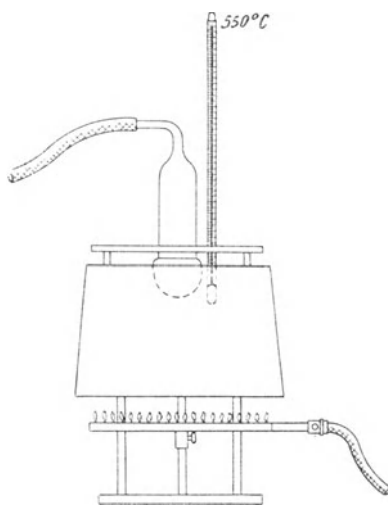


Fig. 6.

Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch deren Absorption untersuchen.

Auch kann man durch Wägen des ganzen Apparates und des unteren Töpfchens vor und nach der Sublimation die weggeführten flüchtigen Produkte, den unsublimierten Rückstand und die sublimierte Menge bestimmen.

Der Apparat hat sich auch zum Trocknen und zum Bestimmen von Krystallisations-Wasser, -Alkohol, -Benzol, Schwefelkohlenstoff und Brom gut bewährt. Sollte die oxydierende Wirkung des Luftstromes die Anwendung eines indifferenten Gases wünschenswert machen, so lässt sich das durch eine kleine Änderung leicht erreichen.

Der am meisten benützte Sublimationsapparat hat einen inneren Durchmesser von 25 mm, wiegt ca. 80 g und genügt für 1—4 g Substanz; mit einem grösseren Apparat von ca 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in drei Stunden sublimiert.

¹⁾ Sommaruga, Ann. **195**, 305 (1879).

Um zu verhindern, dass das Töpfchen C nach dem Erhitzen an A haften bleibt, wird der Glasschliff mit ein wenig Graphitpulver eingerieben¹⁾.

Sublimieren im Einschmelzrohre: Tollens, B. 15, 1830 (1882). —

Sublimieren beim Vakuum des Kathodenlichtes: Krafft und Dyes, B. 28, 2583 (1895), B. 29, 1316, 2240 (1896). —

Vierter Abschnitt.

Fraktionierte Destillation.²⁾

Allgemeines.

Die Konstanz des Siedepunktes ist das häufigst verwendete Kriterium für die Reinheit von Flüssigkeiten.

Es kann zwar auch vorkommen, dass Gemische zweier Flüssigkeiten konstant sieden — dies ist der Fall, wenn zufällig die Tensionen der beiden Substanzen in einem der Konzentration der Lösung (als solche kann man ja die Mischung auffassen) gerade entgegengesetzten Verhältnisse stehen; aber da für organische Flüssigkeitsmischungen als Lösungsmittel ausschliesslich Wasser in Betracht kommt, das durch geeignete Trocknungsmittel entfernt werden kann, so ist bei gehöriger Vorsicht diese Fehlerquelle auszuschliessen.

Jedenfalls gilt als Regel, die zu fraktionierende Flüssigkeit vor der Destillation sorgfältig zu trocknen.

Als Beispiel einer konstant siedenden Mischung sei das bei 92—93° siedende sogenannte Cespitin von Church und Owen³⁾ erwähnt, das sich nach den Untersuchungen von H. Goldschmidt und Constam⁴⁾ als „Hydrat“ des Pyridins $C_5H_5N + 3H_2O$ entpuppte, das durch Trocknen mit Ätzkali in reines bei 114—115° siedendes Pyridin übergeht.

Unter den zahlreichen Fraktionieraufsätzen, welche zur Ermöglichung eines feineren Fraktionierens im Gebrauche sind, ist das von Kahlbaum⁵⁾ angegebene „Normalsiederrohr“ für Substanzen, die unter 150°

1) Der Apparat ist von den Firmen Max Stuhl, Berlin, Philippstrasse 22 und E. Gerhardt, Bonn, das Lothar Meyersche Luftbad von C. Bühler, Tübingen, zu beziehen.

2) Literatur: Mejer Wildermann, B. 23, 1254, 1468 (1890). — Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, Leipzig (1885). — Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte, Braunschweig (1893). — Anschütz und Reiter: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. 2. Aufl. Bonn (1895).

3) Phil. Mag. (4) 20, 110. (1868). — Fritzsche, Jb. (1868) 402.

4) B. 16, 2977 (1883).

5) B. 29, 71 (1896).

sieden, entschieden das zweckmässigste. Seine Konstruktion ist aus der Figur 7 ersichtlich.

Vielfach ist auch der **Hempelsche** ¹⁾ Aufsatz in Gebrauch (Fig. 8), der aus einer mit Glasperlen gefüllten Röhre besteht. Vielleicht wäre es zweckmässig, die beiden Apparate zu kombinieren, und in die **Kahlbaumsche** Röhre Glasperlen einzufüllen ²⁾.

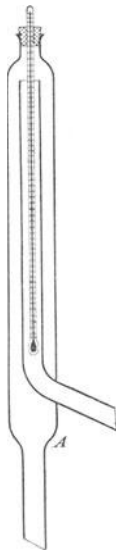


Fig. 7.

Kahlbaumsches Siederohr.



Fig. 8.

Fraktionieraufsatz von Hempel.

Andere mehr oder weniger komplizierte Siedeaufsätze stammen von Wurtz Ann. **93**, 108 (1855); Linnemann Ann. **160**, 195 (1871); Glinsky Ann. **175**, 381 (1875); Le Bel und Henninger, Wurtz, Dict. d. Ch. Suppl. 5, 664; Winssinger B. **16**, 2642 (1883); Claudon Bull. (2) **42**, 613 (1884); Hantzsch Ann. **249**, 57 (1888); Hempel Ch.-Ztg. **10**, 371 (1888); De Koninck Z. angew. (1893), 229; Eckenberg, Ch.-Ztg. **16**, 958 (1894); Ganz, Ch. Revue Nr. **31**, 3 (1901); Hirschel, Öst. Ch.-Ztg. Nr. **21**, 517 (1902).

Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck ³⁾.

Höher siedende Substanzen, oder solche, die bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt sieden, werden unter Benutzung eines partiellen Vakuums,

¹⁾ Z. anal. **20**, 502 (1881).

²⁾ cf. Hirschel. Öst. Ch.-Ztg. **1902**, 517.

³⁾ Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, 2. Aufl., Bonn (1895).

wie dasselbe durch die gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen erzielt wird (bis zu 10 mm) destilliert.

Um dabei ein Stossen (Siedeverzug) zu vermeiden, muss man unbedingt Siederleichterungen anwenden. So verwendet Markownikow (Journ. russ. (1887), 1, 520) einseitig zugeschmolzene Kapillarröhrchen; Anderlini (Gazz. 24, 1, 1894) stellt ein Bündel solcher Röhrchen im Fraktionierkolben aufrecht, bedeckt es mit einem Pfropfen Glaswolle und führt durch den Stopfen des Destillierkolbens einen starken Platindraht ein, der seinerseits wieder die Glaswolle festhält. Derartige Einrichtungen sollen ein Überschleudern der Flüssigkeit gut verhindern.

Am einfachsten jedoch wird ein regelmässiges Sieden der unter vermindertem Druck zu destillierenden Flüssigkeit dadurch erreicht, dass man die Destillation in einem schwachen aber stetigen Gasstrom vornimmt. In den meisten Fällen bedient man sich eines Luftstromes, der für wasserempfindliche Substanzen getrocknet wird. Gegenüber der Bequemlichkeit und Sicherheit, welche ein Gasstrom bietet, kommen andere Mittel nicht in Betracht. (Anschütz).

Der Erfinder dieser Methode ist Dittmar¹⁾; die Verwendung des in die Flüssigkeit eintauchenden Kapillarröhrchens ist zuerst in einer Arbeit von Kekulé und Franchimont²⁾ beschrieben, doch scheint dieser Kunstgriff auch gleichzeitig von Wurtz aufgefunden worden zu sein³⁾. Für das Laboratorium allgemein anwendbar haben sich namentlich die Versuchsanordnungen von Anschütz, Claisen und Kahlbaum erwiesen.

Was zunächst den zu verwendenden Druck anbelangt, so trachtet man im allgemeinen bei dem erreichbaren Druckminimum (bei Wasserstrahlpumpen 10—15 mm) zu destillieren⁴⁾. Bei Substanzen indes, welche eine bei niedrigen Temperaturen so grosse Tension besitzen, dass eine vollständige Kondensation der Dämpfe nur schwer erreichbar ist (Paraldehyd) muss man den von der Pumpe gelieferten Überdruck dadurch verringern, dass man ausser durch die Kapillare noch durch eine andere Öffnung des Apparates Luft saugt.

Druckregulatoren haben namentlich Krafft⁵⁾, Michaël⁶⁾, Claisen⁷⁾, Evans und Anschütz⁸⁾, Lothar Meyer⁹⁾, Godefroy¹⁰⁾, Mosch-

1) Sitz.-Ber. der niederrhein. Gesellsch. f. Natur- und Heilkunde (1869) 125. — Thörner, B. 9, 1868 (1876).

2) B. 5, 908 (1872), vgl. auch Pellogio, Z. anal. 6, 396 (1867).

3) Henninger und Le Bel, Artikel Destillation in Wurtz Dict. d. Ch. Suppl. 5, 667 (1882).

4) Dadurch wird der Siedepunkt um ca. 90—140° herabgesetzt.

5) B. 15, 1693 (1882). — B. 27, 820 (1894).

6) J. pr. (2) 47, 199 (1893).

7) Anschütz, Destill. 2. Aufl. pag. 20 (1895).

8) Ann. 253, 98 (1889).

9) B. 5, 804 (1872).

10) Ch. Ztg. 8, 492 (1884).

ner¹⁾, W. H. Perkin²⁾, Bunte³⁾, Staedel und Hahn⁴⁾ und Schumann⁵⁾ angegeben.

Am einfachsten verfährt man entweder nach Anschütz, indem man zwischen Pumpe und Manometer ein T-Rohr einschaltet, über dessen eine in eine feine Öffnung endigende Röhre ein starkwandiger Gummischlauch gezogen wird, der sich mit zwei Schraubenquetschhähnen schliessen lässt, oder man benutzt den von Krafft angegebenen kompendiösen Apparat (Fig. 9), welcher eine bis auf 0·1—0·5 mm genaue Regulierung des Druckes gestattet.

Zwischen Destillationsapparat und Wasserluftpumpe p ist eine starkwandige, nicht zu kleine Flasche A als Vakuumreservoir eingeschaltet,

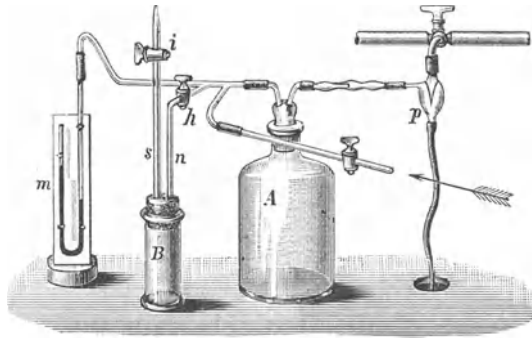


Fig. 9.

welche durch das mit dem Glashahn h versehene Rohr r mit dem kleinen Cylinder B in Verbindung steht. Durch eine zweite Bohrung des in B eingesetzten Kautschukstopfens geht das durch den Hahn i verschliessbare Glasrohr s hindurch, welches in einer feinen Spitze endet. Ferner steht A in der durch die Figur angedeuteten Weise mit dem Manometer in Verbindung. Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Centimeter mehr als nötig evakuiert. Hierauf öffnet man den Hahn h vollständig und den Hahn i so weit, dass ein langsamer Gasstrom eindringt, wodurch das Quecksilber stetig fällt und unter den gewollten Stand zu sinken droht. Ehe dies jedoch geschieht, schliesst man den Hahn i so viel als nötig ist, um das Sinken der Quecksilbersäule immer langsamer

1) Ch. Ztg. **12**, 1243 (1888).

2) Soc. **53**, 689 (1888).

3) Ann. **168**, 139 (1873).

4) Ann. **195**, 218 (1882).

5) Wied **12**, 44 (1881).

werden zu lassen und schliesslich genau beim gewünschten Punkte zu sistieren.

Der von Kahlbaum¹⁾ verwendete Regulator besteht einfach aus einer halb mit Wasser gefüllten Waschflasche. Das in das Wasser eintauchende Rohr ist unten spitz ausgezogen, so dass die Anzahl der eintretenden Luftblasen leicht deutlich gemacht wird. Die Regelung geschieht zwischen Waschflasche und Pumpe mittelst eines Glashahnes.

Als Manometer dient mit Vorteil die Claisensche Anordnung. (Fig. 10). Bei derselben²⁾ ist das (abgekürzte) Manometer durch Schliff mit

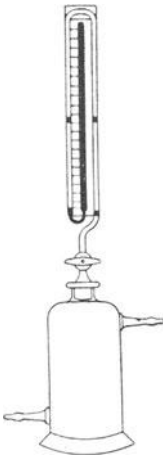


Fig. 10.

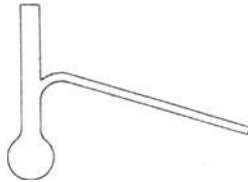


Fig. 11.

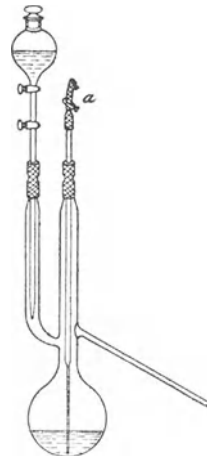


Fig. 12.

einer zweihalsigen Flasche verbunden, welche die sonst zwischen Manometer und Pumpe eingeschaltete Sicherheitsflasche ersetzt; der Pumpenschlauch wird natürlich an das niedriger gelegene Seitenrohr angesetzt, so dass bei zurücksteigendem Wasser letzteres von selbst wieder zurückgesaugt wird. Die dickwandigen Seitenröhren gestatten ein bequemes An- und Ablegen der Schläuche. Ferner kann die Flasche leicht gereinigt werden, und das Manometer selbst wird durch übergerissene flüchtige Produkte nicht verschmiert.

Über andere zweckmässige Manometer siehe: Kolbe *Ch.-Ztg.* **13**, 389 (1889); Krafft und Nördlinger *B.* **22**, 820 (1889).

Fraktionierkolben. Dieselben dürfen nicht zu dünnwandig sein, und müssen aus gutgekühltem Glase bestehen; eine praktische Form (nach Emery) zeigt die Fig. 11. Hat man grössere Flüssigkeitsmengen

¹⁾ Siedetemperatur und Druck pag. 55.

²⁾ Anschütz, *Destill.* pag. 23.

zu destillieren, so verwendet man nach Bredt einen mit zwei Regulierhähnen versehenen Scheidetrichter und einen Kolben mit zwei Hällsen (Fig. 12). Man braucht alsdann zum Nachfüllen die Destillation nicht zu unterbrechen.

Anschütz hat Destillationskölbchen angegeben, welche eine eingeschmolzene Kapillare besitzen, praktischer ist es indessen, die letztere durch den Hals des Kölbchens zu führen, eventuell auch nach Anschütz (Fig. 13) die Kapillare mittelst eines übergeschobenen Gummischlauches in den verjüngten Kolbenhals einführen, was den Vorteil hat, dass sich die Kapillare dadurch leichter verschieben lässt und für den



Fig. 13.



Fig. 14.

Fall des Abbrechens bequem wieder an die tiefste Stelle des Kölbchen dirigiert werden kann.

Man regelt die Schnelligkeit des Gasdurchtrittes mittelst aufgesetzten Schlauchstückes und Quetschhahns (a, Fig. 12) und verwendet nötigenfalls zur Abhaltung von Feuchtigkeit, Kohlensäure etc. ein entsprechend gefülltes Absorptionsrohr.

Auch kann man, wie dies Kahlbaum (Fig. 17), Michaël¹⁾, Lederer²⁾ und Claisen³⁾ empfehlen die Kapillare durch eine zweite Öffnung des Kolbens eintreten lassen; in die andere Öffnung wird das Thermometer gesteckt, falls man es nicht vorzieht, nach Anschütz das

¹⁾ J. pr. (2) 47, 197 (1893).

²⁾ Ch. Ztg. 19, 751 (1895).

³⁾ Ann. 277, 178 (1893).

letztere in das Innere der zur Kapillare ausgezogenen Glasröhre zu bringen. (Fig. 14).

Destillationen im luftverdünnten Raume müssen unbedingt unter Benützung von Bädern ausgeführt werden.

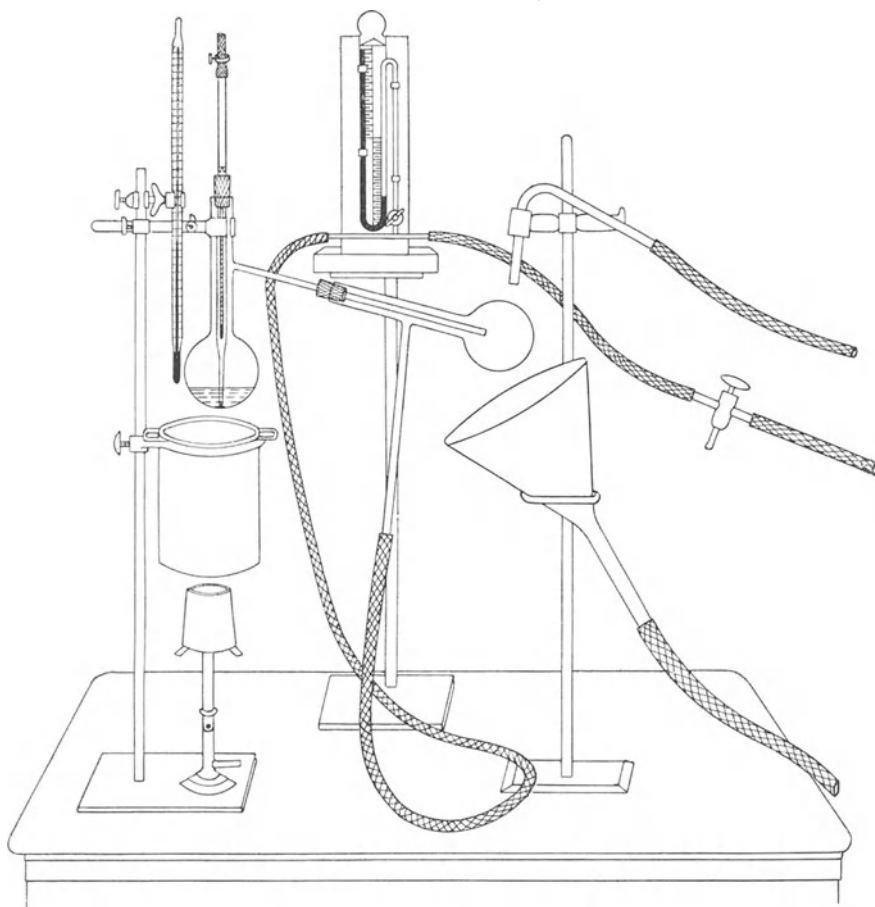


Fig. 15. Vakuumdestillation nach Anschütz.

Für Temperaturen bis ca. 80° werden Wasserbäder, bis 200° Öl- oder Paraffinbäder, für noch höhere Temperaturen Graphit, Metall- oder Luftbäder benutzt.

Ein zweckmässiges, von Bredt angegebenes Luftbad beschreibt Anschütz¹⁾. Dasselbe ist bei über 150° liegenden Destillationstemperaturen sehr verwertbar.

¹⁾ Destillation, 2. Aufl., pag. 24 (1895).

Die Form dieses Luftbades zeigt Fig. 16. In dem äusseren beiderseits offenen Cylinder ist ein etwas engerer unten halbkugelig geschlossener Cylinder durch einige Nieten festgehalten. In diesen wird das innerste unten durchlochte Gefäss, welches als eigentliches Bad dient, eingesetzt. Der seitliche Rand dieses innersten Cylinders dient gleichzeitig als Deckel des äusseren Mantels. Bei dieser Anordnung wird die Destillation gewissermassen in einem dreifachen Luftbade vorgenommen, und so eine gleichmässige Erwärmung des Siedegefässes bewirkt. Das Bad ist aus Kupferblech, der mittlere Einsatz, welcher mit der Flamme in Be-

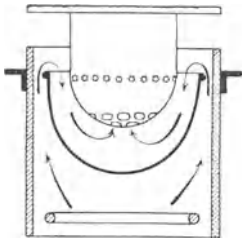


Fig. 16.

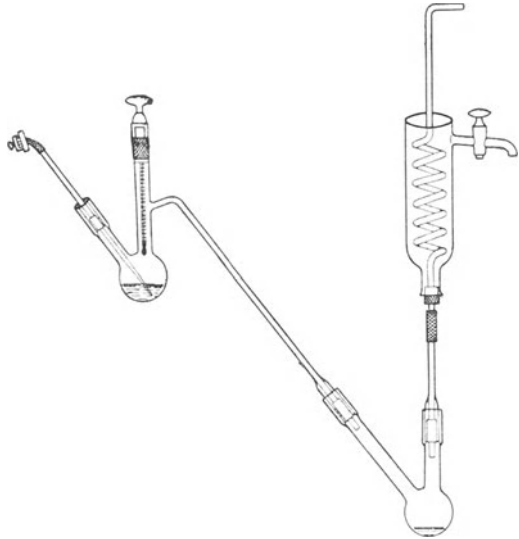


Fig. 17. Destillationsapparat nach Kahlbaum.

rührung kommt, aus Eisenblech gefertigt, der äussere Cylinder zur Vermeidung der Abkühlung mit einem Asbestmantel bekleidet.

Während der Destillation werden alle Bäder durch eine geeignet ausgeschnittene Glas- oder Asbestplatte bedeckt gehalten.

Über Brühls Luftbad, eine halbkugelförmige Metallschale, über welche ein Trichter aus Asbestpappe gestülpt wird s. B. 21, 3342 (1888).

Die Temperatur des Bades ist stets zu notieren und möglichst nieder (10—30° über der Innentemperatur) zu halten. Wenn man Metallbäder benutzt, hat man das Destillierkölbchen vorher aussen stark anzurussen.

Kühler zu verwenden ist nur bei (im Vakuum) unter 130° siedenden Flüssigkeiten angebracht, im allgemeinen genügt indessen auch hier die Anwendung eines Ansatzrohres des Kölbchens und Kühlung der Vorlage (Fig. 15, 17). Hat man es mit leicht erstarrenden Substanzen zu tun, so wählt

man das Ansatzrohr recht weit und benutzt für jede Fraktion neue Ansatzrohre, die daher am besten nach Emery¹⁾ angeschliffen werden. Solche Fraktionskolben sind nicht nur bei hochschmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um das Aufsammeln kleiner Mengen handelt. (Fig. 18.)

Ist die zu destillierende Substanz leicht zersetzlich, so verwendet man einen Anschützschen Kolben²⁾, der in Figur 20 wiedergegebenen Form:

Nach der Destillation wird die Vorlage Kolben mit Ansatz nach Emery bei a und b abgeschmolzen.

Für sehr hoch siedende Substanzen empfiehlt Anschütz noch eine andere Form des Kolbens (Fig. 19).

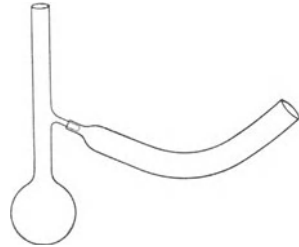


Fig. 18.

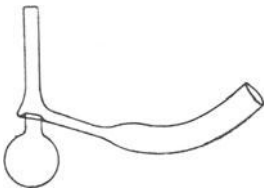


Fig. 19.

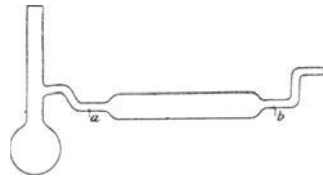


Fig. 20.

Der Kolbenhals ist hier nach unten erweitert und in der Weise über die Destillierblase gestülpt, dass im Inneren des Gefäßes eine Rinne ent-

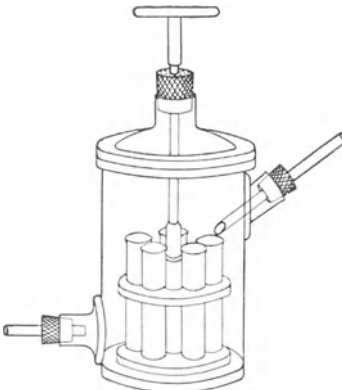


Fig. 21.

Vorlage nach Brühl.

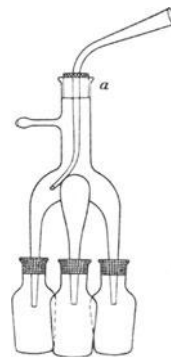


Fig. 22.

Vorlage nach Pauly.

¹⁾ B. 24, 596 (1891).

²⁾ Destillation etc. pag. 43.

steht. Die bereits im Kolbenhals wieder verdichteten Dämpfe laufen in dieser nach der Vorlage ab, ohne in den Destillierkolben zurückzufließen.

Die Vorlagen.

Es ist eine grosse Anzahl von Vorlagen angegeben worden, welche es gestatten sollen, mehrere Fraktionen des Destillates aufzufangen, ohne

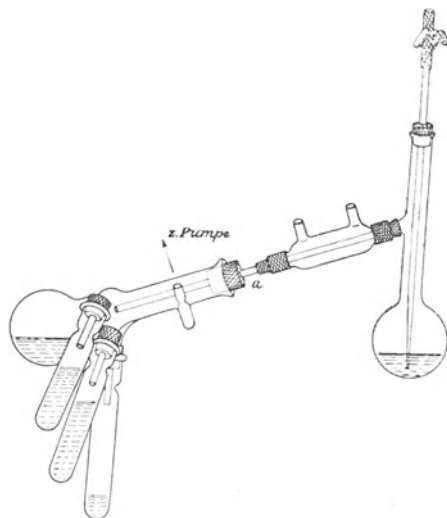


Fig. 23. Destillation nach Bredt.

eine zeitweise Unterbrechung der Destillation oder eine Druckschwankung zu bedingen.

Für die Verarbeitung grösserer Substanzmengen ist der Apparat von Brühl¹⁾ recht geeignet, dessen Konstruktion aus der Fig. 21 ersichtlich ist.

Das Prinzip dieses Apparates, durch Drehen mehrere Vorlagen der Reihe nach unter das Abflussrohr zu bringen, stammt von Konowalow²⁾. Ähnliche Apparate haben Gorboff und Kessler³⁾, H. Wislicenus⁴⁾, Schulz⁵⁾, Biltz⁶⁾, Billeber⁷⁾, Raikow⁸⁾, Gautier⁹⁾, Kahlbaum¹⁰⁾, Anderlini¹¹⁾ und andere angegeben.

1) B. **21**, 3339 (1888).

2) Anschütz, Destillation, 538. — Konowalow, B. **18**, 1535 (1884). — Bevan, Z. anal. **19**, 188 (1880).

3) B. **18**, 1363 (1885).

4) B. **23**, 3293 (1890).

5) B. **23**, 3568 (1890).

6) Ch. Ztg. **19**, 304 (1895).

7) Bull. soc. sc. nat. Neuchâtel 16, 13. Feb. (1888).

8) Ch. Ztg. **12**, 694 (1888).

9) Bull. (3) **1**, 675 (1889).

10) B. **28**, 393 (1895).

11) Bull. (3) **12**, 1057 (1894).

Einfacher und daher im allgemeinen zweckmässiger sind die Vorlagen von Pauly (Fig. 22), Bredt¹⁾ (Fig. 23) und Burstyn²⁾ (Fig. 24); letzterer Apparat dient namentlich zur Destillation kleiner Substanzmengen.

Bei diesen Apparaten wird der Wechsel der Vorlage durch Drehen des Stopfens a (bezw. des denselben durchsetzenden Rohres) bewirkt. Man macht den Stopfen innen durch Einstreuen von etwas Federweiss oder Schmieren mit Glycerin oder Phosphorsäure glatt.

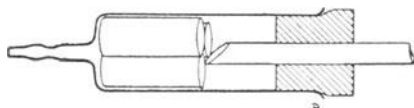


Fig. 24. Vorstoss nach Burstyn.

Auch sonst³⁾ sind noch zahlreiche Vorlagen in Vorschlag gebracht worden, ohne sich indes dauernden Eingang in die Laboratoriumspraxis errungen zu haben.

Destillation beim Vakuum des Kathodenlichts.

Nach Krafft und Weilandt⁴⁾ kann man die Siedetemperaturen schwer flüchtiger Körper unter Anwendung eines weit unter 1 mm liegenden Vakuums⁵⁾ noch um ein bedeutendes (80—100°) weiter herabsetzen, als dies unter Benutzung des Wasserstrahlpumpenvakuums (10—15 mm) möglich ist.

Das Arbeiten beim „Vakuum des Kathodenlichts“ gestaltet sich folgendermassen. (Fig. 25.)

Als Druckmesser bezw. als Indikator für die Erreichung eines genügenden Vakuums dient eine Hittorfsche Röhre, die bereits bei Anwendung eines Bunsenelementes und eines ganz kleinen Ruhmkorffschen Funkeninduktors Licht gibt. Sobald sich das apfelgrüne Kathodenlicht an den Glaswänden zeigt, ist die genügende Verdünnung eingetreten. Eine solche Röhre kann man sich aus cylindrischen 6 cm langen und 2 cm weiten Glasröhren, in die man in Scheibchen endigende Platinelektroden in einer Distanz von 3 cm einschmilzt, herstellen.

Der Destillierkolben D fasst 15 cc. Das Thermometer T wird so eingesetzt, dass es sich 2—3 cm über der siedenden Flüssigkeit befindet, wobei über der Quecksilberkugel bis zum Abflussrohr eine Dampfsäule von 25—30 mm ist und die Dämpfe noch weitere 35—40 mm hoch

1) Anschütz, Destillation pag. 39.

2) Öst. Ch. Ztg. (1901) pag. 563.

3) Siehe auch Seite 30.

4) B. 29, 1316 (1896).

5) Etwa ein Millionstel Atmosphärendruck.

steigen. Nimmt man den Kolbenhals entsprechend länger, so wird der Kautschukstopfen sehr geschont.

Der Destillationskolben steht durch Schliff oder Kautschukschlauch mit dem U-Rohre U, welches einesteils mit der Babo'schen Pumpe, andererseits mit der Hittorf'schen Röhre kommuniziert und endlich mit einem gut eingeschliffenen Glashahne in Verbindung.

Die Vorlage wird mit nassem Filtrierpapier und Eisstücken bedeckt.

Für die Bestimmung werden jedesmal 3—4 g Substanz verwendet und der Versuch abgebrochen, sobald sich noch etwa 1 g Substanz im Kolben befindet.

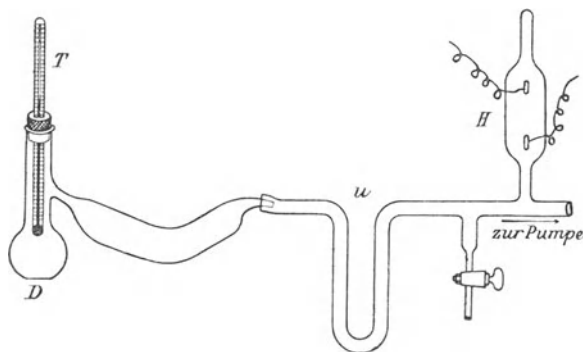


Fig. 25.

Bei Eiskühlung der Vorlage kommen für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuches störenden Dampfmengen in die direkt vermittelt eines Glasrohres angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Bläschen und Nebeln nicht möglich. Zudem wendet man den Kunstgriff an, von Anfang an eine kleine Substanzmenge in die Vorlage zu bringen und womöglich in dünner Schicht an deren Wandung erstarren zu lassen. Eine solche Schicht übt augenscheinlich auf geringe Dampfspuren, namentlich zu Anfang des Versuches, eine grössere Anziehung aus, als die nackten Glaswände das tun. Zum Anheizen dient zweckmässig ein Bad aus Woodscher Legierung.

Zum Dichten und Schmieren von Glashähnen wird eine Mischung aus zwei Teilen geschmolzenem weissen Wachs und einem Teil Adeps lanae für Temperaturen über 15° C. empfohlen; für niedrigere Temperaturen wird entsprechend weniger Wachs genommen.

Für Destillationen unter stark vermindertem Drucke hat auch Kahlbaum¹⁾ Apparate angegeben.

¹⁾ B. 28, 392 (1895). — Z. anorg. 29, 182 (1902).

Vakuumdestillation nach E. Fischer und Harries¹⁾.

Die Vakuumdestillation nach Krafft und Weilandt (pag. 27) ist recht brauchbar, wenn es sich um die Destillation von reinen Substanzen handelt, deren Tension bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist. Das Verfahren lässt aber im Stich, wenn Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten zugegen sind oder während der Operation entstehen²⁾, es wird auch schon unbequem, wenn etwas grössere Mengen unzersetzt siedender Substanzen fraktioniert werden sollen, weil die hierbei gebräuchlichen Vorlagen nicht absolut luftdicht schliessbar sind oder weil ihre Auswechslung das Eindringen von Luft mit sich bringt. In derartigen Fällen wirkt die Quecksilberluftpumpe viel zu langsam.

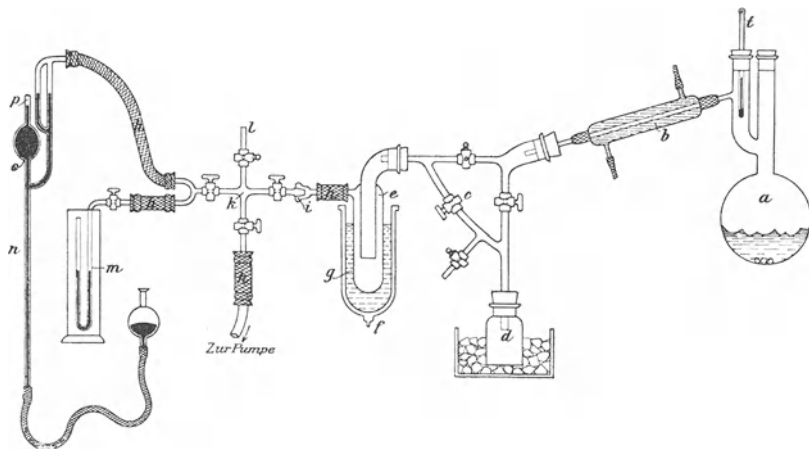


Fig. 26.

Diese Schwierigkeiten werden nach Fischer und Harries beseitigt:

1. Durch die Anwendung einer sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe, die einen Apparat von mehreren Litern Inhalt im Laufe von 10 Minuten bis auf etwa 0,15 mm Druck entleert;
2. durch Kühlung einer Vorlage mittelst flüssiger Luft, wodurch alle Dämpfe und auch die meisten Gase (wie Ammoniak, Kohlensäure, Äthylen) kondensiert werden.

Als Luftpumpe dient die englische „Geryk“-Vakuumpumpe (Patent Fleuss, Typ C). Sie ist zweistufig und die Kolben gehen in Öl, welches eine sehr geringe Tension hat. Zum Antriebe braucht sie einen Motor (am bequemsten Elektromotor) von ca. $\frac{1}{2}$ P.S.

¹⁾ B. 35, 2158 (1902).

²⁾ Riiber entfernt entstehende Kohlensäure durch Absorption in einem mit Natronkalk und Calciumchlorid beschickten durch eine Kältemischung stark abgekühlten U-förmigen Rohre B. 35, 2414 (1902).

Die Verbindung mit den Apparaten geschieht durch ein Bleirohr, das in eine Schlauchspitze mündet.

Das Siedegefäß *a* steht bei Substanzen, die gegen Überhitzung empfindlich sind, in einem Ölbad, dessen Temperatur gemessen wird. Die Dämpfe entweichen durch das mit Glasperlen gefüllte, mit Thermometer versehene seitliche Ansatzrohr. Das Rohr wird zum Schutze gegen Abkühlung mit Watte oder Asbestwolle umgeben.

Bei der ausserordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig als bei gewöhnlicher Destillation; die Einstellung ist natürlich bei tunlichst flotter Destillation am schärfsten. Die Badtemperatur soll 15—40° über der Destillationstemperatur liegen.

Der Kühler *b* wird bei hochsiedenden Substanzen mit gewöhnlichem Wasser und bei niedrig siedenden mit einer stark gekühlten Chlorcalciumlösung gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene, von Thorne¹⁾ angegebene Vorstoss *c* gestattet jederzeit die Auswechslung der Vorlage *d* ohne Aufhebung des Vakuums. Die Vorlage *e*, deren Zuführung wegen der Gefahr der Verstopfung sehr weit ist, dient zur Kondensation aller leicht flüchtigen Dämpfe und Gase und steht in einem Dewarschen Gefäße *f*, das mit flüssiger Luft *g* gefüllt ist.

Bei starker Gasentwicklung empfiehlt es sich, noch eine zweite derartige Vorlage einzuschalten.

Der Glasapparat *k* hat vier Hähne und bildet die Verbindung der Destillationsgefäße mit der Pumpe und mit den Druckmessapparaten *m* und *u*. Durch den vierten Hahn *l* kann man Luft in das System einlassen; *m* ist ein gewöhnliches Quecksilbermanometer.

Für die Messung von Drucken unter 1 mm dient ein Volumometer nach MacLeod und Kahlbaum. Die Kugel *o* fasst ungefähr 55 cm³ und das Rohr *p* hat 8 mm im Lichten.

Die Verbindungen *h* bestehen aus starken Gummischläuchen (4 mm Öffnung, 10 mm Wandstärke), welche an die Glasröhren mit starkem Kupferdraht angepresst sind.

Bei *i* befindet sich wegen der bequemen Loslösung ein Glasschliff. Alle anderen Verschlüsse sind mit Gummipropfen hergestellt. Um eine möglichst vollkommene Dichtung zu erzielen, werden dieselben nach der Zusammenstellung des Apparates an der Berührungsstelle von Stopfen und Glas mit einer konzentrierten Gummilösung, wie man sie zur Dichtung der Fahrradreifen benutzt, befeuchtet, oder man benutzt die Krafftische Mischung²⁾.

Das so erzielbare Vakuum entspricht 0,15 bis 0,2 mm Quecksilber.

Um den Siedeverzug aufzuheben, empfiehlt es sich, in das Siedegefäß 2—3 linsengrosse Stückchen von Ziegelstein oder gebranntem Ton

1) B. 16, 1327 (1883).

2) Seite 28.

einzubringen. Übrigens ist die Gefahr des Stossens bei dem gleichmässigen Druck, der im Apparate herrscht, gering.

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers un nötig, man verwendet dann die in Fig. 18—20 (Seite 25) reproduzierten Vorlagen.

Das Verfahren bewährte sich speziell zur Fraktionierung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der komplizierten Gemische, welche bei der Hydrolyse der Proteinstoffe entstehen. Hier trat der Vorteil der starken Siedepunktserniedrigung besonders zu Tage, weil die höher siedenden Ester bei längerer Dauer der Destillation unter einem Druck von 8—10 mm schon merkliche Zersetzung erleiden. — Die Operation lässt sich bequem mit Mengen von $\frac{1}{2}$ Liter Flüssigkeit ausführen. An Stelle von flüssiger Luft kann im Notfalle auch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther als Kühlmittel Verwendung finden¹⁾.

Fünfter Abschnitt.

Destillation mit Wasserdampf.

Viele an und für sich schwer flüchtige Substanzen lassen sich leicht im Wasserdampfströme übertreiben und dadurch von Verunreinigungen trennen.

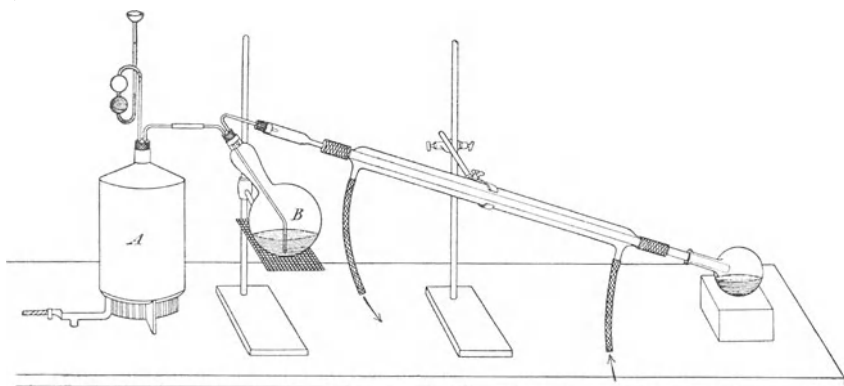


Fig. 27.

Man destilliert entweder die mit Wasser versetzte Substanzlösung einfach aus einer Retorte — für empfindliche Körper im Kohlensäure- oder

¹⁾ Die Pumpe Typ C kostet ohne Motor ungefähr 900 Mk. Sie kann nebst Elektromotor von der Firma Siemens & Halske, Glühlampenwerk, Charlottenburg, bezogen werden. Die Glasteile des Apparates nebst den Gummiverbindungen und Verschlüssen liefert der Glasbläser R. Burger, Berlin N., Chaussée-strasse 2e.

Schwefelwasserstoffströme¹⁾ — oder man setzt, zur Erhöhung des Siedepunktes, indifferente Salze zu²⁾.

Hat man Säuren zu destillieren, so empfiehlt sich der Zusatz von nicht flüchtigen Mineralsäuren³⁾ (Schwefelsäure, besser Phosphorsäure); dadurch wird nicht nur eine Siedepunktsteigerung erzielt, sondern auch die

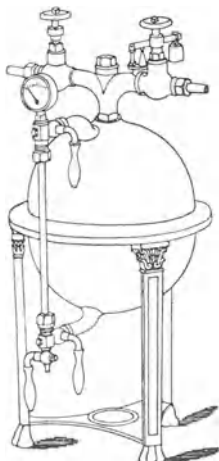


Fig. 28.

Dampfentwickler von Hofmann.

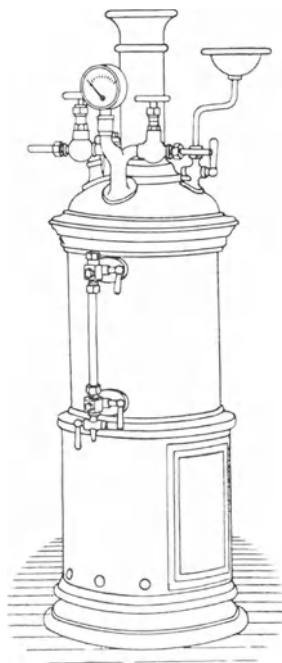


Fig. 29.

Dampfentwickler nach Landolt.

Dissociation der organischen Säure zurückgedrängt und dadurch ihre Flüchtigkeit erhöht.

Analog ist bei Basen zu verfahren.

Indessen ist nicht zu vergessen, dass Säuren, welche leicht ihr Carboxyl abspalten, dabei zersetzt werden; so werden Mono- und Dibromparaoxybenzoësäure beim Destillieren mit wässriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure glatt in die entsprechenden gebromten Phenole verwandelt⁴⁾.

¹⁾ Bechhold, B. **22**, 2378 (1879).

²⁾ Vgl. Wagner, Technologie, 10. Aufl., 676. — Matthews, Soc. **71**, 323 (1897).

³⁾ Z. B. Königs, B. **26**, 2338 (1893). — Auwers, B. **28**, 265 (1895).

⁴⁾ Hans Meyer, M. **22**, 439 (1901).

Das verbrauchte Wasser kann man durch einen auf die Retorte aufgesetzten Scheidetrichter ersetzen; will man die dadurch bedingte Abkühlung und das gewöhnlich eintretende heftige Stossen der siedenden Flüssigkeit vermeiden, so entwickelt man den erforderlichen Dampf in einem zweiten Gefässe A und leitet ihn, wie die Figur 27 zeigt, durch ein gebogenes Glasrohr in den die Substanzlösung enthaltenden schiefgestellten Rundkolben B. Sollte sich letzterer zu sehr mit kondensiertem Wasser füllen, so wird auch unter B eine Flamme gebracht.

Sehr bequem ist für diesen Zweck die Benutzung eines grösseren metallenen Dampfentwicklers, wie solche von Hofmann und Landolt angegeben worden sind (Fig. 28, 29).

Destillation mit gespanntem Wasserdampf.

Ebenso, wie man durch Zusatz indifferenten Salze den Siedepunkt des Wassers erhöhen kann, bewirkt man auch oftmals durch Erhöhung des Druckes im Dampfkessel oder durch Leiten des Wasserdampfes durch überhitzte Röhren eine Beschleunigung der Destillation; manche Substanzen können überhaupt nur gut vermittelt überhitzten Wasserdampfes über-

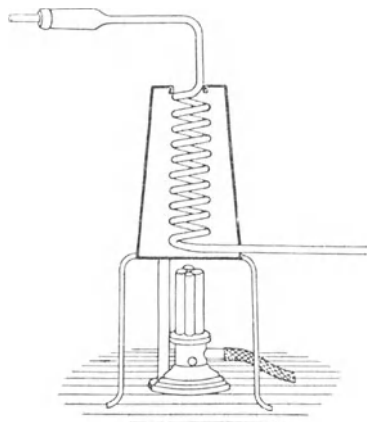


Fig. 30.

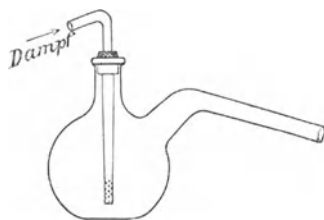


Fig. 31.

getrieben werden, während wieder andere¹⁾ dadurch geschädigt werden können.

Da es nicht ratsam ist, den Druck im Dampfentwickler auf mehr als zwei Atmosphären zu steigern (entsprechend einer Dampftemperatur von 120°) so zieht man es in der Regel vor, den unter Atmosphärendruck entwickelten Dampf durch ein entsprechend erhitztes Kupferrohr zu schicken.

¹⁾ Z. B. die Skatolcarbonsäure: Salkowski, Z. physiol. **9**, 493 (1885). — o-Nitrobenzonitril, Pinnow und Müller, B. **28**, 151 (1895).

Einen geeigneten Apparat für diesen Zweck¹⁾ stellt Fig. 30 dar. Derselbe besteht aus einem 5 mm weiten Spiralrohre aus Kupfer von 10 Gängen, von 1,5 mm Wandstärke, im ganzen 2,5 m lang, in einem eisernen Mantel auf drei Füßen eingeschlossen. Das Rohr endigt in einen 20 mm weiten Ansatz für einen Verbindungsstopfen, den man am besten durch Umwickeln des entsprechenden Glasrohres mit angefeuchtetem Asbestpapier herstellt²⁾.

Will man mit Dampf von einer bestimmten Temperatur arbeiten, so setzt man die Spirale in ein Ölbad und kontrolliert mit dem Thermometer.

Als Destillationskolben verwendet man alsdann zweckmässig den Fraktionskolben von Emery (Fig. 11) oder denjenigen von Ziegler³⁾ (Fig. 31).

Über eine Methode zur selbsttätigen Regulierung der Destillation mit Wasserdämpfen: Matthews Proc. **174**, 18 (1897), Soc. **71**, 318 (1897).

Nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten, von selbst niedrigerem Siedepunkte, sind manche Substanzen erheblich flüchtig, was oftmals die Reindarstellung derselben erleichtert.

So reinigten V. Meyer und Askenasy das Nitropropylen durch Destillation im Ätherdampfstrom⁴⁾, Bunzel⁵⁾ das α -Pipicolin durch Übertreiben mit Alkoholdämpfen.

Auf diesen Umstand ist auch bei der Isolierung von Substanzen durch Abdampfen des Lösungsmittels Rücksicht zu nehmen. So hat man grosse Verluste an Cinchomeronsäureanhydrid, wenn man das überschüssige Essigsäureanhydrid, aus dessen Schoosse es gewonnen wird, abzudestillieren versucht, da alsdann auch ein grosser Teil des Cinchomeronsäureanhydrids mit übergeht. Man muss daher im Vakuum über Stangenkali eindunsten.

Sechster Abschnitt.

Trocknen fester Körper und Krystallwasserbestimmung.

Trocknen bei höherer Temperatur.

Substanzen, welche erwärmt werden dürfen, ohne Zersetzung zu erleiden, trocknet man in Apparaten, welche entweder mit einer entsprechend hoch siedenden Flüssigkeit beschickt werden oder einfache Lufttrockenkästen sind.

1) Zu beziehen von W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, Kärthnerstrasse.

2) Pinnow und Müller, B. **28**, 150 (1895).

3) Ch. Ztg. **21**, 96 (1897).

4) B. **25**, 1702 (1892).

5) B. **22**, 1053 (1889).

Die gewöhnlichen Heisswasser-Trockenschränke und -kästen der Laboratorien leiden an dem Übelstande, dass die ganze aus dem zu trocknenden Präparate verdunstete Feuchtigkeit in dem Kasten verbleibt und dementsprechend den Trockenprozess selbst unnötig verzögert. Man sucht dies zu vermeiden, indem man kontinuierlich durch den Kasten einen Luftstrom hindurchsaugt, der die Feuchtigkeit fortführt und statt dessen trockene Luft in den Kasten einströmen lässt. Dieses Saugen wird fast immer durch

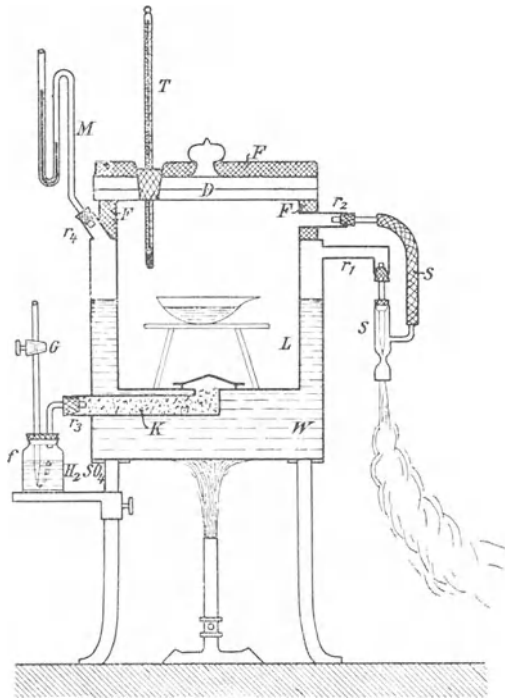


Fig. 32.

Aspiratoren oder durch die Wasserluftpumpe bewirkt. Erstere sind aber recht unbequeme Apparate; durch die letztere ist man an die Existenz einer Wasserleitung, in jedem Falle an einen bestimmten Platz gebunden. Es liegt nun nahe, das Saugen statt durch das strömende Wasser durch den beim Trocknen entwickelten Dampf bewirken zu lassen. Auf diesem Prinzip beruht der im folgenden beschriebene Trockenschrank von Gallenkamp¹⁾. (Fig. 32.)

¹⁾ Ch.-Ztg. **26**, 249 (1902). — Von der Firma Böhm u. Wiedemann, München, zu beziehen.

W ist ein Wasserbad, in welches der eigentliche Trockenbehälter L eingelötet ist, der seinerseits durch den aufgeschliffenen Deckel D verschlossen wird. Aus dem Wasserbade führen die beiden Rohre r_1 und r_4 , von denen letzteres ein kleines Manometer M, ersteres eine kleine Wasser- oder Dampfstrahlpumpe S trägt, deren Luftrohr durch den Schlauch s mit dem Rohr r_2 verbunden ist, welches in den Trockenbehälter L führt. In den Boden dieses letzteren mündet das Rohr r_3 , welches wiederum mit einer kleinen, vom Stativ getragenen Waschflasche f in Verbindung steht,

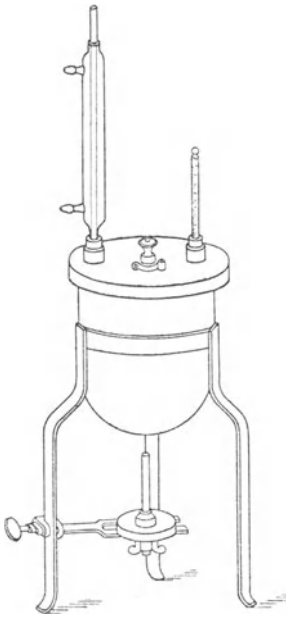


Fig. 33.
Trockenschrank nach V. Meyer.

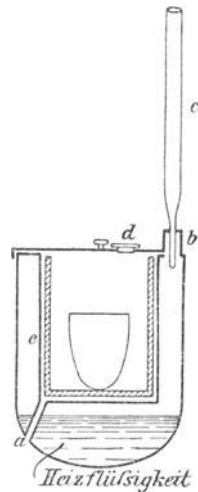


Fig. 34.
Durchschnitt des V. Meyer'schen Trockenschrankes.

deren in die Schwefelsäure tauchendes Rohr unten in eine feine Spitze ausgezogen ist und oben einen Glashahn G hat. Sobald nun das Wasser in W siedet und der Dampf unter Druck (30—40 mm Quecksilber, am Manometer M zu kontrollieren) durch die Pumpe S strömt, wird die Luft durch G, f, r_3 getrocknet nach L und von da mit Feuchtigkeit beladen durch r_2 , s und S nach aussen gesogen. Die Stärke des Luftstromes reguliert man am Hahn G; damit die eintretende Luft nicht kalt in L hineinströmt, ist das Rohr r_3 dicht mit Kupferspänen K gefüllt, welche ihre gesamte, vom heissen Wasser erhaltene Wärme an die durchströmende Luft abgeben. Damit ferner die über das siedende Wasser und den Dampf

hinausragenden Teile des Innengefäßes und der Deckel nicht eine Abkühlung der Luft in L bewirken, sind dieselben mit Filz oder dichtem Flanell F bedeckt. Auf diese Weise wird erreicht, dass selbst bei raschem Durchsaugen die Temperatur im Inneren kaum um $1/2$ Grad gegen stagnierende Luft sinkt. Wie bei allen Wasserbädern empfiehlt es sich auch hier, statt reinen Wassers eine Salzlösung zu nehmen, damit die Temperatur im Inneren von L sicher 100° C. erreicht. Auch für konstantes Niveau lässt sich der Apparat einrichten; nur muss man natürlich die Zufussstelle, dem Wasserdruck von 30—40 mm Quecksilber entsprechend, ca. 40 cm hoch anlegen. Selbstverständlich ist der Apparat auch für höhere Temperaturen zu gebrauchen, sofern man höher siedende Flüssigkeiten nimmt, wobei man natürlich zweckmässig an die Saugpumpe S eine Vorrichtung zum Kondensieren des entweichenden Dampfes anschliessen wird.

Von den gewöhnlich angewandten Flüssigkeitstrockenschränken sind diejenigen von Viktor Meyer¹⁾ (Fig. 33, 34) am meisten zu empfehlen.

Je nach der erforderlichen Temperatur wird eine der nachstehenden Heizflüssigkeiten verwendet.

Für eine Trockentemperatur von:

- 55^o Aceton,
- 60^o Chloroform,
- 75^o Äthylalkohol,
- 97^o Wasser,
- 107^o Toluol,
- 135^o Xylol,
- 150^o Anisol, Amylacetat,
- 160^o Teer-Cumol,
- 180^o Anilin,
- 200^o Naphthalin,
- 300^o Diphenylamin.

Trocknen im Vakuum.

Viele Substanzen geben ihre Feuchtigkeit bzw. ihren Gehalt an Krystallwasser, Alkohol etc. erst bei Temperaturen ab, bei welchen unter Atmosphärendruck die Substanz nicht mehr unzersetzt bleibt. Für die Trocknung derartiger Körper sind heizbare Exsiccatoren²⁾ angegeben worden. Zweckmässiger, namentlich für die geringen Substanzmengen, die zur organischen Analyse notwendig sind, ist der von Storch³⁾ modifizierte Haber-

1) B. 18, 2999 (1885). — 19, 419 (1886).

2) Anschütz, Ann. 228, 305 (1885). — Brühl, B. 24, 2458 (1891).

3) Bericht der österr. Gesellsch. zur Förd. der Chem. Ind. 15, 13 (1893).

mann-Zulkowskysche Apparat, dessen Konstruktion aus der Zeichnung (Fig. 35) ersichtlich ist.

B ist ein Glasrohr von ca. 5 cm Weite, beiderseits verengt und entweder durch Korkstopfen oder durch Anschmelzen an das Rohr A fixiert. Die beiden Ansätze E und F bilden miteinander einen Winkel von etwa 160° . — Der in den Kolben c reichende Ansatz ist schief abgeschliffen.

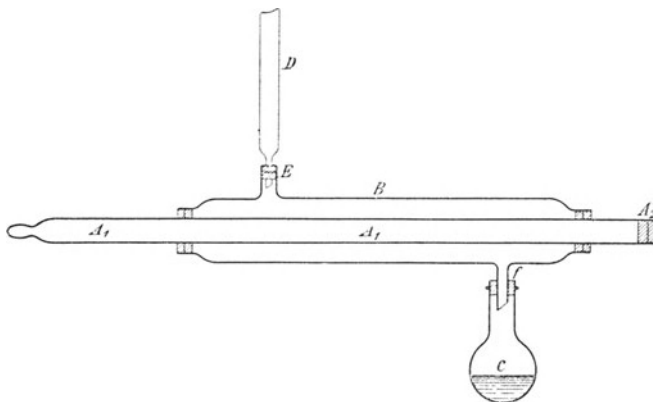


Fig. 35.

Der andere trägt ein entsprechend langes Kühlrohr. — Das Rohr B wird ca. 30 cm, A 45 cm lang gewählt, $dm = 2$ cm. C wird mit der passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt, einige Porzellanschrote oder dergl. gegen den Siedeverzug hinzugefügt und mit einer kleinen Flamme erhitzt. Man gibt dem Apparate eine schwache Neigung gegen den Kolben.

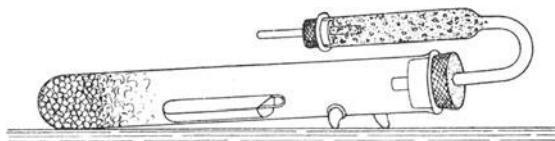


Fig. 36.

Die zu erhitzende Substanz wird im Schiffchen in das Innere von A eingeführt. Handelt es sich um Wasserbestimmungen, so bringt man in den Teil A_1 eine, aus einem Stück einer breiten Eprovette geschnittene Röhre, die entsprechend mit einem Drahtstück als Handhabe zum Einführen und Herausziehen armiert und mit Chlorcalcium zwischen Wattedropfen versehen ist. Dann verschliesst man A_2 mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, der ein aus einem engen Glasrohr hergestelltes Quecksilbermanometer trägt. Man saugt die Luft aus dem Apparate, schliesst

den Saugschlauch durch einen Schraubenquetschhahn und ersieht an dem Manometer inwieweit der Apparat Vakuum hält.

Sollen Substanzen von anderen flüchtigen Körpern als Wasser befreit werden, so ist natürlich die Chlorcalciumschicht bei A unnötig. Man bringt dann in den Gummistopfen bei A₂ ein Chlorcalciumrohr, das mit einem Kapillarenstück verschlossen ist und saugt bei einem Vakuum von einigen Centimetern Quecksilber einen kontinuierlichen Luftstrom hindurch. Stört Kohlensäure, so wird selbstredend ein Chlorcalcium-Natronkalkrohr an Stelle des Chlorcalciumrohres benutzt. Wirkt der Sauerstoff der Luft ein, so kann durch ein Kapillarrohr aus einem vollgeöffneten Kippischen Apparat trockenes Wasserstoff- oder Kohlensäuregas zugeleitet werden. Die Trocknung geht rasch von statten. Bei Substanzen, die beim Trocknen Kohlensäure abgeben, kann man hinter das CaCl₂-Röhrchen einen Kaliapparat bringen, im Wasserstoffstrome erhitzen und so auch die CO₂ bestimmen. — Verliert die Substanz NH₃, so fängt man Wasser und Ammoniak in Schwefelsäure auf.

Zum Aufbewahren der getrockneten Substanz benutzt man mit Vorteil einen sogenannten „Krokodilexsiccator“ nach Ludwig (Fig. 36), der mit den entsprechenden Trockenmitteln versehen ist.

Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

Substanzen, welche ein Erhitzen selbst im Vakuum nicht vertragen, trocknet man im Exsiccator oder der Storchschen Röhre unter Anwendung von Absorptionsmitteln für die zu entfernende Flüssigkeit, wobei man ebenfalls von einer Luftverdünnung Gebrauch macht und für eine möglichst grosse Oberfläche der zu trocknenden Substanz sorgt.

Als passende Trocknungsmittel dienen zum Entfernen von

Wasser:	Chlorcalcium, Ätzkali, Natronkalk, Konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd.
Alkohol:	Schwefelsäure, Paraffin ¹⁾ .
Äther:	} Paraffin ¹⁾ , Kautschukabfälle.
Chloroform:	
Benzol:	
Ligroin:	} Ätzkalk, Ätzkali.
Essigsäure:	
Essigsäureanhydrid:	Ätzkali.

¹⁾ Eine zum Brei erstarrte Lösung von Paraffin in Paraffinöl (Liebermann u. Finkenbeiner, B. 28, 2236, Anm. (1895) — oder mit Paraffin getränktes Filtrierpapier sind besonders zu empfehlen. Benzol wird am Langsamsten absorbiert.

Verliert die Substanz im Vakuum Kohlensäure, so wird in einer CO_2 -Atmosphäre getrocknet, verliert dieselbe Ammoniak, so verwendet man als Trocknungsmittel eine Mischung von Ätzkali mit schwach angefeuchtetem Salmiak. — Dextro-weinsaures d-Coniin kann nach Ladenburg¹⁾ bei gewöhnlicher Temperatur über CaCl_2 getrocknet werden, verträgt aber Trocknen über Schwefelsäure nicht.

Näheres über die Wirkungsweise der einzelnen Trockenmittel siehe Müller-Erzbach, B. **14**, 1096 (1881),

Arch. **222**, 107 (1884).

Morley, Z. phys. **20**, 91 (1896).

Liebermann, B. **12**, 1294 (1879).

Weitere Angaben.

Manche Körper vertragen selbst das Trocknen im Vakuum nicht. Säuren bezw. Basen kann man alsdann titrieren und findet so aus dem vergrößerten Molekulargewicht den Wassergehalt²⁾.

In allen anderen Fällen³⁾ muss man die Wasserbestimmung auf dem Wege der Elementaranalyse durchführen.

Über die Bestimmung von Krystallalkohol siehe unter Methoxylbestimmung.

Krystallwasser lässt sich auch oftmals so vertreiben, dass man die Substanz mit einem indifferenten Lösungsmittel (Chloroform, Benzol, Xylol) kocht und nach dem Erkalten das ausgeschiedene Wasser mechanisch abtrennt. Auf diese Art lässt sich z. B. die Benzoylbenzoesäure entwässern⁴⁾.

Siebenter Abschnitt.

Trocknen von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte lassen sich von Wasser, Alkohol, Äther etc. grösstenteils durch fraktionierte Destillation trennen. Ist die Substanz wenig empfindlich, so trocknet man in der Art, dass man durch die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit einen indifferenten Gasstrom leitet⁵⁾, wobei man eventuell noch das Vakuum zu Hilfe nimmt.

1) B. **27**, 3065 (1894).

2) Jacobsen, B. **15**, 1854 (1882). — Schroeter u. Schmitz, B. **35** 2086 (1902).

3) Z. B. Marckwald, B. **33**, 3004 Anm. (1900).

4) Anwendung von Chloroform: Grabe u. Ullmann, Ann. **291**, 9 (1896), von Xylol: v. Pechmann, B. **13**, 1612 (1880).

5) Brühl, B. **24**, 3391 (1891).

Ist man im Besitze von genügenden Mengen der Substanz, so schüttelt man sie auch oftmals mit einem wasserentziehenden Trocknungsmittel, von dem man dann abdestilliert. Als solche wasserentziehende Mittel sind namentlich Chlorcalcium, Ätzkali (Natron), Kaliumkarbonat, Kupfersulfat, Kalium- (Natrium-)sulfat, metallisches Natrium, Ätzkalk, Natronkalk und Ätzbaryt in Anwendung.

Natürlich hat man darauf Rücksicht zu nehmen, ob nicht etwa das Trocknungsmittel mit der Substanz selbst reagiert. In dieser Hinsicht ist namentlich das Chlorcalcium mit grosser Vorsicht anzuwenden, da es sich mit vielen Verbindungen¹⁾, namentlich mit Alkoholen, Fettsäuren und Estern vereinigt, auf andere Substanzen²⁾ zersetzend einwirkt. Die Trockenmittel müssen kurze Zeit vor dem Gebrauch selbst entwässert bzw. geschmolzen werden.

Die letzten Spuren Feuchtigkeit aus einer Flüssigkeit zu entfernen ist oft ausserordentlich schwer; man benutzt dazu je nach dem Charakter der Verbindung Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulfat, Thionylchlorid, Schwefelsäure oder metallisches Natrium.

Calciumkarbid wäre ein sehr gutes Trockenmittel und ist namentlich zum Trocknen von Alkoholen empfohlen worden; aber es bringt schwer zu entfernende Verunreinigungen in die Substanzen hinein.

Dagegen erzielt man ausgezeichnete Resultate³⁾ mit Aluminiumamalgam, das nach Neesen folgendermassen dargestellt wird.

Entölte Aluminiumspähne werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Man lässt nun eine ca. $\frac{1}{2}$ prozentige Sublimatlösung 2 Minuten lang einwirken, wiederholt diese gesamten Operationen, um den auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült gut und schnell nach einander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt die Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf.

Geeignete Aluminiumspähne liefert die Al.-Ind.-Akt.-Ges. in Neuhäusen bei Schaffhausen.

Noch schwerer als Wasser ist der letzte Rest von Äther oder Alkohol selbst aus hoch siedenden Substanzen auszutreiben.

Wie sehr dies von Bedeutung sein kann, zeigt die Geschichte des Sparteins.

¹⁾ Liebig, Ann. **5**, 32 (1833). — Kane, Ann. **19**, 164 (1836). — Lieben, M. **1**, 919 (1880). — R. Meyer, B. **14**, 2395 (1881). — Göttig, B. **23**, 181 (1890). — Hlasiwetz u. Habermann, Ann. **155**, 127 (1870). — Strecker, Ann. **91**, 355 (1854). — Schreiner, Ann. **97**, 12 (1856). — Allain, Jb. (1885), 1189. — Skraup u. Piccoli, M. **23**, 284 (1902).

²⁾ Thümmel, Arch. **228**, 285 (1890). — Roithner, M. **15**, 666 (1894).

³⁾ Wislicenus u. Kaufmann, B. **28**, 1324 (1895).

F. B. Ahrens¹⁾ hatte durch Behandeln dieses Alkaloids mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur Jodmethyl aus demselben erhalten und dementsprechend das Vorhandensein der Gruppe $N \cdot CH_3$ in diesem Pflanzenstoffe angenommen. Später zeigten J. Herzig und Hans Meyer²⁾, dass das Jodmethyl seine Entstehung einem geringen Alkoholgehalte des Präparates verdanke.

Schon früher hatte Bamberger gefunden³⁾, dass das gewöhnlich bei 288° siedende Spartein, längere Zeit im Wasserstoffstrome mit Natrium bei 100° getrocknet, erst bei 311° kocht.

Oftmals empfiehlt es sich⁴⁾, Flüssigkeiten nicht als solche, sondern in einem passenden Lösungsmittel verteilt zu trocknen. Natürlich muss dazu eine Flüssigkeit von weit niedrigerem Siedepunkte gewählt werden, die leicht durch Fraktionieren wieder zu entfernen ist und auch keinerlei schwer entfernbare Verunreinigungen enthält⁵⁾.

Zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper dient nach Lassar-Cohn⁶⁾ das Calciumnitrat.

1) B. **21**, 828 (1888).

2) M. **16**, 602 (1895).

3) Ann. **235**, 369 (1886).

4) Liebermann, B. **22**, 676 (1889).

5) Entfernen von Alkohol durch Destillieren der Substanz mit Chinolin: B. **35**, 1338 (1902).

6) Arbeitsmethoden, 3. Aufl., 212. — Siehe Biltz, B. **35**, 1529 (1902).

Zweites Kapitel.

Kriterien der chemischen Reinheit und Identitätsproben. Bestimmung der physikalischen Konstanten.

Als „chemisch rein,, bezeichnen wir eine Substanz, wenn sie keinerlei durch die Methoden der Analyse nachweisbare Verunreinigungen enthält. Je nach der Richtung, in der sich die beabsichtigte Untersuchung erstreckt, ist ein verschieden hoher Grad der Reinheit von Nöten: So werden gewisse Verunreinigungen, z. B. ein wenig Feuchtigkeit, das Resultat einer Methoxylbestimmung kaum alterieren, während die Elementaranalyse dadurch vereitelt wird. Auf jeden Fall wird man trachten, die zu untersuchende Substanz tunlichst zu reinigen; als Kontrolle für das Vorliegen eines einheitlichen Körpers dienen dabei die physikalischen Konstanten. Erfahrungsgemäss zeigt jeder Körper, falls er nicht besonders zersetzlich ist, in krystallinischer Form einen bestimmten Schmelzpunkt, als Flüssigkeit konstanten Siedepunkt. Weitere wertvolle Daten können die Bestimmung der Löslichkeit und des spezifischen Gewichtes geben.

Auf die anderen, im allgemeinen seltener in Frage kommenden, oder im chemischen Laboratorium schwieriger ausführbaren Untersuchungen physikalischer Eigenschaften braucht hier umsoweniger eingegangen zu werden, als zur Ermittlung derselben vorzügliche Spezialwerke zur Verfügung stehen.

Erster Abschnitt.

Schmelzpunktsbestimmung.

(Schmelzpunkt, Fusionspunkt = Smpct. Sm. F. — franz.: point de fusion = F. — engl. melting point = M. P. — italien.: punto di fusione = f., fusibile a, si fonde a = f. a.)

Allgemeine Bemerkungen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist das meist verwertete physikalische Kriterium für die Erkennung und Prüfung auf Reinheit der organischen Substanzen. Sie ist mit minimalen Substanzmengen auf einfachste Weise und rasch ausführbar.

Die Art, wie im Laboratorium fast ausschliesslich Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt werden, ist gewiss nicht die genaueste¹⁾, aber für die Zwecke des Chemikers vollkommen ausreichend. Das meist angewandte Verfahren (näheres pag. 48 ff.) besteht in der Beobachtung des Inhaltes eines die Substanz enthaltenden Kapillarröhrchens, das an einer Thermometerkugel befestigt im Luft- oder Flüssigkeitsbade erhitzt wird.

Als Schmelzpunkt ist jener Moment (bezw. jene Temperatur) anzusehen, wo die Substanz nach der Meniskusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Bei vollkommen reiner Substanz pflegt das „Schmelzintervall“ innerhalb eines oder höchstens zweier Grade zu liegen, falls die Substanz „unzersetzt“ schmilzt.

Fliessende Krystalle²⁾. Gewisse Substanzen, die im übrigen einen scharfen Schmelzpunkt besitzen, verflüssigen sich zu einer trüben, doppelbrechenden Schmelze, die erst bei weiterer Temperatursteigerung klar und isotrop wird. Zusatz eines Fremdkörpers drückt den Umwandlungspunkt herunter (Schenck). Solche Substanzen sind das Cholesterylbenzoat, das p-Azoxanisol und das p-Azoxyphenetol.

Man nennt den Schmelzpunkt konstant, wenn sich derselbe durch weitere Reinigung der Substanz (Umkrystallisieren, Lösen und Wiederausfällen, Regeneration aus Derivaten etc.) nicht mehr verändern lässt. Man prüft auf Konstanz des Schmelzpunktes, indem man eine Probe der auskrystallisierenden Substanz und eine Probe, welche durch weiteres Einengen der Mutterlauge erhalten wurde, vergleicht: beide Proben müssen sich bei der gleichen Temperatur verflüssigen.

¹⁾ Landolt, Z. phys. **4**, 357 (1889).

²⁾ Lehmann Wied **40**, 401 (1890). — Z. phys. **4**, 462 (1889) — **5**, 417 (1890). — Reinitzer, M. **9**, 435 (1888). — Gattermann u. Ritschke, B. **23**, 1738 (1890). — Nölting, Grandmougin und Michel, B. **25**, 3332 (1892). — Schenk, Z. phys. **25**, 343 (1898). — Hulett, Z. phys. **28**, 629 (1899).

Manchmal ist es von Vorteil, beim Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisieren die Art des Lösungsmittels zu wechseln, auch ist darauf zu achten, dass viele Lösungsmittel lockere Verbindungen mit den Substanzen eingehen (Krystall-Alkohol, -Äther, -Chloroform, -Benzol etc.), sowie dass auch chemische Reaktionen durch nicht indifferente Körper bewirkt werden; namentlich ist eine partielle Veresterung von Säuren und anderen hydroxylhaltigen Körpern beim einfachen Umkrystallisieren aus Alkohol öfters beobachtet worden. Es ist dies eine allgemeine Eigenschaft der Chlorhydrate aromatischer Aminosäuren¹⁾, und wurde ferner u. a. bei der Cholalsäure²⁾ und Dehydrocholsäure³⁾ von Lassar-Cohn, bei der Weinsäure von Guerin⁴⁾, bei der Oxalsäure von Erlenmeyer⁵⁾ und vor kurzem von O. Fischer und Weiss⁶⁾ bei verschiedenen Karbinolen konstatiert. Die Malachitgrünbase und einige andere Aminokarbinole werden schon durch Stehenlassen mit Alkoholen in der Kälte esterifiziert. Daher kommt es, dass beim Umkrystallisieren dieser Basen aus Alkohol der Schmelzpunkt sich fortwährend ändert, meistens niedriger wird. So wird der Schmelzpunkt des Tetramethyldiamidobenzhydrols in der Literatur zu 96° angegeben, während die Base, aus alkoholfreien Mitteln (z. B. Ligroin) umkrystallisiert, bei 102 bis 103° schmilzt.

Auch wenn die Möglichkeit der Bildung von physikalisch Isomeren gegeben ist, haben gewisse Substanzen, je nach der Darstellungsart und dem Lösungsmittel, aus dem die Krystalle erhalten werden, oft innerhalb 10 und mehr Graden differierende Schmelzpunkte. Derartige Körper sind der β -Amidokrotonsäureester⁷⁾, der β -Phenylamidoglutakonsäureester⁸⁾ und dessen Anilid⁹⁾.

Endlich kann auch Dimorphie sich geltend machen. So schmilzt die β -Acetochlorgalaktose, wenn man das Rohprodukt aus Petroleumäther umkrystallisiert, bei 75—76°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 82 bis 83°; löst man den Körper aber wieder in Petroläther und impft mit einer Spur des niedrig schmelzenden Präparates, so sinkt der Schmelzpunkt auf 77—78° und bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation auf 76 bis 77°¹⁰⁾.

1) Salkowski, B. 28, 1922 (1895).

2) Z. physiol. 16, 497 (1892).

3) B. 14, 72 (1881). — B. 25, 805 (1892).

4) Ann. 22, 252 (1837).

5) Jahresb. (1879) 572.

6) Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1, 1 (1902).

7) Behrend, B. 32, 544 (1899). — Knoevenagel, B. 32, 853 (1899).

8) Besthorn u. Garber, B. 33, 3439 (1900).

9) a. a. O. 3444.

10) Skraup u. Kremann, M. 22, 375 (1901). — E. Fischer u. Armstrong, B. 35, 837 (1902).

Erhitzt man den sauren γ -Methylester der Cinchomeronsäure sehr langsam auf 154° und hält einige Zeit auf dieser Temperatur, so schmilzt derselbe und lagert sich in Apophyllensäure um; erhitzt man rascher, so tritt erst bei 172° Schmelzung ein. (Kirpal).¹⁾

Geringe, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen, welche chemisch gar nicht nachweisbar sind, können oftmals den Schmelzpunkt wesentlich alterieren²⁾. So schmilzt beispielsweise durch Oxydation von Teer- oder Tierölpicolin erhaltene Nikotinsäure immer um etwa 10 — 15° niedriger als die synthetisch aus dem Cyanid oder die aus Nikotin erhaltene Substanz und man ist selbst durch oftmals wiederholtes Umkrystallisieren nicht im stande, den „richtigen“ Schmelzpunkt zu erreichen. Dies gelingt aber, wenn man die Säure über den Methylester und das Kupfersalz sorgfältig reinigt.

Ob die betreffende Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrückt oder erhöht, hängt von deren Charakter ab. Im allgemeinen pflegen Verunreinigungen den Schmelzpunkt herabzudrücken. Dagegen schmelzen oftmals Säureamide, welche durch das zugehörige Ammonsalz, oder Ester, welche durch freie Säure oder (bei Polykarbonsäuren) durch die entsprechenden sauren Ester verunreinigt sind, höher als die reinen Substanzen. Ebenso sinkt der Schmelzpunkt der Phtalonsäure mit zunehmender Reinigung von der leicht aus ihr entstehenden Phtalsäure; der Schmelzpunkt des o-Oxybiphenyls geht bei der fortgesetzten Reinigung desselben von seinen Isomeren von 80° auf 67° und 56° herunter³⁾ und das Camphen zeigt im reinsten Zustande den Schmelzpunkt 49° , während minder reine Fraktionen bei 55 — 56° und bei 71 — 72° verflüssigt werden⁴⁾.

Substanzen, welche sich beim Schmelzen verändern (durch Anhydridbildung, Kohlensäureabspaltung etc.) zeigen auch oftmals einen charakteristischen „Zersetzungspunkt“. Meist ist aber in solchen Fällen der Beginn des Sichtbarwerdens der Reaktion von der Schnelligkeit des Erhitzens, sowie von der Temperatur abhängig, bei welcher die zu untersuchende Substanz in das Luft- oder Flüssigkeitsbad eingebracht wurde. So ist der Schmelzpunkt der Hydrazone und Osazone in hohem Grade von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig, man erhält nur beim raschen Erhitzen vergleichbare Resultate⁵⁾.

1) M. **23**, 239 (1902).

2) Fittig, Ann. **120**, 222 (1861). — Beilstein u. Reichenbach, Ann **132**, 818 (1864).

3) Hönigschmid, M. **22**, 567 (1901).

4) Wallach, B. **25**, 919 (1892).

5) E. Fischer, B. **23**, 1583 (1890). — Beythien u. Tollens, Ann. **255**, 217 (1890). — Franke u. Kohn, M. **20**, 888 Ann. (1899). — Siehe auch M. **6**, 987 (1885) und Ann. **231**, 32 (1885).

Es ist in solchen Fällen unerlässlich, der Schmelzpunktsangabe die „Badtemperatur“ und die Angabe, um wieviel Grad pro Minute die Temperatur gesteigert wurde, beizufügen.

Die Verlässlichkeit der Schmelzpunktsbestimmung lässt auch bei vielen Anilsäuren, welche dabei unter Wasserabspaltung in die Anile übergehen¹⁾, bei Orthodikarbonsäuren, welche Anhydride liefern²⁾, bei Diamiden, aus denen Imide etc. entstehen im Stiche.

Man untersucht in solchen Fällen zweckmässig das bei der Schmelzung entstehende Anhydroprodukt z. B. nach eventueller nochmaliger Reinigung.

Krystallwasser (Alkohol etc.) haltige Substanzen sind vor der Schmelzpunktsbestimmung zu trocknen, falls der Schmelzpunkt der Substanz tiefer liegt als der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit im Vakuum. Manche Substanzen zeigen übrigens im getrockneten und im Krystallwasser (etc.) haltigen Zustande verschiedene, charakteristische Schmelzpunkte, oder sind überhaupt nur mit Krystallwasser etc. in nicht amorphem oder überhaupt festem Zustande zu erhalten, wie z. B. das Colchicin, welches nur als Chloroformverbindung krystallisiert³⁾.

Über die Schmelzpunktsbestimmung bei hygroskopischen Substanzen siehe auch pag. 57.

In vielen Fällen kann man auf das Vorliegen eines Substanzgemisches schliessen, wenn der Schmelzpunkt „unscharf“ ist, d. h. sich über ein grosses Schmelzintervall erstreckt, doch wird man auch bei reinen Körpern oftmals ein dem klaren Schmelzen vorhergehendes Sintern oder ein starkes Schrumpfen und Anlegen der Substanz an eine Seite der Röhrenwand, eine Farbenänderung oder Dunkelfärbung beobachten, Begleiterscheinungen, welche für die betreffende Substanz charakteristisch sein können.

Verzeichnis der bis jetzt beobachteten Fälle von Polymorphie bei organischen Substanzen⁴⁾:

Perbrommethan, Perchloräthan, Tetramethylammoniumchlorid, Dimethylaminplatinchlorid, Äthylaminchlorhydrat, Zinntetraäthylsulfat, Chloralhydrat, Monochloressigsäure, Ca, Co, Ni, Zn- Na Uranyldoppelacetat, α - β -Dibrompropionsäure, oxalsaures Chromoxydnatron, Malonamid, saures traubensaures Ka, Na, Li, NH₄, saures weinsaures Strontium, Traubenzucker, Stearin, Oleodistearin, Acetanilid, Tribromparaxylol, Metachlornitrobenzol, Nitrotetrabrombenzol, m-Dinitrobenzol, m-Chlordinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Dinitrotribrombenzol, Nitrosobenzol, Tetrachloranilin, Nitroorthotoluidinsulfat,

¹⁾ Kerp, B. **30**, 614 (1897).

²⁾ Z. B. Graebe, B. **29**, 2802 (1896). — Ann. **238**, 321 (1887). — Bredt. Ann. **229**, 118 (1896).

³⁾ Zeisel, M. **7**, 568 (1886).

⁴⁾ Siehe Schoenbeck, Inaug.-Diss. Marburg, 1901.

Acetolluidin, m-Nitro-p-acetolluid, Dibromxyloidin, Metaxyloidinchlorhydrat, Phenylimidopropionitril (?), m-Dinitrodiphenylcarbamid, a-Triphenylguanidin (?), Benzylphenylnitrosamin, Paraphenylendiamin, Metadiamidosulfibenzol, salzsaures Chrysoidin, Quecksilberdiphenylthallopikrat, Triphenylbismuthin, Orthoquecksilberditolyl, toluolsulfosaures Natrium, Hexachorketodihydrobenzol, Trichlorphenol, Tribromphenol, Paranitrophenol, Nitroorthokresol, Nitroorthokresolsilber, Nitrometakresol, Amidokresol, p-Azoxyanisol, Resorcin, Styphninsäure, styphninsaures Anilin, Hydrochinon, Metanitrobenzoesäure, Zimmtsäure, Phenylcrotonsäure, Cinnamethylacrylsäure, Mandelsäure, Methylorthoxyphenylacrylsäure, Methylorthoxyphenylester (?), Hemipinmethylestersäure, Dichlorhydrochinondikarbonsäureester, Chinondihydroparadikarbonsäureester, Dioxychinonparadikarbonsäureester, methylschwefelsaures Ammonium, p-Dioxypropionylsäuretetraäthylester, Dibenzoyldiamidodibromdiphenyl, Diphenylnaphtylmethan, Benzophenon, Paratolylphenylketon, Dibromfluoren, Triphenylmethan, Tetramethyldiamidotriphenylmethan, Triphenylmethananilin, Pentamethylleukanilin, Methyltriphenylpyrrolon, Äthyltriphenylpyrrolon, Propyltriphenylpyrrolon, Benzoin, a-Naphtylaminsulfonsaures Natrium, α - β -Dinaphtylketon, Isoindol, Diphenylpyrazin, Monojodchinolin, Jodchinolinmethylchlorid (?), Karbostyryl, Pseudochlorkarbostyryl, Chinaldinsulfosäure, Tropicidinplatinchlorid, salzsaures Ecgonin-Goldchlorid (?), Dipentendihydrojodid, Limonentetrabromid (?), Terpinolentetrabromid, Menthol, Monochlorkampher, Oxykamphoronsäure, Metasantonin, Cholesterylacetat, Bromocholesterylacetat, Cholesterylbenzoat.

Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarröhrchen.

Erfordernisse: 1. Die Kapillarröhrchen müssen rein und trocken sein, und sollen aus resistantem Glase hergestellt werden. Ihr inneres Lumen beträgt $\frac{3}{4}$ —1 mm, die Wand des Röhrchens sei nicht zu dick. Man erhält passende Röhrchen, wenn man ein ca. 5 mm weites Glasrohr unter fortwährendem Drehen über dem entleuchteten Bunsenbrenner bis zum Weichwerden erhitzt und unter fortgesetztem Drehen ausserhalb der Flamme auszieht. Auf dieselbe Weise werden dann aus einem massiven Glasstabe Fäden gezogen, die so dick sind, dass sie eben in die Kapillarröhrchen passen.

Zum Gebrauche werden die Röhrchen in einer Länge von etwa 3 cm mittelst einer scharfen Feile abgetrennt, wobei darauf zu achten ist, dass eine gerade Schnittfläche entsteht, weil sonst das Einfüllen der Substanz sehr erschwert wird. Das eine, eventuell das engere Ende des Röhrchens wird zugeschmolzen, wobei dasselbe sich nicht biegen darf, dann sucht man einen passenden Glasstab aus, der sich anschliessend bis auf den Boden der Kapillare einschieben lässt.

Die trockene, in einer Achatschale fein geriebene Substanz wird nun dadurch eingefüllt, dass man durch Eintauchen des offenen Kapillarendes in die aufgehäuften Substanz ein wenig derselben aufnimmt und dann mittelst des Glasfadens auf den Grund des Röhrchens schiebt, dort feststampft und diese Operation wiederholt, bis sich eine 2 mm hohe Schicht im Röhrchen befindet.

Mittelst eines Tropfens Gummilösung oder — *sit venia verbo* — ein wenig Speichel klebt man nun das Röhrchen dergestalt an das Ende eines kontrollierten Thermometers, dass sich die Substanz in der Höhe der möglichst kurzen Hg-Kugel befindet. Das Röhrchen muss rechts oder links der Skaleneinteilung angebracht werden.

Hinter den Schmelzpunktsapparat stellt man einen Schmetterlingsbrenner und beobachtet als Schmelzpunkt den Moment, in dem der Kapillarinhalt durchsichtig wird.

Vor jeder Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen mit noch unbekanntem Eigenschaften untersuche man das Verhalten einer kleinen Probe beim Erhitzen auf dem Platinspatel. Dadurch wird man nicht nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die zu erwartende Höhe der Schmelztemperatur erhalten, man wird vor allem auch erkennen, ob die Substanz etwa explosive Eigenschaften besitzt. In letzterem Falle ist nach pag. 57 zu verfahren.

Die meistverwendeten Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung sind diejenigen von Anschütz u. Schultz und von Roth.

Schmelzpunktsapparat von R. Anschütz und G. Schultz.

Der Apparat besteht aus einem Kolben von ca. 250 cc Inhalt, in dessen Hals ein 10 cm langes Reagenrohr von ca. 15 mm lichter Weite derart eingeschmolzen ist, dass dessen unteres Ende etwa 5 mm vom Boden des Kolbens entfernt bleibt.

Der Kolben ist mit einer Tubulatur *a* versehen, in welche die Röhre *b* oder *c* eingeschliffen ist. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit konzentrierter H_2SO_4 . Das Röhrchen *c* kann mit CaCl_2 gefüllt werden.

Thermometer und angefügtes Schmelzpunktröhrchen werden mittelst eines eingekerbten Korkes derart in dem Reagenrohre befestigt, dass die Thermometerkugel, sowie die in gleicher Höhe befindliche Substanz, ohne an irgend eine Seite der Gefäßwand anzuliegen sich einige mm über dem Boden der Eprouvette, andererseits aber vollständig unterhalb des Schwefelsäureniveaus befindet.

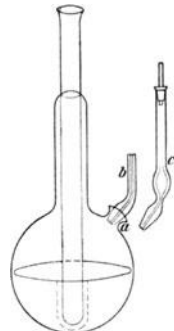


Fig. 37.

¹⁾ B. 10, 1800 (1877).

Der Apparat wird, etwa auf einem Asbestdrahtnetze, langsam erhitzt, nachdem man sich vorher jedesmal genau davon überzeugt hat, dass das Röhrchen *b* nicht verstopft, und somit jede Explosionsgefahr ausgeschlossen ist.

Die Schwefelsäure bedarf erst nach vielen Monaten einer Erneuerung. Man kann in diesem Luftbade Schmelzpunkte bis zu 290° C., im Notfalle bis ca. 300° C. beobachten.

Der Apparat von C. F. Roth¹⁾,

eine Abart des vorigen, liefert direkt (nahezu) korrigierte Schmelzpunkte.

In einem Rundkolben *a* von 65 mm Durchmesser und mit 20 cm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus passt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

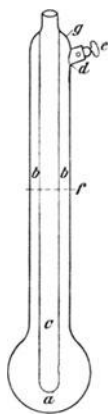


Fig. 38.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konz. farbloser H_2SO_4 etwa bis zur Marke *f* gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, dass die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren.

Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *e* eingeführtes Thermometer bis ca. 280° in einem von heisser H_2SO_4 umschlossenen Luftbade.

Die verhältnismässig grosse Säuremenge im Apparate bietet den Vorteil, eine Überhitzung vollständig zu verhindern, hingegen lassen sich in diesem Apparate kaum höhere Temperaturen als 260° C. erzielen²⁾.

Schmelzpunktsbestimmung gefärbter Substanzen.

Gefärbte Substanzen oder solche, welche beim Erhitzen dunkel werden, zeigen oftmals das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens, das Durchsichtigwerden, nur unvollkommen. Da in solchen Fällen auch die Meniskusbildung nicht leicht zu beobachten ist, so empfiehlt J. Piccard³⁾ folgendermassen zu verfahren. (Fig. 39.)

Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2—3 cm vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten kapillarisch ausgezogen und an dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas von der Substanz durch den weiten Schenkel

1) B. 19, 1970 (1886). — Siehe auch Houben Ch.-Ztg. 24, 538 (1900).

2) Ann. 276, 342 (1893) bespricht Hesse die Vorzüge dieses Apparates.

3) B. 8, 688 (1875).

hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so dass sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt, kapillar zu werden, ein kleiner Propfen (d) bildet; dann bringt man noch ein Tröpfchen Hg auf die Substanz (c) schmilzt den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und lässt den dünnen langen Schenkel offen. Über der Substanz befindet sich nun ein grosser Luftbehälter (b). Man befestigt mit einem Kautschukring die Kapillarröhre am Thermometer, so dass die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Paraffinbades zu stehen kommt, und erhitzt das Bad im Becherglase unter Umrühren. In dem Augenblicke, wenn die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Kapillarröhre hinaufgeschnell.

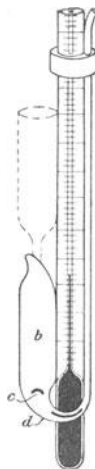


Fig. 39.

Kratschmer¹⁾ empfiehlt ein ähnliches Verfahren für Fette, ebenso Zalosziecki²⁾.

Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogen. un-schmelzbaren Verbindungen³⁾.

Substanzen, welche vor dem Schmelzen sublimieren oder sich unter Abspaltung von Wasser, HCl etc. zersetzen, müssen in beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhrchen geschmolzen werden.

Als Badflüssigkeit kann man für Temperaturen bis zu 380° Diphenylamin, bis etwa 390° Paraffin benutzen, von dem man den niedriger siedenden Teil (ca. $\frac{1}{3}$) abdestilliert hat.

Weit besser und bis zu den höchsten Temperaturen verwendbar, ist aber als Badflüssigkeit das bei 200° schmelzende, bis zur Rotgluthitze beständige Silbernitrat, sowie bei Temperaturen über 340° der Kalisalpeter.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wird die Substanz erst in die Heizflüssigkeit bzw. das Luftbad gebracht, wenn eine dem Schmelzpunkte naheliegende Temperatur — wie durch einen Vorversuch zu ermitteln — erreicht ist.

Als Apparat dient eine weite Eprouvette von schwer schmelzbarem Glase, in welcher sich der übliche Glasrührer befindet (Fig. 41). Zum Vermeiden einer Überhitzung ist es nötig, eine dicke, mit kreisrundem Ausschnitte versehene Asbestplatte von unten über das Erhitzungsrohr bis wenig über das Niveau der Thermometerkugel zu schieben.

Hat man die Schmelztemperatur nahezu erreicht — man misst die Badtemperatur mit einem zweiten Thermometer — dann führt man die

1) Z. anal. **21**, 399 (1882).

2) Ch.-Ztg. **13**, 788 (1890).

3) Graebe, Ann. **263**, 19 (1891). — A. Michaël, B. **28**, 1629 (1895).

mittelt einer Pt-Drahtschlinge an das Thermometer befestigte¹⁾ in der beiderseits zugeschmolzenen Kapillare befindliche Substanz ein.

Zieht man es vor, in einem Luftbade zu arbeiten, das mittelst einer Metall-Legierung (Wood oder Rose) erwärmt wird, so bringt man ein wenig Asbest auf den Boden der Eprouvette, die nur ein geringes in das Metallbad eintauchen darf und wirft bei der geeigneten Temperatur — die

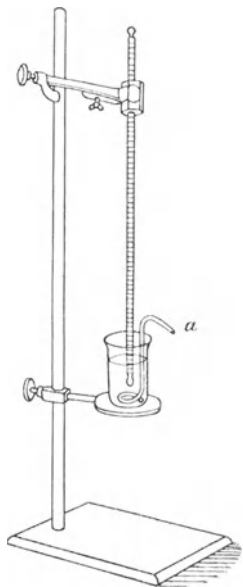


Fig. 40.

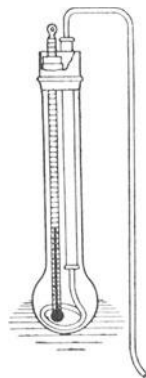


Fig. 41.

durch das in der Eprouvette freihängende Thermometer angezeigt wird — das Substanzröhrchen ein.

Die Füllung hat dann derart zu geschehen, dass die Substanz nicht bis ganz an das untere Ende der Kapillare herunter gestampft wird, vielmehr sich unter derselben noch ein mehrere Millimeter hoher luftgefüllter Raum befindet. Die Kapillare wird an beiden Enden zugeschmolzen. Substanzen, die leicht dissociieren, z. B. Chlorhydrate, die leicht ihr HCl abgeben, schmilzt man in ein mit dem entsprechenden Gase gefülltes U-Röhrchen von 2—3 mm dm ein²⁾.

¹⁾ Um den Pt-draht fest haften zu machen, setzt man 2—3 cm über der Thermometerkugel ein Glaspünktchen an, welches dann das Herabrutschen des Drahtes verhindert.

²⁾ Riban, Bull (2) 24, 14 (1875). — Schützenberger, Traité de chimie générale I, 86 (1880).

Hochschmelzende Substanzen untersucht man auch oft einfach in einem Bechergläschen, das mit Paraffin oder Silbernitrat beschickt wird und benutzt zur Temperaturregelung einen Rührer (Fig. 40).

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind,

nimmt Tafel¹⁾ im Vakuum vor. Ein dünnwandiges, 10 cm langes Glasrohr von ca. 5 mm äusserer Weite wird in der Mitte zur Kapillare gewöhnlicher Weite ausgezogen und in der Mitte abgeschmolzen, wodurch man zwei Bestimmungsröhrchen erhält. Nach dem Einfüllen der Substanz wird das offene weite Röhrende mit der Pumpe verbunden und nach einer Minute die Kapillare möglichst nahe dem weiten Ende abgeschmolzen.

Schon früher hat Goldschmiedt²⁾ Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, bei denen während der ganzen Dauer des Versuches die Kapillare mit der Wasserluftpumpe verbunden blieb.

Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen³⁾.

Man setzt in die eine Durchbohrung des Stopfens eines starkwandigen 3—6 cm weiten, 15—30 cm hohen Cylinders, dessen Boden in einer kugelförmigen Erweiterung besteht, ein Weingeistthermometer mit am Gefäss befestigtem, beiderseits zugeschmolzenem Kapillarröhrchen, welches die flüssige Substanz enthält, und in eine zweite Durchbohrung ein weites, gebogenes Glasrohr. Dieses kommuniziert zunächst mit einem Druckregulator und letzterer mit einer Pumpe.

Beim Gebrauch gibt man in den Cylinder einige cc flüssige schweflige Säure, in welche dann die Thermometerkugel eintaucht, und evakuiert nun mit der gut schöpfenden Luftpumpe, deren Wirkung man durch langsames Schliessen der Regulierhähne allmählich steigert, um die immer weniger verdampfende SO_2 sich ohne anfängliches Überschleudern stark abkühlen zu lassen. Das Thermometer sinkt selbst bei warmem Zimmer rasch auf -40 bis -50^0 und darunter. Um die Substanz, die mittlerweile erstarrt sein wird, beobachten zu können, befestigt man den Cylinder mit Hilfe eines grossen durchbohrten Stopfens in einem entsprechend weiten Stehcylinder, so dass er in diesem freischwebt und gibt in den abgeschlossenen Zwischenraum einige Tropfen Alkohol.

Durch allmähliches Öffnen der Regulierhähne lässt man den Druck im Apparate und somit auch den Siedepunkt und die Temperatur der schwefligen Säure nach und nach steigen, kann auch durch passende Hahnstellung die erste Smpt.-Bestimmung durch wiederholtes Fallen- und Steigenlassen der

1) Ann. 301, 305 Anm. (1898).

2) M. 9, 769 (1888).

3) Krafft, B. 15, 1694 (1882). — Gauthier, Ann. ch. (4), 17, 173.

Temperatur kontrollieren. Die Ablesung wird fast noch sicherer, wenn man das Thermometer nicht unmittelbar in die SO_2 eintauchen lässt, sondern zunächst in eine teilweise mit Alkohol gefüllte Glasröhre einsetzt.

Noch grössere Temperatur-Intervalle hat man natürlich zur Verfügung, wenn man die schweflige Säure durch andere Abkühlungsmittel (CO_2 , flüssige Luft) ersetzt.

Schmelzpunktsbestimmung niedrig schmelzender Körper mittelst Luftthermometer: E. Haase, B. **26**, 1052 (1893).

Zur Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen,

die sich schwer in ein Kapillarröhrchen bringen lassen, kann man nach Kuhara und Chikashigé¹⁾, die Substanz zwischen den beiden Hälften

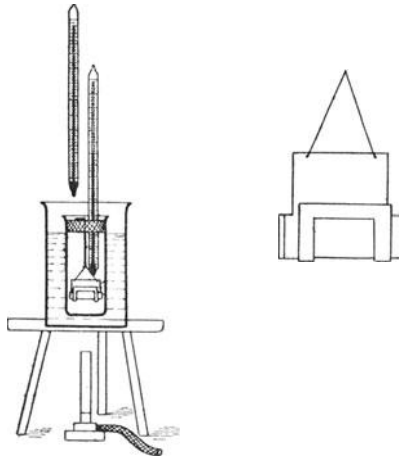


Fig. 42.

eines Deckgläschens zerdrücken, die man in ein umgebogenes und, wie die Fig. 42 zeigt, ausgeschnittenes Platinblech klemmt, das an das Thermometer gehängt wird. Im Momente des Schmelzens wird das Deckgläschen durchsichtig. Als Luftbad dient ein Bechergläschen, das vermittelst des Korkes und Thermometers in ein grösseres, mit H_2SO_4 gefülltes Becherglas gehängt wird.

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen mit salbenartiger Konsistenz.

Ausser der oben beschriebenen Methode von Kuhara und Chikashigé dienen zur Schmelzpunktsbestimmung von Fetten und ähnlichen niedrig schmelzenden Substanzen namentlich noch folgende Verfahren.

¹⁾ Am. **23**, 230 (1900). — Vgl. auch Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **1900**, 107.

Verfahren von Le Sueur und Crossley¹⁾. (Fig. 43.) Die Methode gründet sich darauf, dass Flüssigkeiten das Phänomen der Kapillarität zeigen, während dies feste Körper nicht tun. In ein kleines dünnwandiges Glas A von etwa 75 mm Länge und 7 mm Weite ist eine feine Kapillare B gebracht, deren Durchmesser nicht mehr als $\frac{3}{4}$ mm betragen darf und die an beiden Enden offen ist. Dann wird von der zu untersuchenden Substanz soviel eingefüllt, dass das untere Ende der Kapillare davon umgeben ist. Das Ganze wird mit zwei Gummibändern an ein Thermometer befestigt und in einem Wasserbade unter Umrühren langsam erwärmt. Als Schmelzpunkt wird derjenige Punkt notiert, bei dem man Flüssigkeit in der Kapillare aufsteigen sieht.

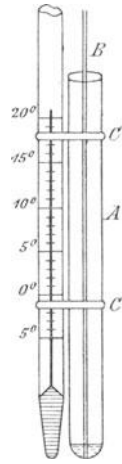


Fig. 43.

Verfahren von Kopp²⁾ und Cook³⁾. Die Substanz wird auf ein Deckgläschen und letzteres auf Quecksilber gebracht, das in einem Kölbchen erwärmt wird (Cook). Man rührt mit einem Thermometer um, an welchem auch der Schmelzpunkt abgelesen wird oder man bringt einfach die zu untersuchende Probe auf in offener Schale befindliches Quecksilber und bedeckt mit einem aus dünnem Glase geblasenen Trichterchen, um den Luftwechsel und die Abkühlung von aussen her zu verhüten.

Verfahren von Vandenvyver: *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 397 (1899). — Verfahren von Cross und Bevan: *Soc.* **41**, 111 (1882). — Verfahren von Ebert: *Ch.-Ztg.* **15**, 76 (1891). — Verfahren von Pohl: *Wien. Akad. Sitzb.* **6**, 587. — Andere, namentlich für technische Zwecke dienende Methoden siehe Benedikt, *Anal. der Fette und Wachsarten*, 3. Aufl. S. 96 ff.

Sehr geringe Substanzmengen werden nach Lehmann⁴⁾ und Loviton⁵⁾ unter dem mit heizbarem Objektisch versehenen Mikroskope untersucht.

Ledden Hülsebosch⁶⁾ bringt die Substanz in ein auf Wasser schwimmendes uhrglasförmiges Aluminiumschälchen und beobachtet mit der Lupe.

Schmelzpunktsbestimmungen mittelst des elektrischen Stromes.

Löwe hat zuerst vorgeschlagen⁷⁾, zur Schmelzpunktsbestimmung die Tatsache zu verwerten, dass der elektrische Strom eines schwach wirkenden

1) *Soc. chem. Ind.* **17**, 988 (1898). — *C.* (1899) I, 243.

2) *B.* **5**, 645 (1872).

3) *Proc.* **13**, 74 (1896).

4) *Ztschr. Kryst.* **1**, 97 (1887).

5) *Bull.* (2) **44**, 613 (1885).

6) *Pharm. Centralbl.* **37**, 231.

7) *Dingl.* **201**, 250 (1872).

Elementes bei geschlossener Kette einen in den Kreis eingeschalteten kleinen elektromagnetischen Wecker in Tätigkeit versetzt. Wird aber bei geschlossener Kette ein Platindraht mit einer den elektrischen Strom nicht leitenden Substanz überzogen eingeschaltet, so ist der Strom unterbrochen und erst beim Schmelzpunkte beginnt der Wecker zu läuten.

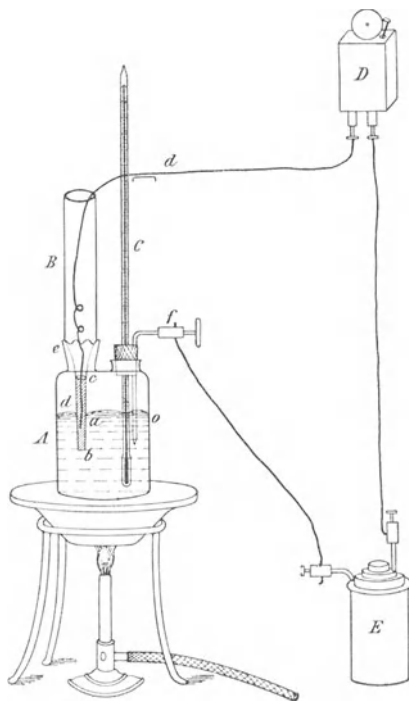


Fig. 44.

Der Apparat zu diesem Verfahren wurde von Wolf¹⁾ verbessert; auch zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen ist diese Methode verwertbar (Himly²⁾, Liebermann³⁾). Krüss brachte noch weitere kleine Abänderungen an dem Apparate an⁴⁾ und Maler⁵⁾ skizziert die Vorrichtung, welche im Laboratorium der Handelsbörse in Paris gebraucht wird. Endlich ist die wiederholt beschriebene Methode von Christomanos⁶⁾,

1) Arch. **206**, 534 (1876).

2) Popp, **160**, 102 (1878).

3) B. **15**, 435 (1882).

4) Ztschr. f. Instrum. **3**, 326 (1884).

5) The Analyst **15**, 85 (1889).

6) B. **23**, 1093 (1890). — Z. anal. **31**, 551 (1892), woselbst ein Literaturverzeichnis.

Vandenvyver¹⁾, Chercheffsky²⁾, Dowzard³⁾ und Mafezzoli⁴⁾ nochmals erfunden worden.

In eine auf einem Sandbade zu erhaltende, mit Quecksilber gefüllte, etwa 100 cc enthaltende zweihalsige Flasche (A) ist einerseits das Thermometer (C) und ein zur Batterie (E) und Klingel (D) führender Platindraht (f), andererseits ein unten kapillar ausgezogenes Glasrohr (d) gesteckt. Die Spitze desselben wird mit der geschmolzenen zu untersuchenden Substanz angefüllt. Nach dem Erstarren der letzteren giesst man etwas Quecksilber auf die Substanz und steckt einen mit der Klingel verbundenen Platindraht (d) hinein. Beim Schmelzen der Substanz tritt Kontakt ein und die Klingel ertönt (Christomanos).

Bestimmung des Schmelzpunktes explosiver Substanzen.

Man kann oftmals den „Explosionspunkt“ nach der Methode von Kopp und Cook (pag. 55) bestimmen.

W. R. Hodgkinson⁵⁾ verfährt folgendermassen:

Der zu prüfende Stoff wird in ein kleines Platinblechnäpfchen B, welches 2 mm weit und tief ist, gebracht und letzteres an einem Platindrahte befestigt, so dass es freischwebend in der Mitte der Eprouvette neben dem Thermometer hängt. (Fig. 45.)

Die Eprouvette wird durch locker gestopfte Asbestfäden D im Halse des Kolbens A festgehalten.

Der Kolben steht auf einer doppelten Lage von Drahtnetz und wird durch eine kleine Flamme vorsichtig erhitzt. Den Stand des Thermometers im Momente, wo Verpuffung oder Entflammung eintritt, liest man am besten aus einiger Entfernung mittelst Fernrohres ab.

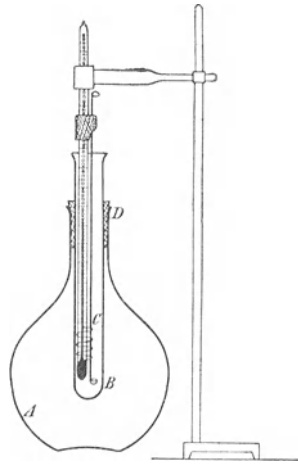


Fig. 45.

Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Körper.

Hübner⁶⁾ gelang die Schmelzpunktsbestimmung bei der ausserordentlich hygroskopischen Benzolsulfonsäure nur so, dass er dieselbe im offenen

1) Rev. de chim. anal. (1897) Nr. 6, pag. 104, vergl. Poulence, les nouveautés chimiques (1898), pag. 67.

2) Ch.-Ztg. 23, 597 (1899).

3) Ch. N. 79, 150 (1900).

4) Progresso 28, 100 (1901).

5) Ch. News 71, 76 (1894).

6) Ann. 223, 240 (1884).

Kapillarröhrchen im Paraffinbade längere Zeit auf 100° erhitzte und dann schnell zuschmolz.

Schmelzpunktsbestimmung mittelst des „Bloc Maquenne“.

Dieses in Frankreich viel geübte Verfahren¹⁾ ist von Maquenne angegeben worden²⁾.

An Stelle des Flüssigkeitsbades wird ein Parallelepiped aus Messing (Fig. 46) benutzt, das durch eine Reihe kleiner Flämmchen erhitzt wird. Das Thermometer T ruht horizontal in einem Kanal, der 3 mm unter der Oberfläche des Messingblocks denselben der Länge nach durchsetzt. In der Oberfläche des Blocks befindet sich eine Anzahl kleiner Aushöhlungen C, in die

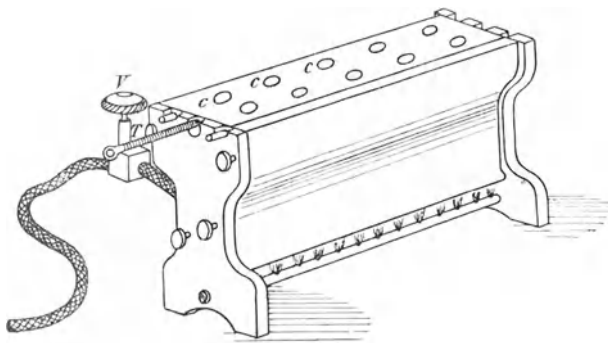


Fig. 46.

man die Versuchssubstanz bringt. Man macht zuerst eine ungefähre Schmelzpunktsbestimmung und bringt hierauf das Thermometer so an, dass die Stelle der Skala, welche dem zu erwartenden Schmelzpunkte entspricht, eben aus dem Block herausragt. Die Substanz gibt man dann in das der Thermometerkugel zunächst liegende Grübchen. Man erhitzt rasch bis ungefähr 10° unter den ungefähren Schmelzpunkt und steigert dann die Temperatur nur mehr sehr langsam. Hat man zersetzliche Körper, so gibt man sie erst jetzt auf das Metall. Man erfährt so direkt korrigierte Schmelzpunkte, kann auch leicht zersetzliche und explosive Substanzen untersuchen.

Apparat von Thiele.³⁾

In ähnlicher Weise wie Maquenne vermeidet Thiele die Unbequemlichkeiten eines Flüssigkeitsbades. Sein Apparat gestattet indes nur

¹⁾ Freundler u. Dupont, Manuel pag. 32. — Tetny, Bull. (3) 27, 184 (1902).

²⁾ Bull. (2) 48, 771 (1887).

³⁾ Nachtragskatalog IV von Hegershoff, pag. 29 (1902).

die Bestimmung unkorrigierter Schmelzpunkte. Die Konstruktion desselben ist aus Figur 47 ohne weitere Beschreibung verständlich.

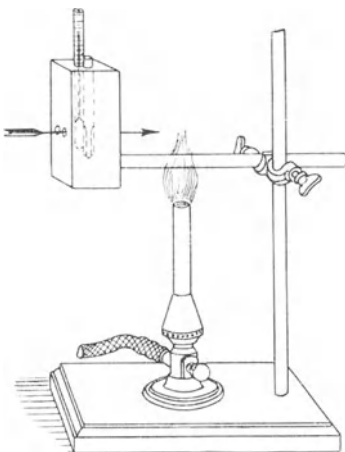


Fig. 47.

Schmelzpunktsbestimmung nach Thiele.

Ermittlung des korrigierten Schmelzpunktes.

Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Schmelzpunkte können nur als annähernd richtig angesehen werden, wenn nicht die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden vorgenommen wird. Arbeitet man mit dem Apparate von Roth und sorgt eventuell durch Benutzung der Anschütz'schen abgekürzten Thermometer dafür, dass das Quecksilber ganz unterhalb des Niveaus der Badflüssigkeit bleibt, so ist eine solche Korrektur unnötig und man hat nur, durch öfters wiederholte Kontrolle, sich von der Verlässlichkeit des benutzten Thermometers zu überzeugen.

Zur Korrektur für den heraushängenden Faden können die pag. 68 bis 70 abgedruckten Rimbach'schen Tabellen dienen.

Fast noch zweckmässiger ist es, da ja das Kaliber etc. der Kapillare bei der Schmelzpunktsbestimmung eine Rolle spielt, im gleichen Apparate mit einer gleichen Kapillare den Schmelzpunkt einer leicht rein zu erhaltenden Substanz zu ermitteln, deren Verflüssigung bei annähernd gleicher Temperatur erfolgt, wie diejenige der zu untersuchenden Probe. Eine einfache Rechnung lässt dann aus der Differenz des für die „Type“ gefundenen und deren wirklichem Schmelzpunkte ermitteln, um wie viel Grade der Schmelzpunkt des Versuchsobjektes zu korrigieren ist.

Im folgenden ist eine Anzahl korrigierter Schmelzpunkte von leicht zugänglichen Substanzen zusammengestellt ¹⁾.

¹⁾ Cf. Reissert, B. 23, 2242 (1890).

Schmelzpunkt:	Substanz:
13,0 ⁰ C.	Paraxylol,
23,0 ⁰ „	Diphenylmethan,
39,0 ⁰ „	Benzoësäureanhydrid,
49,4 ⁰ „	Thymol,
60,8 ⁰ „	Palmitinsäure,
80,0 ⁰ „	Naphthalin,
90,0 ⁰ „	m-Dinitrobenzol,
103,0 ⁰ „	Phenanthren,
114,2 ⁰ „	Acetanilid,
121,2 ⁰ „	Benzoësäure,
132,6 ⁰ „	Carbamid,
147,7 ⁰ „	o-Nitrobenzoësäure,
159,0 ⁰ „	Salicylsäure,
170,5 ⁰ „	Benzoylphenylhydrazin,
182,7 ⁰ „	Bernsteinsäure,
190,3 ⁰ „	Hippursäure,
201,7 ⁰ „	Borneol,
216,5 ⁰ „	Anthracen,
229,0 ⁰ „	Hexachlorbenzol,
240,0 ⁰ „	Carbanilid,
252,5 ⁰ „	Oxanilid,
271,0 ⁰ „	Diphenyl- α - γ -diazipiperazin,
284,6 ⁰ „	Anthrachinon,
317,0 ⁰ „	Isonikotinsäure.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten¹⁾.

Die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit und Konstitution organischer Verbindungen sind nur zum geringen Teile erkannt, doch lassen sich gewisse Regeln aufstellen, die allerdings nicht ohne Ausnahmen gelten.

1. Von zwei isomeren Verbindungen schmilzt diejenige höher, deren Molekül die symmetrischere Struktur besitzt.

In der aromatischen Reihe besitzen daher im allgemeinen die 1.4 und die 1.3.5 substituierten Körper den höchsten Schmelzpunkt.

In der Pyridinreihe steigt der Schmelzpunkt von den Derivaten der α -Reihe über die β -Reihe zur γ -Reihe (mit Ausnahme der Ester).

Äthylenverbindungen schmelzen höher als die entsprechenden Äthylidenverbindungen.

¹⁾ Petersen, B. 7, 59 (1874). — Nernst im Neueren Handw. d. Ch. von Fehling, Bd. VI, 258. — Marckwald in Graham-Otto I, 3, pag. 505. — Markownikoff, Ann. 182, 340 (1876). — Baeyer, B. 10, 1286 (1877). — Linz, B. 12, 582 (1879). — Schultz, Ann. 207, 362 (1881). — Franchimont, Rec. 16, 126 (1897). — Kaufler, Ch.-Ztg. 25, 133 (1901).

2. Die Schmelzbarkeit ist umso geringer, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist.

Maleinoide Körper schmelzen niedriger als die fumaroiden. (Diese Regel gilt nicht für die Stickstoffverbindungen.)

3. In homologen Reihen steigen die Schmelzpunkte mit wachsendem Molekulargewichte. Vergleicht man die geraden Glieder einer Reihe unter sich und die ungeraden für sich, so zeigt sich in jeder der beiden Reihen ein ununterbrochenes Steigen der Schmelzpunkte und zwar so, dass der Grad dieser Steigerung zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Gliedern derselben Reihe fortgesetzt abnimmt.

Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben (bei den gesättigten aliphatischen Mono- und Dikarbonsäuren und den Amidinen von 6—14 Kohlenstoffatomen) einen niedrigeren Schmelzpunkt als die um ein C reicheren Glieder der gleich gebauten Reihe.

4. Gesättigte Verbindungen schmelzen gewöhnlich niedriger als die entsprechenden ungesättigten Methylenverbindungen.

5. Der Schmelzpunkt sinkt bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl- oder Amidogruppe durch Methyl.

Methylester schmelzen gewöhnlich von den Alkylestern am höchsten.

6. Bei Substitution durch Halogene steigt der Schmelzpunkt mit dem Atomgewichte des eintretenden Halogens, falls nicht das Halogenatom an ein C-Atom tritt, das schon durch Halogen substituiert ist.

Nitroverbindungen pflegen höher zu schmelzen als die entsprechenden Bromverbindungen.

7. Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl, Carboxyl, die Amido- oder Nitrogruppe erhöht den Schmelzpunkt.

8. Säureamide pflegen höher, Ester und Chloride, sowie Anhydride¹⁾ niedriger zu schmelzen als die entsprechenden Karbonsäuren.

Die Säurechloride und Amide der Pyridinmonokarbonsäuren machen von dieser Regel eine Ausnahme.

9. Der Schmelzpunkt steigt, wenn zwei an ein C-Atom gebundene H-Atome durch Sauerstoff oder drei derselben durch Stickstoff ersetzt werden.

10. Bei den Nitroderivaten und den daraus darstellbaren Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidverbindungen der aromatischen Reihe steigt der Schmelzpunkt mit der Sauerstoffentziehung bis zu den Azoverbindungen und fällt dann wieder bis zu den Aminoderivaten.

¹⁾ Anhydride, welche höher schmelzen als die zugehörigen Säurehydrate: Auwers, B. 28, 1130 (1895) — Fichter und Merckens, B. 34, 4176 (1901).

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung des Siedepunktes.

(Siedepunkt = Sd., S.P. oder Kochpunkt Kp. — Franz. point. d'ébullition = P.E. oder Eb. — Engl. boiling point = B.P. — Italien. punto di ebullizione = p. e.)

Allgemeine Bemerkungen.

Zur Siedepunktsbestimmung wendet man gewöhnlich, wenn man über einen genügenden Vorrat an Substanz verfügt, die Methode der Destillation an und bezeichnet als Siedepunkt die Temperatur, bei welcher das Thermometer während nahezu der ganzen Operation konstant bleibt.

Es ist hierbei zu beachten, dass zwar die Thermometerkugel fast augenblicklich die Temperatur des Dampfes annimmt, dass es aber geraume Zeit braucht, bis der Quecksilberfaden, der durch eine dicke Glasschicht bedeckt ist, sich ins Wärmegleichgewicht stellt. Ausserdem rinnt die zuerst an den oberen Teilen des Siedekölbchens kondensierte Flüssigkeit am Thermometer herunter und kühlt die Kugel ab. Dadurch werden die ersten Tropfen des Destillates selbst konstant siedender Flüssigkeiten (scheinbar) bei einer unter dem eigentlichen Siedepunkte liegenden Temperatur übergehen.

Andererseits wird eine, wenn auch oft geringfügige, Veränderung der Substanz während des andauernden Siedens (durch Zersetzung, Polymerisation etc.) unvermeidlich sein, ebenso wie sich eine Überhitzung des Dampfes am Schlusse der Operation kaum ausschliessen lässt. Dadurch wird die Destillationstemperatur über den eigentlichen Siedepunkt steigen.

Man tut daher im allgemeinen zweckmässiger, wenn man die Flüssigkeit in einem mit angeschmolzenem Rückflusskühler versehenen L. Meyerschen Kölbchen¹⁾ (Fig. 48) bis zum Konstantwerden der Temperatur im ruhigen Sieden erhält. Das Thermometer muss selbstverständlich ganz im Dampf sein.

Das Kühlerende kann zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einem Absorptionsröhrchen versehen werden.

Zur Vermeidung von Überhitzung dient eine mit einer entsprechenden kreisförmigen Durchlochung versehene Asbestplatte, auf welcher das Kölbchen aufsitzt.

Zur Verhinderung des stossweisen Siedens, „Siedeverzuges“, bringt man in das Kölbchen einige Platinschnitzel, einige Porzellanschrottkügelchen oder dergleichen.

¹⁾ Neubeck, Z. phys. 1, 652 (1887).

Zur

Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen

empfiehlt Pawlowsky¹⁾ ähnlich wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vorzugehen. (Fig. 49.)

Ein Kölbchen K von 100 cc Kapazität ist, je nach der Höhe des zu erwartenden Siedepunktes, mit Glycerin, Schwefelsäure oder geschmolzenem Silbernitrat beschickt. In seinem Halse befindet sich ein Stopfen mit engem Seitenkanal und einer Öffnung in der Mitte, durch welche ein dünnwandiges Probierringlas E (15—20 cm lang, 5—7 mm breit) geht.

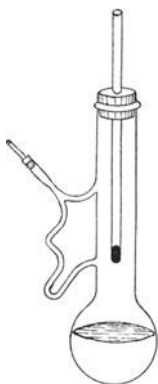


Fig. 48.

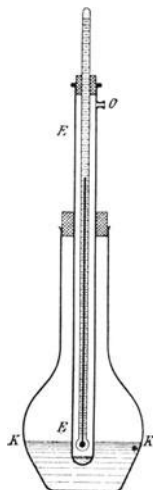


Fig. 49.



Fig. 50.

Das untere, geschlossene Ende dieses Probierringlases taucht in die Badflüssigkeit. Über dem Halse des Kölbchens ist in der Epruvette eine kleine Öffnung O von 2 mm Durchmesser. Man bringt in das Probierringlas einige Tropfen (0,5—1,5 cc) der zu untersuchenden Flüssigkeit und befestigt darüber ein Thermometer T. Das Quecksilber steigt beim Erwärmen des Apparates rasch und bleibt bei einem bestimmten Punkte einige Zeit beständig — dieser Punkt ist der gesuchte Siedepunkt.

Noch geringere Substanzmengen beansprucht die ebenfalls recht brauchbare Methode von Siwoloboff²⁾. (Fig. 50).

Man führt einen Tropfen der reinen Substanz in die Glasröhre ein, und bringt in dieselbe ein Kapillarröhrchen, das knapp vor dem unteren

¹⁾ B. 14, 88 (1881).

²⁾ B. 19, 795 (1886).

Ende zugeschmolzen ist. Man befestigt die Glasröhre an einem Thermometer und verfährt dann so wie bei der Schmelzpunktsbestimmung, d. h. man taucht das Thermometer mit der Röhre in ein Bad und erwärmt unter stetem Rühren. Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einzelne Luftbläschen, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen ganzen Faden kleiner Dampfperlen bilden. Dies ist der Moment, wo das Thermometer abgelesen wird. Man wiederholt den Versuch mehrmals, jedesmal mit einer frischen Kapillare und nimmt das Mittel. Ist die Flüssigkeit zersetzlich, so muss auch zu jeder Bestimmung eine neue Probe verwendet werden.

Um nach dieser Methode unter vermindertem Drucke zu arbeiten, verbindet man nach Biltz¹⁾ das Substanzröhrchen mit einer Saugpumpe und einem Manometer.

Bei leicht zersetzlichen Substanzen arbeitet man mit einem bis in die Nähe des Siedepunktes vorgewärmten Bade und nimmt eventuell die Bestimmung im mit Wasserstoff oder Kohlensäure gefüllten Röhrchen vor.

Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunktes.

Da der Siedepunkt vom Drucke, unter dem die verdampfende Flüssigkeit steht, in hohem Masse abhängig ist, hat man mit der Bestimmung stets eine Ablesung des Barometerstandes zu verbinden, falls man es nicht vorzieht, den Druck im Siedeapparat auf 760 mm zu reduzieren.

Bestimmung des Siedepunktes unter Reduktion des Barometerstandes auf 760 mm.

Zu diesem Behufe sind verschiedene Apparate angegeben worden: L. Meyers Druckregulator²⁾ gestattet den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen; Staedel und Hahn³⁾ haben einen Apparat konstruiert, mit dem man Destillationen bei Über- und Unterdruck vornehmen kann. Schumann⁴⁾ hat noch Verbesserungen an dem Verfahren angegeben. Ein weiteres Verfahren rührt von Krafft⁵⁾.

Am bequemsten arbeitet man nach der Methode von Bunte⁶⁾ folgendermassen.

Der Apparat besteht (Fig. 51, 52) aus drei Hauptteilen: 1. einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat (Fraktionierkölbchen

1) B. 30, 1208 (1897).

2) Ann. 165, 303 (1873).

3) Ann. 195, 218 (1879). — B. 13, 839 (1880).

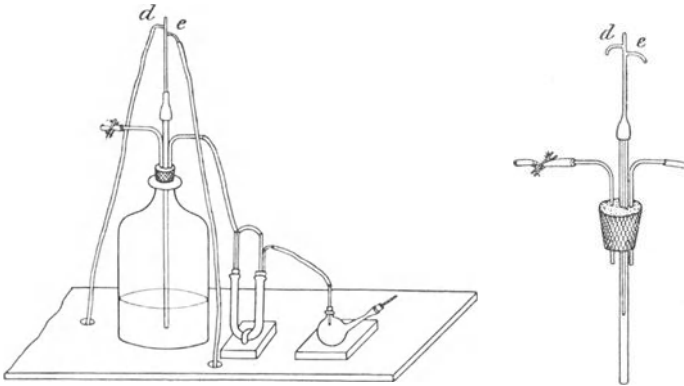
4) Wied 12, 44 (1881).

5) B. 22, 820 (1889).

6) Ann. 168, 140 (1873).

etc.) für Siedepunktbestimmungen mit tubulierter Vorlage, 2. einer 5 bis 6 Liter fassenden Flasche von 20 cm Horizontaldurchmesser und 3. aus einem kreuzförmigen Wasserzuflussrohr, das mit einem Reservoir oder der Wasserleitung in Verbindung steht.

Die Mündung der Druckflasche ist durch einen Kautschukstopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; in die eine Durchbohrung führt ein Knierohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Kautschukschlauch gesteckt ist; in die andere Öffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Kautschuk- und Glasröhren mit der tubulierten Vorlage des Destillationsapparates in luftdichter Verbindung steht.



Figg. 51 und 52.

In die zweite, die mittlere, Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche, ist ein weites gerades Rohr so eingesetzt, dass es bis auf den Boden der Flasche reicht und über den Stopfen etwa 10 cm hervorragt. Über die obere Mündung desselben wird ein ungefähr 6 cm langer Kautschukschlauch zur Hälfte eingeschoben. In diesem kann nun ein etwa 60 cm langes engeres Rohr, das etwa 6 cm von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, wie in einer Stopfbüchse luftdicht auf- und abbewegt werden.

In die dritte Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche führt ein kurzes, unter dem Stopfen mündendes Glasrohr, an das ein mit Schraubenquetschhahn versehener 30 cm langer Kautschukschlauch angesetzt ist.

Ist die Flüssigkeit in das Destillationsgefäß gebracht und das Thermometer luftdicht aufgesetzt, so bringt man das in der Stopfbüchse verschiebbare kreuzförmige Rohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel des Druckflasche entfernt

sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt; d. h., dass die Höhe der Wassersäule $h = 13,596 (760 - B)$ ist, wo B den abgelesenen Barometerstand bezeichnet.

Man bläst nun durch den Kautschukschlauch so viel Luft ein, dass das Wasser der Druckflasche an den seitlichen Ansätzen des kreuzförmigen Rohres ausfließt, presst in demselben Momente den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammen und schliesst durch den Quetschhahn die eingepresste Luft ab.

Zugleich lässt man Wasser aus einer Leitung von e nach d fließen.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparate aus und es fließt etwas Wasser aus dem Rohre d aus, der Druck wird jedoch durch die geringe Änderung des Niveaus in der Flasche nicht wesentlich alteriert. Fließt nun stets Wasser von e nach d, so ist eine Verminderung des Druckes nicht möglich, da die Wassersäule stets konstant erhalten wird.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach Kopp¹⁾ für je 2,7 mm unter 760⁰ dem (korrigierten) Siedepunkte 0,1⁰ hinzuaddieren. Nach Landolt²⁾ erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760⁰ um 0,043⁰ (= 0,116⁰ für 2,7 mm³⁾.

Nach Kahlbaum⁴⁾ berechnet sich die Verschiebung des Kochpunktes zwischen

720—730 mm zu	+ 0.038 ⁰ für jeden mm,
730—740 mm zu	+ 0.037 ⁰ für jeden mm,
740—750 mm zu	+ 0.037 ⁰ für jeden mm,
750—760 mm zu	+ 0.037 ⁰ für jeden mm,
760—770 mm zu	— 0.036 ⁰ für jeden mm,
770—780 mm zu	— 0.036 ⁰ für jeden mm.

Korrektur für den heraushängenden Faden.

Falls man nicht unter Verwendung entsprechend abgekürzter Thermometer so zu arbeiten im stande ist, dass der gesamte Quecksilberfaden sich im Dampfe befindet, muss man je nach der Länge des herausragenden Teiles desselben und nach der herrschenden Lufttemperatur den Siedepunkt korrigieren, was genauer als mittelst Formeln (Kopp¹⁾, Holtzmann⁵⁾,

1) Ann. **94**, 263 (1855).

2) Suppl. **6**, 175 (1868).

3) Eine weitere Formel: Nernst, Artikel „Sieden“ in Fehlings Handwörterb. 644.

4) B. **19**, 3101 (1886).

5) Fehling, Handw. Artikel „Schmelzpunkt“.

Thorpe¹⁾, Mousson²⁾, Wüllner³⁾ nach den auf empirischem Wege ausgemittelten Korrekturfafeln von Rimbach geschieht.

Weitere Angaben zur Siedepunktkorrektur vermittelt des „Faden-thermometers“ sind von Guillaume, Bull. (3) 5, 547 (1893) und von Mahlke, Ztschr. f. Instrumentenkunde (1893) 58, gemacht worden.

In vielen Fällen hilft man sich einfach nach Baeyers Vorschlag⁴⁾ so, dass man in demselben Apparate unter Benutzung desselben Thermometers bei gleichem Barometerstande eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau bekanntem Siedepunkte destilliert und die dementsprechende Korrektur errechnet.

Nach Ramsay und Young⁵⁾ ist das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe, welche zum gleichen Drucke gehören, nahezu konstant. Crafts⁶⁾ empfiehlt daher, nach Berücksichtigung der Fadenkorrektur den absoluten Siedepunkt (durch Addition von 273⁰) zu berechnen und unter den nachstehenden Stoffen den ähnlichsten zu wählen. Der beistehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur multipliziert, wodurch man die Korrektur erhält, die pro mm Abweichung vom Normaldruck anzubringen ist.

Wasser	0,000 100
Äthylalkohol	096
Propylalkohol	096
Amylalkohol	101
Methyloxalat	111
Methylsalicylat	125
Phtalsäureanhydrid	119
Phenol	119
Anilin	113
Aceton	117
Benzophenon	111
Sulfolbenzid	104
Anthrachinon	115
Schwefelkohlenstoff	129
Äthylenbromid	118
Benzol	122
Chlorbenzol	122
m-Xylol	124

1) Soc. 37, 160 (1880).

2) Mousson, Ann. 133, 311 (1855).

3) Experim. Physik III, 379.

4) B. 26, 233 (1893).

5) Phil. Mag (5) 20, 515 (1885), 21, 33, 135, 22, 32 (1886). — Z. phys. 1, 249 (1887).

6) B. 20, 709 (1887).

Brombenzol	0,000123
Terpentinöl	131
Naphthalin	121
Diphenylmethan	125
Bromnaphthalin	119
Anthracen	110
Triphenylmethan	110
Quecksilber	122

In den nachfolgend reproduzierten Tabellen von Rimbach¹⁾ bedeutet:

t die abgelesene Temperatur,
 t^0 die Temperatur der umgebenden Luft,
 n die Anzahl der herausragenden Fadengrade.

Tabelle I.

Korrekturen für den herausragenden Faden bei sogen. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab- und Einschluss). 0—100° in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilt. Gradlänge ca. 4 mm.

$t-t^0$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$t-t^0$
n = 10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	n = 10
20	0.12	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.23	20
30	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.25	0.27	0.39	0.31	0.33	0.35	0.37	30
40	0.28	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.39	0.41	0.43	0.45	0.48	0.51	40
50	0.36	0.38	0.40	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.57	0.61	0.65	50
60	0.45	0.48	0.51	0.53	0.55	0.57	0.60	0.63	0.66	0.69	0.73	0.78	60
70						0.66	0.69	0.71	0.75	0.81	0.87	0.92	70
80							0.76	0.81	0.87	0.93	1.00	1.06	80
90								0.92	0.99	1.06	1.13	1.20	90
100									1.10	1.18	1.26	1.34	100

1) B. 22, 3072 (1889).

Tabelle II.

Korrekturen für den herausragenden Faden bei Einschlußthermometern aus Jenaer Glas (0—360°), 1—1.6 mm Gradlänge.

t—t°	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	= t—t°		
n = 10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	n=10		
20	0.08	0.10	0.12	0.12	0.14	0.16	0.19	0.21	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.27	0.28	0.29	0.30	0.32	0.35	0.36	0.38	0.40	0.42	0.45	0.47	0.49	0.50	0.52	0.53	0.57	20			
30	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.36	0.37	0.39	0.41	0.42	0.44	0.45	0.46	0.48	0.49	0.50	0.52	0.54	0.57	0.60	0.63	0.66	0.70	0.73	0.76	0.78	0.80	0.82	0.84	0.87	30			
40	0.30	0.32	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.51	0.54	0.57	0.60	0.62	0.63	0.65	0.67	0.69	0.71	0.74	0.77	0.80	0.84	0.87	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.11	1.14	1.17	1.20	40		
50	0.41	0.43	0.46	0.49	0.52	0.55	0.59	0.64	0.70	0.75	0.79	0.82	0.84	0.86	0.89	0.91	0.93	0.96	0.98	1.01	1.05	1.10	1.16	1.22	1.28	1.33	1.38	1.42	1.45	1.49	1.53	50		
60	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.73	0.79	0.84	0.89	0.94	0.99	1.03	1.07	1.09	1.11	1.13	1.15	1.18	1.23	1.28	1.33	1.40	1.46	1.52	1.58	1.64	1.70	1.74	1.78	1.82	1.87	60		
70	0.63	0.68	0.74	0.79	0.85	0.92	0.98	1.05	1.11	1.15	1.20	1.25	1.28	1.30	1.32	1.35	1.38	1.41	1.45	1.50	1.56	1.63	1.70	1.77	1.84	1.92	1.99	2.06	2.11	2.17	2.21	70		
80	0.75	0.81	0.87	0.93	1.01	1.08	1.15	1.22	1.28	1.33	1.38	1.43	1.47	1.50	1.53	1.57	1.61	1.65	1.70	1.76	1.83	1.91	1.98	2.06	2.14	2.22	2.29	2.36	2.42	2.48	2.54	80		
90	0.87	0.93	0.97	1.06	1.13	1.20	1.28	1.36	1.45	1.53	1.62	1.70	1.75	1.79	1.82	1.84	1.86	1.89	1.94	2.00	2.08	2.16	2.25	2.34	2.43	2.52	2.60	2.68	2.75	2.82	2.89	90		
100	0.98	1.05	1.12	1.20	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.82	1.90	1.96	2.00	2.03	2.05	2.08	2.13	2.20	2.28	2.37	2.46	2.55	2.64	2.73	2.83	2.92	3.00	3.09	3.17	3.24	100		
110							1.70	1.80	1.90	1.97	2.05	2.14	2.19	2.24	2.29	2.32	2.34	2.38	2.43	2.50	2.58	2.67	2.77	2.87	3.00	3.13	3.25	3.36	3.44	3.52	3.60	110		
120							1.88	2.00	2.10	2.19	2.28	2.36	2.42	2.46	2.49	2.52	2.55	2.60	2.68	2.78	2.89	3.01	3.13	3.25	3.37	3.49	3.59	3.69	3.78	3.87	3.96	120		
130							2.20	2.30	2.40	2.52	2.61	2.67	2.72	2.75	2.78	2.81	2.86	2.95	3.05	3.17	3.30	3.44	3.58	3.70	3.81	3.92	4.02	4.12	4.23	4.33	130			
140							2.54	2.65	2.75	2.85	2.90	2.94	2.97	3.00	3.05	3.12	3.22	3.35	3.49	3.62	3.75	3.88	4.03	4.12	4.24	4.36	4.48	4.58	4.69	140				
150													3.17	3.24	3.32	3.43	3.55	3.67	3.80	3.94	4.07	4.20	4.33	4.46	4.58	4.71	4.83	4.95	5.06	150				
160														3.35	3.44	3.56	3.68	3.80	3.93	4.06	4.20	4.35	4.50	4.64	4.78	4.92	5.06	5.20	5.33	5.45	160			
170														3.83	3.96	4.08	4.21	4.36	4.51	4.66	4.81	4.96	5.11	5.26	5.40	5.54	5.68	5.82	170					
180														4.10	4.23	4.37	4.51	4.67	4.83	4.99	5.15	5.31	5.47	5.63	5.78	5.92	6.07	6.22	180					
190																					5.19	5.35	5.51	5.67	5.83	5.99	6.15	6.31	6.46	6.61	190			
200																					5.68	5.85	6.01	6.18	6.34	6.50	6.66	6.82	6.98	200				
210																						6.22	6.35	6.54	6.70	6.87	7.04	7.21	7.37	210				
220																											6.65	6.85	7.05	7.24	7.54	7.62	7.82	220

Tabelle III.

Korrekturen für den herausragenden Faden bei Stabthermometern aus Jenaer Glas (0—360°), 1—1.6 mm Gradlänge.

t-t ₀	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	= t - t ₀
n = 10	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.11	0.13	0.15	0.17	0.18	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.33	0.35	0.36	0.37	0.38	n = 10
20	0.13	0.14	0.15	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.29	0.30	0.32	0.35	0.38	0.40	0.43	0.45	0.46	0.48	0.49	0.51	0.53	0.55	0.57	0.59	0.61	0.62	0.64	0.65	0.67	20
30	0.24	0.26	0.28	0.30	0.33	0.36	0.39	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.56	0.59	0.62	0.65	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.81	0.83	0.85	0.88	0.90	0.93	0.95	0.97	30
40	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.52	0.56	0.59	0.62	0.65	0.68	0.71	0.74	0.78	0.82	0.85	0.88	0.91	0.94	0.97	0.99	1.02	1.04	1.07	1.10	1.13	1.16	1.19	1.22	1.25	1.28	40
50	0.47	0.50	0.53	0.57	0.62	0.67	0.72	0.77	0.81	0.85	0.88	0.92	0.95	0.99	1.03	1.07	1.10	1.14	1.17	1.21	1.24	1.28	1.31	1.34	1.37	1.41	1.44	1.48	1.52	1.55	1.59	50
60	0.57	0.62	0.66	0.71	0.77	0.83	0.89	0.95	1.00	1.04	1.09	1.13	1.17	1.21	1.25	1.29	1.34	1.38	1.42	1.46	1.50	1.54	1.58	1.62	1.66	1.70	1.74	1.78	1.82	1.86	1.90	60
70	0.69	0.74	0.79	0.85	0.92	0.99	1.06	1.12	1.19	1.25	1.30	1.35	1.39	1.43	1.47	1.52	1.57	1.62	1.67	1.72	1.76	1.81	1.86	1.90	1.94	1.99	2.04	2.08	2.13	2.18	2.23	70
80	0.80	0.85	0.91	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.52	1.57	1.62	1.66	1.71	1.76	1.82	1.88	1.94	2.00	2.05	2.10	2.15	2.19	2.24	2.28	2.33	2.38	2.44	2.50	2.55	80
90	0.91	0.97	1.04	1.10	1.19	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.80	1.86	1.91	1.96	2.01	2.07	2.13	2.20	2.26	2.31	2.37	2.47	2.48	2.53	2.59	2.64	2.70	2.76	2.82	2.89	90
100	1.02	1.10	1.18	1.26	1.35	1.45	1.56	1.67	1.79	1.89	1.97	2.04	2.09	2.13	2.18	2.23	2.29	2.37	2.45	2.52	2.58	2.64	2.70	2.76	2.82	2.88	2.94	3.01	3.08	3.15	3.23	100
110							1.78	1.90	2.02	2.11	2.19	2.27	2.33	2.38	2.43	2.48	2.55	2.62	2.70	2.78	2.85	2.92	2.98	3.05	3.12	3.19	3.26	3.33	3.41	3.49	3.57	110
120							1.98	2.12	2.23	2.33	2.43	2.52	2.59	2.62	2.69	2.74	2.79	2.86	2.95	3.03	3.11	3.18	3.26	3.34	3.42	3.50	3.58	3.66	3.75	3.83	3.92	120
130							2.33	2.45	2.57	2.68	2.77	2.84	2.89	2.94	2.99	3.04	3.11	3.20	3.30	3.38	3.47	3.56	3.64	3.72	3.80	3.89	3.99	4.09	4.19	4.28	130	
140							2.68	2.80	2.92	3.03	3.11	3.17	3.22	3.27	3.31	3.38	3.47	3.57	3.66	3.76	3.86	3.95	4.04	4.13	4.22	4.32	4.43	4.54	4.64	140		
150														3.40	3.51	3.63	3.74	3.86	3.96	4.05	4.15	4.25	4.35	4.45	4.56	4.67	4.79	4.90	5.01	150		
160														3.62	3.74	3.87	4.00	4.12	4.23	4.34	4.46	4.57	4.68	4.79	4.90	5.02	5.14	5.26	5.39	160		
170														4.01	4.14	4.27	4.40	4.52	4.64	4.76	4.88	5.00	5.12	5.24	5.37	5.51	5.64	5.77	170			
180														4.26	4.40	4.54	4.68	4.81	4.94	5.07	5.20	5.33	5.46	5.59	5.73	5.87	6.01	6.15	180			
190																					5.24	5.38	5.52	5.65	5.80	5.95	6.10	6.25	6.40	6.54	190	
200																					5.70	5.85	6.00	6.15	6.30	6.47	6.62	6.78	6.94	200		
210																					6.18	6.35	6.51	6.68	6.84	7.01	7.18	7.35	210			
220																					6.69	6.86	7.04	7.22	7.40	7.57	7.75	220				

Bestimmung der Dampftension.

Der Siedepunkt einer Substanz gibt die Temperatur an, bei welcher der Dampfdruck derselben die Grösse des herrschenden Atmosphärendruckes erreicht. Man kann daher, indem man die Temperatur misst, bei welcher die Dampftension der untersuchten Substanz dem Barometerstande entspricht, auch den Siedepunkt bestimmen.

Zu diesem Zwecke sind Methoden von Main¹⁾, Handl und Příbram²⁾, Hasselt³⁾, Chapman Jones⁴⁾ und Schleiermacher⁵⁾ angegeben worden.

Letztere, als die bequemste, die namentlich auch zur Siedepunktsbestimmung sehr geringer (auch fester) Substanzmengen Verwendung finden kann, ist im nachstehenden beschrieben. Sie gestattet auch, die verwendete Substanz wieder zu gewinnen.

Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der ausserdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf (Fig. 53). Um das Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6–8 mm weiten Biegerohres, das rein und trocken sein muss, an einem Ende zu einer etwa 1–2 mm weiten Kapillare aus (selbstverständlich so, dass kein Wasserdampf aus der Flamme in das Rohr hineingelangt). Die Kapillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 5 cm langen Kapillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. Das Rohr wird nun zum U gebogen, so dass der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu lässt man das Rohr vor der Flamme an der bezeichneten Stelle auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel bringt und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf lässt man in den offenen Schenkel (am bequemsten aus einer Hahnburette) Quecksilber einfliessen, bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Sub-

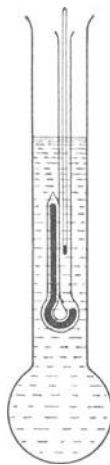


Fig. 53.

1) Ch. News **35**, 59 (1876).

2) Carl's Repert. f. Experim. Physik, **14**, 103 (1877).

3) Maandblad voor Natuurwetenschappen **6**, 77, 113 (1878).

4) Soc. **33**, 175 (1878). — Ch. News **37**, 68 (1878).

5) B. **24**, 944 (1891).

stanz flüssig, so hat sie sich von selbst über dem Quecksilber gesammelt, sonst bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen und Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, dass Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Kapillare entweicht. Dann lässt man vorsichtig soviel Quecksilber zufließen, dass das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Kapillare hinein mit der flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist und schmilzt die feine Kapillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der kapillaren Spitze nur eine minimale Gasblase zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluss ist und durch Verhinderung eines Siedeverzuges im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zur Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt.

Nachdem so das Rohr zum Versuche fertig gestellt ist, bringt man es in das Heizrohr eines V. Meyerschen Dampfdichteapparates, das mit einer passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt ist. Das U-Rohr wird möglichst vertikal und freischwebend so aufgehängt, dass es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefässes und mit seiner kapillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. Die ganze Anordnung zeigt die Figur 53.

Man erwärmt und sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, dass das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblicke, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, gibt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den „normalen“ Siedepunkt findet man, indem man das Quecksilber im offenen Schenkel um ebenso viele Millimeter über das Niveau treibt, als der Barometerstand unter 760 liegt. Es genügt hiebei eine Schätzung nach dem Augenmass. Auf den Flüssigkeitstropfen braucht man nicht Rücksicht zu nehmen.

Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man nimmt dann den Mittelwert der Bestimmungen.

Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist, dass die Substanz vollkommen rein und unveränderlich ist, nicht über 300° siedet und von Quecksilber nicht angegriffen wird. Man reicht mit 0,1 g in jedem Falle aus.

Siedepunktsgesetzmässigkeiten ¹⁾.**1. Gesetzmässigkeiten bei homologen Reihen.**

Mit steigendem Molekulargewichte nehmen die Siedepunkte homologer Verbindungen zu, und zwar innerhalb der einzelnen Gruppen ziemlich gesetzmässig um bestimmte Beträge.

So zeigen die homologen Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone eine ungefähre Differenz von 19 bis 25° für jedes CH₂.

Bei den Homologen des Benzols ist diese Siedepunktdifferenz fast konstant 20 bis 22°.

Bei den aromatischen Aminbasen beträgt dieselbe nur 10--11°.

Das Pyridin und seine Homologen zeigen eine Differenz von 19 bis 23°.

Die Differenzen der Siedepunkte der normalen Paraffine und aliphatischen Alkylhalogene nehmen von ca. 35° Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern für je CH₂ um zwei Grade ab.

Für die aus normalen Alkoholen gebildeten Äther und Ester gilt die Regel, dass die Differenzen der Siedepunktunterschiede umso kleiner werden, je grösser das eintretende Radikal ist.

2. Gesetzmässigkeiten bei Isomeren.

Hier gilt der Satz, dass, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist, desto niedriger der Siedepunkt. Unter den aliphatischen Alkoholen sieden am höchsten die primären, dann die sekundären, endlich die tertiären Alkohole.

Bei Stellungsisomeren Alkoholen, Ketonen und einfach substituierten Halogenverbindungen sinkt der Siedepunkt in dem Masse, als der Substituent gegen die Mitte des Moleküls rückt.

Enthalten die Verbindungen mehrere Halogenatome, so liegt der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Halogenatome aneinander gelagert sind.

In der Benzolreihe sieden im allgemeinen am höchsten die Ortho-, dann die Meta- und endlich die Paraverbindungen. Zwischen Meta- und Paraverbindungen ist die Differenz oftmals gering.

3. Gesetzmässigkeiten bei Substitutionsprodukten.

a) Halogene. Das erste eintretende Halogenatom verursacht die grösste Siedepunktserhöhung, das dritte Halogenatom bewirkt eine noch geringere Abnahme der Flüchtigkeit als das zweite.

¹⁾ Hesse in Fehlings Handwbch. VI, 655 ff. — Marckwald, Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Berlin 1888. — Siehe auch pag. 75.

Wird ein Wasserstoffatom des Methylrestes eines gechlorten oder gebromten Äthans (Äthylens) durch ein Bromatom ersetzt, so steigt der Siedepunkt je nach der Stellung des eintretenden Br-Atoms um 38 oder $2 \times 38^{\circ}$.

Die Flüchtigkeit der Cyanverbindungen wird dagegen durch den Eintritt negativer Radikale erhöht.

Chlorverbindungen sieden niedriger als Bromverbindungen, diese niedriger als Jodverbindungen. Die Differenz bei der Vertretung eines Chlor- durch ein Bromatom beträgt 22—25°, die Vertretung von Brom durch Jod bewirkt eine Siedepunktsteigerung um ca. 30°.

b) Hydroxylgruppe. Die Siedepunktserhöhung beim Übergang eines Kohlenwasserstoffs in einen Alkohol, sowie eines einwertigen in einen mehrwertigen Alkohol, endlich eines Aldehyds in die zugehörige Säure beträgt rund 100° (Marckwald).

c) Substitution durch Sauerstoff (Henry).

Beim Übergang von Kohlenwasserstoffen in Monoketone findet eine starke, beim weiteren Übergange der letzteren in Diketone eine viel geringere Erhöhung des Siedepunktes statt, namentlich bei Orthodiketonen. Beim Übergange eines Alkohols in die entsprechende Säure, eines Äthers in den Ester und weiter das Säureanhydrid findet jedesmal eine Steigerung des Siedepunktes um ca. 45° statt.

Bei der Verwandlung eines Halogenalkyls in das Säurehalogenid bewirkt die Ersetzung von H_2 durch O eine Siedepunktserhöhung von ca. 30°. Bei den Nitrilen dagegen (siehe oben) bewirkt auch hier der Eintritt des negativen Substituenten ein Sinken des Siedepunktes.

Allgemein ist nach Henry bei gleichen Atomgewichten die Verminderung der Flüchtigkeit, welche durch Eintritt eines negativen Elementes statt eines Wasserstoffatoms im Methan bewirkt wird, um so grösser, je negativer das Element ist.

4. Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Die Derivate der Paraffine und der Olefine zeigen im allgemeinen entsprechende Siedepunkte, während die analogen Verbindungen der Acetylenreihe höher sieden.

5. Verbindungen, welche aus zwei Komponenten unter Wasseraustritt entstehen.

Nach Beketow und Berthelot ergibt sich, wenn zwei Verbindungen sich unter Wasserabspaltung vereinigen, der Siedepunkt der entstehenden Substanz, wenn man von der Summe der Siedepunkte der Komponenten 100—120° abzieht.

Dementsprechend sieden nach Marckwald die Äthylester aller Säuren um $32-42^{\circ}$ niedriger als die entsprechenden Säuren.

Denkt man sich nach Flawitzky die verschiedenen Alkohole aus Carbinol durch Paarung mit anderen Alkoholen unter Wasseraustritt entstanden, so ist die Differenz der Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols und desjenigen Alkohols, dessen Radikal das Wasserstoffatom der Methylgruppe substituiert, und des durch Kombination entstandenen Alkohols für primäre Alkohole mit normaler Kette nahezu konstant $40,6^{\circ}$, für solche mit Isoradikalen 33° , für sekundäre Alkohole 50° , für tertiäre $51,8^{\circ}$.

6. Entsprechende Verbindungen verschiedener Körperklassen.

In der Fettreihe üben die Gruppen COCH_3 , COOCH_3 und COCl gewöhnlich gleichen Einfluss auf den Siedepunkt aus. Auch durch Austausch von Chlor gegen Methoxyl tritt oftmals keine Änderung des Siedepunktes ein.

In anderen Substanzen ist wieder Chlor mit der Äthoxylgruppe gleichwertig.

Eine entsprechende Siedepunktsgleichheit findet auch bei den Phenolen und den entsprechenden Aminen statt.

Literatur über Siedepunktsgesetzmäßigkeiten.

- Kopp, Ann. **41**, 86, 169 (1842). — **50**, 142 (1844). — Pogg. **81**, 374 (1850). — Ann. **96**, 1 (1855).
 Beketow, Über einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung. Petersburg (1853).
 Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3), **48**, 422 (1856).
 W. Schröder, Pogg. **79**, 34 (1858).
 Wanklyn, Ann. **137**, 38 (1866).
 Dittmar, Sup. **6**, 313 (1868).
 Henrichs, Jb. (1868) 10.
 Schorlemmer, Ann. **161**, 281 (1872).
 Zincke u. Franchimont, Ann. **162**, 39 (1872).
 Graebe, B. **7**, 1629 (1874).
 Städel, B. **11**, 746 (1878).
 Hahn, Inaug.-Diss. Tübingen (1879).
 Denzel, Ann. **195**, 215 (1879).
 Sabajaneff, Ann. **216**, 243 (1882).
 Schröder, B. **16**, 1312 (1883).
 Bauer, Ann. **229**, 198 (1885).
 Naumann, Thermochemie, 169—172.
 Gartenmeister, Ann. **233**, 249 (1886).
 Flawitzky, B. **20**, 1948 (1887).
 Dobriner, Ann. **243**, 1 (1888).
 Pinette, Ann. **243**, 42 (1888).
 Lossen, Ann. **243**, 64 (1888).
 Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie 337.
 Henry, C. r. **103**, 603 (1886). — **106**, 1089, 1165 (1888).

Prüfung des Thermometers ¹⁾.

Da die käuflichen Thermometer wohl niemals ganz genau sind, müssen sie vor erstmaligem Gebrauche und auch späterhin von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Im allgemeinen genügt es dabei, den Nullpunkt (Schmelzpunkt des Eises), ferner den dem Siedepunkte des Wassers (100° bei 760 mm), des Naphthalins (218,1 bei 760 mm) und des Benzophenons (306,1 bei 760 mm) entsprechenden Wert für das Thermometer (Faden natürlich ganz im Dampf) zu bestimmen und die entsprechenden Korrekturen für die zwischenliegenden Grade zu interpolieren.

Folgende Tabelle gibt die dem wechselnden Drucke entsprechenden Siedepunkte dieser leicht in vollkommen reinem Zustande erhältlichen Verbindungen.

b	Wasser	Naphthalin	Benzophenon	b
720 mm	98,5° C.	215.7	303.5	720 mm
725	98.7	216.0	303.8	725
730	98.9	216.3	304.2	730
735	99.1	216.6	304.5	735
740	99.3	216.9	304.8	740
745	99.4	217.2	305.2	745
750	99.6	217.5	305.5	750
755	99.8	217.8	305.8	755
760	100.0	218.1	306.1	760
765	100.2	218.4	306.4	765
770	100.4	218.7	306.7	770

Man nimmt die Prüfung am besten in einer V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsröhre vor, die oben mit Rückflusskühler versehen wird, und in welcher das Thermometer mittelst eines Platindrahtes freischwebend einige Centimeter über dem Spiegel der siedenden Flüssigkeit aufgehängt wird.

Hat man ein Normalthermometer zur Verfügung, so befestigt man das zu prüfende Thermometer derart an dasselbe, dass die Quecksilberkugeln sich in gleicher Höhe befinden und erhitzt die beiden Thermometer langsam in einem Flüssigkeitsbade und notiert die Differenzen.

¹⁾ Wiehe, Z. anal. **30**, 1 (1891). — Marchis, Z. phys. **29**, 1 (1899). — Crafts, Am. **5**, 307 (1884).

Für das Bestimmen von Schmelz- und Siedepunkt wende man Thermometer mit möglichst kurzem Quecksilberreservoir.

Dritter Abschnitt.

Löslichkeitsbestimmung.

Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten.

Unter Löslichkeit oder „Löslichkeitszahl“ eines festen Körpers gegenüber einer bestimmten Flüssigkeit sei das Maximum der Gewichtsmenge an demselben verstanden, welches, ohne dass Übersättigung besteht, unter bestimmten Verhältnissen, durch die Gewichtseinheit der Flüssigkeit in Lösung erhalten bleiben kann.

Die Löslichkeit ist in erster Linie von der Temperatur abhängig; jeder Temperatur entspricht eine bestimmte Löslichkeitszahl.

Im allgemeinen ändert sich die Löslichkeit nicht proportional der Temperatursteigerung; meist wächst sie mit einer Erhöhung der letzteren, doch ist auch der umgekehrte Fall (namentlich bei organischen Kalk- und Zinksalzen) nicht allzu selten.

Die Verfahren zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung bei der herrschenden Zimmertemperatur einerseits und bei höheren oder tieferen bestimmten Temperaturen andererseits sind etwas verschieden.

A) Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur.

Dieselbe wird gewöhnlich nach der Methode von V. Meyer¹⁾ folgendermassen vorgenommen.

Die zu untersuchende Substanz, bezw. die mit einander zu vergleichenden Substanzen werden in einem (resp. zwei gleichgrossen), 50—60 cm fassenden Reagensglase in dem heissen Lösungsmittel gelöst, hierauf die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben so lange kräftig umgerührt, bis der Röhreninhalt die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Nach zweistündigem ruhigen Stehen notiert man die Temperatur, rührt nochmals sehr heftig um, filtriert dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockene Faltenfilter in mit den Deckeln gewogene Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfrückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art — z. B. durch Titration — die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Natürlich muss man soviel Substanz zur Bestimmung verwenden, dass beim Erkalten noch ein Teil wieder ausfällt, eventuell wird eine

¹⁾ B. 8, 999 (1875).

Übersättigung durch Impfen mit einem Krystallstäubchen verhindert. Setzt sich die ungelöst gebliebene Substanz gut ab, so kann auch einfach ein bestimmter Teil der Lösung herauspipetiert werden, wozu am besten die Landolt- oder Ostwaldsche Pipette¹⁾ (Fig. 54) dient.

Oft sind geringe Übersättigungen²⁾ nur sehr schwer zu beheben; man muss daher für genaue Bestimmungen einen anderen, etwas umständlicheren Weg einschlagen. Man beschickt in solchen Fällen³⁾ gläserne Flaschen mit dem Lösungsmittel und überschüssiger fein gepulverter Substanz und lässt sie im Thermostaten mehrere Stunden bis zwei oder drei Tage lang rotieren. Der hierzu von Noyes benutzte Apparat (Fig. 55) ist folgendermassen konstruiert.

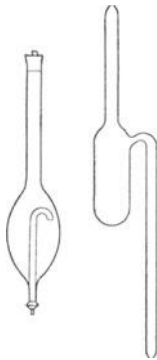


Fig. 54.

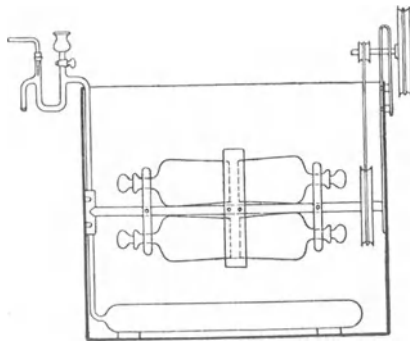


Fig. 55.

An den Mittelpunkt eines horizontalen Messingschaftes, der innerhalb des Thermostaten angebracht ist, werden zwei ringförmige Metallbänder gelötet, deren Durchmesser so beschaffen ist, dass die Böden der zu schüttelnden Flaschen gerade in sie hinein passen. Um die Flaschen in ihrer horizontalen Lage festzuhalten, wird der Hals von einer jeden derselben zwischen zwei elastische Metallstücke eingeklemmt. Ein Gummieriemen, der über ein Rad nahe dem Ende des Schaftes und über ein zweites kleineres Rad auf einer horizontalen Achse an der Spitze des Thermostaten geht, dient dazu, die Kraft von einem kleinen Motor zu übertragen. Der Schaft macht ungefähr 20 Umdrehungen in der Minute. Eine ähnliche, von Ostwald angegebene Konstruktion⁴⁾ zeigt nebenstehende Figur (56).

1) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl, pag. 132 und 283.

2) Namentlich bei in Wasser gelösten Säuren; Paul, Z. phys. 14, 112 (1894).

3) Noyes, Z. phys. 9, 606 (1892). — Paul, Z. phys. 14, 110 (1894).

4) Zu beziehen von Max Kaehler u. Martini, Berlin W., Wilhelmstrasse 50 und von Fritz Köhler, Leipzig.

Ein rechteckiger Kasten von Zinkblech mit Kupferbrennscheiben, resp. ganz aus Kupfer, und mit vier Füßen, ist von einem Wärmeschutzmantel aus Filz umgeben und mit drei Glasplatten, welche in Schienen liegen und leicht abzunehmen sind, bedeckt.

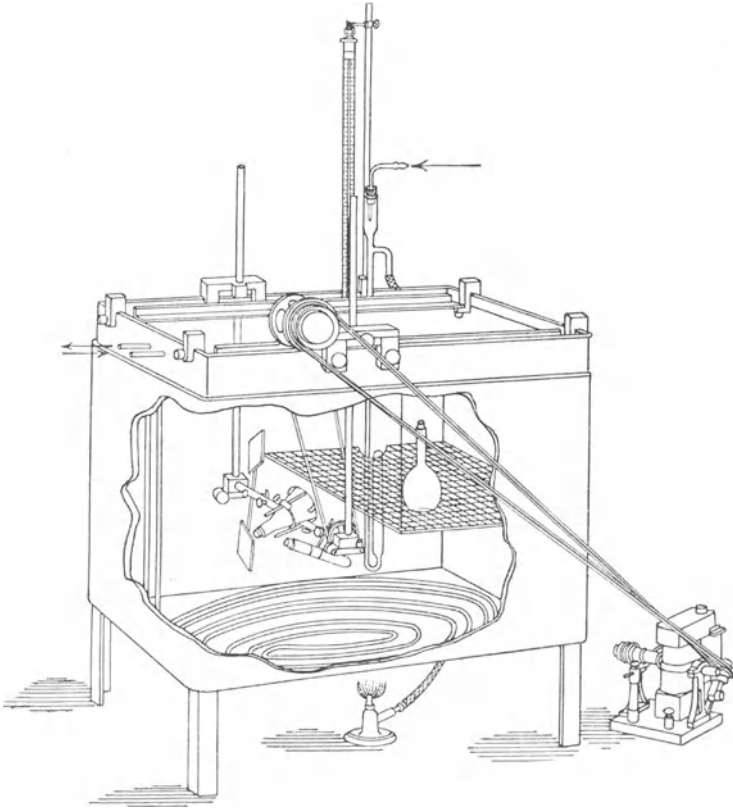


Fig. 56.

An den Kasten gelötete Schienen tragen verstellbare Lager für eine rotierende Achse, diese nimmt die zu schüttelnden Gefäße, Erlenmeyer-Kölbchen, Probierröhren etc. und die Rührflügel auf. Auch ein Einsatz aus Drahtgeflecht zum Aufstellen der Gefäße dienend, befindet sich im Bade, bei Nichtgebrauch kann dieser entfernt werden. Die Schnurübertragung ist von der Achse nach aussen geleitet, wo sie an einen Motor angelegt wird.

Die Konstruktion eines dritten, von Schröder¹⁾ angegebenen Apparates ist aus Fig. 57 ohne nähere Beschreibung verständlich.

¹⁾ Z. phys. 2, 454 (1888). — Weitere Angaben über Apparate zur Löslichkeitsbestimmung: Z. phys. 17, 153 (1895) — a. a. O. 362 (Küster).

Die Schnelligkeit der Lösung ist bei gleicher Temperatur ausser von dem Charakter der betreffenden Substanz namentlich von der Form ihrer Verteilung abhängig; man verwendet daher durch Pulverisieren oder Ausfällen möglichst feinkörnig erhaltene Proben¹⁾.

Einen einfachen und praktischen Apparat zur Beschleunigung der Lösung hat A. J. Hopkins angegeben²⁾. (Fig. 58.) Ein Glaszylinder mit doppelt durchbohrtem Stopfen trägt ein 6 mm weites Glasrohr, das oben einen Schlauch mit Quetschhahn trägt und unten in ein Y-Rohr ausläuft. Der dritte Arm des letzteren ist an seinem Ende, wie

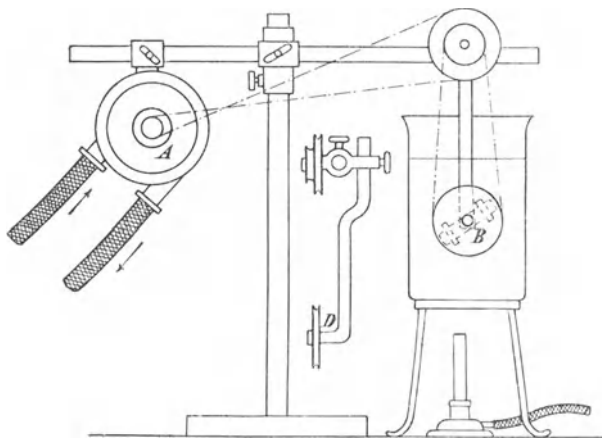


Fig. 57.

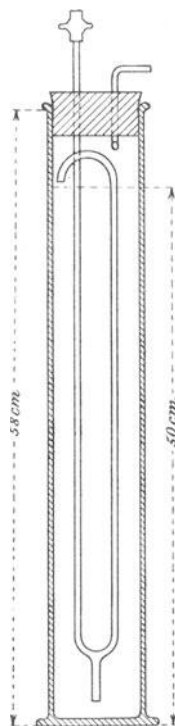


Fig. 58.

die Figur zeigt, zurückgebogen. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt ein kurzes mit der Luftpumpe kommunizierendes Rohr. Saugt man an, so reisst der Luftstrom gesättigte Lösung nach oben und neues Lösungsmittel kommt mit der am Boden des Gefässes liegenden Substanz in Berührung.

Einen Rührer hat Meyerhoffer³⁾ beschrieben.

B) Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur.

α) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu.

Für diesen, den weitaus häufigeren Fall sind zahlreiche Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden⁴⁾.

1) Ostwald, Z. phys. **34**, 405 (1900). — Hulett, Z. phys. **37**, 385 (1901).

2) Am. **22**, 407 (1899). — Vgl. Richards, Am. **20**, 189 (1898).

3) Z. ang. Ch. (1898), 1049.

4) Natürlich sind hiefür auch die meisten unter A) angeführten Versuchsanordnungen brauchbar.

Methode von Pawlewski¹⁾.

In das Probirröhrchen A (Fig. 59), in welchem sich der zu untersuchende Körper und das Lösungsmittel befinden, reicht durch einen Kautschukstopfen das Röhrchen C, dessen Mündung mit drei- oder vierfach zusammengelegter Gaze oder dünner Leinwand, die man mit einem Bindfaden befestigt, umwickelt ist. Das Probirröhrchen A steht vermittelst des Röhrchens C mit dem Wägegläschen B, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuches leer ist, in Verbindung.

Das Probirröhrchen A, sowie das Gläschen B sind verbunden mit den Röhren ER und DR₁, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Vermittelst dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der anderen Richtung Luft durchgesaugt werden. An den Röhrchen ER und DR₁ sind bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kolben K und K₁ angesetzt. Durch Aussaugen der Luft bei R wird ein Mischen der Lösung und ihre Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch R wird die gesättigte Lösung, die durch die Gaze oder Leinwand filtriert wird, in das Gläschen G hinuntergedrückt. Nach der Ausführung eines Versuches wird das Becherglas B bei Seite gestellt, B abgekühlt, äusserlich getrocknet und gewogen; nach dem Abwägen wird die Lösung abgedampft.

Ein ähnliches Verfahren rührt von Göckel²⁾. Dasselbe dient speziell zur Löslichkeitsbestimmung fester Körper in leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei dem Siedepunkte der letzteren.

Zum Auflösen der Substanz dient ein etwa 125 cc fassendes kurzhalsiges Kölbchen, welches mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Eine Bohrung trägt das Rohr eines Rückflusskühlers, die zweite Bohrung trägt eine zur Ableitung der gesättigten Lösung bestimmte Röhre, welche mit ihrem unteren etwas erweiterten und mit Watte gefüllten Ende in die Flüssigkeit des beschickten Kölbchens eintaucht und als Filter dient.

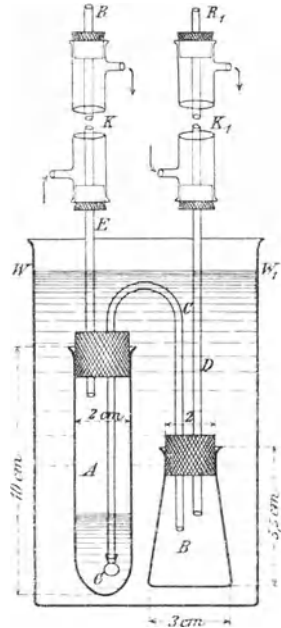


Fig. 59.

1) B. 32, 1040 (1899).

2) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 4, 178 (1898). — Z. anal. 38, 446 (1899).

Dieses Ableitungsrohr ist mit einem Heizmantel umgeben, durch welchen man einen Strom heissen Wassers ($1-2^{\circ}$ über dem Siedepunkte des Lösemittels) hindurchleitet.

Ein zweites Kölbchen, welches zur Aufnahme und Wägung der gesättigten klaren Lösung dient, ist gleichfalls mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Jede dieser Bohrungen trägt einen kleinen Vorstoss, diese werden mitgewogen und dabei mit undurchbohrten Stopfen verschlossen. Während der Apparat in Tätigkeit ist, setzt man in den einen mit seinem Ende schräg aufwärts gerichteten Vorstoss das untere Ende des Röhrchens ein, welches die gesättigte Lösung aus dem ersten Kölbchen in das zweite überführen soll. Das obere Ende des zweiten vertikalen Vorstosses ist mit einem Rückflusskühler verbunden.

Bei der Ausführung der Bestimmung wird in das Lösekölbchen die Substanz in gepulvertem Zustande, sowie eine zur Auflösung derselben nicht hinreichende Menge des Lösungsmittels gebracht, das Kölbchen mit Hilfe eines Wasserbades erhitzt und, um eine gewisse Bewegung der Flüssigkeit herbeizuführen, durch das obere Ende des auf das zweite Kölbchen aufgesetzten Kühlers ein Luftstrom eingeleitet, der aus dem zweiten Kölbchen durch das Abflussröhrchen und das Wattefilter hindurch in die siedende Flüssigkeit eintritt.

Nachdem man sicher sein kann, dass die Flüssigkeit gesättigt ist, unterbricht man die Verbindung des Gebläses mit dem oberen Ende des auf das Wägekölbchen aufgesetzten Kühlers und verbindet das Gebläse nun mit dem auf dem Lösekölbchen befindlichen Kühler. Hierdurch treibt man durch das Filter und das von aussen erwärmte Abflussröhrchen einen entsprechenden Teil der Lösung in das zweite Kölbchen. Man wägt dieses und bestimmt in der Lösung die Menge der aufgelösten Substanz.

Das Lysimeter von Charles Rice¹⁾ leistet ebenfalls, falls das zu verwendende Lösungsmittel nicht kostbar und die Substanz nicht allzu leicht löslich ist, gute Dienste. Es gestattet in einfacher Weise die Bestimmung bei beliebigen Temperaturen vorzunehmen, ohne durch Verflüchtigung des Lösungsmittels (die bei den weiter oben angeführten Methoden nicht ganz vermieden werden kann) Verluste zu veranlassen.

Der Apparat (Fig. 60) besteht aus einem 15 cm langen, 1 cm weiten Glasrohre, oben durch den Glasstopfen c, unten entweder durch einen bei f durchlochtem Einsatz e oder auch durch einen Stopfen b verschliessbar. E wird mit Baumwolle gefüllt in das Rohr eingesetzt und mittelst Platindrahtes festgebunden. Man hängt den Apparat in ein, auf die gewünschte Temperatur erhitztes, das Lösungsmittel und überschüssige Substanz ent-

1) Am. soc. 16, 715 (1894).

haltendes weites Reagensglas soweit ein, dass nebst dem Stopfen C nur ein kleiner Teil des Rohres über den Flüssigkeitsspiegel herausragt. Wenn Temperaturengleich stattgefunden hat, zieht man den Stopfen C heraus, und lässt dadurch die filtrierte Lösung in a eintreten. Man lässt nun die Lösung nochmals durch Heben des Rohres zurückfließen und wiederholt das Füllen. Dadurch wird eine gleichmässige Konzentration der Flüssigkeit erzielt. Schliesslich wird die teilweise gefüllte Röhre A mit C verschlossen, herausgehoben, umgekehrt, der Einsatz e entfernt, und durch b ersetzt, das Rohr äusserlich gereinigt und nach dem Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme entspricht der Summe von Lösungsmittel und gelöster Substanz. Man spült den Rohrinhalt in ein gewogenes Becherglas, verdampft das Lösungsmittel und wägt wieder, oder tiriert, falls dies möglich ist.

Einen ähnlichen Apparat hat übrigens schon Rüdorff¹⁾ beschrieben.

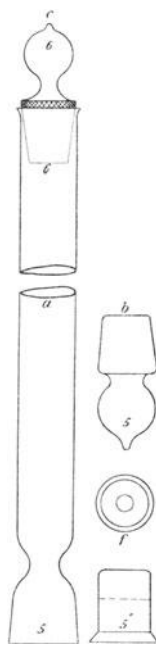


Fig. 60.

Alle angeführten Methoden versagen, falls es gilt, die Löslichkeit flüchtiger, nicht titrierbarer Substanzen zu bestimmen. Für solche Fälle könnte man sich so helfen, dass man ein graduiertes Lysimeter verwendet, die Menge der eingefüllten Lösung misst und — das spezifische Gewicht des Lösungsmittels als bekannt vorausgesetzt — dadurch dessen Gewicht erfährt. Die Volumänderung durch die gelöste Substanz kann bei nicht allzu löslichen Körpern vernachlässigt werden.

Gehaltsbestimmung mittelst des versenkten Schwimmers: Ostwald, Hand- und Hilfsbuch p. 114, 214.

Löslichkeitsbestimmungen von sehr löslichen Substanzen.

Kenrick²⁾ verfährt zur Löslichkeitsbestimmung von sehr löslichen Substanzen, die ausserdem nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehen, folgendermassen.

¹⁾ Z. angew. (1890), 633. — Weitere Methoden zu Löslichkeitsbestimmungen: V. Meyer, B. 8, 998 (1875). — Michaëlis, ausführl. Lehrbuch der anorg. Ch. I, 186. — Köhler, Z. anal. 18, 239 (1879). — Bodländer, Z. phys. 7, 315, 358 (1891). — Trevor, Z. phys. 7, 469 (1891). — Meyerhoffer, Z. phys. 5, 99 (1890). — Reicher und van Deventer, Z. phys. 5, 560 (1890). — Alexejew Wied 28, 305 (1886).

²⁾ B. 30, 1752 (1897). — Schröder, Z. phys. 11, 453 (1893).

Der Apparat (Fig. 61) besteht aus einem Glasgefäße *a* von 1·4 cm Weite und 8 cm Länge. Dasselbe wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, welches um die Achse *b* drehbar ist und durch die Kurbel *c* des Gattermannschen Rührers in oscillierende Bewegung gesetzt wird. Mit dem verengten Teile *d*, welcher Baumwolle enthält, ist das zweite zur Aufnahme des Filtrates bestimmte Gefäß *f* durch das Kapillarrohr *e* verbunden. Die Verschlussröhre *g* ist unten mit einem Stück Gummischlauch versehen und trägt in der Mitte ein einfaches Ventil, welches aus einem über eine kleine Öffnung geschobenen Kautschukschlauch besteht. Nachdem man die Verschlussröhre fest eingedrückt hat, werden die geeigneten Mengen Substanz und Lösungsmittel in das Gefäß gebracht, der Gummi-

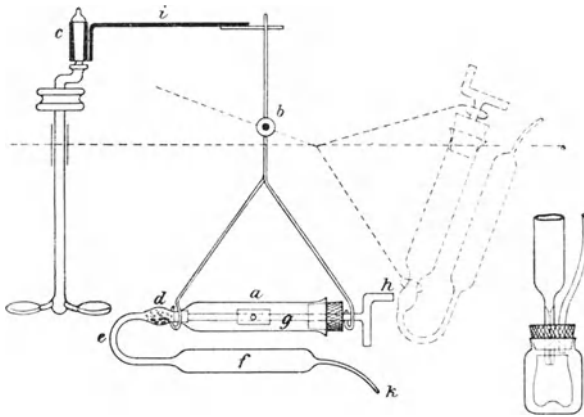


Fig. 61.

stopfen heruntergeschoben und mit Draht festgebunden. Das obere Ende der Verschlussröhre wird mit einem Stück Schlauch und Glasstab geschlossen und der Apparat in das Bad gestellt. Nach 4—5 stündigem Schütteln entfernt man die Verbindungsstange *i* und gibt dem Apparate die durch punktierte Linien gezeichnete Stellung. Der Verschluss wird dann gelockert und die Spitze *k* abgebrochen, wobei der Überdruck in a meistens genügt, um das ganze Filtrat in *f* hineinzutreiben, nötigenfalls bläst man Luft bei *h* hinein durch Quetschen eines damit verbundenen kurzen Kautschukschlauches. Das Ventil verhindert das Zurücktreten der Flüssigkeit. Nach Entfernung des Apparates aus dem Bade bricht man das Kapillarrohr bei *e* ab und lässt das Filtrat in ein gewogenes Wägetrögen fließen.

Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Kapillar- röhre vorzubeugen, kann man sich der in Figur 61, rechts, gezeichneten Anordnung bedienen, wobei das Filtrat direkt in ein gewogenes, von einer

etwas grösseren Flasche umgebenes Wägeröhrchen fliesst. Der Hauptvorteil des Apparates ist, dass man mit vollständig verschlossenem Gefässe arbeitet, wodurch Verdampfung und damit verbundene Konzentrations- und Temperaturänderungen vermieden werden.

Beurteilung der Löslichkeit schwer löslicher Körper aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen: Kohlrausch und Rose, Wied. **50**, 127 (1893) —.

β) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab.

In solchen Fällen wird man analog verfahren, wie Jacobsen¹⁾ bei der Untersuchung des xyloidinsäuren Zinks vorging.

Für die höheren (über 30° liegenden) Temperaturen geschah die Bestimmung in sehr bequemer Weise, indem eine mehr und mehr verdünnte Lösung von bekanntem Gehalte im Wasserbade, oder für 100° übersteigende Temperaturen, in Glasröhren eingeschmolzen im Luftbade langsam bis zur beginnenden Trübung erhitzt wurde.

Bekanntlich liefert die umgekehrte Methode der Abkühlung bei Salzen mit normaler Löslichkeit nur sehr ungenaue Resultate, selbst wenn diese Löslichkeit sehr schnell mit der Temperatur zunimmt. Die durch Ausscheidung des ersten Partikelchens frei werdende Wärme verzögert die Ausscheidung der Nachbarn. Die umgekehrten Verhältnisse lassen es verständlich erscheinen, dass bei der für das xyloidinsäure Zink angewandten Methode die Trübung ganz momentan eintritt, so dass man schon bei der ersten Beobachtung kaum um einen Grad im Zweifel bleibt. Nur für niedere Temperaturen muss die Bestimmung durch Eintrocknen der Lösungen ausgeführt werden, weil unter 20° die Ausscheidung des Salzes sich nicht durch eine allgemeine Trübung zu erkennen gibt, sondern das ausgeschiedene Salz in Form sehr zarter Blättchen auftritt.

Um die gesättigten Lösungen eindampfen zu können, ohne Verluste durch Verspritzen etc. befürchten zu müssen, bedient man sich nach Ostwald und Luther²⁾ der sogenannten Liebigschen Enten aus resistentem Glase, an welche, wie die Figur 62 zeigt, eine Glasröhre als Schornstein angefügt wird. Die Gewichtszunahme der Ente wird bestimmt.

Löslichkeitsregelmässigkeiten.

Literatur: Carnelly u. Thomson, Soc. **53**, 782 (1888). — Carnelly, Phil. Mag (6), **13**, 180 (1890).
Ostwald, Allgem. Chemie I, 1067.
Schroeder, Z. phys. **11**, 449 (1893).

1) B. **10**, 859 (1877).

2) Physico-chemische Messungen pag. 283.

- Walker u. Wood, Soc. **73**, 618 (1898).
 Vaubel, J. pr. (2) **51**, 444 (1895). — **57**, 72 (1898). — **59**, 30 (1899).
 Henry, C. r. **99**, 1157 (1890), **100**, 60, 943 (1890).
 Lamouroux u. Massol, C. r. **128**, 998 (1899).
 van de Stadt, Z. phys. **31**, 250 (1899).

Von zwei isomeren Körpern besitzt derjenige mit dem niedrigeren Schmelzpunkt die grössere Löslichkeit; das Verhältnis der Löslichkeiten zweier isomerer Körper ist konstant und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig.

Bei isomeren Säuren ist nicht nur die Reihe der Löslichkeiten der freien Säuren übereinstimmend mit der ihrer Schmelzpunkte, sondern auch die Salze derselben zeigen ein analoges Verhalten.

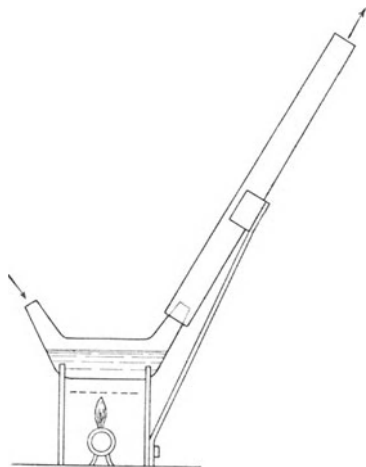


Fig. 62.

Von isomeren Verbindungen ist ferner diejenige meist löslicher (wenigstens in Wasser), welche eine weniger symmetrische Anordnung besitzt, in der aromatischen und in der Pyridinreihe sind dementsprechend die p-Verbindungen am schwersten löslich.

Die Wasserlöslichkeit nimmt im allgemeinen mit steigendem Kohlenstoffgehalte ab, mit der Zunahme der Sauerstoffatome dagegen zu.

Stark hydroxylhaltige Körper (mehrwertige Alkohole) sind in Äther schwer löslich. Unter den Salzen mit Schwermetallen sind die Bleisalze der Ölsäurereihe durch ihre Ätherlöslichkeit charakterisiert. Auch Kupfersalze sind oftmals in organischen Lösungsmitteln löslich. Gewisse Ammoniumsalze werden leicht von Chloroform aufgenommen. In Alkohol sind im allgemeinen nur die Salze der Alkalien löslich.

Vierter Abschnitt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Für die Zwecke der organischen Analyse kommt nur die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten in Betracht.

Anwendung des Pyknometers.

Für genaue Bestimmungen dient am besten das von Ostwald¹⁾ modifizierte Sprengelsehe²⁾ Pyknometer (Fig. 63).

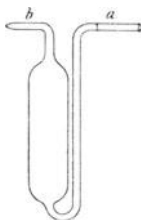


Fig. 63.

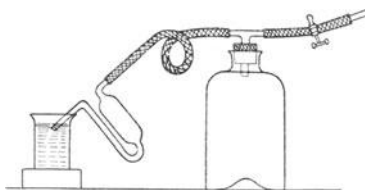


Fig. 64.

Das konstante Volum desselben reicht von der Spitze b bis zur Marke a. Man füllt in der durch die Figur 64 veranschaulichten Weise. Steht die Flüssigkeit über a hinaus, so berührt man b mit einem Röllchen Filtrierpapier, bis der Meniskus a erreicht hat. Fehlt ein wenig Flüssigkeit, so bringt man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen derselben an das bei a befindliche Ende, der Überschuss wird wieder mittelst Filtrierpapier weggenommen. Für Bestimmungen, die auf $\pm 0,0001$ genau sein sollen, genügt ein Pyknometer von 5 cc Inhalt.

Um besonders auch Dichtebestimmungen stark ausdehnbarer, flüchtiger und hygroskopischer Flüssigkeiten vornehmen zu können, hat Minozzi³⁾ die aus der Figur 65 ersichtlichen Abänderungen an diesem Apparate angebracht.

Beim Einfüllen werden an die beiden Enden m und b des Pyknometers a die Ansatzstücke f und d gesteckt, die bei f mit einer Pumpe, bei d mittelst eines doppelt durchbohrten Pfropfens, in dessen einer Öffnung ein Trockenrohr steckt, mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Gefäße verbunden sind.

1) J. pr. (2), 16, 396 (1877), 18, 328 (1878). — Hand- und Hilfsbuch pag. 109. — Vergl. Brühl, Ann. 203, 4 (1880).

2) Pogg. 150, 459 (1875).

3) Atti R. Acad. dei Lincei (5), 8, 450 (1899).

Nach dem Einfüllen bis zu einer Marke bei m schliesst man das Pyknometer mittelst c und e . Nun wird das Pyknometer in ein auf 20° gebrachtes Bad gestellt, worauf die ausgedehnte Flüssigkeit event. nach g steigt, wo sie genügend Platz findet.

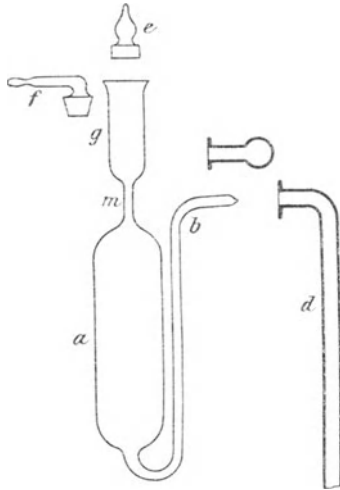


Fig. 65.

Ist das Gewicht des leeren Pyknometers P , des mit Wasser gefüllten p_1 und des mit der Substanz gefüllten p_2 , so ist das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Temperatur t

$$t = \frac{p_2 - P}{p_1 - P}.$$

Reduktion der Dichtebestimmungen auf 4° C. und den leeren Raum.

Es gilt hierfür die Gleichung:

$$d \frac{20}{4} = \frac{m}{w} (Q - \lambda) + \lambda,$$

wo m das Gewicht der Substanz und w dasjenige des Wassers in der Luft bei 20° , Q die Dichtigkeit desselben bei 20° (0.99827) und λ die mittlere Dichtigkeit der Luft (0.0012) bedeuten, also

$$d \frac{20}{4} = \frac{m \cdot 0.99707}{w} + 0.0012.$$

Ist das Wassergewicht w eines Pyknometers bei 20° einmal bestimmt, so berechnet man den Wert

$$\frac{0.99707}{w} = C.$$

Es ergibt sich dann das auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum bezogene spezifische Gewicht nach Landolt (Opt. Drehvermögen S. 137)

$$d \frac{20}{4} = m C + 0.0012.$$

Dichtebestimmungen bei beliebiger Temperatur (man wählt gewöhnlich $t = 20^{\circ}$ C.) vorzunehmen, gestattet der Apparat von Brühl¹⁾. (Fig. 66).

In den oberen Teil des cylindrischen Glasgefäßes a ist das in $1/5$ -Grade geteilte Thermometer B, zu beiden Seiten desselben die Röh-

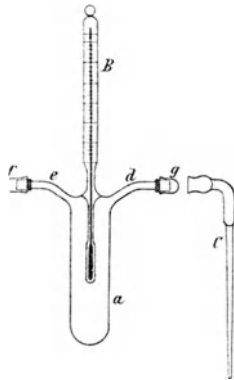


Fig. 66.

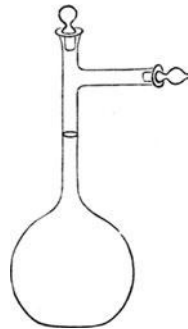


Fig. 67.

chen e und d angeschmolzen. Das Rohr e, welches etwa in der Mitte eine Marke trägt, besitzt eine Bohrung von ca. $1/2$ mm Durchmesser, während das Rohr d eine haarfeine Kapillare bildet. Beide Röhren sind mit konischen Ansätzen versehen, auf welche die Glashütchen f und g luftdicht passen. Auf den Konus des Rohres e ist auch der Ansatz des Saugrohres C luftdicht zugeschliffen.

Die Füllung des Pyknometers geschieht, indem man C und e verbindet und mit Hilfe eines auf d aufgesetzten Kautschukschlauches die Flüssigkeit durch C aufsaugt. Das Rohr C und der Schlauch werden hierauf abgenommen und das Gefäß a einige Sekunden mit der Hand fest umschlossen, bis das Thermometer sich mehrere Grade über 20° erhebt. Dann wird das Pyknometer bis zur Marke in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht, dessen Temperatur nahezu 20° ist. Binnen zwei bis drei Minuten ist das Thermometer B auf 20° gesunken.

Man berührt kurz vorher die Kapillare d mit einem Streifen Filtrierpapier und zwar so lange, bis die Flüssigkeit im Rohr e auf die Marke

1) Ann. **203**, 3 (1880). — Vgl. Mendelejeff, Pogg. **138**, 127 (1871).

eingestellt ist. Die Einstellung ist ebenso genau, als rasch ausführbar. Sobald die Flüssigkeit den gewünschten Stand erreicht hat, wird der Apparat aus dem Wasserbade herausgenommen, die Röhren mit den zugehörigen Hütchen verschlossen und gewogen. Die Beobachtungen werden mit jeder Substanz mindestens zwei- oder dreimal ausgeführt. Das Pyknometer wird also nach der Wägung wieder mit der Hand auf 22° angewärmt und in das Wasserbad gehängt. Ein Tropfen der Substanz, mit Hilfe eines Glasstabes an die Kapillare *d* gehalten, wird von dieser angesaugt, so dass sich die Flüssigkeit wieder über das Niveau der Marke erhebt und von neuem eingestellt werden kann. Die Entleerung des Pyknometers geschieht endlich, indem man mit Hilfe eines auf *d* geschobenen Schlauches, an welchem ein Gummiball befestigt ist, die Flüssigkeit durch das Rohr *e* hinausdrängt.

Zur Dichtebestimmung sehr zähflüssiger Substanzen dient ein anderer Apparat von Brühl, dessen Konstruktion aus der Figur 67 ersichtlich ist.

Dichtebestimmungen bei der Siedetemperatur der Flüssigkeit: Neubeck, Z. phys. 1, 657 (1887).



Fig. 68.

Zur Dichtebestimmung geringer Substanzmengen hat Eichhorn¹⁾ ein Aräopyknometer konstruiert (Fig. 68). Zwischen der Quecksilberkugel und der leeren Schwimmkugel ist eine etwa 10 cc fassende Hohlkugel angeblasen, welche zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dient. Beim Gebrauche füllt man diese Glaskugel mit der betreffenden Substanz, setzt den Glasstopfen so auf, dass kein Luftbläschen innerhalb der Kugel bleibt, spült die Kugel mit Wasser gut ab und setzt das Ganze in ein passendes, mit Wasser von 15° C. resp. $17,5^{\circ}$ C. gefülltes Gefäß. Die Skala, welche an dem Instrumente angebracht ist, zeigt dann direkt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit beim Ablesen des Standes am Wasserspiegel. Der Apparat kann ebensogut für Flüssigkeiten, die leichter, als für solche, die schwerer als Wasser sind, konstruiert werden.

Dichtebestimmung mit der Pipette²⁾.

Hat man nur ganz geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so kann man nach Ostwald immer noch auf 0.001 genaue und rasch ausführbare Bestimmung in folgender Weise ausführen. In eine Pipette von 1 cc Inhalt, welche mit fast kapillaren Röhren versehen ist (Fig. 69), saugt man die Substanz bis zur Marke ein und bringt sie mittelst eines aus Draht gebogenen Trägers auf die Wage. Der Kapillardruck verhindert

1) Pharm. Ztg. (1890), 252. — Z. anal. 30, 216 (1891). — D. R. P. 49683.

2) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch 144.

ein Ausfließen vollständig, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine Tara hergestellt, welche gleich dem Gewichte der leeren

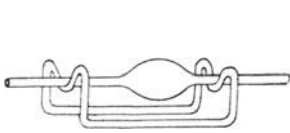


Fig. 69.

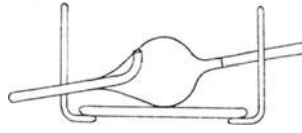


Fig. 70.

Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergibt die erforderliche Zulage unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht, dessen Konstruktion aus Figur 70 ersichtlich ist.

Schweitzer und Lungwitz¹⁾ haben ein noch verlässlicheres Instrument angegeben.

Anwendung der hydrostatischen Wage.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die in genügender Menge zur Verfügung stehen, kann auch die Mohr²⁾-West-

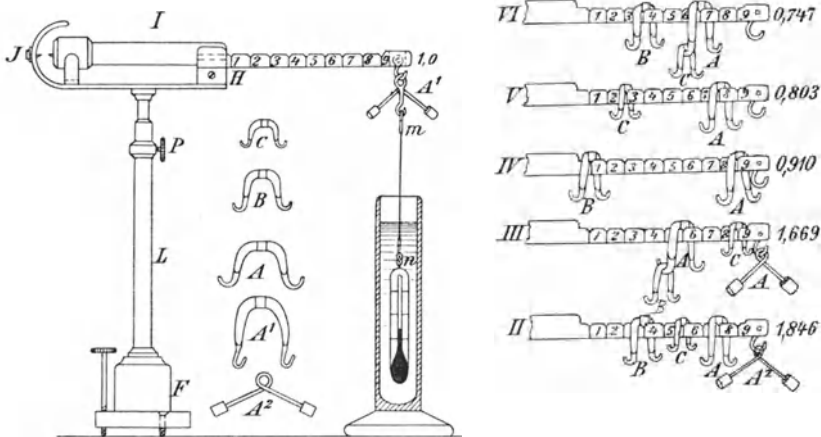


Fig. 71.

phalsche³⁾ Wage benutzt werden, mittelst deren man die spezifischen Gewichte direkt mit einer für drei Dezimalen reichenden Genauigkeit ablesen kann. (Fig. 71.)

1) Am. soc. 15, 190 (1893).
 2) Pharmazeutische Technik (1853).
 3) Arch. 10, 322 (1867). — Z. anal. 9, 23 (1870).

Die Wage besteht aus einem Stative, dem in das Lager desselben einzulegenden Balken, einem Senkkörper von Glas mit Thermometer und den Gewichten. Der Stativfuss *f* endigt nach oben in ein mit einer Pressschraube *P* versehenes Leitungsrohr *L*, worin sich das Oberteil auf- und abschieben, sowie feststellen lässt. Das Oberteil trägt an einer Seite das Achsenlager *H*, auf der anderen eine Spitze *J*, die für die Einstellung des Nullpunktes dient.



Fig. 72.

Der Balken ist von Achse zu Achse in 10 Teile geteilt und gekerbt und läuft nach der entgegengesetzten Seite in ein Balanciergewicht mit Zunge aus.

Der Senkkörper ist ein kleines Thermometer von 4 cm Länge und 5 mm Durchmesser und einer Skala von 5—25° C. Am oberen Ende des Körpers ist eine Platinöse eingeschmolzen, in die der Aufhängungsdraht eingefügt und andererseits mit dem stärkeren Aufhängegliede *m* verbunden wird.

Die Gewichte sind so hergestellt, dass die drei grössten (*A*, *A*₁ und *A*₂) gleich sind dem Gewichte des vom Körper verdrängten destillierten Wassers bei 15° C. als Normaltemperatur. Die Schwere des Reiters *B* ist $\frac{1}{10}$ von *A*, die von *C* $\frac{1}{100}$ von *A*.

Zum Gebrauch stellt man die Wage auf einen möglichst horizontalen Tisch und bringt die Zange zum Einspielen auf den Nullpunkt.

In Wasser von 15° wird dann durch Aufhängen von *A*₂ entsprechend Fig. I Gleichgewicht hergestellt.

Hat man eine Flüssigkeit, die schwerer ist, so benutzt man noch, wie die Beispiele II, III und IV zeigen, die Reiter *A*, *B* und *C*. Ist die Flüssigkeit leichter als Wasser, so wird *A*₂ abgehängt (*V*, *VI*).

Die dritte Dezimalstelle lässt sich mit Genauigkeit bestimmen, die vierte, wenn die Flüssigkeit wenig adhärirt, noch schätzen.

Die Drähte, an denen der Körper hängt, sind verhältnismässig fein, trotzdem tut man gut, die bei der Justierung der Gewichte angewandte Einsenkungstiefe bei den folgenden Bestimmungen beizubehalten. Es wird diese so fixiert, dass nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahtes sich in der Flüssigkeit befindet.

Oftmals wird es unangenehm empfunden, dass der feine Aufhänge- draht schwierig gerade zu bringen ist, da er ob seiner geringen Dicke bei dem leisesten Fingerdruck bogenförmige Krümmungen annimmt. Man

richtet denselben bequem schnurgerade, ohne dass der Schwimmkörper Gefahr läuft, verletzt zu werden, indem man den Draht durch die Flamme einer gewöhnlichen Spirituslampe zieht, so dass er eben zu glühen beginnt, und dabei ein wenig spannt¹⁾.

Eine abgeänderte Konstruktion (nach Reiman n²⁾) gestattet, mit den üblichen Gewichtsatzstücken auszukommen. Die Konstruktion des Apparates ist aus der Figur 72 ersichtlich.

Der Senkkörper wird so justiert, dass er gerade 1, 5 oder 10 g Wasser verdrängt.

¹⁾ G a w a l o v s k i, Z. anal. **30**, 210 (1891).

²⁾ D. R. P. 791 (1877). — Arch. (N. F.) **7**, 338 (1878).

Drittes Kapitel.

Elementaranalyse.

Unter „Elementaranalyse“ der organischen Substanzen wird die quantitative Bestimmung der in kohlenstoffhaltigen Körpern vorhandenen Elemente auf dem Wege der Oxydation mit überschüssigem Sauerstoff verstanden. Elementaranalyse im engeren Sinne ist die Bestimmung von Kohlenstoff als Kohlensäure, im allgemeinen kombiniert mit der Wägung des zu Wasser verbrannten Wasserstoffs.

Eine qualitative Untersuchung auf Kohlenstoff bezw. Wasserstoff anzustellen, ist kaum nötig und auch auf anderem Wege als dem der Verbrennung nicht immer leicht und mit Sicherheit auszuführen. Dagegen erscheint es unerlässlich, bei Substanzen, deren nähere Zusammensetzung nicht bekannt ist, auf das Vorhandensein von Elementen zu prüfen, die entweder nur indirekt bestimmt werden — wie in der Regel der Stickstoff — oder die sonst leicht übersehen bezw. verwechselt werden können, wie der Schwefel, welcher ein zwei Sauerstoffatomen entsprechendes Atomgewicht besitzt.

Zu welchen Irrtümern das Ausserachtlassen der qualitativen Analyse führen kann, sei an einigen Beispielen erläutert.

Das von Gmelin 1824 entdeckte Taurin hatte Demarcay 1838 analysiert¹⁾ und demselben die Formel $C_4H_7NO_{10}$ zugeteilt. Pelouze und Dumas²⁾ haben diese Analyse wiederholt und bestätigt.

Erst Redtenbacher³⁾ entdeckte 1846 den Schwefelgehalt dieser, nunmehr $C_4H_7NO_6S_2$ formulierten Substanz. „Es ist“ — sagt Redtenbacher — „ganz klar, wie es leicht möglich war, dass die früheren Unter-

¹⁾ Ann. **27**, 287 (1838).

²⁾ Ann. **27**, 292 (1838).

³⁾ Ann. **57**, 171 (1846).

sucher des Taurins den Schwefel übersehen konnten, da er einerseits so innig gebunden, andererseits aber ein doppelt so grosses Atom wie Sauerstoff hat, so dass der vernachlässigte Schwefelgehalt mit vier Äquivalenten Sauerstoff gerade aufging“.

Liebig bestimmte¹⁾ die Formel der von ihm aus dem Muskelfleische verschiedener Tiere isolierten Inosinsäure aus der Analyse des Kalium- und Baryumsalzes zu $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$. — Gregory²⁾ und Creite³⁾ hatten seither die Substanz in Händen; Limpricht⁴⁾ untersuchte das Baryumsalz von neuem und formulierte es als $C_{13}H_{17}Ba_2N_5O_{14}$.

Endlich, nachdem die Substanz ein halbes Jahrhundert bekannt war, fand Haiser⁵⁾, dass dieselbe Phosphorsäure enthält und der Formel $C_{10}H_{13}N_4O_8P$ entspricht. Der Unterschied in der Formel, welche Liebig für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten inosinsauren Baryums aufgestellt hat, und Haisers Formel besteht darin, dass letztere an Stelle von zwei Sauerstoffatomen ein Atom Phosphor enthält. Dadurch ist eine Differenz im Molekular-Gewicht um zwei Einheiten bedingt und deshalb können nur geringfügige Unterschiede in Bezug auf die Werte der einzelnen Bestandteile eintreten.

Dass Liebig den Phosphorgehalt in der Inosinsäure übersehen hat, ist um so auffallender, als er auf Seite 321 seiner Abhandlung bemerkt: „Bei seiner Lösung in heissem Wasser bietet er (der inosinsaure Baryt) eine ähnliche Erscheinung dar, wie der phosphorweinsaure Baryt; wenn eine bei etwa 70° gesättigte wässrige Lösung zum Sieden erhitzt wird, so schlägt sich ein Teil des Salzes in Gestalt einer harzähnlichen Masse nieder“, etc.; es erscheint aber erklärlich, da Liebig die inosinsauren Salze mit Bleichromat gemischt der Verbrennung unterworfen und daher die Verbrennungsrückstände nicht untersucht hat.

Dass es auch vorkommen kann, dass ein Bestandteil quantitativ bestimmt wird, der gar nicht vorhanden ist, zeigt die Untersuchung von Benedikt⁶⁾ über Hämatein und Brasilein, in denen er sowohl nach der Dumasschen als auch nach der Varrentrap-Willschen Methode 1,36 bis 1,6% Stickstoff fand, während diese Körper⁷⁾ durchaus keinen Stickstoff enthalten.

Benedikt, welcher diese Verbindungen für ausserordentlich schwer verbrennlich hielt, „musste die mit Kupferoxyd innig gemischte Substanz

1) Ann. **62**, 317 (1847).

2) Ann. **64**, 107 (1847).

3) Zeitschr. f. rationelle Medizin **36**, 195.

4) Ann. **133**, 301 (1865).

5) M. **16**, 194 (1895).

6) Ann. **178**, 98 (1875).

7) Halberstadt u. Reis, B. **14**, 611 (1881). — Buchka u. Erck, B. **18**, 1142 (1885).

durch 4 bis 5 Stunden zur hellen Rotglut erhitzen, bevor die Gasentwicklung völlig aufhörte.“

Der Fehler liegt also hier in einer unrichtigen Ausführung der Methode.

Es sei auch daran erinnert, dass man bei der Charakterisierung von Substanzen durch Farb- oder Geruchsreaktionen sehr vorsichtig sein muss.

So wurde z. B. der eigentümliche „Mäusegeruch“, welcher vielen Säureamiden anzuhaften pflegt, für ein charakteristisches Merkmal derselben gehalten¹⁾, bis es sich zeigte²⁾, dass derselbe durch Umkrystallisieren der Amide aus Äther oder Benzol vollkommen zum Verschwinden gebracht wird.

Wie das Ausbleiben der „Indopheninreaktion“ zur Entdeckung des Tiophens geführt hat, erzählt Thorpe sehr anschaulich in seiner Gedächtnisrede für Viktor Meyer³⁾: „Im Verlaufe seiner Vorlesungen über Benzolderivate war es, dass Meyer zu der vielleicht schönsten aller seiner Entdeckungen gelangte — zu der des Tiophens . . . Er wollte seinen Hörern die Indopheninreaktion Baeyers vorführen, die zu dieser Zeit zum Benzolnachweise diente; aber zu seinem Erstaunen zeigte sich keine Spur der charakteristischen Blaufärbung, obwohl er nach seiner Gewohnheit das Experiment kurz vor der Vorlesung ausprobiert hatte. Es stellte sich heraus, dass sein Assistent Sandmeyer — selbst eine der „Entdeckungen“ Meyers — ihm eine Probe Benzol gereicht hatte, das im Kolleg aus Calciumbenzoat durch Erhitzen dargestellt worden war, während er darauf aufmerksam machte, dass die Vorprobe mit gewöhnlichem Laboratoriumsreagens — dem Benzol purissim. crystallisatum des Handels, natürlich Teerbenzol — angestellt wurde. Vielbeschäftigt, wie V. Meyer damals war, hätte er wohl diesen Zwischenfall unberücksichtigt lassen können oder wäre der Ursache desselben nicht augenblicklich nachgegangen. Aber das war nicht seine Art.

Fortuna teilt ihre Loose unparteiisch aus, und jeder kann einen Treffer machen; aber es ist nicht jedermanns Sache, zu merken, wann das Glück ihm hold ist, noch zu wissen, wann man die Gelegenheit beim Schopfe fassen muss.

Madame de Staël sagt einmal, man könnte ein recht interessantes Buch darüber schreiben, was für gewaltige Folgen oft aus kleinen Divergenzen sich ergeben; und solch eine kleine Divergenz war es, die V. Meyers Aufmerksamkeit fesselte. Sofort begann er, den Ursachen der Erscheinung nachzugehen. Alle Sorten Benzol, die in Zürich aufzutreiben

¹⁾ Siehe z. B. Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch III, 461 (1884). — Beilstein, 2. Aufl. 983 (1886).

²⁾ Mason, Ch. News 57, 241 (1888). — Hentschel, B. 23, 2395 (1890). — Hofmann 250, 315 (1889). — Baur, Z. phys. 2, 867 (1888).

³⁾ Soc. 77, 189 (1900).

waren, wurden untersucht und bald stand es fest, dass nur Teerbenzol die Indopheninreaktion zeigt. Meyers erste Idee war, dass letztere durch ein Isomeres verursacht werde, ein zweites im Steinkohlenteer vorhandenes Benzol. In weniger als einem Monat hatte er sich aber davon überzeugt, dass es einen schwefelhaltigen Begleiter des Benzols gebe und dass Baeyers Indophenin wahrscheinlich eine Schwefelverbindung sei. — Meyer fand, dass Teerbenzol nach wiederholtem Schütteln mit Vitriolöl nicht mehr mit Isatin reagiert Durch Destillation des beim Ausschütteln von 10 Litern Benzol mit Vitriolöl erhaltenen Produktes erhielt er einige Kubikcentimeter eines farblosen, dünnflüssigen schwefelhaltigen Öles, das gegen 83° siedete und eine intensive Indopheninreaktion gab.“

Dieses Produkt, das V. Meyer zuerst Thianthren, dann Thiophan und Thiol nennen wollte, wurde schliesslich Thiophen genannt, wodurch es als schwefelhaltiges Analogon des Benzol charakterisiert wurde.

Im folgenden gelangen zuerst die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff, dann die Stickstoffbestimmung zur Besprechung. Hieran schliesst sich die Bestimmung der Halogene und des Schwefels und endlich wird das Verhalten aller übrigen Elemente besprochen, welche in organische Substanzen eingeführt werden können.

Erster Abschnitt.

Elementaranalyse.

(Quantitative Bestimmung von C und H.)

1. Geschichtliches ¹⁾.

Die Geschichte der organischen Elementaranalyse beginnt mit Lavoisiers grundlegenden Arbeiten, die diesen genialen Forscher zum Nachweise der Irrigkeit der phlogistischen Hypothese führten.

Bereits im Jahre 1784 spricht Lavoisier ²⁾ die noch heute geltenden Grundsätze aller Methoden, welche die quantitative Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes der organischen Substanzen bezwecken, mit bewundernswerter Schärfe und Klarheit aus, dass nämlich bei der

¹⁾ Kopper, Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse, Inaug.-Diss. Tübingen 1877. — Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899.

²⁾ Mem. de l'Acad. 1784, 593. — Siehe auch ferner Mem. de l'Acad. royal. des sciences 1781, 448. — Traité de chimie 2. ed., II, 171. — Oeuvres de Lavoisier III, 773 (1865). — Kopp, Geschichte der Chemie IV, 249.

Verbrennung der organischen Substanzen mit einem Überschuss von Sauerstoff nur Kohlensäure und Wasser gebildet werden:

«Mais si l'esprit de vin et les huiles sont composés principalement d'air inflammable et de substance charbonneuse; si d'un autre coté il est démontré que dans une Combustion quelconque, l'air vital ou plutôt sa base que j'ai nommé principe oxygine se combine avec la substance qui brûle; enfin si principe oxygine combiné avec l'air inflammable, forme de l'eau, si, combiné avec la substance charbonneuse, il forme de l'air fixe ou acide charbonneux, il est évident que, dans la combustion de l'esprit de vin et des huiles il doit se former de l'eau et de l'acide charbonneux et

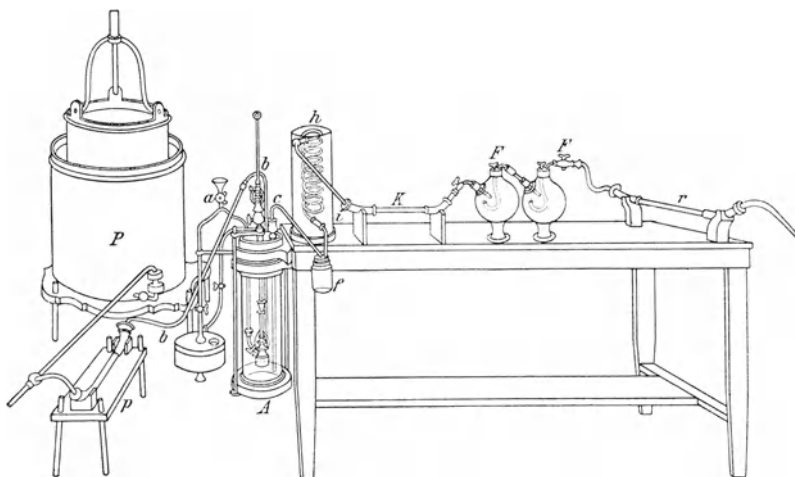


Fig. 73.

Verbrennung nach Lavoisier.

que le poids total des matières doit se trouver augmenté de toute la quantité d'air vital qui s'est combiné avec la substance qui e été brûlée. Cette Theorie de la combustion est démontrée en partant des bases que j'ai cherche à établir dans mes précédens Memoires; mais il me restoit à déterminer avec précision les quantités, d'eau et d'acide charbonneux formées pendant la combustion des differentes substances, afin d'en conclure la quantité d'air inflammable et de principe charbonneux qu'elles contiennent: c'est l'objet que je me suis proposé à l'égard de quelques unes, dans les experiences dont je vais rendre compte.»

Leicht verbrennliche Stoffe, wie Weingeist, Öl und Wachs unterwarf Lavoisier der Analyse, wobei er annahm, dass diese Substanzen ausschliesslich aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt seien.

Sein Apparat, den die Figur 73 wiedergibt, sollte nicht allein die quantitative Ermittlung des durch die Verbrennung gebildeten Wassers, sondern auch die der Kohlensäure durch direkte Wägung gestatten; die „Einrichtung zwingt trotz ihrer Schwerfälligkeit zur Bewunderung, zeigt sie doch in Wesen und Anordnung schon den Keim der noch heute üblichen Methoden“. (Dennstedt).

Die Verbrennung geschah in einem becherartigen Glasgefäße A, dessen Deckel in einer Rinne vermittelst Quecksilber hermetisch aufgesetzt werden konnte. Der Deckel hatte 3 Durchbohrungen. Durch die eine ging das heberförmige Rohr a, welches die Lampe während der Verbrennung mit Öl zu versehen hatte, durch die zweite das Rohr b, das der Lampe den aus dem Gasometer P kommenden und durch die Vorrichtung p getrockneten Sauerstoff zuführte. In die dritte Durchbohrung war ein Ableitungsrohr c eingepasst, dazu bestimmt, die erzeugten Verbrennungsprodukte nach den gewogenen Absorptionsapparaten zu führen. In der Flasche f wurde zunächst das entstandene Wasser aufgefangen und die letzten Spuren desselben teils in dem Schlangenrohr h kondensiert, teils in dem mit hygroskopischem Salz (sel hygroscopique) gefüllten Rohr k absorbiert. Dann strichen die Gase durch ein System von kugelförmigen Flaschen F. Die Figur zeigt deren nur zwei, in Wirklichkeit waren es indessen acht bis neun und enthielt die letzte derselben Ätzkalklösung, die vorhergehenden Kalilauge. Wurde während der Anstellung des Versuchs die Flüssigkeit in der letzten Kugelflasche nicht getrübt, so war man zu der Annahme berechtigt, dass die erzeugte Kohlensäure vollständig absorbiert worden war. Um die Gase von mitgerissener Feuchtigkeit zu befreien, wurden sie schliesslich durch die mit „hygroskopischem Salz“ gefüllte Röhre r geleitet. Die Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate nach der Verbrennung ergaben die Gewichtsmengen des entstandenen Wassers bezw. der Kohlensäure.

Auch die Benutzung von Sauerstoff abgebenden Metalloxyden, wie Quecksilberoxyd und Braunstein, ferner von chlorsaurem Kali wird schon von Lavoisier angegeben.

Die so erhaltenen Resultate sind zwar praktisch — aus mehreren Gründen — vollständig wertlos, zumal auch die Versuche selbst erst viele Jahre nach Lavoisiers Tod bekannt wurden und für die Entwicklung der Elementaranalyse ganz ohne Bedeutung geblieben sind. „Trotzdem sehen wir mit staunender Bewunderung auf diesen grossen Geist, der, auch hier weit seiner Zeit vorseilend, nicht nur das Baumaterial für die Entwicklung der organischen Analyse herbeischafft, sondern auch ihr Wesen, nämlich die Bestimmung des Wasserstoffs als Wasser, die des Kohlenstoffs als Kohlensäure, in voller Schärfe erfasst und die späteren Methoden, die nicht zum mindesten das Gedeihen der organischen Chemie bedingten, man möchte fast sagen vorausahnte“. (Dennstedt).

Die nächste Etappe in der Entwicklung der Elementaranalyse bilden die Analysen von Gay-Lussac und Thénard ¹⁾. (Fig. 74.)

Getrennt abgewogene Quantitäten von der zu verbrennenden Substanz und von feingepulvertem chlorsaurem Kali, dessen Gehalt an wirkendem Sauerstoff vorher genau bestimmt worden war, wurden innig mit einander gemengt, die Mischung mit Wasser befeuchtet und nun in kleine Kugeln geknetet, die bei 100° C. getrocknet wurden. Organische Säuren wurden vorher mit Ätzkalk oder Ätzbaryt gemengt und das nach der Verbrennung zurückgebliebene kohlensaure Salz in Rechnung gezogen. Die Menge des angewandten chlorsauren Kali betrug immer ein halbmal

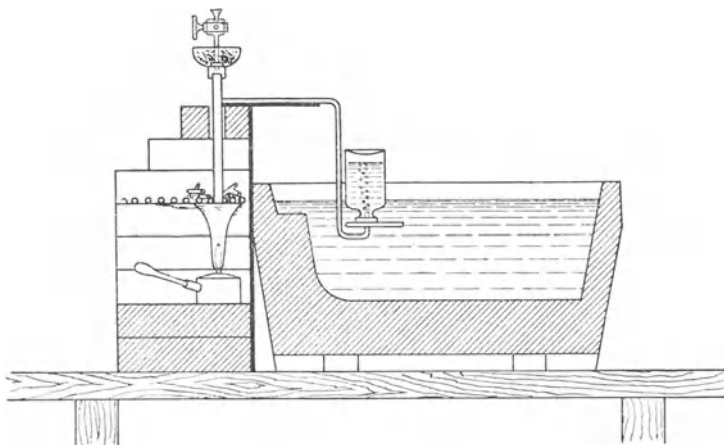


Fig. 74. Verbrennung nach Gay-Lussac und Thénard.

mehr als theoretisch zur vollständigen Oxydation der organischen Substanz nötig gewesen wäre. Bei der Verbrennung der stickstoffhaltigen animalischen Stoffe wurde indessen nur die der Theorie nach nötige Menge des Oxydationsmittels angewandt, um einer etwaigen Oxydation des Stickstoffs vorzubeugen. Die Verbrennung geschah in einer 0,2 Meter langen, 8 mm weiten aufrechtstehenden Glasröhre. Dieselbe war versehen mit einem seitlichen Ableitungsrohr, welches die entweichenden Gase über Quecksilber aufzusammeln gestattete. Am oberen Ende der Verbrennungsröhre war ein Hahn angebracht, der nicht durchbohrt war, sondern nur eine Vertiefung hatte. Vor Anstellung der eigentlichen Verbrennung wurde das untere Ende der Röhre zur heftigen Rotglut erhitzt und nun mit Hilfe des Hahns einige der erwähnten Kugeln in die Röhre gebracht, um sämtliche atmosphärische Luft aus dem Apparat zu verdrängen. Dann

¹⁾ Recherches chimico-physiques 2, 265 (1811). — Ann. de chim. 74, 47 (1810). — Gilberts Ann. 37, 401 (1811).

erst wurde eine gewogene Anzahl Kugeln, welche im ganzen höchstens 0,6 g organische Substanz enthielten, eine nach der anderen in die Röhre gebracht und die entwickelten Gase in passenden Gefässen aufgesammelt. Die Analyse der Gase bestand darin, dass dieselben mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Wasserstoffgas verpufft und die Menge der erzeugten Kohlensäure durch Absorption mit Ätzkali bestimmt wurde. Da so die Menge der verbrannten Substanz, die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs und die Menge der entstandenen Kohlensäure bekannt war, so hatte man alle Daten, um die Menge des während der Verbrennung gebildeten Wassers zu berechnen. Gay-Lussac und Thénard leiteten hieraus die quantitative Zusammensetzung der verbrannten Substanz ab und erhielten bei der Analyse von 14 stickstofffreien und 4 stickstoffhaltigen Substanzen zum Teil sehr genaue Resultate.

Berzelius¹⁾ vermied die Unzukömmlichkeiten des aufrechtstehenden Rohres. Sein Verfahren, das soweit vollkommen war, dass es ihn zur Erkenntnis der für die organischen Substanzen geltenden stöchiometrischen Gesetze führte²⁾, war folgendes:

5 bis 8 Gran (Troy-Gewicht)³⁾ der reinen trockenen Substanz wurden mit 30 bis 40 Gran feingepulvertem chlorsaurem Kali in einem trockenen Porzellanmörser gemischt und die erhaltene Mischung mit ihrem 10fachen Gewicht an reinem Kochsalz vermennt. In eine genügend lange, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{8}$ Zoll weite Verbrennungsröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen war, wurde nun zunächst eine Mischung von Kochsalz mit etwa 3 Gran chlorsaurem Kali gebracht, dann die Mischung mit der organischen Substanz nachgefüllt, wobei der an dem Mörser festhaftende Rest durch Zusammenreiben mit grobkörnigem Kochsalz nachgespült und endlich wieder mit einem Gemenge von Kochsalz und Chlorat überschichtet wurde. Die Verbrennungsröhre wurde nun an der offenen Seite zu einer langen Spitze ausgezogen und mit Hilfe von Backsteinen in eine schwach gegen den Horizont geneigte Lage gebracht (s. Fig. 75). Von aussen war die Verbrennungsröhre mit Zinnblech umwickelt, welches sich durch einen mehrfach darum gewundenen Eisendraht fest an die Wand der Glasröhre anschloss. Sobald die Absorptionsapparate angepasst waren, wurde zunächst bei B erhitzt und hiermit allmählich durch Weiterrücken des Schirms bis an das Ende der Röhre fortgeschritten. Zur Aufnahme des während der Verbrennung gebildeten Wassers diente eine dünne gläserne Vorlage A, an welche sich ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr R von 20 Zoll Länge anschloss. Die entwickelte Kohlensäure wurde über Quecksilber in der Glocke G, deren Kapazität etwa 33 Cbk.-Zoll betrug, aufgesammelt

1) Thomsens Annals of philosophy 4, 401 (1814).

2) Annals of philos. 5, 93, 174, 260, 273 (1815).

3) 0·3 bis 0·5 gr.

und dort durch Ätzkalistückchen, welche sich in einem kleinen Glasgefäße *g* befanden, absorbiert. Am Schlusse der Verbrennung wurde der hinterste Teil der Verbrennungsröhre stark erhitzt, wobei sich das daselbst befindliche Chlorat zersetzte und das entwickelte Sauerstoffgas alle etwa noch in der Verbrennungsröhre oder den anderen Teilen des Apparates enthaltene Kohlensäure nach der Glocke *G* trieb.

Zu diesen Verbrennungen verwandte *Berzelius* ausschliesslich Bleisalze organischer Substanzen. Da aber hierbei das zurückbleibende Blei-

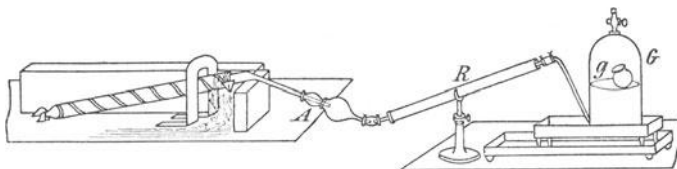


Fig. 75. Verbrennung nach *Berzelius*.

oxyd einen Teil des überschüssig vorhandenen Kochsalzes zersetzte, unter Bildung von Chlorblei und Ätz-Natron, welch' letzteres Kohlensäure zurückhalten musste, so wurde die Kohlensäuremenge, welche der Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Bleioxyds entsprach, zu der durch Wägung ermittelten addiert.

Keines der bisher beschriebenen Verfahren gestattete indessen eine genügend genaue Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Die letzteren liessen bei der Verbrennung stets einen beträchtlichen Teil ihres Stickstoffs als salpetrige Säure austreten und ihre Analyse ergab infolgedessen meistens Resultate, welche sich von den richtigen weit entfernten.

*Gay-Lussac*¹⁾ gebührt das Verdienst, durch Einführung des Kupferoxyds den ersten Grund zu einer genauen Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen gelegt zu haben; indem er die mit ihrem zwanzigfachen Gewicht an CuO gemengte Substanz in ein aufrecht stehendes einseitig zugeschmolzenes Glasrohr brachte, in welches noch Kupferdrehspäne gefüllt wurden, war er im stande, die Analyse der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure und anderer Stoffe mit Erfolg auszuführen.

So war denn eigentlich so ziemlich alles vorhanden, was die Ausführbarkeit von organischen Elementaranalysen bedingt. „Was aber fehlte — sagt *Dennstedt* — das war ein Verfahren, das mit einfachen Hilfsmitteln ohne übermässigen Zeitaufwand gestattete, in nicht zu geringen Substanzmengen mit voller Sicherheit, wenigstens in der Hand der Geübten, die drei wichtigsten Elemente der organischen Verbindungen, Kohlenstoff,

¹⁾ *Ann. de chimie* **95**, 184 (1815). — **96**, 53 (1815) — vgl. *Döbereiner, Schweigers Journal* **17**, 369 (1816).

Wasserstoff und Stickstoff — die direkten Methoden zur Bestimmung des Sauerstoffs sind von den Chemikern stets als Stiefkinder betrachtet worden und dürften es auch für die Zukunft bleiben — schnell und zuverlässig zu bestimmen; es fehlte der Mann, der die gesammelten Erfahrungen unter Erkennung und Vermeidung der noch vorhandenen Mängel und Schwierigkeiten zusammenfasste und zu einer Waffe schweisste, die der mächtig aufstrebenden organischen Chemie den Weg bahnen konnte zu ihrem noch heute bestaunten Siegeszuge. Dieser Mann war Liebig!

Wenn man seine Abhandlung „Über einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper und über die Zusammensetzung einiger organischen Substanzen“ im ersten Hefte des Jahrgangs 1831 von Poggendorffs Annalen durchliest und die dazu gehörige und hier wiederholte Abbildung Fig. 76 betrachtet, so gewinnt man anfangs zumal bei der schlichten Art der

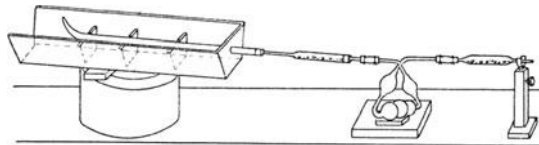


Fig. 76. Verbrennung nach Liebig.

Darstellung gewiss nicht den Eindruck, als habe man es mit einer Arbeit von epochemachender Bedeutung zu tun. Diesen Eindruck haben auch Liebig's Zeitgenossen nicht gehabt, denn spärlich nur fließen die Worte der Anerkennung und reichlich sind die Vorschläge nicht immer verständnisvoller Abänderungen. Liebig selbst war jedoch der Bedeutung seiner Methode vollständig sicher, und gewiss hat er bei seiner lebhaften Natur, wie auch aus seinem Briefwechsel jener Zeit hervorgeht, es oft schmerzlich empfunden, dass andere sein Verdienst nicht anerkannten oder gar ihm Abgelauchtes zu eigenem Ruhme zu verwerten suchten.

Sehen wir zu, mit welchen Hilfsmitteln Liebig die geschilderte und nicht hoch genug zu rühmende Verbesserung der alten, wenn nicht gar die Schaffung einer neuen brauchbaren Methode der Elementaranalyse bewirkte, so müssen wir sagen, dass sie ganz ausserordentlich einfacher Natur sind, ja so einfach, dass wir uns ordentlich Mühe geben müssen einzusehen, dass mit so einfachen, man möchte sagen selbstverständlichen Vorrichtungen so Grosses geleistet werden konnte. Seine Neuerungen beziehen sich, wenn man von der Anwendung der Luftpumpe zum Austrocknen des gefüllten und mit heissem Sande umgebenen Verbrennungsrohres, wobei auch bei Verbrennung von Flüssigkeiten diese durch die in der kleinen Glaskugel enthaltene Luftblase herausgedrückt werden und dadurch stossweises Verbrennen verhütet wird, absieht, nur auf drei Punkte, sie sind: der Kohlenofen, die bayonnetförmige Spitze des Verbrennungsrohres und der Kaliapparat.“

Was seit Liebig an Verbesserungen der Methode geleistet wurde — Einführung von Spiritus- und Gasöfen an Stelle der immerhin nicht sehr bequemen und unsauberen Kohlenfeuerung, Anwendung des beiderseits offenen Rohres u. s. f., tangiert nicht das Wesen des Verfahrens,

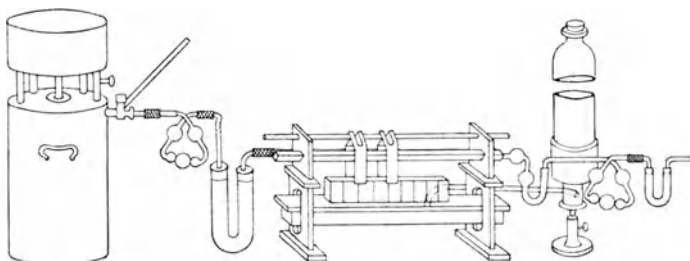


Fig. 77. Verbrennung nach Hess.

nach welchem nunmehr seit über siebenzig Jahren in der ganzen Welt fast ausschliesslich gearbeitet wird.

Nur noch eines Apparates sei kurz gedacht, des von Hess¹⁾ in Vorschlag gebrachten, später von Erdmann und Marchand²⁾ modifizierten, mit Weingeistofen gespeisten Verbrennungssystem, das zum ersten Male vollkommen die Anordnung aller Bestandteile zeigt, wie sie seither in Anwendung stehen. (Fig. 77.)

2. Bestimmung von C und H in Substanzen, welche ausser diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig.)

A. Nicht besonders flüchtige Substanzen.

Dieselben werden in einem beiderseits offenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, das um 12—15 cm länger ist, als der benutzte Ofen, verbrannt. Die Beschickung des Rohres, welches eine lichte Weite von 10—14 mm haben soll — bei einer Wandstärke von ca. 2 mm — ist aus nachfolgender Skizze zu ersehen:



Fig. 78.

Das benutzte Kupferoxyd wird am besten durch Oxydation von Kupferdraht oder Kupferdrehspänen gewonnen, auch gekörntes Oxyd ist

¹⁾ Pogg. 46, 179 (1839).

²⁾ J. pr. (1), 27, 129 (1842)

wohl verwendbar. Es wird beiderseits von kurzen gut anschliessenden Röllchen aus Kupferdrahtnetz zusammengehalten, die beim nachfolgenden Ausglühen des Rohres im Sauerstoffstrom oxydiert und dadurch an ihrer Stelle fixiert werden.

Die Substanz (0.15—0.3) wird in einem Platin-, Kupfer- oder Porcellanschiffchen von 3—5 cm Länge abgewogen.

Hinter dieses schiebt man eine Spirale aus oxydiertem Kupferdraht von 10—15 cm Länge, die um einen am hinteren Ende zu einer Schlinge gedrehten starken Draht gewickelt ist.

Das Rohr wird durch gut schliessende, einfach durchbohrte Kautschukstopfen, welche nahezu cylindrische Form haben sollen einerseits mit den Gasometern, bezw. Trockenapparaten, andererseits mit den Absorptionsröhrchen verbunden.

Man braucht je einen grossen Luft- und Sauerstoffgasometer und trocknet die Gase vor ihrem Eintritt in das Rohr zunächst in mit Schwefelsäure beschickten Waschflaschen, lässt dieselben dann durch Absorptions-

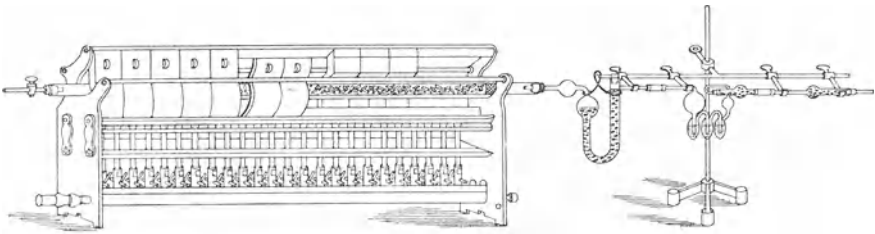


Fig. 79.

türme oder Röhren, welche Natronkalk, Chlorcalcium und Ätzkali enthalten, passieren und schliesslich in einen Habermannschen Hahn treten, welcher gestattet, nach Wunsch Luft- oder Sauerstoff in genau reguliertem Strome austreten zu lassen. Zwischen den Habermannschen Hahn und das Verbrennungrohr schaltet man noch einen kleinen mit wenigen Tropfen Schwefelsäure beschickten Blasenähler ein.

Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser. Ein U-förmiges Rohr, das mit erbsengrossen Körnern von schaumigem Chlorcalcium gefüllt ist, dient zur Absorption des Wassers. Da das Chlorcalcium freien Ätzkalk oder basische Magnesiumsalze zu enthalten pflegt, welche Kohlensäure zurückhalten würden, wird durch das Röhrchen vor dem erstmaligen Gebrauche einige Stunden hindurch Kohlensäure und dann wieder Luft geleitet. Das Chlorcalciumrohr wird mittelst des an der Kugelseite befindlichen Ansatzröhrchens mit der Verbrennungsröhre derart verbunden, dass das Ende des Glasröhrchens nur ganz wenig aus dem Kautschukstopfen herausragt.

Durch ein kurzes Stück von starkwandigem Kautschukschlauch wird das CaCl_2 -Rohr andererseits Glas an Glas mit dem zur Kohlensäureabsorption bestimmten Kaliapparate verbunden, der seinerseits noch ein weiteres in seiner ersten Hälfte mit Natronkalk, in der zweiten mit CaCl_2 beschicktes U-Rohr angefügt enthält. An Stelle des Kaliapparates verwendet man mit Vorteil auch ein Natronkalkrohr. In jedem Falle wird mit dem letzten Natronkalk-Chlorkalciumrohr noch ein weiteres, ungewogenes Röhrchen mit CaCl_2 , oder falls man keinen Kaliapparat benutzt, ein Blasenähler angefügt. (Fig. 79.)

Der meist benutzte Geisslersche Kaliapparat wird mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1.27 durch Einsaugen soweit gefüllt, dass die drei unteren Gefäße zu $\frac{3}{4}$ gefüllt sind. Nach je drei Verbrennungen muss die Lauge erneut werden. Benutzt man ein Natronkalkrohr, so ist dasselbe nach jedesmaligem Gebrauche frisch zu füllen.

Wenn die Absorptionsapparate nicht im Gebrauch oder auf der Wage sind, werden sie durch mit Glasstabstückchen versehene Schlauchenden verschlossen gehalten.

Vorbereitung und Durchführung der Analyse¹⁾. Vor dem erstmaligen Gebrauche ist das Verbrennungsrohr samt der Kupferspirale im Sauerstoffstrome auszuglühen. Man legt das Rohr zu diesem Behufe in den ca. 80 cm langen Verbrennungssofen derart ein, dass dasselbe an der dem Trockensysteme zugewandten Seite 10 cm, an der anderen Seite 5 cm aus dem Ofen herausragt und leitet nun solange Sauerstoff hindurch, bis sich derselbe am freien Ende eines mittelst Kautschukstopfens an das Rohr angesteckten Chlorcalciumröhrchens durch Entflammen eines glimmenden Holzspanes nachweisen lässt. Nun lässt man die erste Hälfte des Rohres erkalten, während man Luft einleitet, fügt die Absorptionsapparate an, nimmt die oxydierte Kupferspirale heraus, und schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis auf einige Centimeter vor das glühende Kupferoxyd, schiebt die Kupferoxydspirale bis auf 2 cm an das Schiffchen nach, verbindet wieder mit den Gasometern und leitet nun einen langsamen Sauerstoffstrom durch das Rohr, indem man das Tempo so reguliert, dass während der ganzen Dauer der Verbrennung 2—3 Blasen pro Sekunde durch den Kaliapparat (bezw. den Blasenähler) streichen.

Nun erhitzt man die Kupferoxydspirale zum Glühen und schreitet mit dem Erhitzen des Rohres langsam gegen die Substanz zu fort bis dieselbe ganz allmählich verbrannt ist. Schliesslich wird das ganze Rohr noch so lange rotglühend erhalten, bis an der Austrittsstelle Sauerstoff nachweisbar ist. Nun werden die Flammen (zur Schonung des Rohres) allmählich, abgelöscht, eventuell noch im Rohre sichtbares Wasser durch

¹⁾ Ausführliche Beschreibung der Ausführung von Elementaranalysen: F. G. Benedict, *Elementary Organic Analysis*, Easton Pa. (1900).

Anhalten einer heissen Kachel ausgetrieben, und zur Verdrängung des Sauerstoffs aus den Absorptionsapparaten Luft in lebhaftem Tempo durchgeleitet. Die Absorptionsapparate werden nun abgenommen, und verschlossen eine halbe Stunde im Wägezimmer (zum Temperatenausgleiche) belassen, worauf die Wägung erfolgt. Man verschliesst nun das Verbrennungsrohr am vorderen Ende durch einen Kautschukstopfen, am anderen Ende durch ein Natronkalkchlorcalciumrohr. Vor Beginn der nächsten Verbrennung, braucht man nur Schiffchen und Kupferoxydspirale zu entfernen und die Kupferoxydschicht im Luftstrome zur Rotglut zu erhitzen.

Was die Wahl des Verbrennungsofens anbelangt, so sind die, meist benutzten Typen (Glaser¹⁾, Erlenmeyer²⁾ Volhard⁴⁾ Fuchs⁵⁾ Kekulé und Anschütz⁶⁾ ziemlich gleichwertig, doch ist der Gaskonsum beim Volhardschen Ofen (welcher ausserdem der billigste ist) am geringsten, und auch die Belästigung des Experimentators durch Hitze und unvollkommen verbrannte Gase bei demselben auf das Minimum beschränkt. — Zum Schutze des Rohres empfiehlt sich — falls der Ofen keine Tonrinne besitzt — ein untergelegter Streifen von Asbestpapier, oder noch besser Asbestdrahtnetz.

Die Flammengrösse ist so zu regulieren, dass das Rohr zur Rotglut gelangt, aber nur wenig erweicht wird.

B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen²⁾.

werden in einem Glaskügelchen mit angeschlossener zugeschmolzener Kapillare oder nach Zulkowsky⁷⁾ zur Wägung gebracht, und das angefeilte Kapillarende knapp vor dem Einschieben des Schiffchens abgebrochen. Man legt das Kügelchen derart in das Schiffchen, dass das offene Ende der Kapillare auf dem Rande des letzteren aufruht und gegen die Seite der Absorptionsgefässe gerichtet ist.

Die Verbrennung wird sehr vorsichtig und zuerst bloss im Luftstrome ausgeführt; erst wenn das ganze Rohr zum Glühen erhitzt ist, leitet man Sauerstoff ein.

Substanzen, welche selbst diese Art des Arbeitens wegen allzugrosser Flüchtigkeit nicht vertragen, werden in einen vor das Rohr ge-

¹⁾ Suppl. 7, 213 (1869).

²⁾ Siehe auch pag. 111. — Ferner Dudley, B. 21, 3172 (1888). — Reichardt, Arch. 227, 640 (). — Warren, Am. J. Sci. (2) 38, 387. — Kassner, Z. anal. 26, 585 (1887).

³⁾ A. 139, 70 (1866).

⁴⁾ Ann. 284, 233 (1894).

⁵⁾ B. 25, 2723 (1892).

⁶⁾ Ann. 228, 301 (1885).

⁷⁾ M. 6, 450 (1885). — Siehe auch Kopfer, Z. anal. 17, 15 (1878).

schalteten Blasenähler gebracht, und so ihr Dampf zugleich mit dem Luftstrom durch die Verbrennungsröhre getrieben. Oft genügt es auch, den Teil der Röhre, wo sich die Substanz befindet, durch Auflegen eines mit Eisstücken gefüllten Kautschuksäckchens zu kühlen. Für derartige Bestimmungen ist ein Ofen, welcher das Freilegen eines Teiles der Röhre gestattet (wie der Glasersche) von Vorteil.

C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen

werden nach den Methoden der Gasanalyse analysiert.

Literatur.

- Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig (1877).
 Cl. Winkler, Gasanalyse, Freiberg (1901).
 Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig (1890).

D. Schwer verbrennliche Substanzen.

Um Substanzen, welche eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, vollkommen zu oxydieren, mischt man dieselben im Schiffchen mit pulverförmigem Kupferoxyd oder Bleichromat (hygroskopisch!) oder mit dem 4 fachen Volumen Platinschwamm²⁾.

Manchmal ist es auch nötig, das Verbrennungsrohr besonders lang zu wählen, oder wie bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen¹⁾ an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat zu verwenden.

Das früher viel geübte Verbrennen im geschlossenen (Bayonnet-) Rohre nimmt man zweckmässiger so vor, dass man die Füllung des Verbrennungsrohres mit CuO oder Bleichromat wie bei der Stickstoffbestimmung bewirkt (nur dass keine blanke Kupferspirale zur Verwendung gelangt). Nach Beendigung der Verbrennung, wenn die Lauge im Kaliapparate zurückzusteigen droht, öffnet man den Geisslerschen Hahn und leitet Sauerstoff und schliesslich Luft durch das Rohr³⁾.

3. Analyse stickstoffhaltiger Substanzen.

Da sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen Oxyde des Stickstoffs bilden, die in die Absorptionsgefässe gelangen würden, muss man für ihre Bindung sorgen.

¹⁾ Siehe unter 4.

²⁾ Demel, B. **15**, 604 (1892).

³⁾ Beispiele von Analysen schwerverbrennlicher Substanzen: Hesse, Am. **18**, 727 (1896). — Lippmann und Fleissner, M. **7**, 9 (1886). — Haber und Grinberg, Z. anal. **36**, 558 (1897). — Wegscheider, M. **14**, 313, (1893). — Claisen, B. **25**, 1768 (1892). — Skraup, M. **14**, 476 (1893). — Smith, Am. **16**, 391 (1894). — Guareschi u. Grande, Rendiconti Acad. Torino **33**, 16 (1894).

Das verwendete Verbrennungsrohr muss um 10 cm länger sein, als das sonst angewandte. Es ragt sonach um 15 cm aus dem Ofen heraus und ist bis 3 cm vom Ende mit einer zwischen zwei Kupferdrahtprophen eingeschlossenen 8 cm langen Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd — das durch Digerieren mit Salpetersäure etc. von Bleioxyd befreit sein muss — beschickt. Dieser Teil der Röhre wird durch einen kurzen Lufttrocknenkasten andauernd auf 160—180° erhitzt.

Im übrigen wird die Verbrennung in üblicher Weise durchgeführt, indem man zuerst im Luftstrome erhitzt und erst Sauerstoff einleitet, bis die Substanz verkohlt ist.

Ausser dem von Kupfer¹⁾ zur Bindung der Stickstoffoxyde zuerst vorgeschlagenen Bleisuperoxyd werden gelegentlich Mangandioxyd²⁾, chromsaures Kali³⁾ oder metallisches Silber⁴⁾, häufiger blanke Kupferspiralen⁵⁾ benutzt.

In letzterem Falle beschickt man das 1 m lange Rohr bis auf 15 cm in gewöhnlicher Weise mit Kupferoxyd oder Bleichromat und führt schliesslich eine bei 200° getrocknete 10 cm lange Kupferdrahtnetzspirale ein, welche mittelst Methylalkohol oder Ameisensäure, nicht aber im Wasserstoffstrome reduziert worden ist⁶⁾.

Eine andere Methode zur Reduktion der Stickstoffoxyde rührt von F. G. Benedict⁷⁾.

Das Rohr wird in üblicher Weise mit CuO gefüllt und in dem dem Henkel abgekehrten Ende des Verbrennungsschiffchens ein 1—2 cm langer Raum nicht mit Substanz bedeckt. Hierher wird eine gewogene Menge (50 bis 100 mgr) reinen Kandiszuckers, Benzoësäure oder Naphthalin gebracht und das Schiffchen bis auf 1 cm an das glühende Kupferoxyd herangerückt.

Man beginnt die Verbrennung im Luftstrome.

Die zuerst verbrennende Benzoësäure (bezw. Naphthalin oder Zucker) reduziert das zunächst liegende CuO und wenn nunmehr nitrose Dämpfe sich zu entwickeln beginnen, werden sie durch das blanke Kupfer reduziert.

Hat man es mit besonders leicht zersetzlichen Nitrokörpern zu tun, so füllt man das Reduktionsmittel in ein separates Schiffchen, das zuerst in die Verbrennungsröhre eingeschoben wird. Auch kann man alsdann im geschlossenen Rohre oder im Stickstoffstrome verbrennen.

Bei der Berechnung der Analyse muss natürlich ein der benutzten Menge des Zuckers etc. entsprechender Abzug gemacht werden.

1) Z. anal. **17**, 28 (1878).

2) Perkin, Soc. **37**, 457 (1880). — B. **13**, 581 (1880).

3) Perkin, Soc. **37**, 121 (1880).

4) Dennstedt, Gaz. **28**, 78 (1898).

5) Klingemann, B. **22**, 3064 (1889). — Tower, Am. Soc. **21**, 596 (1899). — Benedict, Am. **23**, 334 (1900).

6) Siehe unten.

7) Elementary organic analysis p. 60. — Am. **23**, 343 (1900).

Es entsprechen:

1 Gramm Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$:	
0.5791 gr H_2O	log. Faktor = 0.76272 1
1.5430 gr CO_2	„ „ = 0.18836
1 Gramm Benzoësäure $C_7H_6O_2$:	
0.4428 gr H_2O	log. Faktor = 0.64622--1
2.5235 gr CO_2	„ „ = 0.40201
1 Gramm Naphthalin $C_{10}H_8$:	
0.5627 gr H_2O	log. Faktor = 0.75025—1
3.4357 gr CO_2	„ „ = 0.53602.

4. Analyse halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen⁹⁾.

Dieselben werden entweder mit Bleichromat⁷⁾ und Bleisuperoxyd⁸⁾ verbrannt, oder man legt eine mehrere Centimeter lange Schicht von Silberband oder -blech hinter das Kupferoxyd⁴⁾, weit weniger gut eine Kupferspirale.

Das Bleichromat muss schwer schmelzbar sein²⁾, was durch Zusatz von PbO bei der Fabrikation erreicht wird, und kann auch zweckmässig nach Völckers Vorschlag³⁾ mit Kupferoxyd vermengt werden.

Verbrennt man schwefelhaltige Substanzen mit Kupferoxyd, so muss man den Schiffcheninhalt mit Mennige oder einer Mischung von Bleichromat mit $\frac{1}{10}$ Teil Kaliumbichromat überschichten.

Gorup-Bésanez⁴⁾ empfiehlt für stark halogenhaltige Körper Vermischen der Substanz mit dem gleichen Gewichte Bleioxyd. Beilstein und Kuhlberg⁵⁾ benutzen für schwer verbrennliche chlorhaltige Körper Quecksilberoxyd und Kupferoxyd und halten das Ende der Verbrennungsröhre kalt, um das gebildete Sublimat zurückzuhalten.

Johnson und Hawes⁶⁾ benutzen an Stelle des Bleichromats geschmolzenes und mit frisch geblühtem Porzellanton gemischtes Kaliumbichromat.

¹⁾ Kraut, Z. anal. **2**, 242 (1863). — Stein, Z. anal. **8**, 83 (1869).

²⁾ Die verschiedenen Handelssorten verhalten sich in dieser Beziehung sehr verschieden, daher auch die immer wiederholte Behauptung, dass das Bleichromat durch Anschmelzen an das Glas die Röhren unweigerlich zerstöre und zum wiederholten Gebrauche untauglich mache. Ein brauchbares Präparat liefert E. Merck. — Siehe auch Remsen, Am. **18**, 803 (1896). — de Roode, Am. **12**, 226 (1890).

³⁾ Chem. Gaz: (1849), 245.

⁴⁾ Jahresb. (1862), 558.

⁵⁾ J. pr. **108**, 268 (1869).

⁶⁾ C. (1874), 439.

⁷⁾ Carius, Ann. **116**, 28 (1860). — Liebig, Anleitung. (1837), pag. 32.

⁸⁾ Henry, Journ. pharm. **20**, 59 (1834). — Overbeck, Arch. (1854), 2. — Kopfer, Z. anal. **17**, 28 (1878).

⁹⁾ Schwer verbrennliche halogenhaltige Substanzen: V. Meyer u. Wachter, B. **25**, 2632 (1892). — Mauthner u. Suida, M. **2**, 111 (1881). — Schwer verbrennliche schwefelhaltige Substanzen: V. Meyer u. Stadler, B. **17**, 1577 (1884).

5. Analyse von Kohlenstoffverbindungen, welche anorganische Bestandteile enthalten.

Verbindungen, welche Alkalien oder Erdalkalien enthalten, halten einen Teil der Kohlensäure zurück, welche entweder bestimmt und dem in den Absorptionsapparaten aufgefangenen CO_2 hinzugerechnet werden muss oder deren Fixation durch das Alkali man in geeigneter Weise verhindert.

Meist wird man den zweiten Weg einschlagen und vermischt die Substanz im Schiffchen entweder mit Kaliumbichromat (Wislicenus¹), mit Chromoxyd (Schwarz und Pastrovich²), Kupferphosphat (Gaultier de Chaubray³), Wolframsäure (Cloëz⁴) oder Kieselsäure (Schaller⁵), weniger gut Antimonoxyd oder Borsäure (Fremy).

Wenn man alsdann eine gewogene Menge z. B. Kieselsäure, Wolframsäure oder Chromoxyd nimmt, so kann durch Zurückwägen des Schiffchens die Menge der in der Substanz vorhanden gewesenen Base bestimmt werden.

Am meisten hat sich eine Mischung von Bleichromat mit $\frac{1}{10}$ Kaliumbichromat bewährt⁶).

Lieben und Zeisel⁷) geben der erstgenannten Art der Bestimmungen den Vorzug und verfahren namentlich zur Kalkbestimmung folgendermassen:

Nachdem das Platinschiffchen mit der Substanz in einem gut schliessenden Wägeröhrchen gewogen worden ist, wird es in ein aus einem Stück Platinblech geschweisstes Rohr eingesetzt, das etwas länger ist als das Schiffchen und das in das Verbrennungsrohr eingeschoben wird. Teils um das Platinblechrohr zu verstärken, teils um ein Ankleben desselben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhüten, sind an der unteren Seite desselben äusserlich drei Streifen aus dickem Platinblech angeschweisst, die gewissermassen als Füsse dienen. Ausserdem ist das Rohr an der einen Mündung mit ein oder zwei angeschweissten soliden Handhaben versehen, welche ein bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahtes nach beendeter Verbrennung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trockenen Luftstrom völlig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägeröhrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne eine Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und

1) Ann. **166**, 13 (1873).

2) B. **13**, 1641 (1880). Siehe auch das Register.

3) C. r. (**1842**), 1, 645.

4) Jahresb. (**1864**).

5) Bull. **2**, 414 (1863).

6) Benedict, Elem. Organ. Analysis, pag. 70.

7) M. **4**, 27 (1883).

die Aschenbestimmung wertlos macht. Das Schiffchen wird nunmehr noch vor dem Gebläse heftig bis zur Gewichtskonstanz geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust stellt die Kohlensäure dar, die noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die hinterbleibende Asche aus reinem CaO besteht.

Wie bei der Analyse von Substanzen, welche sonstige anorganische Bestandteile enthalten, zu verfahren ist, wird bei der Besprechung der Bestimmung dieser Elemente angeführt.

6. Analyse explosiver Substanzen.

Oftmals lassen sich explosive, namentlich auch hoch nitrierte Substanzen anstandslos verbrennen, wenn man für genügende Verteilung der Substanz im Rohre sorgt⁶⁾.

Man verwendet alsdann ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupfer, und bringt die mit pulverförmigem Kupferoxyd gemischte Substanz, von der man nicht allzuviel (0,1—0,2 g) verwendet, in demselben unter, wobei man zwischen je zwei Strecken von Substanz + CuO einen „Damm“ von körnigem Kupferoxyd bringt (Jackson und Lamer¹⁾).

Pikrinsäure, Pikramid und verwandte Körper lassen sich leicht und ohne Verpuffung verbrennen, wenn man sie mit ihrem drei- bis vierfachen Gewichte an fein gepulvertem Quarz mischt (F. G. Benedikt²⁾).

Murmann³⁾ empfiehlt 7—10 cm lange, 1—1,3 cm breite Verbrennungsschiffchen aus Porzellan mit 10 Abteilungen (Querwänden⁴⁾). Beim Schmelzen muss jeder Teil der Substanz in jener Abteilung verbleiben, in welcher er sich befand und kann sich nicht in den noch nicht geschmolzenen Teil wie in einen Docht hineinziehen. Wird die Temperatur der Zersetzung erreicht, so tritt letztere nur bei einem kleinen Teil ein und ist deshalb unschädlich, selbst bei lebhafter Verpuffung. Man kann auch jeden zweiten Abteil des Schiffchens leer lassen und indifferente Stoffe zumischen.

Noch brisantere Körper, wie Nitroglycerin, werden nach Hempel⁵⁾ im Vakuum verbrannt. Diese Methode gestattet die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs.

Derartige Sprengstoffe wird man indessen zweckmässiger auf nassem Wege zersetzen und genügt daher hier wohl der Literaturhinweis auf das Verfahren; doch sei eines Kunstgriffes gedacht, den Hempel anwendet,

1) Am. 18, 676 (1896).

2) Am. 23, 346 (1900).

3) Z. anal. 36, 380 (1897).

4) Zu beziehen von Lenoir u. Forster, Wien IV, Waaggasse 5.

5) Z. anal. 17, 109 (1878).

6) Schwarz, B. 13, 559 (1880). — Janowsky, M. 6, 462 (1885). — 9, 836. — Eder, B. 13, 172 (1880).

um bei Gegenwart von leicht flüchtigen Substanzen die Evakuierung des Rohres ohne Verluste durchführen zu können und der auch sonst Vorteile bieten wird. (Fig. 80.)

Man bläst aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei kapillaren Ansatzröhren, und saugt mit dem Munde von *c* aus in *b* etwas einer geschmolzenen Metall-Legierung von 10 Teilen Wood'schem Metall (2 Teile Kadmium, 1 Teil Blei und 4 Teile Zinn) mit 2 bis 3 Teilen Quecksilber. Eine derartige Legierung erstarrt in der Kapillare sofort, ohne dieselbe zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legierung ist noch wesentlich niedriger als der des Wood'schen Metalls; derselbe liegt zwischen 50—60° C. (Wood'sches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen.)

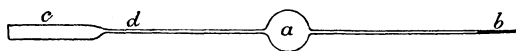


Fig. 80.

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende *c* bei *d* ab, kneipt mittelst Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Kapillarfaden ab, dass der kleine abschliessende Metallcylinder 1 bis 2 mm lang ist und füllt dieselbe von *d* aus auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Erkalten — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Hierauf schmilzt man den Kapillarfaden bei *d* zu.

Eine derartig doppelt geschwänzte Glaskugel gestattet nun das Evakuieren der Verbrennungsröhre, ohne dass während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann und ermöglicht ein beliebiges, sicheres Öffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legierung enthaltenden Endes der Kapillaren.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man diese Kapillare 10—12 cm lang, so dass durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt.

7. Analyse hygroskopischer Substanzen.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung, namentlich des Wasserstoffs, möglichst genau ausführen zu können, wägt Stein¹⁾ die nur an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringt dieses in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre; damit der Versuch durch die Wärmeleitfähigkeit der Blechrinne nicht gefährdet werde, ist es zweckmässig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht und die Stelle unter dem Schiffchen frei zu lassen. Nachdem die

¹⁾ Z. anal. 5, 33 (1866).

Dichtheit des Apparats geprüft ist, steckt man in einem Abstände von 10 cm hinter dem Schiffchen einen oder zwei Brenner an und leitet einen auf diese Weise erhitzten vollkommen trockenen Luftstrom langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalciumröhre und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Äther wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wiederum auf seine Dichtheit geprüft und die einzelnen Teile gewogen. Die Wägung des Kaliapparates mit dazu gehöriger Kaliröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt. Zeigte sich in einem Falle gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da bei geringem Wassergehalte der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstromes es vorkommen kann, dass kein Wasser in der Kugel verdichtet wird. Während der Wägungen geht der Luftstrom ohne erhitzt zu werden, ununterbrochen durch die Röhre und sobald sie ausgeführt sind, kann die Verbrennung der nun trockenen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet ist, ist es sicherer nach der Wiederaufügung aller Apparate noch eine Zeit lang zu erhitzen und zum zweitenmale, diesmal jedoch nur die Chlorcalciumröhre, zu wägen.

In Fällen, wo eine höhere Temperatur nötig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hängt man an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebt ein Thermometer dazwischen und steckt einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers.

8. Modifikationen des Liebigschen Verfahrens.

A. Verbrennung nach Fritz Blau¹⁾.

Als Absorptionsgefäße dienen ein Chlorcalciumrohr, im Minimum 30 g CaCl_2 enthaltend, und 2 U-Röhren, je zu $\frac{2}{3}$ mit Natronkalk (nicht unter 20 g), zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 mg zu, kann also sehr oft benützt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse zu erneuern, daher dasselbe zweckmässig mit gut eingeschliffenen Glasstopfeln versehen ist. An die Absorptionsröhren schliesst sich ein Schwefelsäure enthaltender ca. 1 dm hoher Indikator von möglichst kleinem Volumen, endlich folgt eine unten tubulierte Mariottesche Flasche von 2 Liter Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist.

¹⁾ M. 10, 357 (1889).

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 cm Länge, vom vorderen Ende des Ofens bis 25 cm vom hinteren Ende desselben reichend, aus festgerollten, gut anliegenden Kupferdrahtnetzrollen bestehend. Die Drahtnetze (etwa 6 von je 10 cm Länge) werden, um besonders wirksam gemacht zu werden, vor der ersten Verbrennung zuerst im Sauerstoffstrome oxydiert, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstromen reduziert und nun nochmals oxydiert. Das Kupferdrahtnetz enthalte ca. 75 Drähte von 0,3 mm Durchmesser auf den Decimeter. Dickere Drähte zerfallen viel leichter.

Hat man auf Halogen Rücksicht zu nehmen, so ist die vorderste Kupferdrahtnetzspirale durch eine Silberdrahtnetzrolle zu ersetzen.

Das Rohr ragt 19 cm aus dem Ofen heraus; 6 cm vor dem letzteren beginnend und 3 cm vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, endend wird eine 10 cm lange Schicht reinen körnigen Bleisuperoxyds zwischen zwei ganz schmale Kupferdrahtnetzröllchen eingeschlossen. Das Bleisuperoxyd dient zur Absorption von Stickoxyden und schwefliger Säure, kann also unter Umständen entbehrt werden.

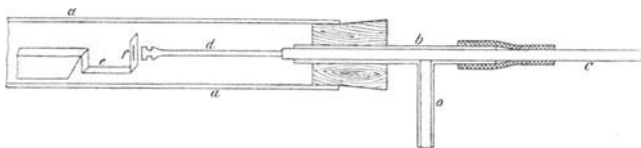


Fig. 81.

Das hintere Ende des Rohres trägt mittelst eines einfach gebohrten Kautschuks ein T-Rohr, dessen seitlicher Ansatz o zur Luft resp. Sauerstoffzuführung dient. Der horizontale Schenkel b ist 10 cm lang und hat ein Lumen von etwa 3 mm. Durch denselben ist ein dicker Eisen- oder Kupferdraht, der gegen die Spitze zu verjüngt und hackig gekrümmt oder wie Fig. 81 zeigt, ausgeschnitten ist, gesteckt und mittelst eines dickwandigen, englumigen 4 cm langen Kautschukschlauches, der zugleich über das Rohr b und über den Stab c geschoben ist, so mit b verbunden, dass er das Verbrennungsrohr von der äusseren Luft völlig abschliesst, zugleich aber mit nur geringer Reibung, die noch durch Einbringen einer Spur Federweiss (Magnesiumsilikat) in den Schlauch verringert werden kann, nach Belieben innerhalb b hin und her geschoben werden kann. (Fig. 81.)

Der Draht habe eine Länge von $\frac{1}{2}$ m, sein hackiges Ende ist dazu bestimmt, in die Öse des Verbrennungsschiffchens (am besten Platinschiffchen) eingefügt zu werden. Dadurch wird es ermöglicht, dass das Schiffchen bei völligem Luftabschluss von aussen im Rohre verschoben werden kann.

Zur Ausführung der Analyse wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd mittelst eines kleinen, längs des Rohres verschiebbaren Luftbades, auf 160—180° C. erwärmt, der hintere Teil des Ofens dagegen vor der Hitze des vorderen, bis ungefähr 5 cm über das Kupfer hinaus zum lebhaften Glühen gebrachten, durch Herausnehmen der Eisenkerne bis auf einen oder zwei ganz hinten befindliche und (bei flüchtigen Substanzen) durch einen Asbestschirm geschützt.

Glüht der Ofen, so werden die während des Anheizens gewogenen Absorptionsapparate angesetzt, das Schiffchen eingeführt, angehackt, der Indikator mit dem Aspirator verbunden und vorsichtig der Hahn des letzteren geöffnet, indes so weit, dass er in gleicher Zeit mehr Luft wegzusaugen im stande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann. Man verbrennt in einem Luftstrom, der stark genug ist, um ein allzu weites Zurücksублиmieren der Substanz oder deren Zersetzungsprodukte zu verhindern.

Das Schiffchen wird gleich soweit vorgeschoben, dass die Verbrennung beginnen kann und in dem Masse, als der Gang derselben träger wird, vorgerückt, schliesslich bis in den glühenden Teil des Rohres. Sollte die Verbrennung zu rasch werden, so zieht man das Schiffchen entsprechend weit zurück. Nach und nach werden die noch fehlenden vorgewärmten Eisenkerne eingeschoben, zum Glühen erhitzt und der Luftstrom durch einen kräftigen Sauerstoffstrom ersetzt.

Ist das Kupfer vollständig oxydiert, was sich durch einen rascheren Gang der Blasen durch den Indikator bemerklich macht, so wird wieder Luft eingeleitet, ohne dass man das Auftreten des Sauerstoffs beim Indikator abwartet. Der Aspirator wird abgenommen und nach kurzer Zeit erst der Sauerstoff, dann die nachströmende Luft, durch die Spanreaktion nachgewiesen.

Das im vordersten Teile des Rohres kondensierte Wasser wird während der zweiten Hälfte der Verbrennung durch Verschieben des Luftbades ins Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einführung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate beträgt $\frac{1}{2}$ bis höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde. Blau hat sogar Benzoesäure nach seinem Verfahren in 10, Rohrzucker in 14 und Naphthalin in 24 Minuten mit vorzüglichem Erfolge verbrannt.

Haber und Grinberg¹⁾ adoptieren das Prinzip der Verbrennung nach Blau für die Elementaranalyse von Steinkohlen. Zum Verschieben des Schiffchens benutzen sie einen Kupferdraht, an den vorn ein Platindraht mit hackig umgebogener Spitze angelötet ist, welche in den Henkel des benutzten Porzellanschiffchens eingreift.

1) Z. anal. 36, 561 (1897).

B. Methode von Dennstedt¹⁾.

Dieses Verfahren fusst auf den älteren Versuchen von Warren²⁾, Kopfer³⁾, Lippmann und Fleissner⁴⁾, Zulkowsky und Lepéz⁵⁾, Dudley⁶⁾ u. s. f., die Verbrennung durch gasförmigen Sauerstoff unter Benutzung eines Katalysators (als welcher fein verteiltes Platin, Palladium, Kupferoxyd oder Manganoxyd vorgeschlagen wurden) auszuführen.

Dennstedt hat diese Methode derart vervollkommenet, dass er im stande ist, mit der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diejenige eventuell vorhandener Halogene, des Schwefels (und Stickstoffs) zu vereinigen. Sein Verfahren gestattet auch, auf die Benutzung eines eigentlichen Verbrennungsofens Verzicht zu leisten. Die Verbrennung geschieht im beiderseits offenen Rohre, als Sauerstoff übertragendes Mittel dient Platin- oder Palladiumquarz, der folgendermassen dargestellt wird.

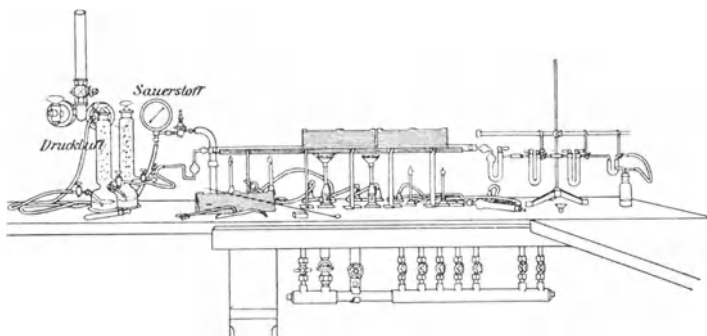


Fig. 82.

Verbrennung nach Dennstedt.

Etwa erbsengrosse Quarzstücke, durch starkes Glühen und plötzliches Abschrecken in kaltem Wasser porös gemacht, werden in eine etwa 10⁰/_o Lösung reinen Platinchlorids oder Palladiumchlorürs gebracht, bis sie sich damit vollgesogen haben, dann in einem Porzellantiegel zunächst auf dem Wasserbade, dann über der freien Flamme getrocknet und schliesslich bis zur völligen Zersetzung geglüht. Man erhält so grauschwarze Stücke, die mit einer dünnen Schicht Platin oder Palladium überzogen und durchsetzt sind; von ihrer Wirksamkeit kann man sich leicht überzeugen, wenn man ein Stück

1) Z. angew, (1897), 462. — B. 30, 1590, 2861 (1897). — Entwicklung der org. Elem.-Analyse 98, (1899).

2) Z. anal. 17, 1 (1878).

3) Z. anal. 5, 169 (1866).

4) M. 7, 9 (1886).

5) Z. anal. 24, 605 (1885).

6) Ann. 294, 83 (1896).

in der Bunsenflamme bis zum Glühen erhitzt, den Gasschlauch einen Moment zusammendrückt und nun das nicht mehr brennende Gas gegen den heißen Quarz strömen lässt; derselbe muss dann, wenn auch im Tageslichte kaum wahrnehmbar, weiterglühen.

Da die Verbrennung von vornherein im Sauerstoffstrom vorgenommen wird, so ist vorsichtiges Erhitzen, das niemals bis zur hellen Rotglut gesteigert zu werden braucht, durchaus geboten. Das 85 cm lange Verbrunnungsrohr liegt in einer einfachen eisernen Rinne von bootartigem Querschnitt, zum Schutze des Rohres befindet sich an ihrem Boden ein ganz schmaler Streifen Asbestpappe.

Die eiserne Rinne ruht auf fünf ganz einfachen, aus starkem Eisenblech geschnittenen, mit Fuss versehenen Stützen, die oben einen Ausschnitt tragen, in den das eine Rohr genau hineinpasst; die Stützen sind etwa 19 cm hoch, oben 6 und unten 10 cm breit, sie dienen gleichzeitig als Schutz gegen die strahlende Wärme für die kälter zu haltenden Stellen des Rohres und können passend verschoben werden.

Die 6—8 cm lange Schicht Platinquarz liegt etwa in der Mitte des Verbrunnungsrohres und wird durch kleine Pfropfen von Platindrahtnetz fixiert.

Das Rohr wird durch einen oder zwei Teclubrenner mit länglichem Schlitz erhitzt und ist mit einem aus Eisenblech gebogenen und mit Asbestpappe gefütterten Fritzschen Dach¹⁾ überdeckt.

Ausführung der Verbrennung. Nachdem in den vorderen Teil des Rohres die später beschriebenen Absorptionsmittel eingebracht und Chlorcalcium- und Natronkalkröhren angeschlossen sind, wird die Substanz im gewogenen Schiffchen je nach ihrer Flüchtigkeit oder Zersetzbarkeit mehr oder weniger nahe dem Platinquarz eingeführt und dahinter noch eine kurze Schicht von reinem Quarz gebracht. Man schickt einen Sauerstoffstrom in solchem Tempo durch das Rohr, dass man im Indikator die Blasen noch bequem zählen kann und entzündet den Brenner unter dem Platinquarz. Sobald das Platin schwach rotglühend ist, wird mit einem zweiten, gewöhnlichen, halb hoch brennenden Bunsenbrenner der hinterste Teil des Rohres in der Nähe des Stopfens so stark erhitzt, dass man das Glas eben noch mit dem Finger berühren kann. Nunmehr wird mittelst eines dritten Brenners je nach der Eigenart der Substanz dieselbe mehr oder weniger rasch und stark erhitzt. Wesentlich ist steter Überschuss an Sauerstoff. Ist die Verkohlung vollständig, dann erhitzt man mit voller Flamme, nimmt auch die hinterste Flamme zu Hilfe und überdeckt das Rohr vollständig mit dem Eisendache.

Über besondere Vorsichtsmassregeln bei sehr flüchtigen Substanzen siehe unter „Halogenbestimmung nach Zulkowsky“.

1) B. 21, 3172 (1888).

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen werden zur Zurückhaltung des Stickstoffdioxyds zwei mit Bleisuperoxyd beschickte Porzellanschiffchen in den vorderen Teil des Verbrennungsrohres gebracht und auf ca. 150° erhitzt.

Enthält die Substanz Halogen, so werden zwei gewogene, 6—8 cm lange, mit molekularem Silber gefüllte Porzellanschiffchen einige Centimeter vor den Platinquarz gebracht und kräftig erhitzt.

Ist Schwefel vorhanden, so werden die erwähnten, für das Stickstoffdioxyd erforderlichen Bleisuperoxydschiffchen gewogen.

Zur Bestimmung von Schwefel oder Halogen allein genügt bei stickstofffreien Substanzen die Gewichtszunahme der Schiffchen; ist die verbrannte Substanz stickstoffhaltig gewesen, so empfiehlt es sich, Schwefel und Halogen gewichtsanalytisch zu bestimmen, derart, dass bei Schwefel das molekulare Silber mit Wasser, das Bleisuperoxyd mit Natriumbikarbonatlösung nach H. Rose ausgezogen wird und die mit Salzsäure angesäuerten Auszüge, nachdem vom Chlorsilber abfiltriert ist, vereinigt mit Chlorbaryum gefällt werden. Die Spuren von Salpetersäure, die vorhanden sein könnten, beeinträchtigen die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht.

Bei Halogenbestimmungen wird das molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung in der Kälte ausgezogen und im Auszuge das Halogen mit Salpetersäure als Halogensilber gefällt.

Sind Halogene und Schwefel gleichzeitig vorhanden, so wird, gleichgültig ob die Substanz stickstoffhaltig ist oder nicht, das molekulare Silber erst mit Wasser, dann mit Cyankaliumlösung erschöpft, die wässrige Lösung mit dem Natriumbikarbonatauszuge des Bleisuperoxyds vereinigt und damit, wie oben beschrieben, weiter verfahren, ebenso mit der Cyankaliumlösung.

Zur Absorption der Kohlensäure dienen zwei mit eingeriebenen Glasstopfen versehene U-Röhren, wovon die erste, die jedesmal frisch gefüllt werden muss, mit Natronkalk, die zweite, die für eine grosse Zahl von Verbrennungen ausreicht, zu $\frac{3}{4}$ mit Stücken von Ätzkali, zu $\frac{1}{4}$ mit Chlorcalcium gefüllt ist.

Schliesslich wird noch ein kleiner Blasenähler (Indikator) angefügt.

Die Gewichtszunahme im Silberschiffchen besteht aus Halogen und SO_4 , diejenige im Bleisuperoxydschiffchen aus SO_2 und NO_2 .¹⁾

9. Elementaranalyse auf nassem Wege.

Es ist oftmals versucht worden²⁾, die vollständige Oxydation organischer Substanzen auf nassem Wege zu erzielen, indes ist keines der an-

¹⁾ Die Vorrichtungen für dieses Verfahren sind durch die Firma Kaehler & Martini, Berlin, Wilhelmstrasse 50, erhältlich.

²⁾ C. Brunner, Pogg 95, 379 (1855). — Cross u. Bevan, Soc. 1888, 889. — Gehrenbeck, B. 22, 1694 (1889). — Messinger, B. 21, 2910 (1888).

gegebenen Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit, abgesehen davon, dass naturgemäss bei derartigen Bestimmungen auf die Ermittlung des Wassergehaltes verzichtet werden müsste.

Von allen diesen Verfahren könnte höchstens das Brunnersche in der Ausführung nach Messinger für gewisse Fälle (Analyse explosiver¹⁾ oder phosphorhaltiger²⁾ Substanzen Bedeutung haben.

Wenn demnach dasselbe für die Elementaranalyse selbst entbehrlich ist, so wird man sich doch der Oxydation nach Messinger für die Untersuchung schwefel-, arsen-, phosphor- etc. haltiger Substanzen öfters mit Vorteil bedienen³⁾.

10. Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege.

Die Verbrennung organischer Körper mittelst Elektrizität als Wärmequelle und Platin als Sauerstoffüberträger vorzunehmen, ist zuerst von Levoir⁴⁾, dann in ähnlicher Weise von Oser⁵⁾ versucht worden. Letzteres Verfahren bietet gleichzeitig die Möglichkeit, eine kalorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz auszuführen.

11. Elementaranalyse unter Druck in der Autoklave.

Die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe oder einer eigenen Autoklave auszuführen, haben Berthelot⁶⁾, Kroecker⁷⁾, Eiloart⁸⁾ und zuletzt Hempel unternommen. Letzterer hat einen handlichen Apparat konstruiert, welcher die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene gestattet. Immerhin hat das Verfahren vorläufig bloss theoretisches Interesse.

12. Berechnung der Analysen.

A. Bestimmung des Kohlenstoffs. $C = 12,0$.

Man findet den Prozentgehalt an C nach der Gleichung $P_c = \frac{3(CO_2)}{11 \cdot S}$

oder einfacher mittelst der folgenden

— B. 23, 2756 (1890). — Kjeldahl, Z. anal. 31, 214 (1892). — Wanklyn u. Cooper, B. 11, 1335 (1878). — Phelps, Silliman (4), 4, 372 (1897).

1) Ann. 273, 151 (1893).

2) Dennstedt, Entwicklung etc. pag. 74.

3) Siehe das Register.

4) Elektrische Rundschau 47, 88 (1889).

5) M. 11, 486 (1890).

6) Ann. chim. phys. (VI), 26, 555.

7) Zeitschr. Ver. Rüb. 46, Heft 482.

8) Ch. News 58, 284 (1889).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
CO ₂ = 44	C = 12	0.27273	0.54545	0.81818	1.09091	1.36364	
			6	7	8	9	log
			1.63636	1.90909	2.18182	2.45454	0.43573 — 1

B. Bestimmung des Wasserstoffs. H = 1,01.

Der Prozentgehalt an H berechnet sich nach der Gleichung $P_H = \frac{(H_2O)}{9 \cdot S}$
 oder mittelst der

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
H ₂ O = 18,02	H ₂ = 2,02	0.11210	0.22420	0.33629	0.44839	0.56049	
			6	7	8	9	log
			0.67259	0.78469	0.89678	1.00888	0.04960 — 1.

C. Formeln, um die Kohlenstoffprocente älterer Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren¹⁾.

Sind für die Korrektur von älteren Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprocente (= Carb.), so ist, falls den Rechnungen die Atomgewichtsbestimmung von Berzelius C = 76,438 zu Grunde liegt, die Korrektur nach der Gleichung:

$$\log \text{Carb. korr.} = \log \text{Carb.} - 0.00598$$

und für Bestimmungen mit der Zahl von Liebig und Redtenbacher C = 75,854 die Korrektur nach der Gleichung:

$$\log \text{Carb. korr.} = \log \text{Carb.} - 0.00357$$

in Anwendung zu bringen.

¹⁾ Schiff, B. 7, 781 (1874) — 8, 72 (1875). — Gaz. 24, 555 (1874).

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung des Stickstoffs.**1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs.**Reaktion von Lassaigne¹⁾.

Man bringt in eine enge und lange Eprouvette 10—20 mg Substanz und darauf etwa die zehnfache Menge gut abgetrocknetes und durch Eintauchen in Äther von Petroleum befreites Natrium (oder Kalium, das aber keine Vorteile bietet). Man erhitzt bis zum Glühen des Röhrchens und sorgt dafür, dass an den Gefässwänden kondensierte Zersetzungsprodukte wieder herabfliessen und mit dem geschmolzenen Natrium in Reaktion treten können.

Man stellt das Röhrchen noch heiss in ein kleines Bechergläschen und spritzt aus einiger Entfernung vorsichtig (um nicht durch eventuell herumspritzendes Natrium verletzt zu werden) erst Wasser auf das geschlossene Röhrendende, dann, nachdem das Eprouvettchen zersprungen ist, auch in das Innere desselben. Die resultierende alkalische Flüssigkeit, die 5—10 cc betragen soll, wird filtriert, noch etwas Kalilauge zugesetzt und mit nicht mehr als 2 Tropfen kaltgesättigter Eisenvitriollösung und einem Tropfen Eisenchloridlösung einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Man lässt erkalten, säuert hierauf mit Salzsäure an und erhält nunmehr, falls die Substanz stickstoffhaltig war, eine mehr oder weniger stark blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen (event. erst nach einigen Stunden) einen Niederschlag von Berliner Blau absetzt.

Die Reaktion von Lassaigne ist bei richtiger Ausführung vollständig zuverlässig und versagt nur bei Substanzen, die schon bei geringer Temperatursteigerung allen Stickstoff verlieren (Diazokörper²⁾). Für den Nachweis des Stickstoffs in derartigen Substanzen dienen die unter „Diazogruppe“ Bd. II angeführten Methoden.

Bei gewissen Pyrrolderivaten lässt indes die Methode in der beschriebenen Ausführungsform im Stich³⁾. Man verfährt in solchen Fällen nach Kehler⁴⁾ folgendermassen.

Eine kleine Menge der Substanz wird in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen, nicht zu weiten Glasröhrchens, wie solche zur Reduktion von arseniger Säure durch Kohlen splitterchen dienen⁵⁾, gebracht; man

¹⁾ C. r. **16**, 387 (1843). — Jacobsen, B. **12**, 2318 (1879). — Täuber, B. **32**, 3150 (1899).

²⁾ Graebe, B. **17**, 1178 (1884).

³⁾ B. **35**, 1559 (1902). — Kehler, B. **35**, 2524 (1902).

⁴⁾ B. **35**, 2525 (1902).

⁵⁾ Fresenius, Qual. Analyse, 16. Aufl., pag. 232.

klopft einen Kanal und erhitzt das Natrium, das sich an der unteren, nicht verjüngten Stelle des Röhrchens befindet, vorsichtig zum Glühen, derart, dass die Substanz selbst möglichst wenig erwärmt wird. Hierauf bringt man diese mittelst einer zweiten kleinen Flamme sehr vorsichtig zum Schmelzen und erhitzt in der Weise weiter, dass die entweichenden Dämpfe eben bis zum glühenden Metall, aber kaum über dieses hinaus gelangen. Man lässt die Dämpfe sich wieder verdichten und treibt sie nochmals bis an das glühende Metall vor. Zu rasche Dampfbildung ist zu vermeiden, auch darf nicht zuviel Substanz angewendet werden.

Spica¹⁾ kombiniert mit der Prüfung auf Stickstoff diejenige auf Schwefel und Halogene. Man prüft mittelst der Berlinerblau-Reaktion einen Teil der Flüssigkeit auf Stickstoff, einen Tropfen auf blankem Silberblech auf Schwefel. Bei Abwesenheit beider kann direkt mittelst Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im anderen Falle erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Hierbei werden Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Wasserstoffsäuren der Halogene, welche auch nach fünf Minuten langem Erhitzen noch nachweisbar sind.

Alle übrigen zum Stickstoffnachweise vorgeschlagenen Reaktionen sind nur von beschränkter Anwendbarkeit. So das Erhitzen der Substanz mit Alkalien (Auftreten von Ammoniak²⁾, welches sich durch Schwarzfärbung einer Quecksilberoxydullösung, durch Bläuen von Lackmuspapier etc. verrät³⁾ oder das Oxydieren mit kalt gesättigter Kalilauge und festem Kaliumpermanganat, wobei nach Donath⁴⁾ stets salpetrige oder Salpetersäure entstehen soll.

2. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs.

Zur quantitativen Stickstoffbestimmung kommen für wissenschaftliche Zwecke nur zwei Methoden in Betracht: Das Verfahren von Dumas und dasjenige von Kjeldahl. Die früher, namentlich für technische Zwecke, vielfach geübte Methode von Varrentrapp und Will ist antiquiert, die die in ihrem Prinzipie einwandfreie von Dennstedt noch nicht genügend erprobt.

A. Methode von Dumas⁵⁾.

Das Verfahren beruht auf der von Gay-Lussac, Liebig und anderen zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgefundenen Tatsache,

1) B. **13**, 205 (1880).

2) Faraday, Pogg **3**, 455 (1825).

3) Du Menil, Arch. **1824**, 41. — Kronbach, C. (1856), 912.

4) M. **11**, 15 (1890).

5) Ann. d. chim. et de phys. (1831), II, 198. — Melsens, C. r. **20**, 1437 (1846). — Über die Geschichte dieser Methode siehe die trefflichen Ausführungen von Dennstedt, Entwicklung der Elementaranalyse, pag. 29–42 (1899). —

dass bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd neben Kohlensäure und Wasser im wesentlichen elementarer Stickstoff erhalten wird, neben geringen Mengen von Stickoxyden, deren Reduktion in geeigneter Weise vorzunehmen ist.

Das Verfahren ist von allgemeinsten Anwendbarkeit, soweit nicht Substanzen in Frage kommen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff verlieren und daher auch nicht die unerlässliche Füllung des zur Analyse dienenden Rohres mit Kohlensäure vertragen. So lässt sich nach Weidel und Herzig¹⁶⁾ eine direkte Bestimmung des Gesamtstickstoffs im neutralen isocinchomeronsauren Ammon nicht ausführen, da das Salz beim Überleiten von CO₂ zersetzt und ein Teil des gebildeten kohlensauren Ammons verflüchtigt wird.

Erfordernisse: 1. ein Brennrohr von 90—100 cm Länge, an einem Ende rund zugeschmolzen, von etwa 10 mm innerer Weite.

2. Ein Apparat zum Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs. Von den zahlreichen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Instrumenten seien die Azotometer von Zulkowsky¹⁾, Gladding²⁾, E. Ludwig³⁾, Reinitzer⁴⁾, Schwarz⁵⁾, Städel⁶⁾, R. Schmidt⁷⁾, Dupré⁸⁾ und Groves⁹⁾, Ilinski¹⁰⁾, Sonnenschein¹¹⁾, Jowett und Carr¹²⁾, Bleier¹³⁾ angeführt. Ihnen allen ist das zuerst angegebene, welches von Hugo Schiff¹⁴⁾ stammt, in der von Gattermann¹⁵⁾ modifizierten Form weitaus überlegen, die Konstruktion desselben ist aus den Figuren 83 und 84, pag. 127 u. 128, ersichtlich.

3. Das Füllmaterial der Röhre. a) Stickstoffreies Natrium- oder Kaliumbikarbonat. Dasselbe dient als Kohlensäuregenerator. An seiner Stelle werden auch Magnesit (in erbsengrossen Stücken), Mangan- karbonat, Soda und Kaliumbichromat, seltener Blei- oder Kupferkarbonat

1) Ann. **182**, 296 (1876).

2) Chem. News **46**, 39 (1882).

3) B. **13**, 833 (1880).

4) Dingl **236**, 302 (1879).

5) B. **13**, 771 (1880).

6) Z. anal. **19**, 452 (1880).

7) J. pr. (2), **24**, 444 (1881).

8) Bull. (2), **25**, 498.

9) B. **13**, 1341 (1880).

10) B. **17**, 1347 (1884).

11) Z. anal. **25**, 371 (1886).

12) Ch. News **78**, 97 (1897).

13) B. **30**, 3123 (1897).

14) Z. anal. **7**, 430 (1868). — **20**, 257 (1881).

15) Z. anal. **24**, 57 (1885). — „Praxis des org. Chem.“ 4. Aufl. (1900), pag. 86 u. 89.

16) M. **1**, 9 (1880).

benutzt. Flüssige Kohlensäure hat Ludwig¹⁾ vorgeschlagen. Weiters wird auch — was nicht genügend verlässlich erscheint — die Kohlensäure aus einem Gasentwickelungsapparate (Marmor und heisse Salzsäure, Hufschmidt²⁾, geschmolzene Soda und Schwefelsäure, Kreuzler³⁾, gemahlene Kreide und H_2SO_4 , Hoogewerff und van Dorp⁴⁾, konzentrierte K_2CO_3 -Lösung und 50%ige H_2SO_4 , Fritz Blau⁵⁾ etc.) zu entnehmen empfohlen; in letzterem Falle muss man natürlich mit einem offenen, durch einen Geisslerschen Hahn abschliessbaren Rohre operieren.

b) Grobes (am besten aus Kupferdraht oder -spänen erhaltenes) Kupferoxyd. Feines, pulverförmiges CuO . Diese Materialien müssen durch Glühen in einem Kupfer- oder Nickeltiegel von etwaigem Stickstoffgehalte befreit sein. Man bewahrt sie in gut schliessenden Gefässen auf, in welche man das Oxyd noch warm einfüllt. Nach alter Tradition werden hierzu meist birnförmige Glaskolben benutzt, die durch einen mit Staniol umwickelten Kork verschlossen werden.

c) Eine 10—20 cm lange Kupferdrahtnetzspirale. Dieselbe wird folgendermassen zum Gebrauche vorbereitet: In eine starkwandige, genügend weite und etwa 20 cm lange Eprouvette füllt man einige Tropfen Ameisensäure⁶⁾ oder Methylalkohol, umwickelt die Röhre mit einem Tuche und senkt die zum Glühen erhitzte Kupferspirale hinein. Man lässt die jetzt blanke Spirale erkalten und in dem nunmehr verschlossenen Rohre bis zum Gebrauche aufbewahrt. Die Spirale im Wasserstoffstrom zu reduzieren empfiehlt sich nicht, da hierbei Wasserstoff okkludiert wird, der selbst beim Glühen der Röhre im Kohlensäurestrom nicht vollständig entfernt wird und bei der Stickstoffbestimmung durch Zerlegung der CO_2 zu Fehlern führt⁷⁾.

4. Ein kleiner Pfropf aus Kupferoxyddrahtnetz, ein Kautschukstopfen mit Glasrohr zur Verbindung der Verbrennungsröhre mit dem Azotometer, eine glasierte Porzellanreibschale, weisses Glanzpapier, ein Einfülltrichter.

5. Kalilauge zur Füllung des Azotometers. Dieselbe wird aus gleichen Gewichtsmengen KOH und Wasser dargestellt und muss für jede

1) *Medizin. Jahrb.* (1880).

2) *B.* **18**, 1441 (1885).

3) *Landw. Vers.-St.* **31**, 207 (1884).

4) *R.* **1**, 92 (1882).

5) *M.* **13**, 279 (1892).

6) *Melsens, Ann.* **60**, 112 (1846). — *Perrot, C. r.* **48**, 53 (1848). — *Limpricht, Ann.* **108**, 46 (1859). — *Schröter, J. pr.* **76**, 480 (1859). — *Leduc, C. r.* **113**, 71 (1891). — *Thudichum u. Hake, J.* (1876), 966. — *Ritt- hausen, Z. anal.* **18**, 601 (1879). — *Lietzenmayer u. Staub, B.* **11**, 306 (1878). — *Pflüger, Z. anal.* **18**, 301 (1879). — *Neumann, M.* **13**, 40 (1892). — *Hempel, Z. anal.* **17**, 414 (1878).

7) *Weyl, B.* **15**, 1139 (1882). — *Groves, B.* **13**, 1341 (1880). — *Lautemann, Ann.* **109**, 301 (1859). — *V. Meyer u. Stadler, B.* **17**, 1576 (1884).

dritte Bestimmung das Azotometer frisch gefüllt werden. In den untersten Teil des letzteren wird etwas Quecksilber gebracht (siehe die Figur).

Ausführung der Bestimmung. In das Rohr bringt man durch den mit gerade abgeschnittenem Halse versehenen Einfülltrichter — der Hals desselben habe ein gleiches Lumen wie das Verbrennungsrohr und wird mittelst Kautschukschlauch aufgesetzt — zuerst eine Schichte Natriumbikarbonat (oder Magnesit etc.) von 15 cm Länge, dann den Kupferdrahtnetzpfropfen, hierauf 10 cm grobes Kupferoxyd, 3 cm feines Oxyd, 30 cm feines CuO, in welches die Substanz (0,1–0,5 g) gut eingemischt ist, wieder 5 cm reines feines Oxyd, 25 cm grobes CuO und endlich die blanke Kupferspirale. Der Rest des Rohres bleibt frei. Man klopft nun oberhalb des Bikarbonates und des feinen Kupferoxyds einen Kanal und legt die Röhre so in den Ofen, dass die ganze Bikarbonatschicht sich ausserhalb des Bereiches der Flammen befindet; das andere Ende des Rohres wird dann noch einige Centimeter aus dem Ofen herausragen. Man verbindet mit dem Gattermannschen Azotometer, das mit Lauge gefüllt ist und dessen Kugel vollständig herabgesenkt wird. Der Verbrennungsofen steht etwas geneigt, um dem aus dem Bikarbonate und der Substanz entwickelten Wasser freien Ablauf zu gewähren. Das Glasrohr, welches zu dem Azotometer führt, darf nur ein Geringes durch den Kautschukpfropfen hindurch in das Rohr hineinragen. Man öffnet den Quetschhahn und den Glashahn des Azotometers und entwickelt durch Bestreichen der Bikarbonatschicht mit einer Bunsenbrennerflamme einen langsamen Kohlensäurestrom. Ist nahezu alle Luft aus dem Rohre vertrieben (wovon man sich unter Hochheben der Azotometerbirne an dem nahezu vollständigen Absorbiertwerden der aufsteigenden Gasblasen überzeugt), so erhitzt man die blanke Kupferspirale und füllt durch entsprechendes Heben das Absorptionsrohr völlig mit Lauge, verschliesst den Glashahn und senkt zur Verminderung des Druckes wieder die Birne möglichst tief herab. Es wird sich nun beim weiteren Kohlensäuredurchleiten noch ein wenig Luft unterhalb des Glashahnes ansammeln, die man durch Heben der Birne wieder aus dem Absorptionsrohre vertreibt, so lange, bis beim 5 Minuten lang dauernden Durchleiten eines lebhaften CO₂-Stromes nur mehr eine minimale Bläschenmenge unabsorbiert sich ansetzt, deren Menge sich nicht mehr wahrnehmbar vermehrt. Nun wird die Birne so hoch gehoben, dass nach dem Öffnen des Glashahnes der angesammelte Schaum und ein wenig Kalilauge in die vorgelegte, mit Wasser versehene Schale fliesst und die Kapillare ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Glashahn wird wieder geschlossen, die Birne gesenkt und nun nach und nach das Verbrennungsrohr zum Glühen gebracht, wobei man zuerst die Brenner neben dem Bikarbonat und nahe der Kupferspirale entzündet und mit dem Erhitzen von beiden Seiten allmählich an die Substanz heranrückt. Die Schnelligkeit des Kohlensäurestromes wird so reguliert, dass sich stets gleichzeitig

2—3 Gasblasen im Absorptionsrohre befinden. Das Bikarbonat zu erhitzen, wird man jetzt nur mehr von Zeit zu Zeit oder auch gar nicht nötig haben. Beginnt die Substanz sich zu zersetzen, so entwickeln sich auch alsbald grössere, nicht absorbierbare Gasblasen. Wenn das ganze Rohr rotglühend ist und das Volum des entwickelten Stickstoffs in der Absorptionsröhre nicht mehr zunimmt, vertreibt man durch 10 Minuten dauerndes Erhitzen der Bikarbonatschicht in lebhaftem Tempo den Rest des Stickstoffs aus dem Verbrennungsrohr, markiert den Stand des Meniskus durch ein aufgeklebtes Stückchen Papier oder einen Kreidestrich und probiert, ob bei weiterem 5 Minuten langen CO_2 -Durchleiten das Gas-

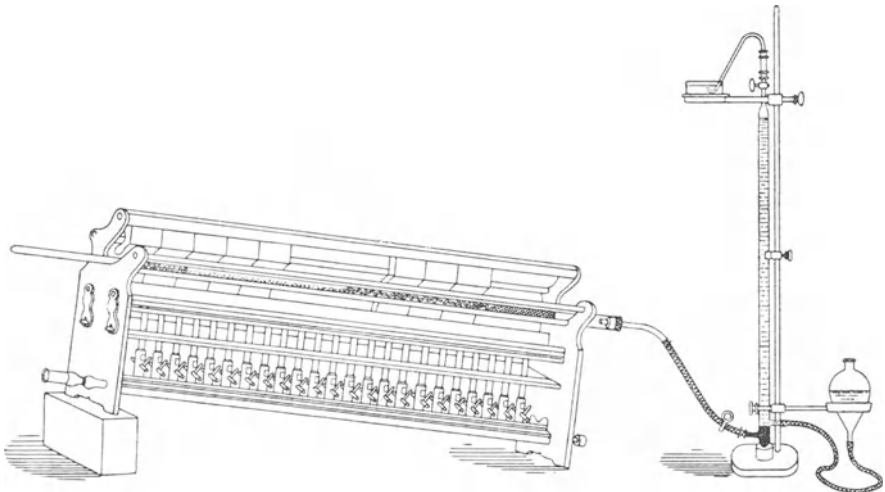


Fig. 83.

volum noch weiter zunimmt. Ist dies nicht der Fall, so wird der Quetschhahn geschlossen, der Kautschukpropfen aus dem Verbrennungsrohre rasch entfernt und die Flammen werden verlöscht.

Man lässt nun den Stickstoff, nachdem man durch wiederholtes Heben und Senken der Birne die Flüssigkeit durchgemischt hat, noch eine halbe Stunde mit der Kalilauge — bei derart gestellter Birne, dass in beiden Gefässen das Flüssigkeitsniveau gleich hoch ist — in Berührung und überleert dann das Gas in der aus Figur 48 ersichtlichen Weise in ein mit reinem Wasser gefülltes Messrohr. Letzteres wird hierauf derart eingespannt, dass das Wasser im Innern und ausserhalb des Rohres gleich hoch steht. Wenn sich nach einer halben Stunde die Temperatur ausgeglichen hat, korrigiert man noch eventuell den Stand der Röhre, liest Temperatur, Barometerstand und Gasvolum ab und berechnet den Prozentgehalt der Substanz an Stickstoff nach der Gleichung:

$$n = \frac{v \cdot (b - w) \cdot 0.12511}{s \cdot 760 (1 + 0.00367 \cdot t)},$$

wobei v das Gasvolum bei der Temperatur t und dem Barometerstande b , w die korrespondierende Tension des Wasserdampfes und s die abgewogene Substanzmenge bedeutet.

Sehr vereinfacht wird die Rechnung durch Benutzung der pag. 128 gegebenen Tabellen.

Bemerkungen zu der Methode von Dumas.

„Es steht unzweifelhaft fest“ — sagt Dennstedt¹⁾ — „dass bei sorgfältiger Ausführung unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen²⁾

der volumetrischen Stickstoffbestimmung keine andere an Zuverlässigkeit und fast absoluter Genauigkeit an die Seite gestellt werden kann, so dass sie für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker so heute, wie in der nächsten Zukunft noch immer als Norm anzusehen sein wird.“

Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt in der Unmöglichkeit, alle Luft aus dem feinpulverigen Kupferoxyd austreiben zu können; es fallen infolgedessen auch die Bestimmungen fast immer um ein Geringes (0.1 bis 0.2 % des N-Gehaltes) zu hoch aus.

Schwer verbrennliche und stark schwefelhaltige Substanzen werden mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat oder arseniger Säure³⁾ verbrannt. Schwefel-

reiche Substanzen erfordern ein besonders langes Rohr und vorsichtiges Arbeiten⁴⁾.

Hat man viele Bestimmungen nacheinander zu machen, so wird man zweckmässig nach Zulkowsky⁵⁾ im offenen Rohre verbrennen und die Kohlensäure in einem separaten, mit dem Verbrennungsrohre verbundenen Röhrchen entwickeln. Die mit Kupferoxyd oder Bleichromat gemischte Substanz wird in ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupferblech einge-

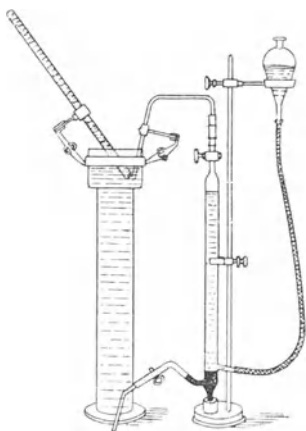


Fig. 84.

1) Entwickel. d. Elem. Anal. pag. 42.

2) Kreuzler, Landw. Vers.-Stat. 24, 35.

3) Strecker, Handw. d. Ch., 2. Aufl. I, 878.

4) V. Meyer u. Stadler, B. 17, 1576 (1884).

5) B. 13, 1096 (1880), — vgl. Ludwig, Mediz. Jahrb. 1880 und Groves, Soc. 37, 509 (1880).

bracht und nach Beendigung der Stickstoffbestimmung das Kupferoxyd durch Glühen im Sauerstoffströme regeneriert. Man wird alsdann zur Füllung der Röhre zweckmässig ausschliesslich grobkörniges CuO verwenden, welches leichter luftfrei erhalten werden kann.

Über die Modifikation des Dumasschen Verfahrens nach Fritz Blau siehe M. 13, 279 (1892). — Nach Johnson und Jenkins Z. anal. 21, 274 (1882). — Methode von Kreuzler, Z. anal. 42, 443 (1885).

Was die Wahl des Kohlensäuregenerators anbelangt, so hat das Natrium-(Kalium-)bikarbonat den grossen Vorteil, seine halbgebundene CO₂ ausserordentlich leicht abzugeben. Dass der Wassergehalt desselben ein Zerspringen der Röhren veranlassen könne, ist nicht zu befürchten.

Das Mangankarbonat, welches durch Braunfärbung das Fortschreiten der Zersetzung erkennen lässt und einen sehr regelmässigen Kohlensäurestrom entwickelt und der von Vielen protegierte Magnesit erfordern starkes Erhitzen, sind aber nicht hygroskopisch und stets stickstofffrei, während das gewöhnlich nach dem Solvay-Verfahren erhaltene Natriumbikarbonat in dieser Beziehung zu prüfen ist.

Zum Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd und beim Einbringen derselben in das Rohr darf weder eine Federfahne noch ein Haarpinsel Verwendung finden, weil diese stickstoffhaltigen Gegenstände durch Ablösung eines Federchens oder Haares zu Fehlbestimmungen Veranlassung geben können. Sehr zweckmässig sind dagegen für diese Zwecke gläserne Spatelchen und Pinsel aus Glasfäden.

B. Methode von Varrentrapp und Will¹⁾.

Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkali wird Wasserstoff frei, welcher zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gibt²⁾.

¹⁾ Ann. 39, 257 (1841), vgl. Wöhler, Berzel. Jahresb. (1842), 159. — Berzelius u. Plantamour, C. (1841), 528. — Bouis, Jb. (1860), 628. — Strecker, Ann. 118, 161 (1861). — Knop, C. (1861), 44. — Salkowsky, B. 6, 536 (1873). — Seegen u. Nowak, Z. anal. 13, 460 (1873). — Kreuzler, Z. anal. 12, 354 (1873). — Thibault, C. (1875), 553. — Makris, Ann. 184, 371 (1876). — Fairley, C. (1876), 552. — Liebermann, Ann. 181, 103 (1876). — Rathke, B. 12, 781 (1879). — Gassend u. Quantin, B. 13, 2241 (1880). — Guyard, Z. anal. 21, 584 (1882). — Wagner, B. 16, 3074 (1883). — Goldberg, B. 16, 2546 (1883). — Stutzer u. Reitmayer, Ch. Ztg. (1885), 1612. — Arnold, Rep. anal. Ch. II. 33, 1041. B. 18, 806 (1885). — Houzeau, C. r. 100, 1445 (1890). — Peligot, C. r. 24, 552 (1847). — Loges, Ch. Ztg. 8, 1741 (1884). — Ramsay, Ch. News 48, 301 (1884). — Berthelot, Bull. 4, 480 (1862). — Boye, B. 24, R. 920 (1891). — Kessler, Pharm. Journ. Trans. (3), III, 328. — Bobierre, C. r. 80, 960 (1875). — Atwater, Am. 9, 311 (1887), 10, 113 (1888). — Petersen, Z. f. Biol. 7, 166 (1871).

²⁾ Über die Theorie dieses Vorganges: Quantin, Bull. 50, 198 (1888).

Gewicht g eines Kubikcentimeters Stickstoff in Milligrammen ¹⁾.

Der Stickstoffgehalt einer Substanz in Prozenten berechnet sich nach der Gleichung:

$$N = \frac{100 \cdot v \cdot g}{S}$$

T	700	702	704	706	708	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
10 ⁰⁾	1,1145	1,1147	1,1179	1,1211	1,1242	1,1274	1,1306	1,1338	1,1369	1,1401	1,1433	1,1465	1,1496	1,1528	1,1560	1,1592	1,1624	1,1655	1,1687	1,1719
11	1076	1108	1139	1171	1203	1235	1266	1298	1330	1362	1393	1424	1456	1488	1519	1551	1583	1615	1646	1677
12	1037	1069	1100	1132	1164	1195	1226	1258	1290	1321	1353	1384	1416	1447	1479	1510	1542	1573	1605	1636
13	0999	1030	1061	1093	1124	1156	1187	1219	1250	1281	1313	1344	1376	1407	1438	1470	1501	1533	1564	1596
14	0960	0991	1023	1054	1085	1117	1148	1179	1211	1242	1273	1305	1336	1367	1398	1430	1461	1492	1524	1555
15	0922	0953	0984	1016	1047	1078	1109	1140	1172	1203	1234	1265	1297	1328	1359	1390	1421	1453	1484	1515
16	0884	0915	0946	0977	1009	1040	1071	1102	1133	1164	1195	1226	1257	1288	1319	1350	1381	1412	1443	1475
17	0847	0878	0909	0940	0971	1002	1033	1064	1094	1125	1156	1187	1218	1249	1280	1311	1342	1373	1404	1435
18	0809	0840	0871	0902	0933	0964	0995	1026	1056	1087	1118	1149	1180	1211	1242	1272	1303	1334	1365	1396
19	0772	0803	0834	0864	0895	0926	0957	0988	1018	1049	1080	1111	1141	1172	1203	1234	1265	1295	1326	1357
20	0735	0766	0797	0827	0858	0889	0919	0950	0981	1011	1042	1073	1103	1134	1165	1195	1226	1257	1287	1318
21	0699	0729	0760	0790	0821	0852	0882	0913	0943	0974	1004	1035	1066	1096	1127	1157	1188	1218	1249	1280
22	0662	0693	0723	0754	0784	0815	0845	0875	0906	0937	0967	0998	1028	1058	1089	1119	1150	1180	1211	1241
23	0626	0657	0687	0717	0748	0778	0808	0839	0869	0900	0930	0960	0991	1021	1051	1082	1112	1142	1173	1203
24	0590	0621	0651	0681	0712	0742	0772	0802	0833	0863	0893	0923	0954	0984	1014	1044	1075	1105	1135	1165
25	0555	0585	0615	0645	0676	0706	0736	0766	0796	0826	0856	0887	0917	0947	0977	1007	1037	1068	1098	1128

T	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	772	774	776	778
10	1,1751	1,1782	1,1814	1,1846	1,1878	1,1909	1,1941	1,1973	1,2005	1,2036	1,2068	1,2100	1,2132	1,2163	1,2195	1,2227	1,2259	1,2290	1,2322	1,2354
11	1709	1741	1772	1804	1836	1868	1899	1931	1963	1995	2025	2057	2089	2121	2152	2184	2216	2248	2279	2311
12	1668	1699	1731	1763	1794	1826	1857	1889	1920	1952	1983	2015	2046	2078	2109	2141	2172	2204	2236	2267
13	1627	1658	1690	1721	1753	1784	1816	1847	1878	1910	1941	1973	2004	2036	2067	2098	2130	2161	2193	2224
14	1586	1618	1649	1680	1712	1743	1774	1806	1837	1868	1900	1931	1962	1994	2025	2056	2087	2119	2150	2181
15	1546	1577	1609	1640	1671	1702	1733	1765	1796	1827	1858	1889	1921	1952	1983	2014	2045	2077	2108	2139
16	1506	1537	1568	1599	1630	1661	1692	1723	1754	1785	1817	1848	1879	1910	1941	1972	2003	2034	2065	2096
17	1466	1497	1528	1559	1590	1621	1652	1683	1714	1745	1776	1807	1838	1869	1900	1931	1962	1993	2024	2055
18	1427	1458	1489	1520	1550	1581	1612	1643	1674	1705	1736	1767	1798	1828	1859	1890	1921	1952	1983	2014
19	1388	1418	1449	1480	1511	1542	1572	1603	1634	1665	1695	1726	1757	1788	1819	1849	1880	1911	1942	1972
20	1349	1379	1410	1441	1471	1502	1533	1563	1594	1625	1655	1686	1717	1747	1778	1809	1839	1870	1901	1932
21	1310	1341	1371	1402	1432	1463	1494	1524	1555	1585	1616	1646	1677	1707	1738	1769	1799	1830	1860	1891
22	1272	1302	1333	1363	1394	1424	1459	1485	1515	1546	1576	1607	1637	1668	1698	1729	1759	1790	1820	1851
23	1234	1264	1294	1325	1355	1385	1416	1446	1476	1507	1537	1568	1598	1628	1659	1689	1719	1750	1780	1810
24	1196	1226	1256	1286	1317	1347	1377	1407	1438	1468	1498	1528	1559	1589	1619	1650	1680	1710	1740	1771
25	1158	1188	1218	1248	1279	1309	1339	1369	1399	1429	1460	1490	1520	1550	1580	1610	1641	1671	1701	1731

* Berechnet unter Zugrundelegung des von Rayleigh und Ramsay ermittelten Gewichtes von einem Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs gleich 0,0012511 g bei 0° und 760 mm Druck.

Diese Reaktion lässt sich für eine grosse Reihe von Substanzen zu einer quantitativen gestalten, wenn man folgendermassen vorgeht.



Fig. 85.

In das untere Ende einer 60 cm langen, hinten zugeschmolzenen Röhre werden 0,3 g reinen Zuckers gebracht und durch Schütteln mit ca. der 20fachen Menge Natronkalkpulver gemengt. Darauf wird eine 12 cm lange Schicht gekörnten Natronkalks gegeben; es folgt dann eine 3 cm lange Schicht von gepulvertem Natronkalk, hierauf die Mischung der Substanz (ca. 0,2 g) mit 0,3 g Zucker und gepulvertem Natronkalk. Nunmehr wird die Röhre bis auf 5 cm mit Natronkalk in Körnern gefüllt, ein Asbestpropf eingelegt und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Öffnung entweder die Will-Varrentrappsche Birne (Fig. 85)

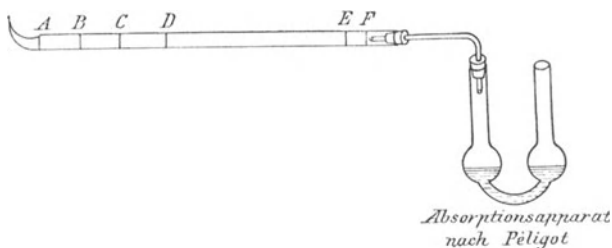


Fig. 86.

oder besser der bekannte Apparat von Pélégot (Fig. 86) mit der Röhre verbunden wird. Der Absorptionsapparat wird mit etwa der doppelten Menge verdünnter Salzsäure gefüllt, die zur Absättigung des entweichenden Ammoniaks notwendig wäre. Zunächst wird nun die vordere Schicht des reinen Natronkalks zum Dunkelrotglühen erhitzt, sodann die Schicht Natronkalk zwischen der Substanz und der am Ende befindlichen Zuckernatronkalkmischung, dann die Substanz, und zwar so, dass ein kontinuierlicher langsamer Gasstrom erhalten wird. Sobald die Entwicklung aufhört, wird die Zuckernatronkalkmischung erhitzt, um durch die daraus entwickelten Gase den Rest des Ammoniaks aus der Röhre zu vertreiben. Die angewandte Menge von 0,3 g Zucker genügt, um 15 Minuten lang eine kontinuierliche Gasentwicklung, die man beliebig regulieren kann, zu erhalten.

Die ganze Bestimmung soll nicht länger als eine halbe Stunde dauern. Das entwickelte Ammoniak (ausserdem entstehen auch organische Basen, die ebenfalls als NH_3 bestimmt werden) wird entweder in üblicher Weise titriert oder als Platindoppelsalz gefällt und der Stickstoffgehalt der Substanz nach dem Glühen aus der gefundenen Platinmenge berechnet. Letzteres Verfahren ist umständlicher, aber etwas genauer als das titrimetrische.

Über das ähnliche Verfahren von Grouven: D. R. P. 17002 — B. 15, 546 (1882). — B. 16, 1111 (1883). — B. 17, R. 239 (1884). — Ch. Ztg. 1884, 432.

Die Methode von Varrentrapp und Will ist für so ziemlich alle Körper anwendbar, welche keinen an Sauerstoff gebundenen (namentlich Nitro-) Stickstoff enthalten. „Wenn trotzdem heute die Methode nur noch ganz beschränkte Anwendung selbst in den wissenschaftlichen Laboratorien findet, so hat das einmal darin seinen Grund, dass die Mängel der Dumas'schen Methode, die einstmals Will und Varrentrapp zur Ausarbeitung der ihrigen veranlassten, jetzt ganz beseitigt sind, und ferner darin, dass man neue Methoden ausbildete, die in noch einfacherer und bequemerer und fast ebenso sicherer Weise die Abspaltung des Stickstoffs in Gestalt von Ammoniak und dessen Aufsammlung und Bestimmung gestatten. Das Bessere ist der Feind des Guten!“¹⁾.

C. Methode von Kjeldahl²⁾.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist, die stickstoffhaltige Substanz mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit Zusätzen zu versehen, welche entweder als Sauerstoffüberträger wirken oder die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöhen. Der Stickstoff wird unter diesen Umständen in Form von schwefelsaurem Ammon abgegeben, das nach beendeter Oxydation und Übersättigung mit Natron abdestilliert und titriert wird. Von den zahlreichen für die Ausführung dieser Methode angegebenen Modifikationen³⁾ sei diejenige von Dyer⁴⁾ als die praktischste reproduziert.

1) Dennstedt, Entwicklung pag. 50.

2) Z. anal. 22, 366 (1883). Jb. (1888), 2611.

3) Namentlich: Czeczotka, M. 6, 63 (1885). — Wilfarth, Ch. Ztg. (1885), 286, 502. — Arnold, Arch. 24, Heft 18 (1886). — Gunning, Z. anal. 28, 188 (1889). — Arnold u. Wedemeyer, Z. anal. 31, 525 (1892). — Keating u. Stock, Z. anal. 32, 238 (1893). — Denigès, Pharm. Centralh. 37, 9 (1896). — Heffler, Hollrurg und Morgen, Z. anal. 23, 553 (1884). — Reitmayer u. Stutzer, Z. anal. 28, 625 (1889). — Ulsch, C. (1886), 375, (1887), 289. — Asbóth, C. (1886), 161. — Jodlbauer, C. (1886), 433. — Förster u. Scovell Z. anal. 28, 625 (1889). — Dafert, Landw. Vers. Stat. 34, 311 (1887). — Z. anal. 35, 216 (1896). — Krüger, B. 27, 609, 1633 (1894).

4) Dyer, Soc. 67, 811 (1895).

Die Substanz (0,5 bis 5 g) wird in einem Rundkolben mit langem Halse von 200—300 cc Inhalt aus schwer schmelzbarem Glase mit 20 cc konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird durch eine hohle Glas­kugel mit zugeschmolzener ausgezogener Spitze locker verschlossen. Man erhitzt den schief auf ein Drahtnetz gestellten Kolben, in den man noch einen Tropfen Quecksilber gebracht hat, zuerst, bis die erste lebhaftere Reaktion vorüber ist, nur schwach. Dann wird die Hitze successive bis zum

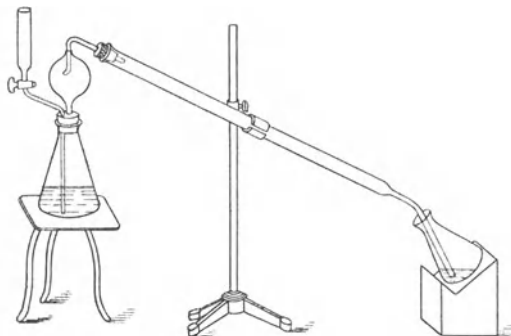


Fig. 87.

lebhaften Sieden gesteigert und innerhalb einer Viertelstunde 10 g trockenes Kaliumsulfat eingetragen und weiter gekocht, bis zu zwei Stunden lang. Dann pflegt der Kolbeninhalt klar und farblos geworden zu sein. Man spült hierauf die erkaltete Flüssigkeit mit 100 cc Wasser in ein geräumiges Kölbchen aus resistentem Glase, das mit einem geeigneten Destillations­aufsatze und einer Glasröhre (ohne Wasserkühlung) verbunden ist. Vor Beginn der Destillation bringt man 3—4 g Zinkstaub (zur Verhinderung des Stossens und zur Zerlegung der Quecksilberaminverbindungen) und schliesslich eine genügende Menge festes Ätzkali (rasch!) in das Kölbchen oder lässt bequemer konzentrierte Lauge aus einem Scheidetrichter zufließen (Fig. 87) und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure auf. Der Inhalt des Destillationskölbchens wird zur Hälfte abdestilliert, als Indikator Methylorange verwendet.

Bemerkungen zur Kjeldahlschen Methode.

Dieses in der Ausführung sehr bequeme Verfahren ist leider für eine grosse Anzahl von stickstoffhaltigen Substanzen, nicht nur für Nitroderivate, sondern auch für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen (Pyridinderivate etc.) u. s. w. nicht ohne weiteres verwendbar. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, durch verschiedene Zusätze (Phenol, Salicylsäure, Zucker etc.) und durch Änderungen in der Wahl des sauerstoffübertragenden Mediums (Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Phosphorsäureanhydrid, Dinatriumphos-

phat, Magnesia, Platinchlorid, Mangandioxyd etc.) seinen Anwendungsbereich zu vergrössern. Für die Zwecke der technischen Chemie ist dies wohl auch ausreichend gelungen, während man im wissenschaftlichen Laboratorium in den meisten Fällen entweder die Dumasche Methode oder eines der Verfahren zur Gruppenbestimmung¹⁾ anwenden wird.

„Nur für eine Art von Substanzen wird auch der wissenschaftlich arbeitende Chemiker sich der Kjeldahlschen Methode mit Vorteil und Vergnügen bedienen, nämlich da, wo bei relativ niedrigem Stickstoff- und hohem Kohlenstoffgehalt eine grosse Menge organischer Substanz bewältigt werden muss. Gewöhnlich wird dann die Anwendung sowohl der Varrentrapp-Willschen wie der Dumaschen Methode noch dadurch wesentlich erschwert, dass sich diese Substanzen nur schwer zerkleinern und sich, sei es mit dem Natronkalk, sei es mit dem Kupferoxyd, nicht innig genug mischen lassen; die Natronkalkmethode versagt dann vollständig, die Dumasche zwingt, um nicht stickstoffhaltige Kohle zurückzubehalten, zur Anwendung von Sauerstoff. Zu dieser Art von Verbindungen gehören insonderheit die Eiweissstoffe und da die Untersuchung dieser für die nächste Zukunft das vornehmste Ziel der organischen Chemie sein wird, so kann auch den rein wissenschaftlich arbeitenden Chemikern nicht dringend genug empfohlen werden, sich mit der Kjeldahlschen Methode innigst vertraut zu machen“ (Dennstedt²⁾).

Selbstverständlich hat man alle benutzten Reagentien auf einen eventuellen Stickstoffgehalt, am einfachsten durch eine blinde Probe, zu prüfen eventuell dieselben zu reinigen. Erweiternd wirkt in dieser Beziehung der Vorschlag von Meldola und Moritz³⁾, der Schwefelsäure zur Befreiung von Stickstoff Kaliumnitrit zuzusetzen.

D. Methode von Dennstedt⁴⁾.

Dieses Verfahren gestattet, auf einen Verbrennungsofen zu verzichten, was dem Autor als besonderer Vorteil erscheint. Es erlaubt, die Stickstoffbestimmung mit derjenigen des Schwefels und der Halogene zu kombinieren. Eine allseitige Erprobung desselben wäre sehr wünschenswert.

Ausführung der Bestimmung. In einem besonderen, etwas weiteren Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, welches mit 80 g trockenem Kaliumpermanganat beschickt ist, wird mittelst einer kleinen Flamme ein sehr lebhafter Sauerstoffstrom entwickelt. Das Rohr wird mit einem Stück-

1) Siehe Band II.

2) *Entwick. d. Elem. Analyse* pag. 58.

3) *Soc. chem. Ind.* 7, 63 (1888).

4) *Entwicklung der Elementaranalyse* pag. 107.

chen Drahtnetz umwickelt. Der Sauerstoff geht — die beigefügte Abbildung Fig. 88 zeigt die ganze Einrichtung — zuerst durch eine ganz kleine, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche, die schon zur Regulierung des Sauerstoffstroms unentbehrlich ist, und dann durch ein halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium beschicktes U-Rohr. Die Substanz befindet sich im Platin- oder Porzellanschiffchen, flüchtige Verbindungen in einer Glaskugel, die erst nach Verdrängung der Luft und

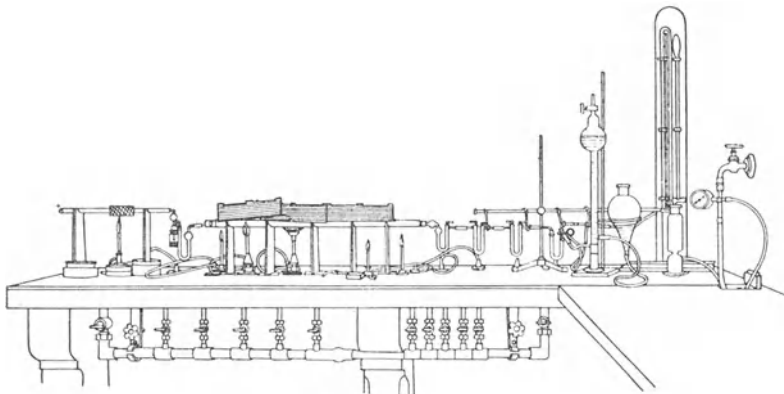


Fig. 88.

wenn der Platinquarz glüht mit einem durch den hinteren Stopfen gehenden Glasstabe zerdrückt wird. Vor dem Platinquarz¹⁾ befinden sich die gewogenen Absorptionsschiffchen, an das Rohr schliessen sich die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure, sämtlich U-Röhren, daran zum Schutz gegen zurückdiffundierende Feuchtigkeit ein U-Rohr mit Chlorcalcium. Hinter diesem U-Rohre gabelt sich das Gasentbindungsrohr, beide Gabelungen sind mit Quetschhähnen verschliessbar. Die eine führt zum Azotometer, die andere zu einem Quecksilbermanometer und durch eine etwa $\frac{1}{2}$ Liter fassende Schutzflasche oder einen Turm zu einer gut wirkenden Wasserluftpumpe. Zum Aufsammeln der Gase, Stickstoffs und überschüssigen Sauerstoffs, dient ein Schiffches Azotometer ohne Teilung, das am oberen Ende zu einer etwa 250 cc fassenden Kugel aufgeblasen ist. Das Zuleitungsrohrchen ist in besonderer Weise geknickt, so dass ein Tropfen Quecksilber den Verschluss bewirkt.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine alkalische Lösung von Pyrogallol. Während der Verbrennung ist durch zeitweises Umschütteln dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit niemals vollständig aus der Kugel verdrängt werde. Zur Verdrängung der Luft aus dem ganzen Apparate wird zuerst bei abgesperrtem Azotometer möglichst luftleer gepumpt und nach-

¹⁾ Die Füllung des Rohres erfolgt wie pag. 118 angegeben.

dem der Quetschhahn zur Pumpe geschlossen ist, durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumpermanganats, vom hinteren Ende des Rohrs beginnend, Sauerstoff bis zu einigen Millimetern Überdruck, am Manometer abzulesen, entwickelt. Dann entfernt man die Flamme, öffnet vorsichtig den Quetschhahn zur Pumpe und pumpt zum zweiten Male das Rohr aus. Dasselbe Verfahren wird zum dritten Male wiederholt. Lässt man darauf nach etwa 10 Minuten einen lebhaften Sauerstoffstrom durch das Azotometer gehen, wobei es nur zum kleinsten Teile mit der Pyrogalllösung gefüllt ist, so ist das Rohr genügend luftleer, d. h. ebenso frei von Stickstoff, wie man das bei der Dumas'schen Methode mit Hilfe von Kohlensäure aus Natriumbikarbonat erreicht. Leitet man nämlich 4 bis 5 Liter Sauerstoff durch das Rohr, so behält man stets etwa 0,2 bis 0,5 cc unabsorbierbaren Gasrest, d. h. dieselbe Gasmenge, die auch bei der Dumas'schen Methode stets zurückbleibt. Dieser Fehler wird hier wie dort dadurch ausgeglichen, dass es unmöglich ist, auch nach der Verbrennung den Stickstoff vollständig aus dem Rohre und den Apparaten zu verdrängen.

Die Absorption des Sauerstoffs ist im Azotometer niemals vollständig, ausserdem wird durch die Oxydation der Pyrogallussäure Kohlenoxyd gebildet. Man drückt daher das gewonnene Gas nach beendeter Verbrennung in eine Hempelsche mit Pyrogalllösung beschickte Absorptionspipette, schüttelt um, wodurch die Absorption in wenigen Minuten beendet ist, führt das Gas in eine Hempelsche Messbürette und von dort zur Absorption des Kohlenoxyds in eine mit ammoniakalischer Kupferchlorür-lösung gefüllte Absorptionspipette und von hier nach erfolgter Absorption, am besten lässt man über Nacht stehen, zurück in die Messbürette, worin nun abgelesen wird.

Das gewonnene Gas repräsentiert nicht den gesamten Stickstoff, sondern ein kleiner Teil davon findet sich in den Absorptionsschiffchen, zwei Silber- und zwei Bleisuperoxydschiffchen. Ist ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff nur noch Stickstoff vorhanden gewesen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme der Schiffchen der Stickstoff direkt berechnen, wobei die Zunahme der Silberschiffchen als NO_3 , die der Bleisuperoxydschiffchen als NO_2 anzusprechen ist. Sind die Silberschiffchen hoch genug erhitzt gewesen, so zeigen sie keine Gewichtszunahme, sie können daher für diesen Fall ganz entbehrt werden. Waren in der Substanz auch Halogen und Schwefel vorhanden, so werden diese in der beschriebenen Weise¹⁾ aus den Absorptionsschiffchen gelöst und quantitativ bestimmt, wobei aber jetzt die Schwefelsäure aus dem Silber und dem Bleisuperoxyd gesondert bestimmt werden muss. Zieht man das gefundene Halogen und die im Silber gefundene Schwefelsäure als SO_4 von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen, die gefundene Schwefelsäure aus dem Bleisuperoxyd als SO_2 von der Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen ab, so erhält man den zurückgehaltenen Stickstoff als NO_3 im Silber, als NO_2 im Bleisuperoxyd.

1) Seite 119.

Dritter Abschnitt.

Bestimmung der Halogene.

(Cl = 35,45, Br = 80,0, J = 126,9).

1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod.A. Methode von Beilstein¹⁾.

Dieses Verfahren²⁾ gründet sich auf die bekannte Berzeliussche Reaktion des Nachweises von Cl, Br, J in Mineralsubstanzen vermittelt Kupferoxyd und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist aber das Phosphorsalz ein unnötiger und störender Zusatz.

Man bringt in das Ohr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz oder streut (bei festen Körpern) etwas davon auf das CuO und bringt das Ohr in die mässig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äussere Zone, nahe am unteren Rande derselben.

Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt ein Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- resp. Blaufärbung ein. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen von Substanz, um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu lassen und an der kürzeren oder längeren Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Massstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

Vor jedem Versuche muss man sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxydes überzeugen. Ist dasselbe nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwer flüchtige Oxychloride etc. und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim blossen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man befeuchtet in diesem Falle das Ohr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme aus.

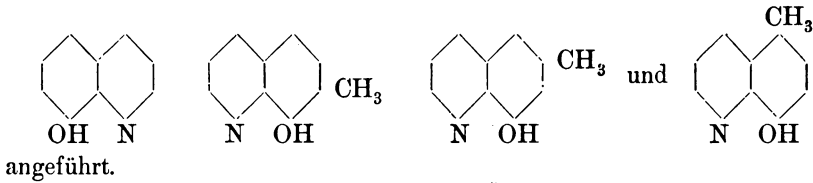
Die Reaktion ist unbedingt verlässlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

Nach Nöltling und Trautmann³⁾ sollen allerdings auch einzelne halogenfreie Körper im stande sein, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, dieselbe grün zu färben. Als solche Substanzen werden die Oxychinoline:

¹⁾ B. 5, 620 (1872).

²⁾ Im Jahre 1895 wurde diese Methode, mit einer kleinen Verschlechterung und Komplikation in der Ausführung von W. Lenz (Z. anal. 34, 42, 1895) nochmals „entdeckt“.

³⁾ B. 23, 3664 (1890).



Diese Angaben bedürfen indes der Überprüfung.

B. Andere Methoden zum Nachweise der Halogene.

Wenn gleich die so überaus bequeme Beilsteinsche Methode alle anderen Verfahren entbehrlich macht, so seien doch noch einige der zahlreichen Vorschläge zum Nachweise der Halogene angeführt.

Erlenmeyer¹⁾ lässt die zu untersuchende Substanz in ein Reagensglas fallen, dessen Boden zum schwachen Glühen erhitzt ist. Das ausgeschiedene Jod bzw. die entwickelte Brom- oder Chlorwasserstoffsäure werden in üblicher Weise nachgewiesen.

Schützenberger²⁾ berichtet über ein in den französischen Laboratorien übliches Verfahren. Die in Alkohol gelöste Substanz wird von Filtrierpapier aufsaugen gelassen, angezündet und über die Flamme ein innen mit destilliertem Wasser angefeuchtetes grosses Becherglas gehalten, das dann mit Silbernitratlösung ausgespült wird.

Messinger³⁾ erwärmt, um den Nachweis zu führen, dass eine Substanz halogenhaltig sei, 1—2 mg derselben in einem Reagensglase mit etwas Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in eine verdünnte Jodkaliumlösung.

Thoms⁴⁾ und Raikow⁵⁾ zersetzen die Substanz ebenfalls mit Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von AgNO_3 .

2. Quantitative Bestimmung der Halogene.

A. Allgemein anwendbare Methoden.

1. Die Kalkmethode.

Die Autorschaft dieser seit den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts bekannten⁶⁾ trefflichen Methode dürfte Liebig zuzuschreiben sein⁷⁾. Sie ist von allgemeinsten Anwendbarkeit, namentlich aber für feste

1) Zeitschr. f. Chemie und Pharm. (1864), 638. — Z. anal. 4, 138 (1865).

2) Traité de Chimie 4, 30 (1885).

3) B. 21, 2918 (1888).

4) Pharm. Centralh. 14, 10 (1873).

5) Ch. Ztg. 19, 902 (1895).

6) Erdmann, J. pr. 19, 326 (1840).

7) Siehe Mulder u. Hamburger, Rec. 1, 156 (1882).

und für wenig flüchtige flüssige Substanzen zu empfehlen. Das Hexachlorbenzol dürfte die einzige Substanz darstellen, zu deren quantitativer Aufschliessung die Kalkmethode in ihrer üblichen Ausführung nicht genügt. In diesem Falle muss dem Ätzkalk Kalisalpeter zugefügt werden). Auch lassen sich nach diesem Verfahren Substanzen nicht direkt untersuchen, die — wie Bromalhydrat — schon beim Mischen mit Kalk zersetzt werden¹⁾.

Ausführung der Methode. Erfordernisse: 1. Halogenfreier gebrannter Kalk. Sollte kein reiner (auch schwefelsäurefreier) Kalk zur Verfügung stehen, so bestimmt man entweder in einer Probe desselben den Cl-Gehalt, und bringt nachher bei der Analyse eine entsprechende Korrektur an, oder man reinigt denselben, falls der Chlorgehalt irgend beträchtlicher ist nach Brügelm ann²⁾.

2. Ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, von 35 cm Länge und ca. 0,6—0,8 cm innerem Durchmesser.

3. Ein mittelst eines Kautschukschlauchstückchens aufsetzbarer Einfülltrichter, der einen gerade abgeschnittenen und mit dem Rohre gleich dimensionierten Hals besitzt.

4. Schwarzes Glanzpapier.

5. Eine Achatreibschale.

Zur Analyse werden je nach dem Halogengehalte 0,1—0,5 g der festen Substanz abgewogen. Das Rohr wird nun vorerst bis zu etwa 30 cm mit frisch ausgeglühtem nicht allzufein pulverisiertem Kalk locker angefüllt und hierauf auf einzelne Stücke Glanzpapier nacheinander 3 cm, dann 20 cm, endlich 4 cm der Kalkschicht wieder herausgeschüttet. Im Rohre bleiben dann noch ca. 3 cm Kalk zurück. Man verreibt jetzt die Substanz partienweise innig mit der Hauptmenge des Kalkes, füllt durch den Trichter ein, spült Reibschale, Glanzpapier und Trichter mit 5 cm Kalk aus und füllt schliesslich noch die 3 cm reinen Kalk nach. Man klopft den Röhreninhalt ein wenig zusammen, nimmt den Trichter samt Schlauch ab, legt das Rohr horizontal und bildet durch vorsichtiges Klopfen einen Kanal, der über der ganzen Kalkschicht etwa $\frac{1}{4}$ des Rohrdurchmessers betragen muss. Nun wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt (Kanal nach oben). Man entzündet zuerst den nahe dem offenen Ende befindlichen Brenner und schreitet mit dem Erhitzen langsam fort, bis nach einer halben Stunde die ganze Röhre zur dunklen Rotglut gebracht ist. Man setzt das Erhitzen noch eine weitere Stunde fort. Sollte sich der Kanal verstopfen, so lässt man sofort erkalten und erneuert die Durchgängigkeit durch Bohren mit einem starken Platindrahte, den man alsdann im Rohre stecken lassen muss.

¹⁾ Derartige Substanzen werden mit ausgeglühter SiO_2 vermischt in das Rohr zwischen zwei Kalkschichten gebracht.

²⁾ Z. anal. 15, 7 (1876). Siehe auch pag. 174.

Nach dem Erkalten schüttet man den Rohrinhalt ganz langsam in ein grosses Becherglas, das etwa 400 ccm Wasser enthält und durch Einstellen in öfters zu erneuerndes kaltes Wasser gekühlt wird. Nach dem Ablöschen des Kalkes setzt man tropfenweise verdünnte chlorfreie Salpetersäure zu, rührt lebhaft um und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort, bis aller Kalk gelöst ist und nur mehr dunkle Flocken von verkohlter organischer Substanz im Becherglase sichtbar sind. Das Rohr wird ebenfalls mit verdünnter HNO_3 ausgespült. Man filtriert, wäscht aus und fällt in üblicher Weise mit Silbernitratlösung und bestimmt das Halogensilber auf gewichtsanalytischem Wege, oder man versetzt mit Sodalösung bis zur beginnenden Alkalinität und titriert nach Zusatz von neutralem Kaliumchromat mit $\frac{1}{10}$ n AgNO_3 .

Besondere Bemerkungen zur Kalkmethode.

Während aus Cl- und Br-haltigen Substanzen alles Halogen als CaCl_2 bzw. CaBr_2 gebunden wird, entsteht bei jodhaltigen Substanzen meist etwas jodsaures Calcium, zu dessen Reduktion, sowie zur Bindung von durch die Salpetersäure freiwerdendem Jod man der Lösung des Kalkes in Salpetersäure vor der Filtration einige Tropfen SO_2 -Lösung unter Umrühren zufügt, bis die Lösung entfärbt ist.

Bei jodhaltigen Substanzen muss überhaupt das Ansäuern unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr vorsichtig ausgeführt werden, damit nicht durch Freiwerden von elementarem Jod Verluste eintreten. Classen¹⁾ schlägt vor derartige Substanzen im beiderseits offenen Rohre (das nur während des Erhitzens an einem Ende verschlossen wird) zu verbrennen und nach dem Glühen einige Stunden lang feuchte Kohlensäure durchzuleiten. Hierauf erwärmt man mit Wasser, filtriert, säuert vorsichtig an und fällt mit AgNO_3 .

Platin-Doppelsalze — deren Halogengehalt man überhaupt besser nach Wallach²⁾ bestimmt — erfordern Rücksichtnahme auf die Möglichkeit der Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure beim Ansäuern mit HNO_3 . Man darf bei der Analyse derselben den abgelöschten Kalk nicht vollständig auflösen, sondern filtriert, solange noch etwas Kalk ungelöst ist, wäscht den aus Platin, Kohle und Kalk bestehenden Rückstand mit heissem Wasser und säuert schliesslich das Filtrat nach dem Erkalten an.

Flüchtige Substanzen werden im Glaskügelchen abgewogen, und eine entsprechend lange Kalkschicht vorgelegt, in die man die Substanz durch vorsichtiges Erhitzen hineintreibt.

1) Z. anal. 4, 202 (1865).

2) Siehe pag. 213.

Flüssigkeiten, welche sehr wenig Halogen enthalten, können nach dem Verfahren von Benedikt und Zickes¹⁾ zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten analysiert werden.

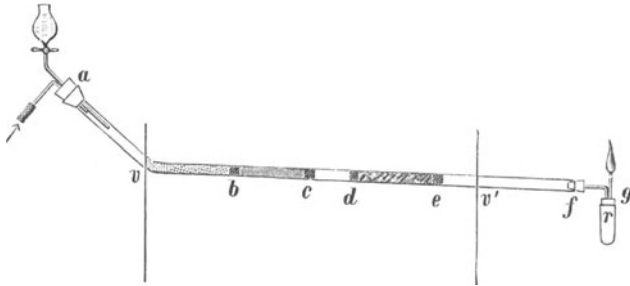


Fig. 89.

Man biegt von einem ca. 100 cm langen Verbrennungsrohr das eine Ende knieförmig aufwärts und führt in das obere Ende vermittelst doppelt durchbohrten Kautschukstopfens einen kleinen Tropftrichter und ein Gasleitungsrohr ein. Der zu erhitze, wagrecht liegende Teil des Rohres enthält zunächst eine Schicht Tonscherben, welche dazu dienen, das aus dem Tropftrichter herabfliessende Öl gleichmässig vorzuwärmen, dann, zwischen zwei Asbestpropfen eingeschlossen, eine Schicht reinen Ätzkalkes, welche das in der Substanz vorhandene Chlor aufnimmt, und etwas dahinter eben noch eine solche Kalkschicht, welche bei richtig geleiteter Operation kein Chlor mehr aufnehmen soll und zur Kontrolle dient. Man lässt, nachdem die Röhre genügend erhitzt ist, 100 g Fett allmählich zufließen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder CO_2 . Am Ende der Röhre ist eine Epruvette angefügt, aus der durch ein dünnes Rohr das aus dem Verbrennungsrohr kommende Gas wieder ins Freie tritt. Hier entzündet man die bei der Verbrennung entwickelten Gase und reguliert nach der Grösse der Flamme den Zufluss des Fettes. Jedenfalls sollen in der Stunde höchstens 7—10 g Fett zufließen. Nach beendeter Verbrennung wird in dem Kalk auf übliche Weise das Cl bestimmt.

Stark stickstoffhaltige Substanzen können zur Bildung von Cyansilber Veranlassung geben. Man reduziert in solchen Fällen nach Neubauer und Kerner²⁾ die Silberfällung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und fällt die klare Lösung nochmals mit Silbernitrat.

1) Ch. Ztg. 18, 640 (1894).

2) Ann. 101, 344 (1857). — Siehe auch unter „Methode von Vanino“ pag. 222.

2. Ähnliche Methoden.

Nach Rose-Finkener¹⁾ wendet man mit Vorteil an Stelle des reinen Kalkes den sogenannten Natronkalk an²⁾. Man oxydiert mit demselben die organische Substanz zu Kohlensäure, so dass sich bei der nachherigen Auflösung in Salpetersäure keine Kohle ausscheidet, und auch die Cyanbildung unterbleibt. Da indessen die Glasröhren durch den Natronkalk stark angegriffen werden, so ist es notwendig nach dem Ansäuern von der abgelösten Glassubstanz zu filtrieren, ehe man mit AgNO_3 fällt. Zulkowsky und Lepéz empfehlen an Stelle des Kalks ausgeglühte Magnesia³⁾. Es ist schon erwähnt worden, dass man zur Analyse des Hexachlorbenzols ein Gemisch von Kalk und Salpeter verwenden muss. Feez, Schraube und Burckhardt⁴⁾ haben die alte von Berzelius stammende Methode zur Verbrennung organischer Substanzen mittelst Soda und Salpeter⁵⁾ zur Halogenbestimmung ausgearbeitet.

Die Substanz wird mit etwa dem Vierzigfachen ihres Gewichtes einer vollkommen trockenen Mischung von 1 Teil kohlensaurem Natron und 2 Teilen Salpeter innig gemischt, im bedeckten Porzellantiegel langsam erhitzt. Die Verbrennung geht allmählich vor sich. Zuletzt erhitzt man zum ruhigen Schmelzen und lässt im bedeckten Tiegel erkalten. Der Schmelzkuchen springt beim Erkalten freiwillig von der Tiegelwand ab; man löst ihn in Wasser auf, wäscht den Tiegel mit heissem Wasser aus, setzt nach der Volhard'schen Vorschrift mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, welche mehr als hinreicht um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und lässt auf dem Wasserbade stehen bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem Erkalten bestimmt man nach Zusatz von Eisensalz durch Zurücktiteren mit Rhodanlösung den Silberüberschuss.

Leichter flüchtige Substanzen werden im Rohre (wie nach der Kalkmethode) verbrannt. Nach der die Mischung von Substanz, Soda und Salpeter enthaltenden Schicht füllt man noch trockenen Salpeter nach und erhitzt in einem schräg gestellten Ofen, dessen Achse mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 30° bildet, zuerst die Salpeterschicht zum Schmelzen und darüber hinaus möglichst stark, und fährt mit dem Erhitzen von dem offenen nach dem niedriger liegenden geschlossenen Ende hin allmählich vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgerückt ist, beginnt die Verbrennung der meist schon angekohlten Substanz. Die

1) Analyt. Chemie, VI. Aufl. II, 735 (1871).

2) Über Darstellung desselben nach Brügelmann siehe pag. 173.

3) M. 5, 557 (1884).

4) Ann. 180, 40 (1877).

5) Mit Soda und salpetersaurem Ammon haben übrigens schon viel früher Neubauer und Kerner, Ann. 101, 344 (1857) Guanidindoppelsalze analysiert.

Dämpfe verbrennen durch den erhitzten Salpeter streichend, noch vollends, während das Halogen von den Basen zurückgehalten wird. Die Verbrennung ist beendet, sobald keine Kohlepartikelchen mehr sichtbar sind und der Inhalt des Rohres vollkommen flüssig geworden ist. Das etwas abgekühlte Rohr bringt man in ein Becherglas mit kaltem Wasser, wobei es in kleine Stücke zerspringt. Nach erfolgter Auflösung der Schmelze setzt man Silberlösung zu, macht mit Salpetersäure sauer, verjagt die salpetrige Säure und titriert zurück.

Methode von Piria¹⁾ und Schiff²⁾.

Diese Variation der Kalkmethode ist für nicht allzuflüchtige Körper sehr empfehlenswert. Man bringt die Substanz in einen Platin- oder Nickeltiegel, der nebenstehend gezeichneten Form und Grösse und mischt sie — falls Chlor oder Brom vorliegt — vermittelst eines Platindrahtes innig mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumkarbonat mit 4—5 Teilen Kalk. Bei jodhaltigen Substanzen wird ausschliesslich Natriumkarbonat benutzt, weil sich sonst schwer lösliches Calciumjodat bildet. Der vollkommen gefüllte Tiegel

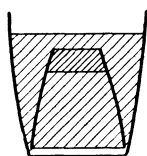


Fig. 90.

wird nun mit einem etwas grösseren bedeckt und in der durch die Figur 90 veranschaulichten Weise verkehrt aufgestellt. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln wird nun mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt, der Deckel aufgesetzt und zuerst mit einer kleinen Spitzflamme, dann stärker erhitzt. Die im oberen Teil der Masse befindliche Substanz beginnt erst dann sich zu zersetzen, wenn die Salzmasse nahezu glühend ist und die sich entwickelnden Dämpfe sind gezwungen, im kleinen Tiegel abwärts und im ringförmigen Zwischenraum aufwärts das glühende Alkali-karbonat zu durchstreichen. Die Zersetzung erfolgt sehr regelmässig und ist in weniger als einer Stunde beendet.

Man kann diese Methode auch zur Schwefelbestimmung verwenden, wenn man als oxydierendes Agens eine Mischung von 1 Teil Kaliumchlorat und 8 Teilen Na_2CO_3 verwendet, indes sind dabei Explosionen vorgekommen⁵⁾.

3. Methode von Kopp³⁾ und Klobukowski⁴⁾.

Diese Methode ist auf die Tatsache gegründet, dass halogenhaltige Substanzen bei der Verbrennung mit Eisenoxyd und metallischem Eisen in Eisenchlorür, Bromür und Jodür übergehen, welche durch nachheriges Kochen mit Sodalösung unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Chlor- (Brom-, Jod-) Natrium umgesetzt werden.

¹⁾ Nuovo Cimento V, 321 (1857). — Lezioni di Chimica organica 153 (1865).

²⁾ Ann. 195, 293 (1879).

³⁾ B. 8, 769 (1875).

⁴⁾ B. 10, 290 (1877).

⁵⁾ Kolbe, Suppl. Handw. 1. Aufl. 205.

Erforderlich sind:

- a) Reines Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisen-
vitriol an der Luft darstellt.
- b) Enggewundene Eisendrahtspiralen von ziemlich dünnem Klavier-
saitendraht, 20—25 cm lang.
- c) Wasserfreies kohlen-saures Natrium, das man in Form geeigneter
poröser Klümpchen durch mässiges Erhitzen des krystallisierten
Salzes in einer Platinschale erhält.

Ausführung der Bestimmung. In eine schwer schmelzbare Glasröhre von 50 cm Länge, 5—6 mm innerem Durchmesser und höchstens 1 mm Wandstärke, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die abgewogene mit einer, etwa 20 cm Schicht entsprechenden, Menge Eisenoxyd gemischte Substanz, spült mit 5 cm Eisenoxyd nach, schiebt die Eisenspiralen ein und füllt schliesslich den übrigen Raum der Röhre mit dem entwässerten kohlen-sauren Natron. Man legt die Röhre derart in den Ofen, dass der grösste Teil der Soda herausragt und bringt zuerst die Eisenspiralen, dann von vorn nach rückwärts vorschreitend das ganze Rohr zum Glühen. Wenn alles etwa 10 Minuten auf die hohe Temperatur erhitzt ist, löscht man die Flammen aus, nimmt die noch heisse Röhre aus dem Ofen, reinigt sie von aussen durch Abwischen mit Asbestpapier, verschliesst sie mit einem Finger und senkt sie mit dem zugeschmolzenen Ende in ein 20 cm hohes 5 cm weites Rohr, in welchem sich 50 cc Wasser befinden. Die Röhre zerspringt zum Teile in kleine Splitter während das Eisenoxyd und die Spiralen unter Zischen herausfallen. Den nicht zersprungenen mit Soda gefüllten Teil der Röhre laugt man mit etwa 20 cc heissem Wasser aus. Dann erhitzt man noch 30—40 Minuten auf dem kochenden Wasserbade, filtriert und wäscht mit heissem Wasser. Im Filtrate wird in üblicher Weise das Halogen bestimmt. Die Eisendrahtspiralen werden für eine Wiederbenützung im Wasserstoffströme reduziert.

4. Methode von Carius¹⁾.

Diese wichtige Methode, welche neben der Kalkmethode hauptsächlich in Anwendung kommt, eignet sich namentlich zur Analyse flüssiger und leicht flüchtiger Substanzen und bildet dadurch eine wertvolle Ergänzung der letzteren, die vor allem für die Untersuchung schwerer flüchtiger und fester Körper geeignet ist. Die Methode hat, hauptsächlich schon durch ihren Autor, verschiedene Modifikationen erfahren. Am zweckmässigsten verfährt man nach F. W. Küster²⁾ folgendermassen.

¹⁾ Ann. 116, 1 (1860). — Ann. 136, 129 (1865). — B. 3, 697 (1870). — Siehe auch Linnemann, Ann. 160, 205 (1871). — Volhard, Ann. 190, 37 (1878). — Küster, Ann. 285, 340 (1895). — Walker u. Henderson, Ch. News 71, 103 (1895).

²⁾ Ann. 285, 340 (1895).

Man verwendet zum Erhitzen der Substanz — welche, bei Gegenwart von Silbernitrat, durch hochkonzentrierte Salpetersäure vollständig oxydiert werden soll, wobei ihr Halogen durch das Silber gebunden wird — Einschmelzröhren aus Jenenser Glas von 50 cm Länge, 12 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke. Die Röhre wird mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken — wovon etwa $\frac{1}{2}$ g in den meisten Fällen genügen wird — und 20 bis 30 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 beschickt. Hierauf wird die Substanz (0,1—0,2 g) in einem einseitig geschlossenen Röhrcchen von etwa $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und $2\frac{1}{2}$ cm Länge eingeführt, das offene Ende des Einschmelzrohres zu einer nicht zu kurzen dickwandigen Kapillare ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhre wird nun mit dünnem Asbestpapier umwickelt und in den Schiessofen gelegt, so dass ihr kapillares Ende ein wenig erhöht liegt. Jetzt wird einige Stunden lang (das Anheizen nicht mitgerechnet mindestens 2 Stunden) auf $320\text{—}340^\circ$ erhitzt, wobei man langsames Anwärmen vermeidet.

Nach dem Erkalten und Öffnen des Rohres spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige, hartnäckig in der Röhre festsitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslöst, stumpft den grössten Teil der Salpetersäure mit Natriumkarbonat ab und erhitzt, falls Chlor-silber vorlag nur bis zur Klärung der Flüssigkeit, beim Brom- oder Jod-silber zwei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade, und bestimmt schliesslich das Halogensilber gewichtsanalytisch.

Bemerkungen zu der Carius'schen Methode.

Die Methode von Carius liefert bei sorgfältigem Arbeiten in der Regel sehr genaue Resultate, falls Chlor- oder Bromderivate vorliegen. Immerhin gibt es Substanzen, die, wie das Heptachlortoluol oder das Perchlorinden überhaupt keine, oder, wie das Hexachlorbenzol erst bei 19-stündigem Erhitzen auf 400° (was wohl nur sehr wenige Röhren aushalten) richtige Zahlen geben. Weniger befriedigend sind die Resultate bei Jodderivaten, was nach Linnemann¹⁾ von einer gewissen Löslichkeit des Jodsilbers in silbernitrathaltiger Salpetersäure rührt. Linnemann empfiehlt daher den Silberüberschuss recht klein, etwa das andert-halb-fache der berechneten Menge, zu wählen.

Auch können sich beim Erhitzen der Substanzen mit der konzentrierten Salpetersäure schwer zersetzliche oder explosive Nitroverbindungen bilden. So berichtet Pelzer²⁾, dass die Carius'sche Methode sich zur Analyse der Mono- und Dijodparaoxybenzoesäuren nicht anwenden liess. Es entstanden nämlich dabei stets neben Silberjodür noch rote explosive Silbersalze einer nitrirten Säure, die auch beim Erhitzen mit Salpetersäure und Kaliumbichromat auf 185° während vier vollen Tagen noch nicht zerstört waren.

1) Ann. 160, 205 (1871).

2) Ann. 146, 301 (1868).

Nach Schulze¹⁾ kann die Bildung von Nitrokörpern, welche das Halogensilber verschmieren, manchmal die Anwendbarkeit der Cariusschen Methode vollständig illusorisch machen, wie das z. B. bei den Halogenverbindungen des β -Naphthylchlorids und Bromids der Fall ist. Das 1.2 Xylochinon 4.5 dichlordiimid explodiert bei der Berührung mit Salpetersäure²⁾.

Die Volhardsche titrimetrische Rhodanmethode lässt sich für die Cariussche Methode nicht wohl anwenden, weil stets eine gewisse Menge Silber vom Glase aufgenommen wird, um so mehr, je höher erhitzt wurde³⁾.

5. Methode von Zulkowsky und Lepéz⁴⁾.

Diese Methode bildet eine Ausarbeitung der Kopperschen Versuche⁵⁾, den Halogengehalt organischer Substanzen, die im Sauerstoffstrome unter Benutzung von fein verteiltem Platin als Katalysator verbrannt werden, zu bestimmen.

Jod und Brom werden bei diesen Versuchen in elementarer Form, Chlor zum Teile als HCl erhalten. Dementsprechend ist das Verfahren zur Cl-Bestimmung einerseits und zur Br- oder J-Bestimmung andererseits etwas verschieden.

Die Einrichtung des benutzten Apparates ergibt sich aus den Figuren 91 und 92.

Der Indikator a wird mit Schwefelsäure beschickt, das Manometer mit einem leichten, nicht zu flüchtigen Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol. Der Indikator wird mit einem Sauerstoffgasometer verbunden. Man ermittelt den Druck, der notwendig ist, damit das Rohr samt dem gefüllten Absorptionsapparate von 25 cc Sauerstoff in einer Minute durchströmt werde. Man hat dann während der Verbrennung den Gasstrom soweit zu regulieren, dass dieser Druck fortwährend erhalten bleibt.

b ist ein Verbindungsschlauch aus starkwandigem Kautschuk, VV_1 ein Verbrennungsrohr gewöhnlicher Länge. Man füllt dasselbe zuvörderst mit zwei oder mehreren unplatinierten Quarzstücken von Erbsengröße an, damit das aus dem Ofen herausragende Ende weder Asbest noch platinierten Quarz enthalte. Sodann schiebt man ein kleines Asbestbäuschchen hinein, welches Platinstaub zurückhalten soll und füllt das Rohr bis auf eine Länge von 45 cm mit 5 0/0-igem platinierten Quarz an.

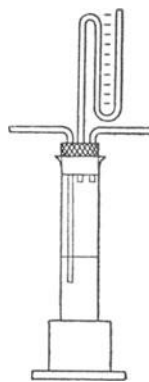


Fig. 91.

1) B. 17, 1675 (1884).

2) Noelting u. Thesmar, B. 35, 643 (1902).

3) Küster a. a. O.

4) M. 5, 537 (1884). — Zulkowsky, M. 6, 447 (1885).

5) Z. anal. 17, 23 (1878).

Endlich wird eine Platinblechrolle *c* zur Befestigung der Masse eingeschoben. Man verbrennt in einem gut regulierbaren, etwa dem Erlenmeyerschen Ofen.

Das Verbrennungsrohr ist zu einer nach abwärts gebogenen Spitze ausgezogen.

Für die Analyse chlorhaltiger Substanzen schliesst sich daran ein Kölbchen *f*, etwa 80—100 cc fassend. Man füllt in dasselbe, sowie in das Peligotröhrchen *h* etwa 25—30 cc chlorfreies Wasserstoff-

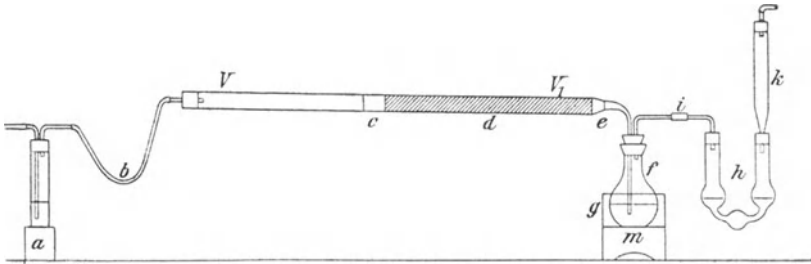


Fig. 92.

superoxyd (von ca. 3% Gehalt), das mit 5 cc konzentriertem Ammoniak vermischt ist, und tränkt mit derselben Mischung auch die im Rohraufsatz *k* befindliche Glaswolle. Das Kölbchen wird durch das in dem Schälchen *g* befindliche kalte Wasser kühl gehalten.

Nun wird das Stück *ce* angeheizt und zum hellen Rotglühen gebracht. Während des Anheizens lässt man entweder das Rohrende *V* offen und kann dann die Peligotröhre gleich von Anfang an mit dem Kölbchen *f* fest verbinden, oder man verbindet *V* mit *a* und leitet einen langsamen Sauerstoffstrom hindurch; dann darf jedoch die Peligotröhre erst mitverbunden werden, wenn die Substanz bereits in das Rohr eingeführt ist.



Fig. 93.

Verfahren bei festen Substanzen.

Die zu analysierende Substanz wird in einer Menge von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ g abgewogen. Ist dieselbe schwer flüchtig, so wird sie in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Ist sie fest, aber flüchtig oder zähflüssig, so wägt man sie in einem Glasröhrchen ab, welches beistehend (Fig. 93) etwas verkleinert abgebildet ist und das man bei der Wägung und dem Transporte mit einem Kautschukröhrchen mit eingestecktem Glasstabe oder einem eingeriebenen Glasstopfen verschlossen hält.

Wurde die Substanz in ein Röhrchen eingewogen, so wird dasselbe unmittelbar vor der Einführung in das Verbrennungsrohr geöffnet und etwas geneigt auf ein Porzellanschiffchen gestellt. Die Beschickung des Verbrennungsrohres erfolgt, sobald die Schicht des platinieren Quarzes gehörig glüht. Das bereit gehaltene Schiffchen wird dann so weit

eingeschoben, dass dasselbe 8—10 cm von der Platinblechrolle entfernt ist, das Rohrende V sofort geschlossen und falls dies nicht schon früher geschehen, das Peligotrohr samt Aufsatz mit dem Kölbchen f verbunden. Sodann leitet man dem Verbrennungsrohre per Minute ca. 25 cc Sauerstoff zu und behält diese Geschwindigkeit während der ganzen Verbrennung bei. Sobald bei l Sauerstoff austritt, kann zur eigentlichen Verbrennung geschritten werden. Man zündet je nach der Flüchtigkeit der zu analysierenden Substanz in grösserer oder geringerer Entfernung links vom Schiffchen ein kleines Flämmchen an und bedeckt das Rohr an dieser Stelle mit einer Kachel. Der übrige Teil des Rohres, soweit es nicht erhitzt wird, bleibt unbedeckt, um dasselbe möglichst kalt zu erhalten. Die Temperatur wird nun durch allmähliche Vergrösserung der Flamme so reguliert, dass eine langsame und gleichförmige Verdampfung oder Zersetzung der eingeführten Substanz stattfindet.

In keinem Falle darf die Flüssigkeit oder die geschmolzene Substanz ins Sieden kommen, da sonst der Versuch unbedingt verloren ist, event. auch eine Explosion stattfinden kann¹⁾.

Bei der Regulierung der Temperatur leistet auch das Vertauschen der heisseren Kacheln, welche den glühenden Teil des Rohres bedecken, gegen die kälteren, die sich über der Substanz befinden, oft gute Dienste. Spezielle Regeln lassen sich hier selbstverständlich nicht aufstellen, da Körper von verschiedenem Siedepunkte und verschiedener Zersetzbarkeit ein abweichendes Arbeiten verlangen.

Man hat sich stets gegenwärtig zu halten, dass die Verbrennung nur durch den zugeleiteten Sauerstoff bewirkt wird, dass somit dieser in jedem Momente überschüssig sein muss.

Tritt einmal der Fall ein, dass mehr flüchtige Produkte entwickelt werden, als der zuströmende Sauerstoff zu verbrennen vermag, so ist das Überdestillieren unverbrannter Substanz unausweichlich. Den Eintritt der Destillation erkennt man sofort an dem rechten Rohrende, welches sich mit den Destillationsprodukten beschlägt; auch nehmen die austretenden Gase einen eigentümlichen brenzlichen Geruch an, der trotz der Gegenwart des Ammoniaks erkennbar ist.

Der Beginn der Verbrennung ist bei jodhaltigen Substanzen durch die violette Färbung der Austrittsprodukte, bei brom- und chlorhaltigen Körpern durch das Auftreten von Nebeln oberhalb der Absorptionsflüssigkeit charakterisiert. Bei Jodverbindungen macht sich die Nebelbildung nur sehr schwach bemerkbar. Zum Zurückhalten dieser Nebel dient die Glaswolle, ohne welche diese Verbrennungsmethode überhaupt gar nicht durchführbar wäre. Die Gase, welche dieselbe passiert haben, dürfen natürlich nicht die geringste Spur eines Nebels zeigen.

¹⁾ Dieser Gefahr kann übrigens dadurch vorgebeugt werden, dass man den sonst leeren Raum zwischen Schiffchen und Platinrolle mit gekörntem Quarz anfüllt.

Obwohl diese Nebel die Verdichtung erschweren, so sind sie andererseits eine willkommene Erscheinung, weil sie den Beginn und das Ende der Verbrennung anzeigen, deshalb wählt man Ammoniak und kein Ätzkali als Absorptionsmittel.

Die Verkohlung, Verdampfung oder Verbrennung der Substanz kann in den meisten Fällen mit einer einzigen Flamme zu Ende geführt werden; selten wird noch eine zweite, dem Schiffchen nähere, Flamme notwendig sein.

Ist alle Substanz verbrannt, so bringt man auch den bisher nicht erhitzten Teil des Rohres zum Glühen und wartet so lange, bis die in das Kölbchen f eintretenden Gasblasen keine Nebelbildung mehr bewirken. Dieser Punkt ist, von dem Momente an gerechnet, wo das ganze Rohr glüht, bei Jodverbindungen in ca. 10 Minuten, bei Bromverbindungen in ca. 15 Minuten erreicht. Bei chlorhaltigen Substanzen macht sich ein grosser Unterschied bemerkbar, weil die, wenn auch schwache Nebelbildung noch nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde wahrnehmbar ist. Das Platin scheint nach allem das Chlor oder die Chlorwasserstoffsäure mit grosser Kraft zurückzuhalten; man muss sich also begnügen, als Ende der Operation jenen Zeitpunkt anzusehen, bei welchem die Nebelbildung auf ein gewisses Minimum gesunken ist.

Verfahren bei nicht besonders flüchtigen, flüssigen Substanzen.

Man wendet als Gefäss für derlei Flüssigkeiten enge Glasröhrchen von 2 mm innerer Weite und ca. 13 cm Länge an, von welchen das eine Ende zugeschmolzen und durch Ausziehen möglichst verengt wird, damit in diesem Teile so gut wie keine Flüssigkeit enthalten sei. Zum Einfüllen benützt man eine lange, feine Pipette, die man sich aus einem weiteren Glasrohre durch Ausziehen nach beiden Seiten sehr leicht herstellen kann.

Die gefüllte Pipette wird in das Glasröhrchen bis zum Ende eingeschoben, und die Flüssigkeit soweit einfliessen gelassen, als es wünschenswert ist, wobei keine Luftblase in derselben erscheinen darf.

Das gefüllte Rohr lässt sich umkehren, ohne dass die Flüssigkeit herausrinnen kann, und demgemäss auch sehr leicht wägen. Um jedem Verdunstungsverluste vorzubeugen, kann man dasselbe mit einer kleinen Kautschukkappe schliessen. Die Einführung des Röhrchens in das Verbrunnungsrohr wird folgendermassen vorgenommen.

Man wickelt um das eine Ende eines Porzellanschiffchens einen Streifen dünnen Platinblechs, steckt das gefüllte Röhrchen unter diese Bandage wie dies Fig. 94 zeigt und beschickt mit dem Ganzen das Verbrunnungsrohr, dessen Füllung sich bereits in glühendem Zustande zu befinden hat. Das offene Ende des Flüssigkeitsröhrchens soll von der glühenden Platinblechrolle desto weiter abstehen, je flüchtiger die Substanz ist. Im Durchschnitte hat diese Entfernung 5 cm zu betragen.

Durch die von rechts kommende strahlende Wärme wird das rechte Ende der Flüssigkeitssäule zur allmählichen Verdampfung gebracht, was sich aus der Verkürzung derselben erkennen lässt. In demselben Masse



Fig. 94.

als dieselbe stattgefunden, rückt man mit dem Anzünden der Brenner von rechts nach links weiter. Niemals darf man die unter dem Schiffchen befindlichen Flammen so gross machen, dass das Flüssigkeitsröhrchen weich wird und sich biegt.

Weil die Bandage nur den ausgezogenen Teil des Flüssigkeitsröhrchens bedeckt, so kann man sagen, dass die Verdampfung zu Ende ist, sobald die Flüssigkeit bis zu dieser Stelle gerückt ist.

Von jetzt angefangen, werden auch die Brenner unter dem Schiffchen angezündet und dieser Teil des Rohres zur schwachen Rotglut gebracht, wobei noch $\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang (bei chlorhaltiger Substanz) Sauerstoff in gleicher Stärke hindurchgeleitet wird.

Hierauf werden die Brenner ausgelöscht, der Sauerstoffstrom soweit reduziert, dass nur eine Blase per Sekunde sichtbar wird, und zur Entleerung des Absorptionsapparates geschritten. Zu diesem Behufe wird das rechte Ende des Verbrennungrohres samt dem Absorptionsapparate etwas aus dem Ofen herausgezogen, die Unterlage des Kölbchens entfernt und letzteres abgelöst.

Verfahren bei leichtflüchtigen Flüssigkeiten.

Dieselben lassen sich nicht direkt in das Rohr einführen, weil trotz aller Gegenmassregeln eine stärkere Verdampfung stattfindet, als der Sauerstoffzufuhr entspricht. Nach mehrfachen missglückten Versuchen wählten die Verfasser das nachfolgend beschriebene Verfahren, welches auch in diesem Falle ein vollkommen sicheres Arbeiten gestattet.

Das Prinzip desselben besteht darin, dass ausserhalb des Verbrennungrohres über die zu analysierende Flüssigkeit ein regulierbarer, langsamer Sauerstoffstrom geleitet wird. Der mit Flüssigkeitsdampf beladene Sauerstoff tritt mit einem stärkeren und überschüssigen Sauerstoffstrom gleichzeitig in das Rohr zur Verbrennung ein.

Hierzu sind folgende Geräte erforderlich:

A. Vorrichtung zur Zweiteilung des Sauerstoffstromes.
(Fig. 95.)

Der Sauerstoff des Gasometers tritt mittelst eines Schlauches bei f in das Gabelrohr ein, teilt sich in demselben in zwei Ströme, von welchen einer durch c, der zweite durch c_1 geführt wird. Der Austritt erfolgt bei e und e_1 , und zwar in verschiedener Stärke, je nachdem man den

einen oder den andern Zweigstrom stärker drosselt. Dadurch lässt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit der zu analysierenden Flüssigkeit vollkommen beherrschen.

B. Kugelröhrchen zum Abwägen der Substanz in bestehend gezeichneter Form und Grösse (Fig. 96). Dasselbe wird aus einem Glas-

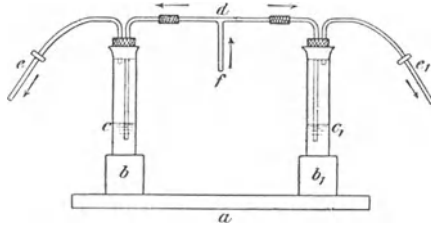


Fig. 95.

- a* Holzbrettchen.
- bb'* Ausgehöhlte Korkstöpsel, welche als Träger dienen.
- c* Eprouvette mit Wasser gefüllt und als Indicator dienend.
- c1* Eprouvette zu gleichem Zwecke, mit Schwefelsäure gefüllt; ist für denjenigen Sauerstoffstrom bestimmt, welcher über die Substanz geleitet wird. Die Schwefelsäure trocknet denselben und verhütet einen Beschlag von Feuchtigkeit in dem Flüssigkeitsbehälter.
- d* Gabelrohr für die Zweiteilung des Sauerstoffstromes.
- ee'* Kautschuckröhrchen mit Schraubenquetschern, welche mit dem Stöpsel des Verbrennungsrohres kommunizieren.

röhrchen von passender Stärke durch Aufblasen des mittleren Teiles *n* und nachheriges Biegen und Ausziehen hergestellt.

Man bestimmt die Tara des Kugelröhrchens, saugt mit Hilfe eines Schlauches eine passende Menge der fraglichen Flüssigkeit ein und trocknet den in dieselbe eingetauchten Teil durch gelindes Erwärmen über einer



Fig. 96.

heissen Platte. Die beiden Endspitzen werden zugeschmolzen, und das gefüllte Kugelrohr gewogen, hieraus ergibt sich das Gewicht der eingeführten Flüssigkeit.

Die Zweiteilung des Sauerstoffstromes erfordert, dass der Stöpsel des Verbrennungsrohres mit zwei Bohrungen versehen ist. In die eine kommt das Kugelrohr, dessen Spitzen vorher mit einem Diamanten geritzt wurden, in die zweite ein dickwandiges Röhrchen, dessen Ende *h* (Fig. 97) so weit abgebogen wird, dass beim Drehen desselben in der Bohrung die Spitze *g* erfasst werden kann, ohne die Wand des Verbrennungsrohres zu streifen.

Zur Vornahme der Verbrennung werden die Absorptionsapparate in schon beschriebener Weise gefüllt und vorgelegt.

Das Verbrennungsrohr wird mit dem ausgerüsteten Stöpsel geschlossen und die beiden Röhren eh und e₁g mit dem Apparate zur Zweiteilung des Sauerstoffstromes verbunden.

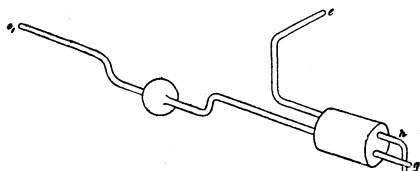


Fig. 97.

Man leitet anfänglich nur durch eh einen langsamen Sauerstoffstrom zu.

Die Quarzschicht wird hierauf angeheizt und sobald der Absorptionsapparat mit Sauerstoff gefüllt ist, kann die Verbrennung beginnen.

Man verstärkt zunächst den Sauerstoffstrom auf das übliche Mass, und dreht das Zuführungsrohr eh so weit, dass die Spitze g abbricht, worauf man dasselbe wieder in seine frühere Lage bringt. Ebenso wird die zweite Spitze des Kugelrohres e₁, welche im Kautschukschlauche steckt, abgebrochen. Der Quetschhahn dieses Schlauches wird nun vorsichtig so weit gelüftet, dass ein sehr langsamer Sauerstoffstrom die Kugelröhre passiert und in dem zugehörigen Indikator je eine Blase in etwa 2—3 Sekunden auftritt.

Nunmehr ist die Verbrennung in Gang gesetzt, und erfordert weiter keine besondere Aufmerksamkeit. Ist die Substanz in dem Kugelrohre bis auf einen kleinen Rest verdampft, so kann selbstverständlich der dasselbe passierende Sauerstoffstrom verstärkt werden. Ist jeder Rest von Flüssigkeit verschwunden, so lässt man die Hauptmenge des Sauerstoffes in die Kugelröhre eintreten, während man den andern Zweigstrom reduziert. Nunmehr wird das ganze Verbrennungsrohr angeheizt und die Verbrennung wie sonst zu Ende geführt.

Nachdem Jod und Brom bei der Verbrennung quantitativ als Elemente erhalten werden, so lässt sich die Jod-(Brom-)bestimmung dadurch wesentlich vereinfachen, dass man statt des Superoxydes und Ammoniaks Jodkalium vorschlägt und das aufgenommene oder ausgeschiedene Jod massanalytisch bestimmt.

Der hierfür erforderliche Absorptionsapparat (Fig. 98) erhält folgende Einrichtung:

Das rechtsseitige Abbiegen des Rohres k hat den Zweck, dasselbe der Ofenhitze möglichst zu entziehen. Statt dessen könnte man auch zwischen Ofen und Rohr einen Schirm aus Pappe einschalten.

Zur Entleerung des Absorptionsapparates wird das rechte Ende des Verbrennungsrohres samt dem Absorptionsapparate etwas aus dem Ofen herausgezogen, die Unterlage des Kölbchens entfernt und letzteres abgelöst, ein Becherglas darunter gestellt, und die in dem Rohraufsatz befindliche,

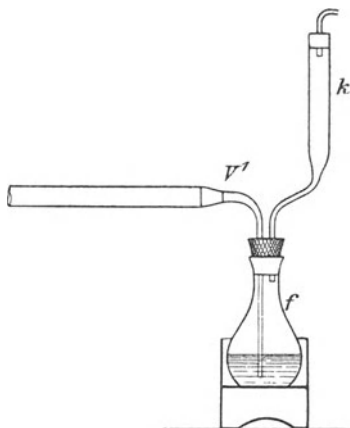


Fig. 98.

V' Ende des Verbrennungsrohres.

f Kölbchen von 60 cc Inhalt mit 20—25 cc einer 20 prozentigen Jodkaliumlösung gefüllt.

k Rohraufsatz mit Glaswolle beschickt, die mit derselben Jodkaliumlösung befeuchtet wird.

durch Jod in der unteren Lage gefärbte Flüssigkeit durch viermaliges Eingießen von Wasser herausgewaschen. Nachdem man ferner das Ende des Verbrennungsrohres äusserlich abgespült, wird dasselbe noch durch wiederholtes Aufsaugen von Wasser im Innern gereinigt.

Sämtliche Waschflüssigkeiten und die Absorptionsflüssigkeit werden in einem Kölbchen vereinigt und das darin vorhandene, durch Brom in Freiheit gesetzte Jod mit einer Zehntellösung von Natriumthiosulfat in bekannter Weise titriert.

Diese ganze Arbeit vom Anbeginn bis zu Ende erfordert einen Zeitraum von etwa zwei Stunden, sobald man sich etwas eingeübt und eine gewisse Sicherheit darin erlangt hat.

Wenn man eine zweite Analyse in derselben Art vornimmt, also zunächst die Beschickung zum Glühen bringt, während man Sauerstoff durch den ganzen Apparat leitet, um den platinieren Quarz mit Sauerstoff zu beladen, so bemerkt man, dass die vorgeschlagene Jodkaliumlösung eine strohgelbe Farbe annimmt, indem eine Spur Brom vom Platin zurückgehalten wird, sobald man sich mit einer einhalbstündigen Verdrängung der Verbrennungsprodukte bei der vorherigen Analyse begnügte.

Bei Chlorverbindungen tritt diese Erscheinung viel greller zu Tage, so dass man genötigt ist, diese Waschung mit Sauerstoffgas bis zu zwei Stunden auszudehnen. Die Menge des zurückgehaltenen Broms ist aber so klein, dass ein bis zwei Tropfen der Zehntelthiosulfatlösung genügen, die Farbe zum Verschwinden zu bringen.

Dieser Umstand ist für die Genauigkeit des Endresultates ohne jede Bedeutung, weil der Fehler vollkommen dadurch ausgeglichen wird, dass man bei mehreren hintereinander ausgeführten Analysen immer um eben so viel mehr Brom bekommen muss, als das Platin vorher zurückgehalten hat.

Die Verbrennung von Jod- und Bromverbindungen geht bei erlangter Übung sehr gut von statten und beansprucht nach der Natur der Substanz $\frac{1}{2}$ —2 Stunden in den weitesten Grenzen. Weit schwieriger gestaltet sich die Sache bei Chlorverbindungen, welche im allgemeinen schwerer verbrennen. Ausserdem wird das Chlor oder die Salzsäure von dem Platin hartnäckig zurückgehalten, so dass die Verdrängung dieser Gase durch den Sauerstoff relativ viel Zeit (2—3 Stunden) beansprucht und doch nicht vollständig beendet werden kann.

Über die Methode von Dennstedt siehe pag. 119 und 136.

Über die Methode von Brügelmann siehe pag. 167.

B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit.

1. Methoden zur Chlorbestimmung.

Methode von Edinger¹⁾.

Dieses Verfahren ist namentlich zur Bestimmung des Chlors in Platindoppelsalzen, neben der auf pag. 213 beschriebenen Wallachschen Methode zu empfehlen.

Man trägt die gewogene Substanz in eine möglichst konzentrierte wässrige Lösung von Natriumsuperoxyd ein, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne, fügt nochmals etwas konzentrierte Lösung von Na_2O_2 hinzu, glüht schwach, und kocht die ganze Platinschale in einem Becherglase mit Natriumsuperoxydlösung aus, säuert mit Salpetersäure an und filtriert vom ausgeschiedenen Platin ab. Man tut gut, die Veraschung des getrockneten Filters in derselben Platinschale vorzunehmen, in der die Zersetzung stattfand, da stets Spuren von Platin fest an der Schale haften bleiben. In der vom Platin abfiltrierten Lösung fällt man das Chlor mit Silbernitrat.

Auch Sulfonsäuren und überhaupt organische Schwefelverbindungen, welche in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, können gut nach dieser Methode analysiert werden (siehe pag. 163).

¹⁾ B. 28, 427 (1895). — Z. anal. 34, 365 (1895).

Methode von Warren¹⁾.

Die Substanz wird im Sauerstoffstrome verbrannt und das Chlor durch braunes Kupferoxyd absorbiert.

Das Verfahren hat nur mehr historisches Interesse.

Bestimmung von Chlor in den Seitenketten aromatischer Verbindungen (K. F. Schulze)²⁾.

Man wägt in einem Kölbchen eine genügende Menge der zu untersuchenden Substanz ab, fügt einen Überschuss von heiss gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu, verbindet das Kölbchen mit einem in den Hals eingeschliffenen Rückflusskühler und erhitzt während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmässiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeriebenem Stopfen sein.

Vorher hat man einen Porzellantiegel mit fein durchlochtem Boden, über den man nach bekanntem Verfahren eine dünne Asbestschicht ausgebreitet hat, geglüht und gewogen. Man befestigt nun den Tiegel mittelst Gummibandes in einem Trichter, befeuchtet den Asbest mit Alkohol und verbindet mit der Pumpe. Dann spült man den Kölbcheninhalt in den Tiegel und wäscht das Halogensilber mehrfach mit Alkohol aus, um die gebildeten wasserunlöslichen Nebenprodukte zu entfernen, darauf mit heissem, schwach salpetersaurem Wasser und wieder mit Alkohol. Schliesslich wird der Tiegel gelinde geglüht.

Die Ausführung der ganzen Analyse nimmt höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Diese Form der Halogenbestimmung hat noch den Vorteil, dass die an den aromatischen Kern gebundenen Halogene nicht in Aktion treten, was z. B. bei der Wertbestimmung von Benzyl- und Benzalchloriden von Wichtigkeit ist.

Analyse von Säurechloriden (Hans Meyer)³⁾.

Das Säurechlorid wird durch Auflösen in verdünnter Lauge zersetzt, wieder angesäuert, von eventuell ausfallender Substanz abfiltriert, bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt, einige Tropfen neutrales Kaliumchromat zugesetzt und die Flüssigkeit auf etwa 500 cc verdünnt. Dann titriert man mit $\frac{1}{10}$ n. Silbernitratlösung.

Ähnlich kann man zur Analyse von Chlor-, Brom- und Jodhydraten verfahren.

¹⁾ Z. anal. **5**, 174 (1866).

²⁾ B. **17**, 1675 (1884).

³⁾ M. **22**, 109, 415 (1901).

2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung.Methode von Kekulé¹⁾.

Die Substanz wird durch mehrstündiges Digerieren mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silberlösung gefällt.

Auf diese Art lassen sich namentlich substituierte Säuren der Fettreihe leicht analysieren.

Bei jodhaltigen Substanzen²⁾ setzt man das Silbernitrat zu der noch alkalischen Flüssigkeit, und dann erst, zur Lösung des mit dem Jodsilber ausgeschiedenen Silberoxyds, Salpetersäure.

Methode von Kraut³⁾.

Das Brom oder Jod in extraradikaler Stellung lässt sich nach Kraut³⁾ und Maly⁴⁾ in eleganter Weise und ohne Zerstörung der Grundsubstanz folgendermassen bestimmen.

Man löst etwa 1 g genau abgewogenes Silbernitrat in Wasser, fällt mit Salzsäure und dekantiert das Chlorsilber auf ein gewogenes Filter. Zu dem ausgewaschenen AgCl bringt man die abgewogene Substanz, erwärmt gelinde und lässt ein paar Stunden stehen, bringt dann das Gemisch von Chlor- und Brom(Jod)silber auf das Filter, wäscht, trocknet und wägt.

Aus der Gewichtszunahme lässt sich dann leicht der Gehalt der Substanz an Br oder J berechnen.

Methode von Schuyten⁵⁾.

Nach dieser Methode lässt sich in Derivaten der Fettreihe der Jodgehalt quantitativ bestimmen.

Die Substanz wird mit trockenem Bichromat zersetzt und das ausgeschiedene Jod in Jodkalium gelöst und mit Thiosulfat titriert.

Die Methode dürfte keine sonderlichen Vorteile bieten.

C. Berechnung der Analysen.

Faktorentabelle für Chlor.

Gefunden :	Gesucht :	Faktor :	2	3	4	5
AgCl = 143.4	Cl = 35.5	0.24725	0.49449	0.74174	0.98898	1.23623
	6	7	8	9	log	
	1.48347	1.73072	1.97796	2.22521	0.39318 — 1.	

1) Suppl. 1, 340 (1861).

2) Jahresb. (1861), 832.

3) Z. anal. 4, 167 (1865).

4) Z. anal. 5, 68 (1866).

5) Ch. Ztg. 19, 1143 (1895). — Z. anal. 36, 716 (1897).

Faktorentabelle für Brom.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
AgBr = 187.9	Br = 80	0.42557	0.85114	1.27670	1.70247	2.12784	
			6	7	8	9	log
			2.55341	2.97898	3.40454	3.83011	0.62897 — 1.

Faktorentabelle für Jod.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
AgJ = 234.8	J = 126.9	0.54029	1.08059	1.62088	2.16117	2.70147	
			6	7	8	9	log
			3.23176	3.78205	4.32234	4.86264	0.73263 — 1.

D. Halogenbestimmung und Berechnung der Analyse, wenn mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden sind.

1. Die Substanz enthält Chlor und Brom.

Man fällt beide Halogene zusammen als Silbersalze und verdrängt in üblicher Weise das Brom durch einen Chlorstrom ¹⁾).

War das ursprüngliche Gewicht des Halogensilbergemisches aus der Substanzmenge = a, das des resultierenden Chlorsilbers = b und der Gewichtsverlust a—b = C, so ist die Menge des gesuchten Broms

$$\text{Br} = 1.7965 \text{ C}; \text{ in Prozenten: } \frac{179.65 \text{ C}}{\text{S}}$$

$$(\log 179.65 = 25444).$$

$$\text{Die Menge des Chlors Cl} = 1.04375 \text{ b} - 0.7965 \text{ a}$$

$$\text{Prozente Chlor demnach: } \frac{100}{\text{s}} \cdot (1.04375 \text{ b} - 0.7965 \text{ a})$$

$$\log 1.04375 = 0.1860$$

$$\log 0.7965 = 90119.$$

¹⁾ Miller-Kiliani, Lehrb., 4. Aufl. (1900), 443. — Fres. Quant. Anal. 6. Aufl. I, 655.

2. Die Substanz enthält Chlor und Jod.

(Siehe auch unter 5.)

Die Bestimmung erfolgt in ganz analoger Weise.

Berechnung:

$$\text{Prozente J} \dots 138.78 \frac{a-b}{s}$$

$$\log 138.78 = 14234.$$

$$\text{Prozente Chlor} \dots \frac{100}{s} (0.6350 b - 0.3878 a)$$

$$\log 0.6350 = 80277$$

$$\log 0.3878 = 58861.$$

3. Die Substanz enthält Brom und Jod.

Die Halogene werden mit Silbernitrat gefällt und das Halogensilbergemisch gewogen. Man löst hierauf in wenig überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, fällt das Silber mit Schwefelammon und dampft das Filtrat mit Natronlauge ein, glüht schwach und titriert dann das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze nach Duflos¹⁾ mit viel überschüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfatlösung.

Das Brom wird aus der Differenz bestimmt.

4. Die Substanz enthält alle drei Halogene.

Chlorbromjodanisol hat Hirtz²⁾ untersucht. Da eine Verdrängung des Broms und Jods durch Chlor aus dem Halogensilber doch keine prozentische Berechnung zugelassen hätte, so wurde nur eine Bestimmung des Gesamthalogengehaltes ausgeführt.

Methode von Jannasch und Kölitz³⁾. Das Halogensilber wird samt dem Filter im Silbertiegel mit der 5—6fachen Menge Natron verschmolzen, in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Silber filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und nun nach Jannasch und Aschaff⁴⁾ oder Friedheim und R. S. Meyer⁵⁾ die Halogene getrennt und bestimmt.

5. Analyse der Jodidchloride⁶⁾.

Der Chlorgehalt dieser Verbindungen lässt sich in der Weise bestimmen, dass sie in eine wässrige Jodkaliumlösung eingeführt (man braucht nur wenige Centigramme der Substanz anzuwenden) und so lange mit

1) Siehe Miller-Kiliani, 4. Aufl. (1900), 463.

2) Inaug.-Diss. Heidelberg (1896), pag. 48. — B. 29, 1411 (1896).

3) Z. anorg. 15, 68 (1897). — Ch. News 76, 150 (1897).

4) Z. anorg. 1, 444 (1892).

5) Z. anorg. 1, 407 (1892).

6) Willgerodt, J. pr. (2). 33, 158 (1886).

einem Glasstabe umgerührt werden, bis vollständige Umsetzung eingetreten ist. Das ausgeschiedene, im Überschusse von Jodkalium gelöste Jod wird mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat titriert.

6. Berechnung der Anzahl addierter oder substituierter Halogenatome in Substanzen, welche bereits ein anderes Halogen enthalten¹⁾.

Kennt man das Molekulargewicht einer halogenierten Verbindung und führt in das Molekül derselben, sei es durch Addition oder Substitution, weitere Halogenatome ein, die von dem bereits vorhandenen verschieden sind, so lässt sich die Zahl α der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addiert eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und β Atome Chlor enthält, α Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsproduktes

$$M + \alpha \cdot 80$$

$M + \alpha \cdot 80$ Gewichtsteile (ein Grammmolekül) des letzteren liefern

$$\beta (35.5 + 108) + \alpha (80 + 108)$$

Gewichtsteile Halogensilber.

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl α der eingetretenen Atome Brom berechnen, indem man die Proportion

$$\frac{H}{S} = \frac{\beta (35.5 + 108) + \alpha (80 + 108)}{M + \alpha \cdot 80}$$

(H = gefundene Menge Halogensilber, S = angewandte Substanzmenge) nach α aufgelöst: man erhält so

$$\alpha = \frac{H \cdot M - 143.5 \cdot S \cdot \beta}{188 S - 80 H}$$

Wird das Brom nicht addiert, sondern substituiert, so ändert sich der erhaltene Wert α nur wenig. Die für α erhaltenen Zahlen differieren erst in der zweiten Dezimale.

Analoge Formeln gelten für:

$$\text{Jodiertes Chlorid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 143.5 S \cdot \beta}{235 S - 127 H}$$

$$\text{Chloriertes Bromid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 188 S \cdot \beta}{143.5 S - 35.5 H}$$

$$\text{Jodiertes Bromid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 188 S \cdot \beta}{235 S - 127 H}$$

$$\text{Chloriertes Jodid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 235 S \cdot \beta}{143.5 S - 35.5 H}$$

$$\text{Bromiertes Jodid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 235 S \cdot \beta}{188 S - 80 H}$$

¹⁾ Klages und Kraith, B. 32, 2553 (1899). — Siehe auch Küster, Logar. Rechentafeln, 3. Aufl., pag. 38.

Vierter Abschnitt.

Bestimmung des Schwefels S = 32.1.**1. Qualitativer Nachweis des Schwefels.**

Ausser den auch zur quantitativen S-Bestimmung dienenden Methoden sind folgende qualitative Proben angegeben worden.

Reaktion von Vohl¹⁾.

Eine geringe Menge der Substanz wird in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (wie bei der Lassaigueschen Stickstoffprobe) mit einem Stückchen vom Petroleum sorgfältig befreiten Natriums erhitzt.

Das entstandene Schwefelnatrium wird nach dem Lösen in Wasser durch die auf Zusatz von Nitroprussidnatrium entstehende rotviolette Färbung, durch Schwärzung von Silberblech, oder nach Zusatz einer Auflösung von Bleizucker in Natronlauge durch die Bildung von Schwefelblei nachgewiesen. An Stelle des Natriums kann man nach Schön²⁾ auch Magnesiumpulver verwenden.

Reaktion von Marsh³⁾.

Dieses Verfahren ist eine Modifikation des vorigen, bei welchem reines körniges Zink oder Zinkstaub zur Verwendung gelangt.

Man erhitzt in einer schräg gehaltenen Epruvette, langsam und nicht bis zum Glühen. Entweichende brennbare Gase werden entzündet. Dabei mässigt man die Erhitzung so weit, dass die Flamme nicht aus der Röhre herausschlägt, sondern im Innern auf das an den Wänden haftende Zink wirkt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert und der entwickelte Schwefelwasserstoff mit Bleiacetapapier nachgewiesen.

Mikrochemische Reaktion von Emich⁴⁾.

Die Substanz wird mit Chlorcalciumlösung befeuchtet und mittelst Bromdampfs oxydiert, worauf in vielen Fällen die charakteristischen Gypskristalle sichtbar werden.

2. Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Alle Methoden zur Schwefelbestimmung basieren auf der Oxydation desselben zu Schwefelsäure, die entweder in bekannter Weise gewichts-

¹⁾ Dingl, 168, 49 (1863). — Bunsen, Ann. 138, 266 (1866). — Schön, Z. f. Ch. (1869), 664. — Weith, B. 9, 456 Anm. (1876). — Spica, B. 13, 205 (1880).

²⁾ Z. anal. 8, 51, 398 (1869).

³⁾ Am. 11, 240 (1889).

⁴⁾ Z. anal. 32, 163 (1893).

analytisch, oder nach Brügelmann-Wilderstein¹⁾ titrimetrisch bestimmt wird.

Man kann unterscheiden:

1. Methoden der Schwefelbestimmung durch Schmelzen oder Erhitzen mit oxydierenden Zusätzen.
2. Methoden der Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.
3. Methoden der Schwefelbestimmung auf nassem Wege.

A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen.

a) Methode von Asbóth²⁾.

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung der Hoehnel-Kassnerschen Methode³⁾, d. h. der Benutzung von Natriumsuperoxyd zur Aufschliessung schwefelhaltiger Substanzen, auf organische Körper.

In einem Nickeltiegel werden 0·2 bis 0·5 g gepulverte Substanz mit 10 g calcinierter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt und die Mischung mittelst einer kleinen Flamme erwärmt, so dass der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Wenn die Mischung zusammensintert und zu schmelzen beginnt, verstärkt man die Flamme und erhitzt so lange, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist.

Es ist notwendig, die Menge des Natriumcarbonates und des Natriumsuperoxyds in den vorgeschriebenen Verhältnissen anzuwenden, da unter anderen Bedingungen — z. B. wenn man nach Hempel⁴⁾ 2 Teile Na_2CO_3 und 4 Teile Na_2O_2 verwendet — Verpuffung eintritt. Auch verpufft das Gemisch, wenn man direkt zu stark erhitzt.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist. In der so gewonnenen Lösung kann man die Schwefelsäure direkt mittelst Chlorbaryum bestimmen.

Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefels in Flüssigkeiten und Extrakten; Flüssigkeiten sind vorerst im Nickeltiegel auf Sirupkonsistenz einzudampfen, und zwar vermischt man zweckmässig 5 g Natriumcarbonat mit der ursprünglichen Flüssigkeit, ehe man mit dem Eindampfen beginnt. Zu dem sirupförmigen Rückstande setzt man noch 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumsuperoxyd hinzu und rührt die Masse mittelst eines Platindrates vorsichtig zusammen. Es tritt eine energische Reaktion ein, doch lassen sich mit einiger Sorgfalt alle Verluste

¹⁾ Siehe pag. 176.

²⁾ Ch. Ztg. **19**, 2040 (1895).

³⁾ Arch. Pharm. **232**, 220 (1894).

⁴⁾ Ztsch. anorg. **3**, 193 (1895).

vermeiden. Die Masse wird zunächst über kleiner Flamme, dann bei höherer Temperatur erhitzt, bis die organische Substanz verbrannt ist.

Die Schwefelbestimmung lässt sich in festen Substanzen in 2—2½ Stunden und in Flüssigkeiten innerhalb 6—7 Stunden ausführen.

Auf den eventuellen Schwefelgehalt des Leuchtgases¹⁾ ist entsprechend Rücksicht zu nehmen.

Über das ähnliche Verfahren von Edinger²⁾ siehe pag. 155.

b) Methode von Russel.

Diese Methode ist von Bunsen angeregt³⁾ und von W. J. Russell⁴⁾ erprobt worden und besteht in der Oxydation des Schwefels mittelst Quecksilberoxyd. Sie ist namentlich auch für die Untersuchung flüchtiger Substanzen gut anwendbar.

In ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, welches an einem Ende zugeschmolzen ist und für leicht verbrennliche Substanzen ungefähr 40 cm Länge hat, werden zuerst 2—3 g reines Quecksilberoxyd und dann eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Soda und Quecksilberoxyd eingetragen. In diese Mischung wird auch die Substanz, falls sie fest ist, in üblicher Weise eingemengt. Das offene Ende des Rohres wird durch einen Kork mit einem kleinen gebogenen Glasrohre verschlossen, welches unter Wasser taucht, damit der Gasstrom sich leicht regulieren lässt und die Quecksilberdämpfe sich verdichten.

Vor dem Beginne des Erhitzens muss ein Asbestschirm nahe der Stelle, wo die Substanz liegt, angebracht werden; dann erhitzt man ungefähr 5 cm vor dem Schirme sehr stark und erhält diese Hitze während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Teil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohr Stellen gibt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Hat die Stelle beim Schirme helle Rotglut erlangt, so entfernt man denselben, erhitzt die Substanz, deren Zersetzung in 10—15 Minuten beendet ist, und zugleich die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt die zuerst eingeschüttete Quantität des Quecksilberoxyds.

Von Zeit zu Zeit prüft man das entweichende Gas, welches überschüssigen Sauerstoff enthalten muss.

Nach beendigter Operation schüttet man den Rohrinhalt in ein Becherglas, löst ihn in Wasser auf, setzt ein paar Tropfen Quecksilberchloridlösung hinzu um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen und säuert endlich die Lösung mit Salzsäure an. Das etwa vorhandene Schwefelquecksilber wird mittelst Salzsäure und chloresäuren Kalis oxydiert und die sämtliche in der Lösung befindliche Schwefelsäure auf gewöhnliche Art durch Chlorbaryum gefällt.

1) Siehe pag. 164.

2) B. 28, 427 (1895). — Z. anal. 34, 365 (1895).

3) J. pr. 64, 230 (1855).

4) Soc. 7, 212 (1854).

Für flüchtige Körper muss ein entsprechend längeres Rohr verwendet werden. Die Substanz wird in einem geschlossenen dünnwandigen Kügelchen abgewogen, und dasselbe mittelst eines Glasstabes, der gut schliessend durch die in diesem Falle an der einen Seite durch einen Kork verschlossene Röhre geführt wird, zertrümmert, wenn ein Teil des Quecksilberoxyds erhitzt ist. Die nächste glühende Stelle des Verbrennungsröhres soll sich nicht näher als 8—10 cm von dem Kügelchen befinden.

c) Methode von Liebig und Du Ménil¹⁾.

In eine geräumige Silberschale bringt man einige Stücke Kalihydrat nebst etwas Salpeter (etwa $\frac{1}{8}$ vom angewandten Kali), schmilzt beide unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu und erhitzt über der Spirituslampe, bis Schmelzung eintritt. Man kann nun durch Umrühren mit dem Platinspatel die Substanz verteilen, und, indem man allmählich stärker erhitzt, doch so, dass kein Spritzen stattfindet, gelingt es leicht, die meistens anfangs durch ausgeschiedene Kohle geschwärzte Masse farblos zu erhalten. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas gepulverten Salpeter nach und nach in kleinen Portionen zu.

Die farblos gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer Masse, welche man mit Wasser übergiesst und durch Erwärmen darin völlig löst.

Die Lösung wird in ein Becherglas gegossen, die Silberschale mit Wasser mehrmals ausgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure übersättigt. Man filtriert eine nach dem Verdünnen mit 1 l Wasser auftretende Trübung²⁾ von Chlorsilber ab (welches von dem aufgelösten Silber des Schalenmaterials stammt und in der konzentrierten Lösung als Doppelsalz gelöst bleibt, das mit dem BaSO_4 ausfallen würde). Nun wird mit Chlorbaryumlösung gefällt, filtriert, gewaschen und geglüht, das geglühte BaSO_4 mit Salzsäure ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen³⁾.

Ein eventueller Schwefelgehalt der Reagentien wird in einer blinden Probe ermittelt, bei welcher man ebensolange erhitzt, als bei der eigentlichen Bestimmung, um auch die geringen aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases aufgenommenen⁴⁾ Schwefelsäuremengen zu bestimmen; man bringt eine entsprechende Korrektur an.

¹⁾ Arch. Pharm. **52**, 67 (1835). — Rüling u. Liebig, Ann. **58**, 302 (1846). — Verdeil, Ann. **58**, 317 (1846). — Walther, Ann. **58**, 316 (1846). — Schlieper u. Liebig, Ann. **58**, 379 (1846). — Liebig, Anleitung, 2. Aufl. 99 (1853).

²⁾ Keiser, Am. **5**, 207 (1833).

³⁾ Schulze, Landw. Vers. **28**, 161 (1881).

⁴⁾ Price, Z. anal. **3**, 483 (1864). — Gunning, Z. anal. **7**, 480 (1868). — Binder, Z. anal. **26**, 607 (1887). — E. v. Meyer, J. pr. II, **42**, 270 (1890). — Lieben, M. **13**, 286 (1892).

Um in flüchtigen organischen Verbindungen den Schwefelgehalt zu bestimmen, verbrennt man dieselben mit einem Gemische von kohlen saurem Natron und Salpeter in einer Glasröhre.

An das Ende der Verbrennungsröhre bringt man ein Gemenge von trockenem kohlen saurem Natron und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskügelchen die abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit — feste flüchtige Körper bringt man in Glasschiffchen ein — und füllt hierauf die Röhre mit einer Mischung von kohlen saurem Kalk und wenig Salpeter an. Man erhitzt den vorderen Teil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskügelchen die allmähliche Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintere Teil der Röhre soweit erhitzt wird, dass keine Flüssigkeit sich daselbst kondensieren kann. Zuletzt wird auch das Ende der Röhre zum Glühen gebracht, wobei der entweichende Sauerstoff etwa abgeschiedene Kohle vollständig verbrennt.

Nach dem Erkalten der Röhre wird ihr Inhalt in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisiert und mit BaCl_2 gefällt etc.

Die Liebig-Du Ménilsche Methode wird vielfach variiert (z. B. in das geschmolzene Gemisch von Ätzkali und Salpeter die mit calcinierter Soda verriebene Substanz portionenweise eingetragen); in der ursprünglichen Form liefert sie die zuverlässigsten Resultate ¹⁾.

d) Ähnliche Methoden von geringerer Bedeutung sind die folgenden:

Löwig²⁾ erhitzt mit Salpeter und kohlen saurem Baryt,
 Weidenbusch³⁾ mit Baryumnitrat und Salpetersäure,
 Mulder⁴⁾ mit Bleinitrat (Acetat) und Salpetersäure,
 De Koningk und Nihoul⁵⁾ glühen mit Calciumnitrat und Ätzkalk,
 Delacharal und Mermes⁶⁾, sowie Fahlberg und Hes⁷⁾ schmelzen mit Ätzkali und behandeln die Schmelze mit Bromwasser,
 Beudant⁸⁾, Daguin und Rivot⁹⁾ erhitzen mit Kalilauge und Chlor.
 Lindemann¹⁰⁾ mit Chlorkalk,
 Kolbe¹¹⁾ oxydiert mit Kaliumchlorat und Soda¹²⁾,
 Hobson¹³⁾ mit Magnesiumkarbonat und Kaliumchlorat,

1) Hammarsten, Ztschr. physiol. 9, 273 (1885).

2) J. pr. 18, 128 (1839).

3) Ann. 61, 370 (1847).

4) J. pr. 106, 444 (1869).

5) Monit. scient. (4) 8, 504 (1894).

6) Bull. 31, 50 (1879).

7) B. 11, 1187 (1878).

8) C. r. 1853, 835.

9) J. pr. 61, 135 (1900).

10) Bull. Acad. roy. Belg. 23, 827 (1892).

11) Suppl. z. Handwörterb. d. Chemie. 1. Aufl. 205.

12) Siehe auch pag. 144.

13) Ann. 76, 90 (1850).

Höland¹⁾ mit Baryumkarbonat und Kaliumchlorat,
Pearson²⁾ mit Kaliumchlorat und Salpetersäure.

e) Methode von Debus³⁾.

Ein Äquivalent sauren chromsauren Kalis, das man durch Umkrystallisieren gereinigt hat, wird mit zwei Äquiv. reinen kohlen-sauren Kalis oder Natron in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Die erhaltene citronengelbe Masse wird getrocknet, geglüht und dann noch warm in ein an dem einen Ende zugeschmolzenes, an dem anderen derart ausgeweitetes Rohr eingefüllt, dass man aus demselben das Chromat bequem und ohne Verluste in das Verbrennungsrohr einschütten kann. Das Rohr wird mit einem Korke verschlossen.

Zur Ausführung der Analyse wird in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr erst eine 8—10 cm lange Schicht des Chromatpulvers, dann eine Mischung von Substanz und Chromat gebracht, schliesslich der Rest des Rohres mit chromsaurem und kohlen-saurem Kali gefüllt. Man erhitzt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Wenn das ganze Rohr glüht, lässt man noch eine Stunde lang einen langsamen Strom von Sauerstoff über die glühende Mischung streichen.

Nach dem Erkalten wird die Röhre über einem Bogen Papier in mehrere Stücke zerschnitten, diese in ein Becherglas gelegt und in Wasser gelöst. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark sauer gemacht, mit Alkohol reduziert, von unlöslichem Chromoxyd filtriert, letzteres mit salzsäurehaltigem Wasser und hierauf mit Alkohol gewaschen, getrocknet, das Oxyd in einen Platintiegel gebracht, das Filter separat verascht und hinzugegeben, die Chromverbindung mit einer Mischung von 1 Teil chlorsauren und 2 Teilen kohlen-sauren Kalis gemengt und alsdann bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali geglüht. Die Schmelze wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Chromsäure durch Alkohol reduziert und zu dem ersten Filtrate gefügt, zum Kochen erhitzt und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Auch flüchtige Substanzen lassen sich nach diesem Verfahren gut analysieren.

Das angewandte Gemenge von chromsaurem und kohlen-saurem Alkali wird in der Art auf einen eventuellen H_2SO_4 -Gehalt geprüft, dass man eine Probe mit Salzsäure und Alkohol reduziert und nach Chlorbaryumzusatz zwölf Stunden stehen lässt. Es darf sich keine Spur eines Niederschlages zeigen.

Otto⁴⁾ verwendet in analoger Weise chromsaures Kupfer.

1) Ch. Ztg. **17**, 99 (1893).

2) Z. anal. **9**, 271 (1870).

3) Ann. **76**, 88 (1850).

4) Ann. **145**, 25 (1868).

B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird.

Neben den wohl kaum mehr benutzten Methoden von Warren¹⁾ Hempel²⁾, Mixter³⁾ und Sauer⁴⁾, Claïsson⁵⁾, Weidel und v. Schmidt⁶⁾ ist hier zunächst das

Verfahren von Zulkowsky und Lepéz⁷⁾

zu erwähnen.

Dasselbe wird in ganz gleicher Weise ausgeführt, wie pag. 147 ff. für die Halogenbestimmung angegeben ist.

Als Absorptionsflüssigkeit hat man eine Mischung von Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak oder bromierte Kalilauge zu benützen, die folgendermassen bereitet wird. Es werden 100 g mit Alkohol gereinigtes, d. h. schwefelsäurefreies Ätzkali in Wasser gelöst und 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen gelassen. Die wirksamen Bestandteile sind unterbromigsaures Kali und überschüssiges Ätzkali. Ersteres oxydiert das Schwefeldioxyd und letzteres bindet die Schwefelsäure, das Schwefeltrioxyd und die Kohlensäure. Diese Flüssigkeit wird auf 1 l verdünnt und für je 0.1 g Schwefel 6 cc hievon angewendet. Diese Menge gewährt eine vierfache Sicherheit.

Das auftretende Schwefeltrioxyd ist merkwürdigerweise schwer verdichtbar und es muss derselbe Absorptionsapparat wie in Fig. 98 Seite 155 verwendet werden, um es völlig zurückzuhalten.

Die Schwefelsäure verdichtet sich in der abgeboenen Spitze in öligen Tropfen und muss von Zeit zu Zeit von den oberen Lagen weggehitzt werden. Zu diesem Zwecke bestreicht man die betreffenden Stellen mit der Flamme eines Brenners.

Wenn die öligen Tropfen nicht mehr auftreten und die Nebelbildung völlig verschwunden ist, so ist der Versuch beendet.

Methode von Brügelmann⁸⁾.

Diese Methode gestattet in organischen Substanzen Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen, eventuell auch nebeneinander zu bestimmen. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom und Überleiten der Verbrennungsprodukte über glühenden Kalk beziehungsweise Natronkalk.

Das Verfahren ist etwas verschieden für feste und nicht flüchtige Substanzen einerseits und für leicht flüchtige Flüssigkeiten andererseits.

1) Z. anal. 5, 169 (1866).

2) Z. angew. (1892), 393.

3) Sill, Am. J. (3) 4, 90.

4) Z. anal. 12, 32, 176 (1873).

5) Z. anal. 22, 177 (1883), 26, 371 (1887). — B. 20, 3065 (1887).

6) B. 10, 1131 (1877).

7) M. 6, 447 (1885).

8) Z. anal. 15, 1 (1876), 16, 1, 20 (1877).

Die Halogene bestimmt Brügelmann nach Volhard, Schwefelsäure titrimetrisch nach einer Modifikation der Wildersteinschen Methode¹⁾, Arsen- und Phosphorsäure nach einer eigenen Methode²⁾. Sind mehrere dieser Elemente gleichzeitig vorhanden, so wird nach beendigter Verbrennung der Kalk (Natronkalk) vorsichtig in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen verwendet.

Ausführung der Methode:

1. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen.

Die hierher gehörenden Körper werden, wenn sie in kleineren Quantitäten verbrannt werden sollen, in einem Porzellan- oder Platinschiffchen, dagegen, wenn grössere Mengen in Untersuchung zu ziehen sind, in anderer geeigneter Weise, also etwa in einem kleinen Glaskolben mit beim Einfüllen in das Rohr einzuschiebendem Halse oder auch in einer kleinen Schale abgewogen und dann stets für sich in das Rohr gebracht. Es ist nicht nötig, falls die Substanz in Körnern oder überhaupt in grösseren in das Rohr passenden Stücken vorhanden ist, diese erst zu zerkleinern. Erbsen und Haselnusskerne z. B. werden ohne weiteres als solche, Haselnusschalen nur nach ganz gröblichem Zerstoßen, so dass die Stücke in das Rohr passen, verbrannt, und ebenso verfährt man immer mit Vorteil, wenn es die Natur der Substanz erlaubt, sie in Stücken oder auch Krystallen anzuwenden.

Die Länge des Brennrohres, dessen innerer Durchmesser etwa 12 mm betrage, richtet sich einmal nach der Natur, dann auch nach der Menge der zu untersuchenden Substanz. Im allgemeinen ist eine Länge von 50—60 cm passend. Die anzuwendende Schicht des gekörnten Ätzkalkes dagegen ist ein für allemal nur 10 cm lang. Ebenso ist die Substanz von dem Ende des Rohres, durch welches der Sauerstoff eintritt, stets ungefähr 15 cm weit entfernt. Einige Verbindungen entwickeln beim Erhitzen, und dies gilt insbesondere von den unzersetzbar flüchtigen, eine solche Menge leicht entzündlicher Dämpfe, dass Explosionen nicht zu vermeiden sein würden, wenn solche Körper ohne weiteres vor die glühende Kalkschicht gebracht und alsdann im Sauerstoffstrom verbrannt werden sollten. Diese Explosionen lassen sich aber mit Sicherheit abwenden, wenn man, was Warren für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in organischen Verbindungen in gleicher Absicht zuerst vorgeschlagen hat, vor die Kalkschicht eine Lage von dichtem, feinfaserigem Asbest bringt.

Das Beschicken des an seinen beiden Enden durch Erhitzen vor dem Gebläse von den scharfen Glaskanten befreiten Rohres geschieht nun

1) Siehe pag. 176.

2) Siehe pag. 183.

in folgender Weise: Das eine Ende desselben wird mit einem geeignet zusammengebogenen Platinblech geschlossen, welches man etwa 2 cm weit einschiebt, und welches sich ziemlich fest, so dass es einen gewissen Halt hat, an die Wandungen des Rohres anlegen muss. Hierauf wird, damit dieselbe möglichst dicht zu liegen kommt, unter gelindem Aufklopfen des Rohres, die 10 cm lange Schicht des gekörnten Ätzkalkes eingefüllt und die noch leere Partie des Rohres alsdann sorgfältig von den anhaftenden Kalkteilchen gereinigt. Hat man mit Körpern zu tun, welche, wie die meisten Pflanzenteile, in grösseren Stücken sich anwenden lassen und daher gestatten, die Kalkschicht gegen das zusammengebogene Platinblech hin zusammenzudrücken, so bringt man dieselben direkt vor die Kalkschicht; ermöglicht dies die Substanz aber nicht, befindet sie sich in einem Schiffchen, oder kann sie überhaupt, etwaiger leichter Zersetzbarkeit oder Flüchtigkeit wegen, erst dann in das Rohr eingeführt werden, wenn die Kalkschicht bereits zum Glühen gebracht ist, so gibt man der letzteren dadurch den nötigen Halt, dass man zwischen sie und die Substanz eine etwa 5 cm lange Lage in ihrer Grösse dem Rohrdurchmesser angepasster Glasstückchen, welche man in bekannter Weise mit einem Schlüssel von einem Verbrennungsrohre — das Glas muss schwer schmelzbar sein — abbrechen kann, bringt. Noch besser ist — bei phosphorfreen Substanzen — etwas zusammengebogenes Platinblech.

Man führt noch eine 15—20 cm lange Asbestschicht ein, dann die Substanz. Die letzten 15 cm der Röhre bleiben leer. Die den Gasometern zugewendete Seite des Rohres steht 3—5 cm aus dem Ofen heraus. Der andere Teil des Rohres, in welchem die übrigen 14 cm der Asbestschicht und die Substanz sich befinden, ruht frei in dem Ofen. Vor einem zu starken Erhitzen durch die heissen benachbarten Teile desselben bleiben auf diese Weise die Asbestschicht und die Substanz sicher bewahrt. Ist die Substanz bereits in das Rohr eingeführt, hat man also mit grösseren Substanzmengen wie z. B. Pflanzenteilen zu arbeiten, für deren Aufnahme ein Schiffchen nicht geräumig genug ist, so erhitzt man nunmehr, nachdem mittelst eines durchbohrten gutschliessenden Kautschukstopfens, eines in demselben eingepassten Glasröhrchens und eines Kautschukschlauches die Verbindung mit dem Sauerstoffgasometer schon vorher hergestellt wurde, auch der Sauerstoffstrom in der nachher zu erwähnenden Art schon reguliert worden ist, eine solche Strecke der Kalkschicht, also etwa 5 cm derselben zum Glühen, wie es zulässig ist, ohne dass die Substanz selbst zu früh zersetzt wird. Erst wenn dies erreicht ist, erhitzt man langsam auch den übrigen Teil der Kalkschicht, welcher der Substanz zunächst liegt und diese selbst wie nachher angegeben wird. Soll dagegen die Substanz in einem Schiffchen verbrannt werden, so erhitzt man erst die ganze Kalkschicht und die sie von der Substanz oder der etwa angewandten Asbestschicht trennenden Glasstückchen oder das Platinblech sowie einen Centi-

meter von der Asbestschicht selbst zum Glühen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Bewegung, führt das die Substanz enthaltende Schiffchen entweder bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis auf etwa 5 cm vor die erhitzten Teile in das Rohr ein und verschliesst dasselbe hierauf sofort wieder mittelst des durchbohrten Kautschukstopfens. Das in diesen eingepasste Röhrchen habe, damit man vor einem Zurücktreten von Dämpfen gesichert ist, eine Ausströmungsöffnung für den Sauerstoffstrom von nur etwa 0,5 mm.

Nach diesen Vorbereitungen wird die Verbrennung selbst durch vorsichtiges Erhitzen der Substanz eingeleitet und in der Weise weiter und zu Ende geführt, dass die Sauerstoffzufuhr bei den an den betreffenden Elementen reicheren Substanzen, den rein chemischen Verbindungen, stets, also während der ganzen Operation, im Überschusse vorhanden ist, bei den an den betreffenden Elementen ärmeren Substanzen, den organisierten Gebilden, womöglich fortwährend ausreicht, die anfangs ausgeschiedene Kohle sogleich zu oxydieren.

Was die Schnelligkeit betrifft, mit der man den Sauerstoffstrom zutreten lässt, so geht man für sämtliche Fälle sicher, wenn sie eine derartige ist, dass in einer Minute etwas über 100 cc Gas in das Verbrennungsrohr gelangen.

Bei Substanzen, deren Zersetzungsprodukte zu Explosionen führen könnten, leitet man die Verbrennung im Luftstrom ein. Die Kalkschicht soll während der Verbrennung womöglich ganz weiss bleiben. Beginnt die Substanz zu glimmen, oder zu brennen, so ist die äussere Wärmezufuhr zeitweise einzustellen, und die Sauerstoffzufuhr entsprechend zu regeln.

Nachdem in der vorhin beschriebenen Weise alles Brennbares anscheinend oxydiert und der Kalkschicht zugeführt worden ist, wird auch der Teil des Rohres, in welchem sich die Substanz befand, und der, welcher die etwa zur Anwendung gekommene Asbestschicht enthält, zum Glühen erhitzt. Sobald dies bewirkt wurde, die Kohle vollständig verbrannt ist und der Sauerstoff sich am offenen Ende des Rohres deutlich nachweisen lässt, ist die Operation beendet.

Ist nun die Substanz durch eine Asbestschicht und Glasstückchen, oder ein zusammengebogenes Platinblech von der Kalkschicht getrennt, so bringt man das noch heisse Rohr, da wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, mittelst einiger darauf gebrachter Tropfen Wasser behutsam zum Springen und entfernt nach dem Erkalten sorgfältig die Asbestfasern und Glassplitter, welche an dem die Kalkschicht enthaltenden Teile des Rohres noch zurückgeblieben sind. War aber die Substanz in direkter Berührung mit der Kalkschicht oder befand sie sich in einem Schiffchen und zwar nur durch Glasstückchen oder ein Platinblech von derselben getrennt, so wird das Rohr in seiner ganzen Länge in Untersuchung gezogen.

In beiden Fällen entleert man die letzten, an dem Ende des Rohres, an welchem der Sauerstoff während der Operation austrat, befindlichen

2 cm der Kalkschicht in ein besonderes Becherglas, nachdem man das Rohr an seiner Aussenseite gründlich gereinigt und das den Verschluss bildende Platinblech mit einem starken hackenförmig umgebogenen Drahte vorsichtig entfernt hat. Man nimmt dies am besten über einem Bogen Glanzpapier vor, wobei man das Rohr stets horizontal hält oder es auch fest auf das Glanzpapier auflegt. Die erwähnten 2 cm der Kalkschicht, die man besonders hierauf prüft, dürfen keine Spur der betreffenden Elemente enthalten, wenn die Verbrennung gut verlaufen ist und die Kalkschicht die erforderliche Beschaffenheit gehabt hat. Finden sich in diesen letzten 2 cm der Kalkschicht Spuren der zu bestimmenden Elemente, so muss man auf Verluste gefasst sein, sofern man die Bestimmung durchführt: Es ist daher das Richtige, alsdann die Operation ohne weiteres zu wiederholen.

Das noch im Rohre Befindliche wird nun bis auf das etwa angewandte Platinblech und auch das Schiffchen, welches man in der Regel im Rohre ausspülen kann, ebenfalls in ein Glas gebracht — was durch gelindes Klopfen an die Aussenwandung des Rohres oder mit Hilfe eines starken Platindrahtes leicht gelingt — und in Wasser und Säure gelöst, worauf die Elemente in üblicher Weise bestimmt werden.

Verbrennt man Phosphor enthaltende Verbindungen und will die Bildung von Metaphosphorsäure verhindern, so mischt man die in einem Schiffchen befindliche Substanz innig mit überschüssigem feingepulvertem Ätzkalk, etwa dem 3fachen Volumen. Da in diesem Falle die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Platinschiffchen zu klein sind, biegt man sich vorteilhaft ein Passendes aus einem grossen Platinblech zurecht. Bei der Analyse dieser Verbindungen vermeide man unter recht vorsichtigem Operieren die Anwendung einer Asbestschicht; denn in einer solchen würde sich, auch wenn die Substanz mit Kalk gemischt ist, leicht Phosphor bei etwaiger Verflüchtigung desselben nach dem Glühen als Metaphosphorsäure absetzen.

2. Flüssige flüchtige Verbindungen.

Flüssige flüchtige Verbindungen werden wie bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in einem kleinen, dünnwandigen Glaskügelchen mit langem, feinem Halse abgewogen. Der Letztere misst 8 cm und wird, nachdem man die Substanz hat eintreten lassen, an seiner Spitze vor der Lampe zugeschmolzen.

Die Länge des Verbrennungsrohres richtet sich auch hier zweckmässig bis zu einem gewissen Grade nach der Natur der Substanz; doch ist ein solches von 50 cm für alle Fälle brauchbar. Der innere Durchmesser desselben betrage wieder etwa 12 mm. Da viele der hierhergehörenden Verbindungen auch schon bei ganz gelindem Erwärmen grössere Mengen leicht brennbarer Dämpfe entwickeln, so ist die Anwendung einer Asbestschicht in der Regel noch wichtiger.

Die Beschickung des Rohres geschieht wie bei 1. Die Länge der Asbestschicht beträgt 20 cm. An dem dem nachher eintretenden Sauerstoffstromen zugekehrten Ende derselben wird das Rohr nach der Füllung vor dem Gebläse vorsichtig eng ausgezogen, wobei man es stets so hält, dass die Kalkschicht eine tiefere Lage hat als die Asbestschicht. Dieser verengte Teil des Rohres muss einen etwas kleineren Durchmesser haben, als das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Glaskügelchen, darf aber doch nicht zu schwach im Glase sein. Lässt sich die Substanz ohne Anwendung einer Asbestschicht untersuchen, so gibt man dem Rohre 20 cm — und diese leer lassend — von den der Kalkschicht benachbarten Glasstückchen oder dem Platinblech entfernt, ebenfalls in der schon erwähnten Weise eine Verengung. Diesen Zwischenraum von 20 cm, durch welchen auch die flüchtigsten Verbindungen weit genug von den glühenden Teilen des Rohres sich befinden, kann man bei weniger flüchtigen auch den Umständen nach verkleinern und dann dementsprechend ein etwas kürzeres Verbrennungsrohr benutzen.

Der Rinne, welche zur Aufnahme des Rohres bestimmt ist, gibt man eine solche Lage, und zwar hier in allen Fällen, dass sie nur den Teil desselben unterstützt, welcher die Kalkschicht und die 5 cm lange Lage von Glasstückchen oder das diese ersetzende Platinblech enthält. Der andere Teil des Rohres, in welchem die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leer gelassene Raum, sowie die zur nachherigen Aufnahme des Kügelchens mit der Substanz bestimmte Partie sich befinden, ruht frei in dem Ofen. Man erhitzt nun die Kalkschicht sowohl wie die 5 cm lange Lage von Glasstückchen oder das Platinblech, auch einen cm der Asbestschicht selbst zum Glühen und schiebt erst, wenn dies vollständig erreicht ist, das die Substanz enthaltende Kügelchen so in das Rohr ein, dass es mit der zugeschmolzenen Spitze — also ohne diese vorher abzubrechen — bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis an den die Verengung des Rohres schliessenden Asbestpfropfen reicht. Das Rohr wird hierauf mittelst eines durchbohrten, weichen Kautschukstopfens, in welchen ein 20 cm langes, nicht zu schwaches und durch einen Kautschukschlauch mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung stehendes Glasröhrchen von etwa 6 mm Durchmesser eingepasst ist, geschlossen, nachdem man schon vorher den Sauerstoffstrom in geeigneter Weise in Bewegung gesetzt hat. Die rund abgeschmolzene Spitze hat eine Öffnung von 0,5 mm.

Dadurch, dass man die nötige Menge Glycerin auf das den Sauerstoff zuführende Röhrchen gestrichen hat, lässt sich dasselbe, wovon man sich vorher überzeugt, auch bei vollkommen dichtem Verschlusse des Verbrennungsrohres durch den Kautschukstopfen in diesem verschieben; man bewirkt daher das Abbrechen des Kugelhalses leicht durch ein Vorwärtstossen des Kügelchens. Sobald dann im Verlaufe der Verbrennung alle

Flüssigkeit das Kügelchen verlassen hat, zerbricht man dasselbe durch das den Sauerstoff zuleitende Rohr, indem man mit demselben die Kugel bis an die Verengung des Verbrennungsrohres schiebt und dort zerdrückt. Hierdurch wird auch der kleine noch gasförmig in der Kugel zurückgebliebene Überrest der Substanz der Kalkschicht zugeführt. Das Zuleitungsrohr wird alsdann wieder zurückgezogen und schliesslich, nachdem man den Sauerstoff am offenen Ende des Rohres bereits hat nachweisen können und die Substanz der Kalkschicht anscheinend zugetrieben ist, der Sicherheit wegen auch der Teil des Rohres, welcher bisher noch nicht erhitzt war, also die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leere Zwischenraum und die die Kugelüberreste enthaltende Stelle zum Glühen gebracht. Sobald hierauf am offenen Ende des Rohres ein Entweichen des Sauerstoffs wiederum deutlich zu erkennen, ist die Verbrennung beendigt.

Das noch heisse Rohr wird hierauf, da wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, oder wenn eine solche nicht vorhanden, da wo der leere Teil des Rohres beginnt, wie bei den in die vorige Abteilung gezählten Körpern durch einige darauf gebrachte Tropfen Wasser zum Springen veranlasst. Auch verfährt man mit dem die Kalkschicht enthaltenden Teile des Rohres in allen übrigen Stücken genau so, wie dies dort auseinandergesetzt wurde.

Um auch Brom und Jod nach dieser Methode bestimmen zu können, muss man an Stelle des Ätzkalkes reinen Natronkalk benutzen.

Darstellung von reinem Natronkalk.

In einem grossen Porzellantiegel (nicht in einer Silberschale) von etwa 8—9 cm Öffnung und 7 cm Höhe löscht man 80 g zerriebenen Marmorkalk mit einer heissen Lösung von 20 g Natronhydrat in 60 g Wasser. Nach dem Zusatze der Natronlauge rührt man sofort und schnell mit einem Glasstabe um, damit die Lauge den Kalk vollkommen gleichmässig durchdringt, ehe dieser gelöscht wird; denn tritt die Absorption des Wassers (in der angegebenen Menge) durch den Kalk früher ein, so ist die gleichmässige Aufsaugung der Natronlauge durch denselben nicht gesichert — es kann vielmehr ein Teil Kalk ungelöscht bleiben — und eine nachherige gleichförmige Mischung ist bei der Zähigkeit der Masse nicht mehr zu erreichen. Andererseits ist aber ein grösserer Zusatz von Wasser, welches doch wieder verjagt werden müsste, wenn, wie angegeben, verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltene Natronkalk wird alsdann über einem Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben und die Masse vollständig fest geworden ist. Sie löst sich nach dem Erkalten leicht aus dem Tiegel los und wird für den Gebrauch, wie für den Marmorkalk und den gereinigten Ätzkalk angegeben, gekörnt. 80 g Kalk und

20 g Natronhydrat geben Material für etwa 8 Verbrennungen und lassen sich bequem in einem Tiegel von der angegebenen Grösse verarbeiten. Der Kalk wird direkt in dem Tiegel gelöscht.

Darstellung von reinem Ätzkalk.

Der zu verarbeitende Kalk, am besten gebrannter Marmorkalk, wird zuerst in einer Porzellanschale mit Wasser gelöscht und dann mit nur soviel chlorfreier Salpetersäure behandelt, dass noch ein kleiner Teil ungelöst, die Reaktion also stark alkalisch bleibt. Auf diese Weise scheidet man Eisen und Tonerde gänzlich ab. Ohne dieselben vorher abzufiltrieren, dampft man die Flüssigkeit nunmehr über freiem Feuer soweit ein, bis der Siedepunkt auf 140° C. gestiegen ist; die zum Kochen erhitzte Lösung zeigt alsdann an ihrer Oberfläche eine Haut von ausgeschiedenem salpetersaurem Kalk. Diese heissgesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten sehr zähflüssig ist, wird in ein passendes Becherglas oder Standgefäss gebracht und in demselben mit 2 Raumteilen einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Äther durch Umrühren innig gemischt. Das Ganze wird nun, damit der Äther sich nicht verflüchtigt, in einen nachher zu verschliessenden Kolben übergefüllt. Nach 12 Stunden langem Stehen an einem nicht zu kaltem Orte trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Niederschlage durch Filtration. Hierdurch werden Quarzkörner, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen und Tonerde vollkommen beseitigt, und die ablaufende Lösung enthält nunmehr reinen salpetersauren Kalk. Dieselbe wird jetzt in einer Porzellanschale durch Abdampfen, was wieder, wenn die Schale geräumig genug, über freiem Feuer geschehen kann, ohne dass Alkohol und Äther Feuer fangen, erst von diesen befreit und zuletzt unter Umrühren vollständig eingetrocknet. Von dem so erhaltenen festen, salpetersauren Kalk, welchen man seiner grossen Zerfliesslichkeit wegen in einem gut zu verschliessenden Glase aufbewahrt, wird ein kleiner Teil in einen Porzellankolben gebracht und der Kolben in einem passenden Ofen, am besten wohl einem Gasofen, da man in einem solchen den ganzen Kolben übersehen kann, zum Glühen erhitzt. Sobald der salpetersaure Kalk zersetzt ist, sobald also die Gasentwicklung aufhört, wird eine neue Quantität desselben eingeführt und so fort. Nachdem in dieser Weise sämtlicher salpetersaurer Kalk in Ätzkalk verwandelt, wird der Kolben nach genügendem Erkalten zur Erlangung des Inhaltes zerschlagen. Der gewonnene Ätzkalk wird vollständig von den anhaftenden Porzellanscherben befreit, und in sehr kleinen Teilen, denn sonst erhält man zu viel Pulver, zu Körnern von 5 mm dm zerstoßen.

Um auch das Chlor zu entfernen, löst man den Kalk zuerst wiederum in Salpetersäure, konzentriert die Lösung durch Eindampfen und fällt nun mit einer ebenfalls konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammon in einem geräumigen Becherglase, oder bei der Verarbeitung grösserer Kalk-

mengen, in einem hohen, grossen Standgefässe aus. Der kohlen saure Kalk wird nun durch Dekantieren mit destilliertem, chlorfreiem Wasser, unter gründlichem Umrühren nach dem jedesmaligen neuen Aufgiessen desselben so lange gewaschen, bis die letzten Waschwässer — welche man, damit die Reaktion nicht durch allzugrosse Verdünnung der Flüssigkeit an Schärfe verliert, nur in kleinen Mengen anwendet — mit Silberlösung geprüft, nicht mehr die geringste Reaktion auf Chlor erkennen lassen. Dieser Punkt wird schnell erreicht, da sich der kohlen saure Kalk ausgezeichnet absetzt. Nachdem derselbe so vom Chlor vollkommen befreit ist, löst man ihn von neuem in der Weise in chlorfreier Salpetersäure, dass ein kleiner Teil unzersetzt bleibt, um Eisen und Tonerde abzuscheiden. Ebenso verdampft man die Lösung wieder bis zum Siedepunkte 140° C. und verfährt zur Beseitigung der übrigen Verunreinigungen in allen Stücken wie oben auseinandergesetzt wurde.

Man kann nach dem Brügelmannschen Verfahren auch gasförmige Schwefelverbindungen, z. B. auch den Schwefelgehalt des Leuchtgases bestimmen.

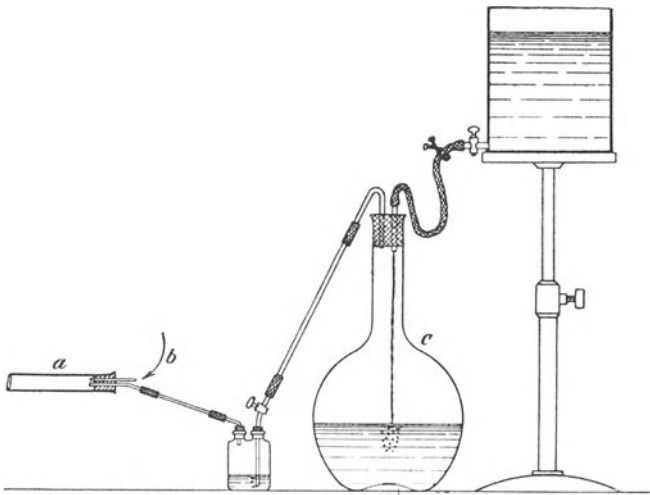


Fig. 99.

Beifolgende Abbildung (Fig. 99) zeigt den zusammengesetzten Apparat; a ist das Verbrennungsrohr, b das Sauerstoffzuleitungsrohr, c der das Gas enthaltende graduierte Gasometer.

Massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure nach Brügelmann¹⁾.

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird siedend mit $\frac{1}{5}$ Normalchlorbaryumlösung titriert, und zur Erkennung der Endreaktion vermittelt eines kleinen Heberfilters a (Fig. 100) von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit klar abgezogen und mit ein paar Tropfen Chlorbaryumlösung

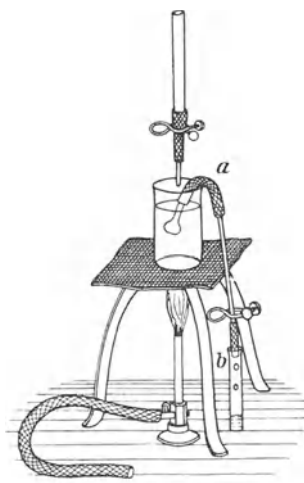


Fig. 100.

aus der Bürette geprüft. Das Hebefilter wird auf dem Rande des Becherglases hängend in die heisse Flüssigkeit eingeführt, nachdem man es vorher durch Eintauchen mit heissem Wasser ganz angefüllt hat. Dies kann auch vorteilhaft und ohne Gefahr für eine Verletzung des Hebefilters, unter Anwendung von nur sehr wenig heissem Wasser, durch vorsichtiges Saugen mit dem Munde geschehen, namentlich wenn der zum Überbinden der Trichterglocke dienende, das Filtrierpapier einschliessende Baumwollstoff dicht genug ist. Die Biegung des Hebers besteht aus einem Stück Kautschukschlauch, ebenso das Ende des aus dem Glase hervorragenden Heberarmes. Die Strecke von a bis b beträgt etwa 18—20 cm.

Das anzuwendende Becherglas hat einen Inhalt von etwa 250 cc, die Öffnung des kleinen Saugfilters beträgt nur etwa 1,5 cm im Durchmesser, und der ganzen Saugvorrichtung gibt man eine solche Dimension, dass sie nicht über 15 cc Flüssigkeit fasst.

Man wird, wenn Bestimmungen von nicht annähernd bekannten Schwefelsäuremengen vorliegen, oft vorteilhaft so verfahren, dass man zuerst in einem Teile bloss annähernd, etwa auf 1 cc mit Normal (oder auch Fünftel-Normal-)Lösung titriert und den Versuch hierauf in einem zweiten Teile mit Fünftel-Normal-Lösung beendet, oder dass man von vornherein etwas mehr Fünftel-Normal-Chlorbaryumlösung als nötig zusetzt und dann mit gleichwertiger Schwefelsäurelösung zurücktitriert.

Die Fünftel-Normal-Chlorbaryumlösung, enthaltend 24.437 g $\text{BaCl}_2 + 2 \text{ aq.}$ im Liter, entspricht auf 0.1 cc nur 0.0008 Schwefelsäure (oder 0.00028 Schwefel), bis auf ein Zehntel cc kann man aber mit Sicherheit titrieren. Die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmungen in der angegebenen Form ist denn auch, verglichen mit den entsprechenden

¹⁾ Z. anal. 16, 19 (1877), — vgl. Wilderstein, Z. anal. 1, 431 (1862).

auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen Bestimmungen, eine vollkommen genügende.

Methode von Dennstedt siehe pag. 135 f.

C. Methoden der Oxydation auf nassem Wege.

a) Methode von Carius.

Das Wesentliche über dieses Verfahren ist schon pag. 145 f. mitgeteilt. Natürlich entfällt hier der Zusatz von Silbernitrat, im übrigen wird wie zur Halogenbestimmung vorgegangen. Wie schon Carius bemerkt¹⁾, sind chlorhaltige Substanzen besonders leicht oxydierbar.

Angeli²⁾, welcher diese Beobachtung bestätigt, empfiehlt daher den Zusatz von einigen Tropfen reinen Broms zu der Salpetersäure (Sp G. = 1.52). Es wird dadurch die Temperatur, bei welcher vollkommene Zersetzung eintritt, wesentlich herabgesetzt und die Reaktion beschleunigt.

Nach Dennstedt und Kochs³⁾ ist in den Eiweißstoffen die S-Bestimmung nach Carius nicht durchführbar. Wird die Temperatur zu niedrig gehalten, so bleibt die Oxydation unvollständig, steigert man sie, so zerspringen die Röhren.

b) Methode von Messinger⁴⁾.

Sind die Schwefelverbindungen nicht sehr flüchtig, so kann in den meisten Fällen — Sulfone sind auf diese Art im allgemeinen nicht analysierbar — die Oxydation in einer alkalischen Permanganatlösung oder mit saurem chromsauren Kali und Salzsäure (Schnauz) ausgeführt werden. Will man die der Schwefelsäurebestimmung hinderlichen Kalisalze ausschliessen, so ersetzt man das saure chromsaure Kalium durch Chromsäure, welche durch wiederholtes Auskrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure und Absaugen frei von Schwefelsäure erhalten werden kann.

1. Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit 1 1/2 bis 2 g übermangansaurem Kalium und 1/2 g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von 500 cc Inhalt gebracht, den man mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Durch die obere Mündung des Kühlers werden 25—30 cc Wasser in den Kolben gegossen und hierauf 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die nach Beendigung der Oxydation noch rot gefärbt sein muss, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man führt nun den Inhalt

¹⁾ Ann. **116**, 19 (1860).

²⁾ Gaz. **21**, (2), 163 (1891).

³⁾ C. (1886), 894.

⁴⁾ B. **21**, 2914 (1888). — Wagner, Ch. Ztg. (1890), 269. — Schlicht, Z. anal. **30**, 665 (1891). — Dircks, Landwirtsch. Versuchsst. **28**, 179 (1881).

des Kolbens in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

In manchen Fällen erhält man durch tagelanges (8 Tage) Stehenlassen der Substanz mit der alkalischen Permanganatlösung ohne zu erwärmen bessere Resultate¹⁾.

2. Wendet man zur Oxydation saures chromsaures Kali und Schwefelsäure an (es genügen 2—3 g Bichromat und 20—25 cc Salzsäure, 2 Teile konzentrierte HCl und ein Teil Wasser), so wird die Operation ebenfalls mit Rückflusskühler ausgeführt und etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach beendeter Zersetzung fügt man noch einige Tropfen Alkohol hinzu, entfernt den Kühler, erhitzt bis zum Verschwinden des Aldehydgeruches, verdünnt und fällt mit Chlorbaryum.

D. Kritik der Methoden zur Schwefelbestimmung.

Für feste und flüssige nicht allzu flüchtige Substanzen kommt in erster Linie die sehr bequeme und recht genaue Methode von Asbóth in Betracht. Flüchtigere Substanzen, die halogenfrei sind, wird man am besten nach Russel, halogenhaltige nach Carius oxydieren. Die Methoden von Brügelmann und Liebig-Du Ménil sind namentlich dann von Wert, wenn grössere Substanzmengen mit geringem S-Gehalt, z. B. Pflanzenteile, zur Untersuchung kommen.

Über die in ihrem Prinzip so überaus elegante Methode von Dennstedt fehlen zur Zeit noch weitere Erfahrungen.

Auf das Leuchtgas als Fehlerquelle ist bei den Methoden, nach welchen im Tiegel erhitzt wird, entsprechend Rücksicht zu nehmen (blinde Probe).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
BaSO ₄ = 233.5	S = 32.1	0.13733	0.27465	0.41198	0.54930	0.68663
	6	7	8	9	log	
	0.82395	0.96128	1.09860	1.23593	0.13775 — 1	

¹⁾ Lenz, Z. anal. **34**, 39 (1895).

Fünfter Abschnitt.

Bestimmung der übrigen Elemente, welche in organische Substanzen eingeführt werden können.**1. Aluminium Al = 27.1.**

Da die Verbindungen des Aluminiums im allgemeinen nicht flüchtig sind, gelingt der Nachweis und die Bestimmung dieses Elementes in dem nach dem Veraschen der organischen Substanz verbleibenden Rückstande leicht nach den Methoden der anorganischen Analyse.

Zur Analyse des Aluminiumpropyls $\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6$ und anderer flüchtiger Aluminiumverbindungen verfahren Roux und Louise¹⁾ folgendermassen:

3 g wurden in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und dieses in einen mit Kautschukstopfen verschlossenen dickwandigen Rundkolben gebracht, mit etwa 100 cc reinem Benzol übergossen, das Kügelchen durch Schütteln zerbrochen und dann zuerst Wasser und hierauf soviel Salzsäure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Aluminium gelöst erschien. Nun wurde das Benzol im Vakuum abgetrieben, der Rückstand filtriert und das Aluminium durch Ammoniak gefällt.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102.2$	$\text{Al}_2 = 54,2$	0.53033	1.06067	1.59100	2.12133	2.65167
	6	7	8	9	log	
	3.18200	3.71233	4.24266	4.77300	0.724548 - 1	

2. Antimon Sb = 120.

Die quantitative Bestimmung des Antimons in organischen Substanzen wird gewöhnlich durch Glühen der Substanz mit Kalk²⁾ oder mit Kalk und Natronkalk³⁾ in einer engen Röhre nach der Brügelmannschen Methode (pag. 167 f.) im Sauerstoffstrome ausgeführt, ebenso wie pag. 209 bei der Phosphorbestimmung nach Schäuble angegeben ist.

¹⁾ Bull. (2) **50**, 512 (1888).

²⁾ Löloff, B. **30**, 2835 (1897).

³⁾ Michaëlis u. Reese, Ann. **233**, 45 (1886). — Michaëlis u. Genzken, Ann. **241**, 168 (1887).

Nach Beendigung der Verbrennung löst man den Röhreninhalt in Salzsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das gefällte Schwefelantimon wird in üblicher Weise mit rauchender Salpetersäure in antimon-saures Antimonoxyd übergeführt.

Messinger¹⁾ empfiehlt seine zur Kohlenstoffbestimmung vorgeschlagene Methode.

Die Substanz (0.25—0.35 g) wird in einem Röhrchen gewogen und mit einem Gramm Chromsäure versetzt. Der zur Oxydation der Substanz dienende Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden. Man giesst nun 10 cc Schwefelsäure (2 Teile Säure mit einem Teil Wasser verdünnt) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde wird erkalten gelassen, mit Kalilauge im Überschuss und mit Schwefelnatrium versetzt und eine halbe Stunde lang gekocht. Aus dieser Lösung kann das Metall am einfachsten elektrolytisch abgeschieden werden.

Das Stibäthyl, welches weder durch Salpetersäure, noch durch Königswasser vollständig oxydiert werden kann, analysierten Löwig und Schweizer²⁾ folgendermassen.

In eine lange Verbrennungsröhre kommt in den unteren Teil etwas Sand, auf denselben die Substanz. Der übrige Teil wird zu drei Vierteln mit Quarzsand gefüllt, der leere Teil des Rohres ragt aus dem Ofen heraus, damit er kalt bleibt und sich in demselben das Antimon, welches sich möglicherweise verflüchtigen könnte, kondensiert. Der Sand wird nun nach und nach zum Glühen erhitzt und dann über denselben der Dampf der Verbindung geleitet. Sowie dieselbe mit dem glühenden Sande in Berührung kommt, scheidet sich das Antimon krystallinisch aus und man findet dasselbe gewöhnlich in einem sehr kleinen Raume beisammen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gespült, die Röhre mit Königswasser ausgewaschen und der Sand mehrere Stunden mit rauchendem Königswasser digeriert. Man verdünnt nun mit einer Lösung von Weinsäure, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff und findet die Menge des Sb in der gewöhnlichen Weise.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
SbO ₂ = 152	Sb = 120	0.78947	1.57895	2.36842	3.15790	3.94737
	6	7	8	9	log	
	4.73684	5.52632	6.31580	7.10527	0.89734 — 1	

¹⁾ B. 21, 2916 (1888).

²⁾ Ann. 75, 320 (1850).

3. Argon A = 39.9.

Analysen von Argonverbindungen hat Berthelot ausgeführt. Es wird diesbezüglich eine Literaturzusammenstellung genügen.

Berthelot, C. r. **120**, 581, 1316 (1895).

C. r. **129**, 71, (1899) — 129, 378 (1899).

Ann. Ch. Phys. (7) **19**, 66, 89 (1900). —

4. Arsen As = 75.

Messinger¹⁾ versetzt aromatische Arsenverbindungen (0.4 g) mit 5 g Chromsäure und bringt in einen Kolben mit Rückflusskühler. Man giesst nun 10 cc Schwefelsäure (2:1) durch den Kühler und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde fügt man weitere 10 cc Schwefelsäure zu und erhitzt noch eine Stunde. Dann verdünnt man auf 100 cc und leitet bei 70° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, bringt auf ein Filter und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser das Chrom heraus. Dann wird nach Classen²⁾ Filter und Niederschlag mit 50 cc ammoniakalischer Wasserstoffsüperoxydlösung eine Stunde lang gekocht, filtriert, mit Ammoniak versetzt und mit Chlormagnesium gefällt. Die aliphatischen Arsenverbindungen sind gegen Oxydationsmittel sehr resistent.

Zur Analyse des Arsenäthyls kann man nach Landolt³⁾ die Substanz mit reinem Zinkoxyd wie bei der Elementaranalyse verbrennen, wobei der vordere Teil der langen Verbrennungsröhre, der aus dem Ofen herausragt, zur Regelung der Operation einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat trägt. Nach der Verbrennung löst man das Zinkoxyd in Salzsäure; Arsen und Kohle bleiben zurück. Man digeriert mit Königswasser und fällt das Arsen schliesslich mit Schwefelwasserstoff.

Weit besser operiert man indessen auch hier nach der von Löwig und Schweizer für die Analyse des Stibins ausgearbeiteten Methode (siehe pag. 180). Das Arsen scheidet sich als glänzender Metallspiegel aus. Die Stücke der Röhre, an welche sich dasselbe angelegt hatte sowie der Quarzsand werden in einem Apparate, in welchem Verflüchtigung von Chlorarsen nicht stattfinden kann, mit Königswasser behandelt und aus der Lösung das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia gefällt.

Die Arsenbestimmung im Arsenmethylsulfid kombiniert A. v. Baeyer⁴⁾ mit der Russelschen⁵⁾ Schwefelbestimmung (siehe pag. 163). Die Lösung des Röhreninhaltes wird zuerst von der Schwefelsäure befreit, dann mit schwefliger Säure die Arsensäure reduziert, das gelöste Queck-

1) B. **21**, 2916 (1888).

2) B. **16**, 1069 (1883).

3) Ann. **89**, 304 (1854).

4) Ann. **107**, 280 (1858).

5) J. pr. (I) **64**, 230 (1853).

silber durch Schwefelammon entfernt und schliesslich die auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene arsensaure Ammon-Magnesia bei 100° getrocknet.

Das Methylarsinbisulfid (?)¹⁾ schmilzt G. Meyer²⁾ mit Salpeter und Kalinatronkarbonat, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an, kocht kurze Zeit zur Vertreibung der Salpetersäure, fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff u. s. f.

Analyse der primären Arsine nach Palmer und Dehn.

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wird ein mit der zu analysierenden Flüssigkeit gefülltes Kügelchen etwa in die Mitte eines langen Verbrennungsrohres gebracht, welches mit einer gesinterten Mischung von gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd gefüllt ist. Das Rohr wird an beiden Enden erhitzt, während der mittlere Teil kalt erhalten wird bis zu dem Augenblick, in welchem das Kügelchen mit Hilfe eines starken Metalldrahtes, der durch den Stopfen am hinteren Ende des Rohres geführt ist, zerbrochen wird. Hierauf wird auch der mittlere Teil des Rohres auf Rotgut erhitzt und Sauerstoff eingeleitet, um die Verbrennung zu einer vollständigen zu machen. Für die Bestimmung des Arsens wird die Verbrennung in gleicher Weise ausgeführt, jedoch an Stelle von Bleichromat und Kupferoxyd reines Zinkoxyd verwendet.

Nach Beendigung der Verbrennung wird der ganze Rohrinhalt in Säure gelöst und das Arsen in der gebräuchlichen Weise durch Abscheidung als Sulfid, Oxydation zu Arsensäure und Fällung als arsensaure Ammon-Magnesia bestimmt.

Körper der Kakodylreihe zerstört man nach Partheil³⁾ nach einer Modifikation der Russelschen Methode. Ein 40 cm langes, einerseits zugeschmolzenes Verbrennungsrohr wird derart beschickt, dass dasselbe zunächst eine 1 cm lange Schicht reinen Quecksilberoxyds, darauf eine Mischung aus gleichen Teilen Quecksilberoxyd und Natriumkarbonat mit der zu untersuchenden Substanz enthält und hierauf mit Natriumkarbonat, gemischt mit dem fünften Teil seines Gewichtes Quecksilberoxyd, gefüllt wird. Von dem offenen Ende des Rohres an wird die Natriumkarbonatschicht in Zwischenräumen von 5 zu 5 cm erhitzt, so dass zwischen den erhitzten Stellen noch Quecksilberoxyd vorhanden ist. Dann wird die mit der Substanzmischung gefüllte Stelle erhitzt und schliesslich das ganze Rohr und das reine Quecksilberoxyd, bis die ganze Masse weiss ist. Die entweichenden Quecksilberdämpfe werden unter Wasser geleitet. Der erkaltete Röhreninhalt wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutra-

¹⁾ Vgl. Ann. 249, 149 (1888).

²⁾ B. 16, 1441 (1883).

³⁾ Arch. 237, 135 (1899).

lisiert und auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. In einem aliquoten Teil dieser Lösung wird dann das Arsen nach Schneider und Beckurts bestimmt.

Um das Arsen nach Brügelmann¹⁾ zu bestimmen, verbrennt man in der a. a. O. angegebenen Weise, zuerst im Luft- dann im Sauerstoffstrom. Man trennt indes für die Verbrennungen der arsenhaltigen Verbindungen die Asbestschicht von der Kalkschicht (oder Natronkalkschicht) nicht durch Platin, sondern durch Glasstücke, da durch die Gegenwart des Arsens das Platin sehr bedeutend angegriffen wird. Man kann sich indessen anstatt des Platins ausser den Glasstücken zur Trennung der Natronkalkschicht vom Asbest, auch eines lockeren Asbestpropfens zum Verschlusse des Rohres bedienen.

Die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrom in die Asbestschicht sublimiert worden sind, wie die Schwefelverbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuss verbrannt werden, da bei einer Abscheidung von Kohle auf der Kalk- oder Natronkalkschicht sich Arsen im metallischen Zustande verflüchtigen würde. Das Arsen erhält man in der Form von Arsensäure, in der es sich leicht und gut auf gewichtsanalytischem, wie besonders schnell und ebenfalls genau auf massanalytischem Wege als arsensaures Uranoxyd bestimmen lässt.

Der verwendete Kalk muss frei von Eisen und Tonerde sein²⁾.

Massanalytische Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung³⁾.

Nachdem man das betreffende arsensaure Salz zuerst in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure wie gewöhnlich gelöst hat, gibt man vorsichtig Natronhydrat (oder Ammon) tropfenweise in die Flüssigkeit, bis ein in dieselbe gebrachtes stark rotes Stückchen Lackmuspapier seine Farbe in intensives Blau umgewechselt hat (bei Gegenwart von freier Arsensäure oder Phosphorsäure würde man ebenso operieren) und fügt hierauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zu; ein nachheriger weiterer Zusatz von essigsaurem Natron (essigsaurem Ammon) vor dem Titrieren findet nicht statt. Den Zusatz des Natronhydrates (oder Ammons) und der Essigsäure nimmt man am sichersten in der Kälte vor, um bei Gegenwart der alkalischen Erden (mit Ausnahme der Magnesia) eine etwaige teilweise Ausfällung der arsen- (oder phosphor-) sauren Salze derselben zu verhindern.

In der angegebenen Weise gelangt nur eine sehr geringe Menge von essigsaurem Natron (oder Ammon) in die Lösung, und da für die vor-

1) Siehe pag. 167 f.

2) Reinigung des Kalkes pag. 174.

3) Brügelmann, Z. anal. 16, 20 (1877).

liegenden Bestimmungen eine grössere Quantität dieser die Reaktion von Ferrocyankalium auf Uranlösung ungemein beeinträchtigenden Salze nicht erforderlich ist, so lässt sich beim Titrieren der Arsensäure die Endreaktion mit Ferrocyankaliumlösung, wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt ist, sehr scharf direkt nachweisen.

Zu einer jeden Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 cc Lösung — ein Quantum, das man sich nötigenfalls durch Teilung oder auch durch Eindampfen herstellt — wie dies auch bei der massanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranlösung geschieht.

Die Phosphorsäurebestimmungen werden in derselben Weise ausgeführt, wie eben für die Arsensäurebestimmungen beschrieben worden, also insbesondere mit sorgfältiger Vermeidung eines Zusatzes störender Mengen von essigsaurem Natron (oder essigsaurem Ammon) und mit demselben guten Erfolge, selbst zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphor (Phosphorsäure), wie sie z. B. in den Vegetabilien und Tieren enthalten sind.

Die für die Phosphorsäurebestimmungen benutzte Uranlösung (auf 1 l etwa 20 g Uranoxyd enthaltend) dient auch zu den Arsensäurebestimmungen.

Erst nach dem jedesmaligen Zusatze der Uranlösung, namentlich nachdem zuerst die Hauptmenge derselben der kalten Flüssigkeit zugefügt worden, wird die Lösung einige Minuten lang bis zum Kochen erhitzt und ausserdem die Titrierung bei der Arsensäure sowohl wie bei der Phosphorsäure bis auf 0.1 cc, dem nur die sehr kleine Menge von etwa 0.0005 Phosphorsäure (oder 0.00022 Phosphor) und 0.00081 Arsensäure (oder 0.00053 Arsen) entspricht, genau ausgeführt. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Uranlösung und Kochen prüft man in bekannter Weise mit einer schwach gefärbten gelben Blutlaugensalzlösung, ob die Ausfällung beendet ist und man betrachtet sowohl bei den Arsensäure- wie Phosphorsäurebestimmungen den Punkt als die Endreaktion, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem dieselbe, wie schon bemerkt, einige Minuten lang zum Kochen erhitzt worden, auf einem Porzellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, eine ganz schwache, eben erkennbare Reaktion durch Bildung des bekannten braunen Niederschlages von Uranferrocyanid hervorbringen. Hat sich die Endreaktion eingestellt, so wird die Flüssigkeit, ohne erneuten Zusatz von Uranlösung noch einmal einige Minuten bis zum Kochen erhitzt und in derselben Weise wiedergeprüft; tritt die Endreaktion auch jetzt wieder ein, so ist der Versuch beendet.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	
$(\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})_2 = 380.9$	$\text{As}_2 = 150$	0.39380	0.78761	1.18141	1.57522	
	5	6	7	8	9	log
	1.96902	2.36282	2.75663	3.15043	3.54424	0.59528 — 1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 310.7$	$\text{As}_2 = 150$	0.48275	0.96550	1.44825	1.93100	2.41375
	6	7	8	9	log	
	2.89650	3.37925	3.86200	4.34475	0.68372 — 1	

5. Baryum Ba = 137.4.

Die Baryumbestimmung selbst wird wohl niemals Schwierigkeiten machen; bei der Verbrennung phosphorhaltiger Baryumsalze können sich indessen, wie Haiser²⁾ bei der Analyse des inosinsauren Salzes fand, Anstände ergeben, da die bei der Operation zurückbleibende Asche, das Baryumpyrophosphat, Kohle eingeschlossen zurückhält. In solchen Fällen empfiehlt sich der Gebrauch eines 15 cm langen Platin- oder Kupferschiffchens, in welchem man die Oberfläche der Substanz nach Möglichkeit vergrößert. Oder man vermischt die Substanz mit gepulvertem Bleichromat (Liebig)³⁾.

Das Baryum wird entweder als Sulfat, oder — nach dem Glühen des Salzes — als Oxyd gewogen, bezw. titriert.

Will man die Barytbestimmung vornehmen, ohne die Substanz zu opfern, so verfährt man nach Schotten¹⁾ folgendermassen:

Die Substanz wird mit ihrem doppelten Gewichte Na_2CO_3 und Wasser mehrere Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt,

1) Z. physiol. **10**, 178 (1886).

2) M. **16**, 194 (1895).

3) Ann. **62**, 317 (1847).

bis alles Baryum sich als Karbonat zu Boden gesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit klar ist. Das Baryumkarbonat bringt man nun auf's Filter, wäscht aus und kann nun aus den vereinigten Filtraten die Substanz regenerieren. Man löst das Baryumkarbonat in verdünnter Salzsäure, bringt die Lösung in das zuerst verwendete Becherglas, welches noch Spuren von BaCO_3 enthalten kann, und fällt endlich in üblicher Weise das Baryum als Sulfat.

Siehe auch unter „Calcium“.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{BaSO}_4 = 233.5$	$\text{Ba} = 137,4$	0.58854	1.17708	1.76561	2.35415	2.94269
	6	7	8	9	log	
	3.53123	4.11977	4.70830	5,29684	0.76977 — 1	

6. Beryllium $\text{Be} = 9.1$.

Die Berylliumalkyle werden schon durch Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Berylliumhydrat zersetzt (Cahours). Das Berylliumacetylaceton dagegen¹⁾ ist schon bei 100° unzersetzt flüchtig.

Zur Analyse von Salzen des Berylliums mit organischen Säuren²⁾ fällt man das Beryllium als Oxydhydrat, und führt letzteres durch Glühen in Oxyd über.

Flüchtige Berylliumverbindungen werden mit starker Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand geglüht.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{BeO} = 25.1$	$\text{Be} = 9.1$	0.36255	0.72510	1.08765	1.45020	1.81275
	6	7	8	9	log	
	2.17530	2.53785	2.90040	3.26295	0.55937 — 1	

¹⁾ Combes, C. r. 119, 122 (1894).

²⁾ Rosenheim u. Woge, Z. anorg. 15, 289, 302 (1897).

7. Blei Pb = 206.9.

In den Salzen mit organischen Säuren bestimmt man in der Regel das Blei durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht immer quantitativ verläuft¹⁾.

Zur Analyse der aromatischen Bleiverbindungen löst Polis²⁾ die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure (20 cc) unter Erwärmen auf und lässt dann aus einer Bürette einige Kubikcentimeter konzentrierter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxydsulfat löst, welches letzteres sich durch eine intensiv rote Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Alsdann fügt man eine neue Menge von Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operation so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser und filtriert das ausgeschiedene Bleisulfat ab.

Siehe auch die Methoden von Halenke und Gras und Gintl pag. 231.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
PbSO ₄ = 303	Pb = 206.9	0.68293	1.36586	2.04878	2.73171	3.41464	
			6	7	8	9	
			4.09757	4.78050	5.46342	6.14635	log
							0.83438 — 1

8. Bor B = 11.

Verbrennungen borhaltiger Verbindungen mit Kupferoxyd fallen, wie Frankland³⁾ gefunden hat, nicht ganz befriedigend aus, weil etwas Borsäure sich verflüchtigt, während andererseits die geschmolzene Borsäure Kohleteilchen einhüllt und deren Verbrennung hindert.

¹⁾ Lewkowitsch, Proc. **62**, 14 (1891). — In vielen Fällen kann man sich allerdings durch Verdünnen der Lösung helfen, vgl. auch Otto u. Drewes Arch. **228**, 495 (1890).

²⁾ B. **20**, 718 (1887), — vgl. B. **19**, 1024 (1886).

³⁾ Ann. **124**, 134 (1862).

Landolph legt deshalb ¹⁾ dem Kupferoxyd einige Centimeter Bleichromat vor, dessen vorderster Teil aber nur mässig erwärmt wird, um einer Verflüchtigung von Borsäure vorzubeugen.

Michaëlis endlich ³⁾ verbrennt ausschliesslich mit Bleichromat.

Zur Borbestimmung werden aliphatische Substanzen ¹⁾ mit konzentrierter Salpetersäure im Rohre auf 100° erhitzt, wodurch alles Bor in Borsäure verwandelt wird, die aber nicht durch direktes Eindampfen bestimmt werden kann, weil dabei bis zu 20% sich verflüchtigen. Man versetzt daher die salpetersaure Lösung mit einer bekannten Menge überschüssiger Magnesia und glüht. Die Verluste betragen auch dann noch im Mittel 0.5 bis höchstens 0.7% des Borgehaltes. Aromatische Borverbindungen werden ²⁾ im zugeschmolzenen Rohre mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt und die gebildete Borsäurelösung abfiltriert. In dieser Lösung wird das Bor nach Marignac ³⁾ bestimmt, indem ein Gemisch von Magnesia und borsaurer Magnesia abgeschieden, und die Menge der Magnesia, durch Überführung in phosphorsaure Ammonmagnesia, oder fast ebenso genau durch Titration (Indikator Methylorange) bestimmt wird.

Oder man oxydiert die Substanz ⁴⁾ durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in einem grossen Porzellantiegel, löst die Schmelze in Wasser und verfährt dann weiter nach dem Marignacschen Verfahren.

Borsäurephenolester analysiert man nach Hillringhaus ⁵⁾ folgendermassen. In einen gewogenen grossen Porzellantiegel wird Magnesia gebracht, bis zu konstantem Gewicht geglüht, eine gewogene Menge Substanz hinzugefügt, und nun das Ganze mit wässrigem kohlen-sauren Ammoniak übergossen. Es wird solange erhitzt, bis alle organische Substanz verflüchtigt ist, dann zur Trockne eingedampft und geglüht. Die Gewichtszunahme ist dann durch das gebildete Borsäureanhydrid bedingt.

Zur Borbestimmung in Fluor und Bor haltigen Verbindungen ⁶⁾ wird erst (nach pag. 97) das Fluor gefällt, die vom Fluorcalcium abfiltrierte Flüssigkeit mit dem Waschwasser vereinigt und kohlen-saures und etwas oxalsaures Ammoniak zugesetzt, um den Kalk vollständig auszufällen. Man filtriert nach einiger Zeit, wäscht gut aus und gibt nun zu der wässrigen Lösung eine hinreichende Menge von Chlormagnesium, dem etwas Salmiak und Ammoniak beigemischt ist, um die Borsäure in borsaurer Magnesia überzuführen. Die Menge der Magnesia muss mindestens das Vierfache der Borsäure betragen. Man

1) B. 12, 1586 (1879).

2) A. Michaëlis, B. 27, 255 (1894).

3) Z. anal. 1, 405 (1862).

4) Gaston Thévenot, Inaug.-Diss. Rostock, pag. 26 (1894).

5) Ann. 315, 41 (1901).

6) Landolph, B. 12, 1586 (1879).

dampft jetzt in einer Platinschale zur Trockne, glüht andauernd und stark, pulverisiert die Masse nach dem Erkalten fein und wäscht auf einem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Waschwasser enthält geringe Mengen in Lösung gegangener borsaurer Magnesia. Es wird dann nochmals in gleicher Weise eingedampft, geglüht und gewaschen. Die vereinigten Filtrierrückstände werden nun getrocknet, zusammen mit der Filterasche in einen Porzellantiegel gebracht, geglüht und gewogen. Man löst hierauf das Gemenge von borsaurer Magnesia und Magnesia in Salzsäure auf, filtriert, und bestimmt das Gewicht des immer in geringer Menge auf dem Filter zurückbleibenden Platins. Man versetzt nun die salzsaure Lösung mit Salmiak, bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt, und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Die Gewichts-differenz gibt die Menge der Borsäure. Resultate genau.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$Mg_2P_2O_7 = 222.7$	$(MgO)_2 = 80.7$	0.36243	0.72486	1.08728	1.44971	1.81214
		6	7	8	9	log
		2.17457	2.53700	2.89942	3.26185	0.55922 — 1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$B_2O_3 = 70$	$B_2 = 22$	0.31429	0.62857	0.94286	1.25714	1.57143
		6	7	8	9	log
		1.88572	2.20000	2.51429	2.82857	0.497325 — 1

9. Cadmium Cd = 112,4.

Die vielfach geübte Methode, das Cadmium in löslichen organischen Salzen durch Fällung mit Alkalikarbonat und Glühen des gut gewaschenen Niederschlages zu bestimmen, erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten, da das Cadmiumoxyd, welches am Filter haften bleibt, leicht reduziert und verflüchtigt wird.

Fresenius¹⁾ empfiehlt deshalb, das vom Niederschlage tunlichst befreite Filter im Trichter mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon zu befeuchten, wieder zu trocknen und vorsichtig in der Platinspirale zu veraschen. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlage in den Tiegel gebracht hat, glüht man vorsichtig, so dass die Einwirkung reduzierender Gase vermieden wird, bis nach einiger Zeit Gewichtskonstanz erreicht ist. Trotz dieser Kautelen sind die Resultate meist etwas zu niedrig.

Barth und Hlasiwetz²⁾ zersetzen das Salz in der Platinschale mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade. Man dampft wiederholt mit neuen Säuremengen zur Trockne, bis die organische Substanz zerstört ist. Die eingetrocknete Salzmasse wird schliesslich vorsichtig erhitzt und das hinterbleibende Oxyd stark und anhaltend geblüht.

Gelegentlich wird auch das Cadmium als Sulfid gefällt³⁾. Um eine vollständige Fällung zu erzielen, muss man dann mit ziemlich verdünnten und nur schwach angesäuerten Lösungen arbeiten⁴⁾, oder man fällt⁵⁾ in ammoniakalischer Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
CdO = 128.4	Cd = 112.4	0.87539	1.75078	2.62617	3.50116	4.37695
		6	7	8	9	log
		5.25233	6.12772	7.00311	7.87850	0.94220 — 1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
CdS = 144.5	Cd = 112.4	0.77807	1.55614	2.33421	3.11228	3.89035
		6	7	8	9	log
		4.66842	5.44649	6.22456	7.00263	0.89102 — 1

1) Anal. I, 346.

2) Ann. 122, 104, Anm. (1862).

3) Löhr, Ann. 261, 56 (1891). — Andreasch, M. 21, 290 (1900).

4) Weiteres über Cadmiumbestimmungen siehe Miller u. Page, Z. anorg. 28, 233 (1901).

5) Milone, Gaz. 15, 219 (1885).

10. Calcium $\text{Ca} = 40$.

Den Kalkgehalt organischer Salze bestimmt man durch Abrauchen derselben mit Schwefelsäure oder durch Fällen der neutralen Salze mit kohlensaurem Ammon und Ammoniak in der Wärme und Titration des ausgeschiedenen gut ausgewaschenen Karbonates. Vielfach wird auch das Salz direkt im Platintiegel verascht und der Glührückstand als Calciumoxyd gewogen oder titriert.

Über eine Methode der Calciumbestimmung in Salzen, bei welcher die organische Säure wieder gewonnen wird, siehe unter „Baryum“.

Auch kann man, wie Emil Fischer¹⁾ zur Darstellung der Trioxylglutarsäure verfahren.

Das gepulverte Kalksalz trägt man in eine verdünnte Oxalsäurelösung ein, von welcher etwas mehr als die berechnete Menge genommen wird. Im Filtrate vom oxalsäuren Kalk wird dann der Überschuss von Oxalsäure wieder durch Calciumkarbonat genau herausgefällt.

Über die Elementaranalyse von Kalksalzen siehe pag. 111.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{CaSO}_4 = 136.1$	$\text{Ca} = 40$	0.29399	0.58798	0.88197	1.17595	1.46994
		6	7	8	9	log
		1.76393	2.05792	2.35190	2.64589	0.46833 — 1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{CaO} = 56$	$\text{Ca} = 40$	0.71429	1.42857	2.14286	2.85714	3.57143
		6	7	8	9	log
		4.28572	5.00000	5.71429	6.42857	0.85387 — 1

1) B. 24, 1842 (1891).

11. Cerium Ce = 140.

Durch starkes Glühen werden die Cersalze in Cerdioxid umgewandelt.

In den Doppelverbindungen des Certetrachlorids reduziert Koppel¹⁾ die in Wasser gelösten Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd, schwefliger Säure oder Oxalsäure, fällt das Cer als Oxalat, und führt es durch Glühen in Dioxid über.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
CeO ₂ = 172	Ce = 140	0.81395	1.62791	2.44186	3.25582	4.06977	
			6	7	8	9	log
			4.88372	5.69768	6.51163	7.32559	0.91060 — 1

12. Chrom Cr = 52.1.

Durch Glühen im Porzellantiegel lassen sich die organischen Chromate unter Zurückbleiben von Chromoxyd veraschen, flüchtige Chromverbindungen²⁾ müssen durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt werden.

Über Analyse komplexer Chromoxalate: Rosenheim, Z. anorg. **11**, 200 (1896).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
Cr ₂ O ₃ = 152.2	Cr ₂ = 104.2	0.68463	1.36925	2.05388	2.73850	3.42313	
			6	7	8	9	log
			4.10775	4.79238	5.47700	6.16163	0.83545 — 1

¹⁾ Z. anorg. **38**, 308 (1902).

²⁾ Gach, M. **21**, 108 (1900). — Urbain und Debierne, C. r. **129**, 302 (1899).

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152.2$	$(\text{CrO}_3)_2 = 200.2$	1.31538	2.63075	3.94613	5.26150	6.57688
	6	7	8	9	log	
	7.89225	9.20763	10.52300	11.83338	0.11905	

13. Eisen Fe = 56.0.

Beim Veraschen organischer Eisenverbindungen hinterbleibt Eisen-oxyd. Man erhitzt im anfangs bedeckten Platintiegel, erst gelinde, schliesslich stark, bis zur Gewichtskonstanz.

Es sind auch flüchtige Eisenverbindungen bekannt geworden.

In solchen bestimmt man nach Bishop, Claisen und Sinclair¹⁾ das Eisen so, dass man einige Male erst mit verdünnter und dann mit rauchender Salpetersäure eindampft, hierauf vorsichtig erhitzt und schliesslich über dem Gebläse glüht. Wegen der reduzierenden Wirkung der Kohle ist die Behandlung mit Salpetersäure nach dem Glühen zweckmässig zu wiederholen.

Bestimmung des Eisens in tierischen oder vegetabilischen Substanzen (Socin²⁾.)

Die organische phosphorsäurehaltige Substanz (Harn, Kot, Eidotter, Serum etc.) wird in einer Platinschale mit Natriumkarbonatlösung³⁾ bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, dann wird nochmals das gleiche Quantum Sodalösung zugegeben. Ist der Stoff von Anfang an alkalisch, so wird auf 100 g circa 0.5—1 g Na_2CO_3 zugesetzt.

Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren so weit wie möglich eingedampft, und im Trockenkasten bis circa 120° getrocknet. Hierauf wird mit einem Bunsenschen Brenner bei beginnender Rotglut verkohlt, und zwar beginnt man am besten am oberen Rande des Gefässes und steigt langsam zum Boden herab; auf diese Weise wird das gefährliche Übersäumen einzelner Substanzen gänzlich vermieden. Ist keine weitere Verbrennung mehr wahrzunehmen, so wird die Kohle mit heissem Wasser ausgelaugt, filtriert, ausgewaschen, Filter und Kohle in das Platingefäss zurückgegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenkasten vollends getrocknet, dann eingeäschert, die Asche mit

¹⁾ Ann. 281, 341 Anm. (1894).

²⁾ Z. physiol. 15, 102 (1891).

³⁾ Um die Bildung von Pyrophosphorsäure zu vermeiden.

heissem Wasser und verdünnter reiner Salzsäure aufgenommen, wieder eingedampft und bei aufgelegtem Deckel vorsichtig auf 110° erwärmt; die allenfalls gelöste Kieselsäure fällt bei diesem Verfahren aus und wird unlöslich.

Die Asche wird zum zweiten Male in möglichst wenig Wasser und etwas Salzsäure gelöst, filtriert und ausgewaschen; das Filtrat wird mit Ammoniak ein wenig abgestumpft und nach dem Erkalten das Eisen durch essigsäures Ammon als Phosphat gefällt.

Der flockige Niederschlag wird im bedeckten Glase circa zwölf Stunden zum Absetzen hingestellt, filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Wasser rückstandfrei abläuft, im Trockenkasten bei 120° getrocknet, der Niederschlag vom Filter möglichst entfernt, das Filter in einem Porzellantiegel verbrannt, der Niederschlag dazu gegeben und geglüht, dann gewogen.

Röhm ann und Steinitz¹⁾ oxydieren die organische Substanz nach der Methode von Neumann²⁾, indem sie mit konzentrierter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im ganzen etwa ebensoviele Gramme als Kubikcentimeter der Säure) so lange über starker Flamme im Kolben aus Jenenser Glas erhitzen, bis eine hellgelbe klare Lösung resultiert. Die Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten zu einem farblosen Krystallbrei erstarrt, wird unter Erwärmen mit wenig Wasser verdünnt und in ein höchstens 150 cc fassendes Kochfläschchen gebracht, darauf wird sie mit konzentriertem Ammoniak alkalisch gemacht; fürchtet man, dass das Volumen des Kochfläschcheninhaltes zu gross werden sollte, so kann man auch gasförmiges Ammoniak einleiten. Nach Hinzufügen von etwas Salmiaklösung versetzt man die Flüssigkeit mit wenigen Tropfen farblosen Schwefelammons und füllt bis zum Halse der Flasche mit Wasser auf. Der sich bildende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach mehr als sechsständigem Stehen in der Wärme, auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlage stehende klare Lösung, dann zum Schlusse der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht wird. Bedient man sich dabei geringer Druckdifferenz, so kann man die ganze Flüssigkeit binnen weniger Minuten filtrieren. Nachdem so das Schwefeleisen von der Hauptmenge der Salze befreit ist, wird der Filterinhalt durch Übergießen mit wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, in das noch Spuren des Schwefeleisens enthaltende Fläschchen filtriert, und das Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nun wird dasselbe in einer grösseren Platinschale verascht; die minimalen Mengen Eisenoxyd, welche am Filter festhaften, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat auf-

1) Z. anal. 38, 433 (1899).

2) Arch. f. Anat. u. Physiol. (1897), 556.

geschlossen. Unterdessen hat man die Hauptmenge durch Kochen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Kubikcentimeter eingengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht und darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schliesslich wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen mit einem eisenfreien Zinkstäbchen reduziert, nach einer halben Stunde der Zinkstab herausgefischt¹⁾ und das Eisen mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Für die Bestimmung des Eisens im Harn muss die beschriebene Methode folgendermassen modifiziert werden. Der Harn (300 bis 400 cc) wird im resistenten Glaskolben mit 25—30 cc reiner rauchender Salpetersäure versetzt und über starker Flamme auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügung von 20—30 cc konzentrierter Schwefelsäure, eventuell noch mit Hilfe einiger Gramme Ammoniumnitrat, wird dann bis zu Ende oxydiert. Hat man so innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden den Harn aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei anderen Substanzen.

Ripper²⁾ bestimmt den Eisengehalt in Pflanzen- und Tiersaschen massanalytisch durch Titration des in FeCl_3 verwandelten Metalls mittelst Jodkaliumlösung, nach einer von Schwarzer³⁾ ausgearbeiteten Methode. Das Eisen der Asche wird durch Salpetersäure, freie Wasserstoffsperoxydlösung vollkommen oxydiert und die nicht zu verdünnte schwach salzsaure Oxydlösung in einem mit einem Uhrglase bedeckten Bechergläschen mit 1.5 g Jodkalium und bis zu 0.3 cc Salzsäure circa eine Viertelstunde lang auf 50—60° erhitzt. Man titriert dann mit $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung und Stärkelösung.

Bei Anwesenheit von Mangansalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

Methode von Gottlieb (Fällung des Eisens als Berlinerblau) Arch. f. exp. Pathol. **26**, 139 (1889).

Methode von Jolles (Fällung des Eisens mit Nitrosobetanaphthol) Z. anal. **36**, 154 (1897). —

Siehe auch Damaskin, Arb. d. pharmakol. Inst. zu Dorpat. Herausg. von Kobert **7**, 40 (1891). —

Über spektrophotometrische Eisenbestimmung siehe Hörner, Z. physiol. **11**, 89 (1897). —

Auch explosive Eisensalze kommen vor. Ein derartiges Salz der Formel $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{ONC})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches der Elementaranalyse unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet, versetzt Nef mit wenig verdünnter Schwefel-

¹⁾ Sicherer ist es wohl, das Zink sich vollständig lösen zu lassen, vergl. Mitscherlich, J. pr. (1) **86**, 3 (1862).

²⁾ Ch. Ztg. **18**, 133 (1894).

³⁾ J. pr. (2) **3**, 139 (1871).

säure, dampft ein und raucht ab. Der Rückstand wird in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgelöst, und das Eisen und Natrium auf gewöhnlichem Wege (als Fe_2O_3 und Na_2SO_4) bestimmt¹⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	$\text{Fe}_2 = 112$	0.70000	1.40000	2.10000	2.80000	3.50000
	6	7	8	9	log	
	4.20000	4.90000	5.60000	6.30000	0.84510—1	

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{FeFO}_4 = 151$	$\text{Fe} = 56$	0.37086	0.74172	1.11258	1.48344	1.85431
	6	7	8	9	log	
	2.22517	2.59603	2.96689	3.33775	0.56921—1	

14. Fluor F = 19.

Die Elementaranalyse fluorhaltiger aromatischer Substanzen lässt sich nach Wallach und Heusler¹⁾ ohne Schwierigkeiten bei Anwendung von Bleichromat ausführen.

Das Fluor durch Glühen der Substanzen mit Kalk als Fluorcalcium abzuscheiden gelingt dagegen durchaus nicht, man kann vielmehr die übrigen Halogene nach dieser Methode oder nach Carius bestimmen, ohne dass das Fluor abgespalten würde.

Zur Analyse von Fluorbenzol²⁾ wird die Substanz mit trockenem Benzol verdünnt und nach dem Hinzufügen von Natriumdraht in zugeschmolzenem Rohre auf 100° erhitzt. Nach einigen Tagen wird das Rohr geöffnet, der Inhalt in eine Platinschale gespült, derart, dass das überschüssige Natrium mit Alkohol in Lösung gebracht wird. Nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols und Benzols wird das

¹⁾ Ann. **280**, 337 (1894).

²⁾ Ann. **243**, 243 (1888).

noch vorhandene Alkoholat in der Schale abgebrannt und das rückständige Gemenge von NaF und Na_2CO_3 nach Fresenius¹⁾ verarbeitet.

Auch für den qualitativen Nachweis von Fluor in organischen Substanzen wird das metallische Natrium meist zu verwerthen sein, wenngleich zu berücksichtigen bleibt, dass z. B. in den Diphenylverbindungen das Fluor erheblich fester gekettet ist als in den Benzolverbindungen.

In der o.o-Fluornitrobenzoësäure konnte übrigens van Loon²⁾ nach obiger Methode das Halogen nicht nachweisen, da die Säure mit Natrium sofort unter Wasserstoffentwicklung ein in Benzol unlösliches Salz bildet, welches von Natrium nicht weiter zersetzt werden kann. Wohl aber kann man das Fluor nachweisen, indem man 50 Milligramme der Säure mit 0.2 g chemisch reinem Natriumhydroxyd und einem Tropfen Wasser vorsichtig im Platintiegel schmilzt, dann die Schmelze auflöst, filtriert, mit Essigsäure eindampft und mit konzentrierter Schwefelsäure die Flusssäure in Freiheit setzt, um, sie an ihrer ätzenden Wirkung auf Glas zu erkennen³⁾.

Eine Elementaranalyse kann nicht entscheiden, ob eine Oxy- oder eine Fluornitrobenzoësäure vorliegt; ist doch die Hydroxylgruppe (= 17) fast ebenso schwer wie Fluor (= 19).

Fluorhaltige Derivate von Eiweisskörpern untersuchen Blum und Vaubel⁴⁾ durch Schmelzen der Substanz mit Ätznatron und Salpeter im Nickeltiegel, Lösen, Filtrieren, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorbaryum. Der erhaltene Niederschlag, welcher neben BaF_2 noch Baryumsulfat zu enthalten pflegt, wird geglüht und gewogen; darauf wird nochmals konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, geglüht und aus der Differenz der Gewichte vor und nach Zusatz von Schwefelsäure der Gehalt an Fluor berechnet.

Die Derivate der Fettreihe geben viel leichter ihr Fluor ab, als die aromatischen Substanzen. So zersetzen sich die von Landolph⁵⁾ untersuchten Fluorborverbindungen schon in Berührung mit wässriger Chlorcalciumlösung.

Die Substanz wird in kleine Röhrchen eingefüllt, die auf beiden Seiten ausgezogen sind. Das eine der ausgezogenen Enden wird abgeschnitten und das Röhrchen sogleich bis auf den Boden einer etwas weiten Probierröhre, die mit einer Chlorcalciumlösung gefüllt ist, eingetaucht. Beim nachherigen vorsichtigen Erhitzen mischt sich die zu analysierende Substanz allmählich mit der wässrigen Lösung des Salzes und wird unter

1) Quant. Anal. 6. Aufl. 1, 428.

2) Dissertation, Heidelberg, pag. 17 (1896).

3) Siehe auch V. Meyer u. van Loon, B. 29, 841 (1896).

4) J. pr. (2) 57, 383 (1898).

5) B. 12, 1587 (1879).

Bildung von Fluorcalcium und Borsäure zerlegt. Man giesst hierauf die Flüssigkeit, nachdem das Röhrchen gehörig mit Wasser ausgespült worden ist, in eine Porzellanschale, verdünnt mit destilliertem Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und erhitzt einige Zeit zum Sieden, um sicher zu sein, dass die Zersetzung vollständig ist. Man filtriert vom unlöslichen Fluorcalcium ab und wäscht mit Wasser aus, bis salpetersaures Silberoxyd keine Trübung mehr hervorbringt. Um den während des Erhitzens sich bildenden kohlen sauren Kalk zu entfernen, kann man dem Waschwasser etwas Essigsäure oder Salpetersäure zusetzen. Das Fluorcalcium wird hierauf getrocknet, geblüht und gewogen.

In ähnlicher Weise untersuchte Meslans¹⁾ das Acetylfluorid. 0.4—0.5 g Substanz in flüssigem Zustande werden rasch in eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche gegossen, in der sich eine reine Calciumacetatlösung befindet. Man verschliesst und schüttelt. Das Acetylfluorid zersetzt sich und gelatinöses Fluorcalcium scheidet sich aus. Man spült in eine Platinschale, dampft zur Trockne und glüht, nimmt wieder mit Essigsäure auf, verdampft auf dem Wasserbade bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden ist, löst das Calciumacetat in heissem Wasser, dekantiert, filtriert, wäscht, trocknet und glüht.

Die Verbrennung wurde, ebenso wie von Moissan beim Methylfluorid²⁾ und Äthylfluorid³⁾, in einer Kupferröhre, welche mit einer Mischung von 80 Teilen Kupferoxyd und 20 Teilen Bleioxyd gefüllt war, im Sauerstoffstrome vorgenommen. Die Enden der Röhre werden durch bleierne Schlangenrohre, durch welche Wasser zirkuliert, gekühlt. Mittelst Korkstopfen sind einerseits die Absorptionsgefässe, andererseits das Zuführungsrohr für das Fluoralkyl angefügt, welches langsam über die dunkelrot glühende Oxydschicht geleitet wird. Schliesslich wird 25 Minuten lang Sauerstoff eingeleitet.

Die Bestimmung des Fluors in gasförmigen organischen Fluorverbindungen bewirkt Meslans⁴⁾ durch Oxydation mit Sauerstoffgas. Bei Vorhandensein genügender Mengen Wasserstoff wird das gesamte Fluor in Fluorwasserstoffsäure verwandelt. Diese lässt sich alsdann titrimetrisch mit Normallauge bestimmen oder gewichtsanalytisch nach Umwandlung in das unlösliche Calciumfluorid.

Bei der Untersuchung bedient sich der Verfasser folgenden Apparates. Ein Kolben aus starkem Glase (Glas für Verbrennungsröhren) von circa 500 cc Inhalt ist durch einen Gummistopfen geschlossen, der drei Bohrungen besitzt. Durch die eine Bohrung geht ein mit Glashahn ver-

1) C. r. **114**, 1072 (1891).

2) Ann. chim. phys. (6) **19**, 266 (1890).

3) C. r. **107**, 993 (1888).

4) Bull. (3) **9**, 109 (1893). — Z. anal. **33**, 470 (1894).

sehenes Glasrohr, in welches ein Platinrohr eingeschmolzen ist. Letzteres reicht bis in das Innere des Kolbens. Durch die beiden anderen Öffnungen des Gummistopfens sind zwei Glasröhren geführt, in welche je ein starker Platindraht eingefügt ist. Der eine Platindraht steht im Innern des Kolbens in Berührung mit der Platinröhre, während der andere parallel zu demselben verläuft. Die Platinröhre ist von einer Spirale aus dünnem Platindraht umgeben, deren eines Ende mit dem zweiten Platindraht in Verbindung gebracht ist, während ihr anderes Ende die Platinröhre berührt. Vermittelst Durchleitens eines elektrischen Stromes lässt sich die Spirale zum Glühen bringen.

Bei der Ausführung des Versuches beschickt man den Kolben mit verdünnter Kalilauge von bekanntem Gehalte, evakuiert ihn, und lässt alsdann etwa 400 cc Sauerstoffgas eintreten. Der Druck im Innern soll etwa 10 mm betragen. Durch die mit Glashahn versehene Glasröhre leitet man langsam eine gemessene Menge des zu bestimmenden Gases ein. Beim Austritt aus der Platinröhre verbrennt es sofort an der glühenden Spirale. Fasst man dabei den Kolben mit der Hand am Halse, bringt ihn in eine fast horizontale Lage und schwenkt die Flüssigkeit so um, dass sie die Wände des Kolbens an allen Stellen des Bauches bespült, so lässt sich eine sofortige Absorption der gebildeten Fluorwasserstoffsäure bewirken und das Glas bleibt unangegriffen. Sobald die bestimmte Menge des zu analysierenden Gases in den Kolben eingeführt ist, schliesst man den Gaszufluss ab und leitet noch einige Kubikcentimeter Luft ein, um die in der Platinröhre befindlichen Anteile des Gases ebenfalls zur Verbrennung zu bringen.

Man hat nun nur noch nötig, durch Titration das überflüssige Alkali zu bestimmen, um die Menge der absorbierten Flussäure zu erfahren.

Will man das Fluor gewichtsanalytisch bestimmen, so verfährt man in gleicher Weise, nur dass man an Stelle der Kalilauge eine genügende Menge Kalkmilch in den Kolben bringt. Nach Absorption der Flussäure dampft man die Masse, welche Fluorcalcium, Ätzkalk und kohlen-sauren Kalk enthält, zur Trockne ein und glüht den Rückstand, um das Fluorcalcium leichter filtrieren zu können. Alsdann säuert man mit Essig-säure an und verfährt in der bekannten Weise zu Bestimmung des Fluors¹⁾.

Moissan benutzt zur Fluorbestimmung in den Fluor-alkylen die Zersetzbarkeit derselben durch konzentrierte Schwefelsäure.

Man bringt nach seiner Vorschrift²⁾ ein abgemessenes Volum der Fluorverbindung, welches sich in einer durch Quecksilber abgesperrten Messröhre befindet, mit ausgekochter Schwefelsäure zusammen. Durch Schütteln wird fast die ganze Menge des Gases zur Absorption gebracht. Lässt man nun sieben bis acht Tage stehen, so findet sich alles Fluor in

¹⁾ Fresenius, Quant. Analyse. VI. Aufl., Band I, pag. 529.

²⁾ C. r. 107, 994 (1888).

Fluorsilicium umgewandelt vor, das in ein anderes Messrohr übergefüllt und seinem Volumen nach bestimmt wird.

Auch aromatische Fluorverbindungen, welche das Fluor in der Seitenkette enthalten, wie das ω -Di- und Trifluortoluol und das 1',1'-Difluor-1'-Chlortoluol, sind leicht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200° oder durch Erhitzen mit Wasser (bis auf 150° im Rohre, manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen am Rückflusskühler) hydrolysierbar¹⁾.

Auch explosive Fluorverbindungen sind beschrieben worden, wie das Trifluorbromäthylen (Swarts)²⁾.

Fluorbestimmung in Vegetabilien; Ost, B. **26**, 151 (1893) —

„ in Zähnen: Gabriel, Z. anal. **31**, 522 (1892) —

Hempel u. Scheffler, Z. anorg. **20**, 1 (1899) —

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
CaF ₂ = 78	F ₂ = 38	0.48718	0.97436	1.46154	1.94872	2.43590
	6	7	8	9	log	
	2.92307	3.41025	3.89743	4.38461	0.68769—1	

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
SiF ₄ = 104.4	F ₄ = 76	0.72797	1.45594	2.18391	2.91188	3.63985
	6	7	8	9	log	
	4.36781	5.09578	5.82375	6.55172	0.86211—1	

¹⁾ Swarts, Bull. Acad. roy. Belg. (3) **35**, 375 (1898). — Bull. Ac. roy. Belg. (3) **39**, 414 (1900).

²⁾ Bull. Ac. roy. (3) **37**, 357 (1899).

15. Gold Au = 197.2.

Das Gold organischer Doppelsalze lässt sich leicht durch Glühen der Substanz im Porzellantiegel bestimmen.

Wenn die zu untersuchende Substanz kostbar ist, empfiehlt sich die Scheiblersche Methode¹⁾, bei welcher sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch nach der Goldbestimmung noch eine Chlorbestimmung möglich ist.

Eine abgewogene Menge des Salzes wird in Wasser gelöst oder bei schwerlöslichen Substanzen nur darin suspendiert und mit metallischem Magnesium (am besten Magnesiumband) in Berührung gebracht, wobei das Gold unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man kann bei schwer löslichen Substanzen auch auf dem Wasserbade operieren und mit einer passenden Säure ansäuern. Das abgeschiedene Gold lässt sich leicht mittelst Dekantation durch ein Filter auswaschen. Danach entfernt man die zur Chlorbestimmung dienenden Filtrate und wäscht das Gold mit verdünnter Salzsäure, um Magnesium und Magnesiahydrat zu beseitigen. Die Methode wurde später nochmals von G. Villiers und Fr. Borg²⁾ empfohlen, ihr Prinzip stammt von Roussin und Comaille³⁾.

Die „normalen“ Golddoppelsalze sind nach der Formel $R \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt, die „modifizierten“ Goldsalze besitzen die Formel $R \cdot AuCl_3$ ⁴⁾.

Das explosive Diazobenzolgoldchlorid $C_6H_4N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zersetzte Griess⁵⁾ in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und glühte das abgeschiedene Schwefelgold.

Über Aurosalze siehe Gadamer, Arch. Pharm. 31 (1896) und Schacht, Inaug.-Diss. Marburg p. 16 (1897).

Weiteres über Goldsalze siehe im Register.

16. Kalium K = 39.15.

Bei der Elementaranalyse kaliumhaltiger Substanzen bleibt das Metall als Karbonat zurück. Genauer als die Wägung der solcher Art zurückgehaltenen Kohlensäure, ist es, dem zu analysierenden Salze Substanzen zuzufügen, welche alle CO_2 auszutreiben gestatten. Als solche Zusätze werden Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure, oder

1) B. 2, 295 (1869).

2) C. r. 116, 1524 (1892).

3) Z. anal. 6, 100 (1867).

4) Ann. 137, 52, 69, 91 (1866).

5) Stöhr, J. pr. II, 45, 37 (1892) und Saggan, Inaug.-Diss. Kiel, pag. 18 (1892) — Brandes u. Stöhr, J. pr. II, 52, 504 (1895) — Salkowski, B. 31, 783 (1898).

chromsaures Blei empfohlen; letzteres ist, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Kaliumbichromat gemischt, besonders für den angegebenen Zweck geeignet¹⁾.

Will man in derselben Probe gleichzeitig das Alkali bestimmen, so verfährt man nach Schwarz und Pastrovich²⁾ folgendermassen:

Man stellt sich durch Fällen von reinem, neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat und Auswaschen des chromsauren Quecksilbers durch Dekantation reines Quecksilberchromat dar, trocknet dieses und glüht es in einem Porzellantiegel aus, wobei ein sehr fein verteiltes, reines Chromoxyd zurückbleibt. Dieses wird mit dem abgewogenen, organischen Salze im Überschuss innig vermischt und in ein nicht zu kleines Platin- oder Porzellanschiffchen übertragen. Beim Verbrennen mit Sauerstoff werden die Karbonate der Alkalien und alkalischen Erden gänzlich in neutrale Chromate verwandelt, die Kohlensäure also vollständig gewonnen. Selbst stickstoffhaltige Substanzen lassen sich so ohne Gefahr der Bildung von Stickoxyden verbrennen, wenn man nur durch Mässigung des Sauerstoffstroms im Anfange dafür sorgt, dass das vorgelegte, metallische Kupfer bis zuletzt unoxydiert bleibt. Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so lässt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den Salzen vorhandene Basis genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mittelst einer $\frac{1}{10}$ normalen Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte erhaltenen, wässrigen Lösung so lange zufließen lässt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr rot fällt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden verfährt man bequem nach der älteren Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer sauren Eisenoxydulsalzlösung von bekanntem Gehalte im Überschusse versetzt und das nicht oxydierte Eisenoxyd im Filtrate mit titriertem Chamäleon zurückmisst.

Nur bei explosiven Nitroprodukten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nötig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Überschusse von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten.

Zur Kaliumbestimmung selbst verkohlt man nach Kämmerer die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur im Platintiegel, bringt nach dem Erkalten einige Krystalle reinen schwefelsauren Ammoniums zu der kohligen Masse, spült diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammen und verjagt nun durch Erhitzen des Öhres des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende kohlen-saure Ammon, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige Ammonsulfat. Man behandelt nun

¹⁾ Gleiches gilt auch von den übrigen Alkalien und bis zu einem gewissen Grade auch von den Erdalkalien. — Siehe auch pag. 111.

²⁾ B. 13, 1641 (1880).

noch mit geringen Mengen salpetersauren Ammons in gleicher Weise und glüht schliesslich.

Bei vielen Substanzen kann man auch gleich zu Beginn der Operation freie Schwefelsäure zusetzen, doch ist dann manchmal starkes Schäumen und ein Verlust durch Verspritzen kaum zu vermeiden.

Über Kaliumbestimmung im Harn siehe Příbram und Gregor, Z. anal. **38**, 401 (1899).

Explosive Kaliumverbindungen, wie z. B. das diazoäthansulfosaure Salz¹⁾, dampft man mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein und erhitzt hierauf langsam zum Glühen.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$K_2SO_4 = 174.4$	$K_2 = 78.3$	0.44907	0.89814	1.34721	1.79628	2.24536
	6	7	8	9	log	
	2.69443	3.14350	3.59257	4.04164	0.65231—1	

17. Kobalt Co = 59.

Zur Bestimmung des Kobalts in organischen Salzen glüht man die Substanz vorsichtig und wägt das zurückbleibende Kobaltoxydul.

Genauere Resultate erhält man, wenn man die Kobaltverbindung im Rosaschen Tiegel im Wasserstoffstrome erhitzt und so metallisches Kobalt zur Wägung bringt. Letzteres Verfahren empfiehlt sich auch für flüchtige Kobaltverbindungen²⁾. Seltener³⁾ bestimmt man das Kobalt als Sulfat. Eine Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 gibt Vaillant⁴⁾ an.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
CoO = 75	Co = 59	0.78667	1.57333	2.35000	3.14666	3.93333
	6	7	8	9	log	
	4.72000	5.50666	6.29333	7.07999	0.89580—1	

1) E. Fischer, Ann. **199**, 303 Anm. (1879).

2) Gach, M. **21**, 106 (1900).

3) Reitzenstein, Z. anorg. **18**, 275 (1898).

4) Bull. (3) **15**, 517 (1896).

18. Kupfer $\text{Cu} = 63.6$.

Gewöhnlich wird in organischen Substanzen das Cu durch Glühen unter wiederholtem Zusatz von salpetersaurem Ammon oder reinem Quecksilberoxyd als Oxyd bestimmt.

Die Kupfersalze der β -Diketone und ähnlicher die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthaltender säureartiger Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig¹⁾ und können daher nicht für sich allein, selbst nicht im Sauerstoffstromer geglüht werden, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Andererseits lassen sie sich grösstenteils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydieren, weil hierbei leicht Explosionen stattfinden, welche nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind. Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten.

Auch das isovaleriansaure Kupfer ist flüchtig, sogar unzersetzt sublimierbar²⁾.

Nach Walker verfährt man in solchen Fällen so, dass eine abgewogene Menge Substanz in einen Roseschen Tiegel hineingebracht und der Wirkung eines Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt wird. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und darf nach Verlauf von 15—20 Minuten als vollendet betrachtet werden: Man erwärmt dann gelinde unter fortwährendem Durchleiten des Schwefelwasserstoffstromes, um das frei gewordene Keton, resp. dessen etwaige Zersetzungsprodukte, zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt in dem Tiegel nur Kupfersulfid zurück. Um diese Verbindung in eine wägbare Form überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem auch mit dem Tiegel mittelst eines T-Rohres in Verbindung stehenden Entwicklungsapparat hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu konstantem Gewichte. Wenn man eine halbe Stunde lang geglüht hat, so darf man annehmen, dass die Reduktion zu Kupfersulfür bei nicht zu grossen Substanzmengen vollständig ist. Natürlich lässt man im Wasserstoffstromer erkalten. Ein Versuch dauert in der Regel anderthalb Stunden.

Vaillant³⁾ behandelt das Dithioacetylacetonkupfer mit Schwefelsäure und bestimmt das Kupfer elektrolytisch.

Der Kupferdibromacetessigester wurde⁴⁾ mit Soda und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, filtriert und das Kupferoxydhydrat geglüht.

Analyse des monophenylarsinsauren Kupfers: La Coste und Michaëlis, Ann. **201**, 210 (1880). —

¹⁾ E. F. Ehrhardt, Diss. München, pag. 20 (1889). — Walker, B. **22** 3246 (1889). — Claisen, Ann. **277**, 170 (1893). — Combes, C. r. **105**, 870 (1887)

²⁾ Kinzel, Pharm. Centralh. **43**, 37 (1902).

³⁾ Bull. (3) **15**, 518 (1896).

⁴⁾ Wedel, Ann. **219**, 100 (1883).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
CuO = 79.6	Cu = 63.6	0.79900	1.59799	2.39699	3.19600	3.99500	
			6	7	8	9	log
			4.79397	5.59297	6.39196	7.19096	0.90254—1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
Cu ₂ S = 159.3	Cu ₂ = 127.2	0.79869	1.59739	2.39608	3.19478	3.99347	
			6	7	8	9	log
			4.79216	5.59086	6.38955	7.18825	0.90238—1

19. Lithium Li = 7.

Über die Elementaranalyse des Lithiums gelten die pag. 201 f. für Kalisalze gemachten Bemerkungen.

Da das Lithiumkarbonat beim Glühen unzersetzt schmelzbar ist, kann man dasselbe als Rückstand im Schiffchen bestimmen.

Sonst führt man das Salz durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat über.

Das pikrinsaure Lithium explodiert beim Erhitzen sehr heftig¹⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
Li ₂ CO ₃ = 74.1	Li ₂ = 14.1	0.18985	0.37969	0.56954	0.75938	0.94923	
			6	7	8	9	log
			1.13908	1.32892	1.51877	1.70861	0.27840--1

¹⁾ Miles Beamer u. Clarke, B. 12, 1068 (1879).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Li}_2\text{SO}_4 = 110.1$	$\text{Li}_2 = 14.1$	0.12768	0.25536	0.38304	0.51072	0.63840
		6	7	8	9	log
		0.76607	0.89375	1.02143	1.14911	0.10612—1

20. Magnesium $\text{Mg} = 24.4$.

Die Bestimmung des Magnesiums wird entweder durch direktes Glühen der, eventuell mit ein wenig Salpetersäure angefeuchteten, Substanz — wobei man anfangs nur sehr gelinde erwärmen darf — oder durch Abrauchen des Salzes mit Schwefelsäure und schwaches Glühen, als MgO bzw. MgSO_4 ausgeführt.

Magnesiumdiphenyl wurde durch Wasser von 0° zerlegt und das erhaltene $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Salzsäure gelöst, gefällt und als Pyrophosphat gewogen ¹⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{MgO} = 40.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.60357	1.20714	1.81070	2.41427	3.01784
		6	7	8	9	log
		3.62141	4.22498	4.82854	5.43211	0.78073--1

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{MgSO}_4 = 120.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.20229	0.40458	0.60688	0.80917	1.01146
		6	7	8	9	log
		1.21375	1.41604	1.61834	1.82063	0.30598—1

¹⁾ Fleck, Ann. 276, 139 (1893).

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.7$	$\text{Mg}_2 = 48.7$	0.21875	0.43750	0.65625	0.87500	1.09375
	6	7	8	9	log	
	1.31250	1.53125	1.75000	1.96875	0.33995—1	

21. Mangan $\text{Mn} = 55$.

Man führt die betreffenden Salze in der Regel durch starkes Glühen in Manganoxyduloxyd über¹⁾, seltener durch Ammoniak und Schwefelammon in Mangansulfür²⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Mn}_3\text{O}_4 = 229$	$\text{Mn}_3 = 165$	0.72052	1.44105	2.16157	2.88210	3.60262
	6	7	8	9	log	
	4.32314	5.04367	5.76419	6.48472	0.85765—1	

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{MnS} = 87.1$	$\text{Mn} = 55$	0.63175	1.26350	1.89524	2.52699	3.15874
	6	7	8	9	log	
	3.79049	4.42224	5.05398	5.68573	0.80054—1	

22. Molybdän $\text{Mo} = 96$.

Organische Molybdänverbindungen sind nur selten dargestellt worden.

Das Molybdänacetylaceton³⁾ ist schon wenig über 90° flüchtig. Das Molybdän wurde in dieser Substanz als MoO_3 bestimmt.

1) Ladenburg, Ann. Suppl. 8, 58 (1872).

2) Milone, Gaz. 15, 227 (1885).

3) Gach, M. 21, 112 (1900).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{MoO}_3 = 144$	$\text{Mo} = 96$	0.66667	1.33333	2.00000	2.66667	3.33334
	6	7	8	9	log	
	4.00000	4.66667	5.33334	6.00000	0.82391—1	

23. Natrium $\text{Na} = 23.05$.

In Bezug auf die Bestimmung dieser Substanz gelten die für Kalium pag. 201 f. gemachten Angaben. Die Bestimmung als Karbonat (Schiffchenrückstand) bei der Elementaranalyse gibt hier bessere Resultate als beim Kalium. Nur erhitzt man zweckmässig nach beendigter Verbrennung den Schiffcheninhalt noch einmal mit ein wenig kohlensaurem Ammon.

Sonst bestimmt man das Natrium als Sulfat.

Explosive Natriumverbindungen, wie das Natriumfulminat¹⁾, werden in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und gegläht.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.1$	$\text{Na}_2 = 46.1$	0.43450	0.86899	1.30349	1.73798	2.17248
	6	7	8	9	log	
	2.60698	3.04147	3.47597	3.91046	0.63799—1	

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.2$	$\text{Na}_2 = 46.1$	0.32428	0.64856	0.97285	1.29713	1.62141
	6	7	8	9	log	
	1.94569	2.26997	2.59426	2.91854	0.51092—1	

¹⁾ Ehrenberg, J. pr. (2) **32**, 231 (1885). — Carstanjen u. Ehrenberg, J. pr. (2) **25**, 243 (1882).

24. Nickel Ni = 58.7.

Für die Bestimmung dieses Metalls gelten dieselben Massregeln, wie für Kobalt. (Siehe pag. 203). Man bestimmt dasselbe also entweder als Metall oder als NiO, gelegentlich aber auch als Sulfat²⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
NiO = 74.7	Ni = 58.7	0.78581	1.57162	2.35743	3.14324	3.92905
	6	7	8	9	log	
	4.71486	5.50067	6.28648	7.07229	0.89532—1	

25. Palladium Pd = 106.

In Palladiumdoppelsalzen¹⁾³⁾ wird das Metall durch Glühen, eventuell im Wasserstoffstrom, bestimmt. Siehe unter Platin pag. 213.

Das Chlor in den entsprechenden Doppelsalzen bestimmt man nach dem Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter³⁾.

26. Phosphor P = 31.0.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen dienen gewöhnlich die auf pag. 177 für die S-Bestimmung angeführten Methoden.

Die Methode von Carius für sich allein angewendet lässt hier allerdings öfters im Stich. Derartige resistente Substanzen müssen nach dem Erhitzen mit Salpetersäure und Neutralisieren mit Na₂CO₃ nach der Liebigschen Methode mit Ätzkali geschmolzen werden.

Verlässlichere Resultate werden nach der Brügelmannschen (auf pag. 167 beschriebenen) Methode erhalten.

Titration der erhaltenen Phosphorsäure siehe pag. 183 f.

So untersuchte beispielsweise Schaeuble⁴⁾ das Trixylylphosphin folgendermassen: Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Ätzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Röhre

1) Cohn, M. **17**, 670 (1896). — Rosenheim u. Maass, Z. anorg. **18**, 334 Anm. (1898).

2) Reitzenstein, Z. anorg. **18**, 264 (1898).

3) Kurnakow u. Gwodarew, Z. anorg. **22**, 335 (1900).

4) Inaug.-Diss. Rostock pag. 9 (1895). — Siehe auch Michaëlis und Gentzken, Ann. **241**, 168 (1887).

von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Vor der Substanz befand sich eine ca. 12—14 cm lange Schicht Ätzkalk, hinter der Substanz eine 8 cm lange Ätzkalkschicht und zwar ohne aufgeklopften Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich von beiden Enden nach der Mitte fortschreitend erhitzt und gleichzeitig zuerst ein langsamer Luftstrom, später ein Sauerstoffstrom so durchgeleitet, dass die Substanz ohne sichtbare Entzündung verbrannte. Der Phosphor wurde aus der salpetersauren Lösung des Röhreninhaltes mit molybdänsaurem Ammon gefällt. Das phosphormolybdänsaure Ammonium wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und alsdann mit dem Magnesiagemisch als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Methode von Messinger¹⁾.

Die Substanz (0.3—0.4 g) wird in einem Röhrchen gewogen und mit 4—5 g Chromsäure zersetzt. Der zur Zersetzung der Substanz dienende Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden; man giesst nun 10 cc Schwefelsäure (zwei Teile konzentrierte H_2SO_4 und ein Teil Wasser) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 cc Schwefelsäure hinzugefügt und die Erwärmung etwa eine Stunde lang fortgesetzt. Mit dem Erhitzen darf man in keinem Falle zu weit gehen. Die Flüssigkeit muss nach dem Erkalten vollständig durchsichtig und ohne Niederschlag erscheinen. Der Kolbeninhalt wird nach zweistündiger Digestion in ein Becherglas geleert und auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 cc Ammoniummolybdatlösung und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünlich gefärbte Flüssigkeit wird vom Niederschlage abfiltriert, der Niederschlag mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 cc Wasser) 6—8 mal dekantiert, dann aufs Filter gebracht und in 2prozentigem, warmem Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit, die nicht mehr als 40—50 cc betragen darf, wird mit 4—5 Tropfen einer konzentrierten Lösung von Citronensäure versetzt (um Spuren von Chromverbindungen als Citrate in Lösung zu halten) und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Methode von Marie²⁾.

Die zu analysierende Substanz wird zuerst in überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (etwa 15—20 cc auf 1 g Substanz) gelöst, auf das kochende Wasserbad gebracht und eine kleine Menge feingepulverten Kaliumpermanganats zugesetzt. Das Permanganat löst sich, und während es sich nach und nach entfärbt, scheidet sich Braunstein aus. Man fügt

¹⁾ B. **21**, 2916 (1888).

²⁾ C. r. **129**, 766 (1899).

wieder Permanganat zu, wartet die Entfärbung ab etc. und fährt so fort, bis die Lösung einige Minuten lang deutlich rot gefärbt bleibt.

Das verwendete Permanganat muss mindestens das 5–6fache Gewicht der angewandten Substanz betragen, man nimmt umso mehr davon, je schwerer oxydabel die organische Substanz ist; Ring-Verbindungen z. B. sind sehr resistent.

Man lässt erkalten und fügt tropfenweise 10 0/0ige Natrium- oder Kaliumnitritlösung zu, bis die Lösung klar wird, was plötzlich eintritt. Durch Kochen werden nun überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure verjagt und Molybdänsäurelösung, der erwarteten Phosphorsäuremenge entsprechend, zugesetzt. Die gefällte Phosphormolybdänsäure muss sehr sorgfältig ausgewaschen werden, wobei man untersucht, ob die Waschwässer beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd keine Permanganatfärbung mehr zeigen. — Nach der Fällung des Phosphors mit Magnesiasolution muss natürlich wieder alles Molybdän ausgewaschen werden. Um letzteres nachzuweisen, säuert man das ammoniakalische Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure an und fügt ein paar Tropfen Rhodanamon und etwas Zink hinzu. Das Molybdän verrät sich dann durch das Auftreten einer deutlichen, aber nach einiger Zeit verblassenden Rosafärbung.

Die Methode von Marie führt namentlich auch bei sehr schwer oxydablen Substanzen, die nach Carius kaum aufgeschlossen werden, z. B. dem Calcium-Ammoniumsalz der acetodiphosphorigen Säure¹⁾ zu ausgezeichneten Resultaten und vermeidet die Unbequemlichkeit des Arbeitens im Einschmelzrohre.

Zur Phosphorbestimmung bei physiologisch-chemischen Analysen bemerkt Rieger²⁾, dass man richtige Resultate nur dann zu erhalten hoffen darf, wenn man bei der üblichen Veraschungsmethode³⁾ Asche herstellt, die, in Salpetersäure gelöst, keine Spur von Kohle mehr enthält, die also rein weiss ist.

Rieger verfährt beispielsweise für die Phosphorsäurebestimmung in der Milch folgendermassen.

50 ccm Milch werden in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, mit 3 Löffeln chemisch reiner, wasserfreier, fein gepulverter Soda verrührt und vorsichtig im Abzuge verbrannt, darauf $\frac{1}{4}$ Std. lang geglüht. Die vollkommene Veraschung der Milch wird zuletzt dadurch erreicht, dass man den in breiter, aber dünner Schicht befindlichen Tiegelinhalt mit einer Mischung von 1 T. Soda und 2 T. krystallinischen Kalisalpers reichlich bedeckt und unter Umrühren mit einem Glasstabe über einem Dreibrenner glüht

1) H. v. Baeyer u. Hofmann, B. **30**, 1973 (1897).

2) Z. physiol. **34**, 109 (1901).

3) Methode von Hoppe-Seyler.

Es entsteht dann eine weisse, breiige Masse, die bei starkem Glühen flüssig wird. Die breiige Masse rührt man zu einem Häufchen zusammen, legt den Glasstab in eine Porzellanschale, lässt erkalten und kann dann durch leichtes Zusammendrücken der Platinschale die ganze Schmelze in einem oder mehreren grossen Stücken herausheben. Man gibt sie in ein geräumiges Becherglas, ebenso den Glasstab, fügt verdünnte Salpetersäure zu und lässt die Schmelze in dem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglase in der Kälte sich lösen. Inzwischen hat man in die Platinschale verdünnte Salpetersäure gegeben und fügt zu dem im Becherglase gelösten Teile sodann den in der Platinschale zurückgebliebenen gelösten Rest der Schmelze hinzu. Man erhält auf diese Weise eine fast klare Flüssigkeit, kocht dieselbe auf und behandelt sie mit Molybdänlösung etc.

Auf diese Weise können auch andere Nahrungsmittel, Fleisch, Kot etc. analysiert werden.

Neben dieser Veraschungsmethode leistet auch das Verfahren von Röhmann und Keller¹⁾ in der Riegerschen Modifikation gute Dienste.

In einen Kjeldahlschen Kolben werden z. B. 50 cc Milch oder Urin gegeben und 5 cc konzentrierte Salpetersäure zugefügt, um bei dem darauffolgenden Einengen auf circa 20 cc, das sehr vorsichtig zu geschehen hat, Überkochen zu vermeiden. Erst dann wird die eigentliche Oxydation durch 20 cc rauchende Salpetersäure eingeleitet. Sobald die braunen Dämpfe durch Erwärmen verschwunden sind, lässt man abkühlen und fügt 20 cc konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Nachdem sich die Flüssigkeit, die man wieder erwärmt, schwarz gefärbt hat, werden 25 g Ammoniumnitrat in zwei Portionen hinzugefügt und die Lösung dabei so lange unter Umschütteln mit kleiner Flamme erhitzt, bis sie farblos ist. Nach abermaligem Abkühlen wird alkalisch gemacht, sodann mit Salpetersäure stark angesäuert und die weitere Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode vollendet.

Man hat den bei der Operation gebildeten schwefelsauren Kalk vor der Fällung mit Magnesiamixtur abzufiltrieren.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$Mg_2P_2O_7 = 222.7$	$P_2 = 62$	0.27838	0.55675	0.83513	1.11351	1.39189
	$P_2O_5 = 142$	0.63757	1.27514	1.91272	2.55029	3.18786
	6	7	8	9	log	
	1.67026	1.94864	2.22702	2.50539	0.44463—1	
	3.82543	4.46300	5.10058	5.73815	0.80453—1	

¹⁾ Z. physiol. **29**, 151 (1900). — Siehe auch Marcuse, Pflüg. **67**, 363 (1897).

27. Platin Pt = 194.8.

Im allgemeinen wird das Platin in den organischen Doppelsalzen durch Glühen der Substanz als Metall bestimmt.

Zur Analyse des explosiven Diazobenzoldoppelsalzes $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$ und anderer derartiger Salze, welche beim Erhitzen verpuffen, vermischte Griess die Substanz mit kohlensaurem Natron, und erhitze dann zum Glühen¹⁾.

Das sehr explosive Platindoppelsalz des Tetraäthyltetrazons $[(C_2H_5)_4N_4HCl]_2PtCl_4$ löste E. Fischer zur Platinbestimmung zunächst in Wasser, zersetzte durch gelindes Erwärmen, und glühte den Rückstand²⁾.

Platindoppelsalze von Arsoniumbasen³⁾ werden nach La Coste und Michaëlis folgendermassen analysiert.

Die in einem Porzellanschiffchen abgewogene lufttrockene Substanz wird in einer Verbrennungsröhre in schwachem Luftströme zuerst sehr gelinde, dann allmählich bis zum schwachen Rotglühen erhitzt; die noch vorhandenen Reste abgeschiedener Kohle werden hierauf durch längeres Überleiten von Sauerstoff völlig verbrannt und das reduzierte Platin durch darauffolgendes heftiges Glühen im Wasserstoffströme von den letzten Spuren Arsen befreit.

Über die Analyse von Chloroplatinaten nach Edinger siehe pag. 155.

Über die Scheiblersche Methode siehe unter Gold pag. 201.

In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus der Analyse des Platinsalzes erschlossen werden kann, ist eine Bestimmung des Chlors in demselben natürlich unerlässlich. Die Cariusche Methode ist für diesen Zweck nicht anwendbar, weil die Platinchlorwasserstoffsäure mit dem Silbernitrat reagieren würde; die Bestimmung mittelst der Kalkmethode macht die gleichzeitige Platinbestimmung schwierig und unbequem.

Wallach empfiehlt deshalb⁴⁾ nachfolgendes bequemes, und namentlich für die Chlorbestimmung sehr genaues Verfahren.

Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen und mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von $\frac{1}{2}$ bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und durch vorsichtiges Nähern einer Flamme der Alkohol in derselben entzündet. Es brennt nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig

1) Ann. **137**, 52, 63 (1866).

2) Ann. **199**, 320 (1879).

3) Ann. **201**, 214 (1880).

4) B. **14**, 753 (1881).

und ohne das mindeste Schäumen und Spritzen ab. War der angewandte Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, so macht sich beim Abdampfen immer ein mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich und die Genauigkeit der Analyse wird in Frage gestellt.

Das Platinsalz wird dabei völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt und dann nach dem Erkalten der Schaleninhalt in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert, filtriert, gewaschen und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filters und der Kohle geglüht und gewogen.

28. Quecksilber $\text{Hg} = 200.3$.

Um das Quecksilber zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Elementaranalyse zu bestimmen, ziehen Frankland und Duppa¹⁾ das vordere Ende des Verbrennungsrohres zu einer 8—10 cm langen engen Röhre aus, welche mittelst eines Kautschukschlauches direkt mit dem Chlorcalciumröhrchen verbunden werden kann. Einige Centimeter weiter rückwärts ist die Verbrennungsröhre wieder ausgezogen und die zwei ausgezogenen Röhrenteile sind so umgebogen, dass eine Art U-Röhre für die Aufnahme des Quecksilbers und Wassers entsteht. Diesen Teil des Rohres hält man durch Einstellen in kaltes Wasser kühl²⁾.

Bei Beendigung der mit CuO im offenen Rohre ausgeführten Verbrennung wird, während der Luftstrom noch durchstreicht, der dem CuO zunächst befindliche ausgezogene Teil der Röhre etwas aus dem Ofen herausgeschoben, und nachdem man sorgfältig mittelst eines Brenners alle Quecksilberkügelchen, welche sich etwa in dem ausgezogenen Halse befanden, in die U-förmige Röhre getrieben hat, wird der Letztere mittelst einer Lötrohrflamme abgeschmolzen. Nachdem der Kaliapparat abgenommen ist, wird eine zweite Chlorcalcium-(Schwefelsäure-)Röhre an seine Stelle vorgelegt (zur Abhaltung der äusseren Feuchtigkeit) und das freie Ende mit einer gut wirkenden Luftpumpe in Verbindung gebracht. Es muss nun in dem Systeme eine Stunde lang ein Vakuum erhalten werden; nach dieser Zeit ist die ganze Menge des Wassers aus der U-Röhre in das Absorptionsgefäß übergegangen, ohne dass man erstere zu erwärmen braucht.

¹⁾ Ann. 130, 107 (1864).

²⁾ Dimroth, B. 32, 759 Anm. (1899).

Nach dem Wägen der ausgetrockneten U-förmigen Röhre wird das zugeschmolzene Ende derselben im Gebläse erhitzt, während man von der anderen Seite trockene Luft hineinbläst. Es entsteht so ohne Glasverlust ein Loch, durch das das Quecksilber durch Hitze und einen Luftstrom ausgetrieben werden kann. Man kann auch nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefässe das U-förmige Röhrenstück absprengen, zuerst für sich wägen, dann durch Gewichtsverlust im Exsiccator das Wasser und schliesslich durch Erhitzen im Luftstrom das Quecksilber bestimmen (Dimroth).

Um Quecksilber mit Halogen gleichzeitig zu bestimmen, geht man ähnlich vor, indem man das nach pag. 140 f. mit Kalk und Magnesit beschickte Rohr an seinem offenen Ende U-förmig auszieht, nachdem man bei A (Fig. 92) einen kleinen Pfropfen von halogenfreiem Asbest

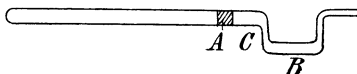


Fig. 101.

angebracht hat. Das in B angesammelte Quecksilber wird, nachdem man das Rohr bei C abgesprengt hat, mit Wasser in ein gewogenes Schälchen gespült, die Hauptmenge des Wassers abgegossen, dann das Quecksilber mit Alkohol gewaschen, mit Filtrierpapier abgetupft und schliesslich im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. —

Für schwefelhaltige Substanzen ist das Verfahren nicht gut anwendbar.

Bei besonders genauen Analysen fängt man die letzten Spuren Quecksilber, welche aus der U-förmigen Röhre entweichen könnten, in vorgelegten Goldblättchen auf, welche sich mit dem Quecksilber amalgamieren¹⁾.

Auf nassem Wege kann man das Quecksilber als Sulfid durch Fällen in schwach salzsaurer Lösung mit SH_2 und Wägen des bei 100° getrockneten Niederschlages bestimmen. Man kocht zu diesem Behufe die Substanz einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein²⁾. Die Substanz braucht dabei in der Regel nicht gelöst zu werden³⁾; für die Analyse der Oxymercabide⁴⁾ ist es indessen notwendig, mit Bromwasser zu erwärmen, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist, erst dann fällt Schwefelwasserstoff reines Sulfid. Salzsäure und Schwefelwasserstoff greifen selbst bei tagelangem Digerieren nur unvollständig an. Die Verbrennung dieser explosiven Körper ist mit den pag. 112 gegebenen Kautelen auszuführen.

¹⁾ Erdmann u. Marchand, J. pr. **31**, 393 (1844). — Vgl. auch König, J. pr. **70**, 64 (1856).

²⁾ Schenk u. Michaëlis, B. **21**, 1501 (1888).

³⁾ Pesci, Gaz. **23**, (2), 533 (1893).

⁴⁾ K. A. Hofmann, B. **31**, 1905 (1898).

Die Hg-Bestimmung bei jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk im Kohlensäurestrom und Wägung des abdestillierenden Metalls. Löst man die Substanz in Salzsäure (Chlornatriumzusatz) und behandelt in der Hitze mit Bromwasser und dann mit H_2S , so sind die erhaltenen schwarzen Niederschläge jodhaltig und die Quecksilberzahl wird um 2—3⁰/₁₀₀ zu hoch gefunden (Sand)¹).

Zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ist es nach Schiff³) erforderlich, die organische Substanz vorerst vollständig (durch Eindampfen mit Königswasser, eventuell unter Zugabe von $KClO_3$) zu zerstören. Das Quecksilber wird dann am besten als Calomel durch Erwärmen mit phosphoriger Säure bestimmt. Siehe Vanino und Seubert, B. **30**, 2808 (1897).

Zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, in Leichenteilen etc. sind viele Vorschriften angegeben worden. Dieselben beruhen zumeist auf einer Zerstörung der organischen Substanz durch Chlor, Reduktion des Quecksilbersalzes mittelst Zinnchlorürlösung, Kupferpulvers oder Zinkstaubs und Fixation desselben mittelst Goldes oder metallischen Kupfers. Die Bestimmung selbst erfolgt entweder durch Wägung oder kolorimetrisch durch Beobachtung der Gelbfärbungen, welche durch Schwefelwasserstoffwasser in den sehr verdünnten Quecksilbersalzlösungen entstehen.

Von den zahlreichen diesbezüglichen Vorschlägen seien diejenigen von Ludwig und Zillner, *Medizin. Chemie*, 2. Aufl. (1895) pag. 223—225, *Wien. Klin. Wochenschr.* **1889**, Nr. 45, **1890**, Nr. 28—32. *Ztschr. österr. Apoth. Ver.* **43**, 54 (1891), Jolles, *M.* **16**, 684 (1895) — *Z. anal.* **39**, 230 (1900), Winternitz, *Z. anal.* **28**, 753 (1889), Schumacher und Jung, *Z. anal.* **39**, 12 (1900), **41**, 461 (1902) und Werder, *Z. anal.* **39**, 358 (1900) erwähnt.

Das von Werder verbesserte Schumacher-Jungsche Verfahren, welches zum Teil in Anlehnung an die Methoden von Winternitz und Jolles ausgearbeitet ist, wird folgendermassen ausgeführt.

Ein Liter Harn²) wird in einem Zweiliterkolben, welcher einen kurzen Glaskühler trägt, unter Zusatz von 15—20 g chlorsaurem Kali und ungefähr 100 cc konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich durch Hellerwerden der anfänglich tiefroten Flüssigkeit eine Einwirkung des naszierenden Chlors wahrnehmbar macht. Dann bleibt der Kolben 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wird hierauf zur Vertreibung des überschüssigen Chlors wieder erwärmt, dann werden ungefähr 100 cc klare Zinnchlorürlösung zugesetzt, mit kaltem Wasser gekühlt und durch ein Asbestfilter filtriert. Der Niederschlag, der neben

¹) B. **34**, 1388 Anm. (1901).

²) Für die Untersuchung anderer physiologischer Ausscheidungsprodukte, Leichenteile etc. sind entsprechende geringe Änderungen der Aufschliessungsmethode notwendig.

³) Ann. **316**, 247 (1901).

wenig organischer Substanz das vorhandene Quecksilber enthält, wird ein wenig gewaschen und dann quantitativ mit wenig Kalilauge und Wasser in einen 300 cc fassenden Kolben gespült, unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, um die organische Substanz in Lösung zu bringen und dann wieder abgekühlt. Dann werden einige Körnchen Kaliumchlorat zugefügt, mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und wieder gelinde erwärmt, bis das grüngelbe Chlor im Kühler sichtbar wird. Es wird darauf durch einen kleinen Trichter, in dem sich ein Filterplättchen mit rundem, fest anliegenden Filter befindet, in einen 200—300 cc fassenden Kolben abgesaugt, so wenig wie möglich nachgewaschen, und die noch warme Lösung mit 10—20 cc Zinnchlorür versetzt. Darauf wird dieselbe durch ein Filtrieramalgamröhrchen filtriert, das mit Goldasbest, worin noch feine Goldkörnchen verteilt sind, gefüllt ist. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure und Wasser, dann dreimal mit Alkohol und dreimal mit Äther aus, trocknet das Röhrchen gut im trockenen Luftstrom, wobei es im Anfange ganz wenig angewärmt wird, und wägt bis zur Gewichtskonstanz. Darauf wird das Quecksilber, wieder im Luftstrome, weggeglüht, wozu starkes Erhitzen erforderlich ist.



Fig. 102.

Der Goldasbest wird so hergestellt, dass man chemisch reines Gold in Königswasser löst, eindampft, bis nur noch wenig freie Säure vorhanden ist, und in diese Lösung gereinigte feine Asbestfäden bringt, welche man, nachdem sie genügend mit der ziemlich konzentrierten Goldlösung durchtränkt sind, abtropfen lässt. Dann werden sie in einem Porzellantiegel auf dem Sandbad getrocknet, und in den Tiegel wird, während er

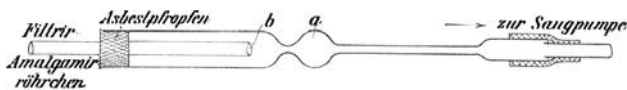


Fig. 103.

über freier Flamme allmählich stark erhitzt wird, durch ein Porzellanröhrchen reiner Wasserstoff eingeleitet. Nach ungefähr fünfzehn Minuten ist die Reduktion des Goldchlorids beendet und der Asbest zeigt sich mit zum Teil hellglänzendem sehr fein verteiltem metallischem Golde bedeckt. Er wird mit verdünnter Salzsäure und heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Füllung der Filtrieramalgamröhrchen (Fig. 102) wird in die Verengung derselben zuerst ein dichter Asbestpfropf a, darüber eine Schicht Goldasbest, dann eine Lage feinkörnigen Goldes b und darüber eine zweite Schicht Goldasbest gebracht. Vor der erstmaligen Anwendung sind die auf Saugflaschen aufgesetzten Röhrchen mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther zu waschen und im Luftstrome gut auszuflühen.

Jodide beeinträchtigen die Ausführbarkeit dieser Methode nicht.

Um mit der quantitativen Hg-Bestimmung gleichzeitig nachzuweisen, dass der Glühverlust des Filtrierröhrchens nicht etwa von anderen zufälligen, in der Glühhitze gleichfalls flüchtigen Substanzen herrührt, schaltet Werner (a. a. O.) in dem in der Figur 102 abgebildeten Apparate unmittelbar an den verjüngten Teil des Röhrchens eine Röhre von abgebildeter Form ein. (Fig. 103.)

Die Dichtung wird am geeignetsten durch eine Asbestumwicklung hergestellt. Den Quecksilberspiegel treibt man durch Erhitzen in den bauchigen Teil, also auf Stelle a des zweiten Röhrchens, schneidet dasselbe nach Beendigung des Versuches bei b ab und bringt ein Kryställchen Jod in die bauchige Erweiterung. Bei gelindem Erwärmen bilden sich dann an der Stelle, wo sich das ausgeschiedene Quecksilber befand, je nach der Menge desselben mehr oder weniger deutlich die charakteristischen Anflüge von rotem Quecksilberjodid. (Methode von Neubauer)¹⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
HgS = 232.4	Hg = 200.3	0.86202	1.72405	2.58607	3.44810	4.31012
	6	7	8	9	log	
	5.17214	6.03417	6.89619	7.75822	0.93552—1	

29. Sauerstoff O = 16.

Der Sauerstoffgehalt organischer Substanzen wird ausschliesslich indirekt bestimmt, was allerdings voraussetzt, dass man sich von der Abwesenheit anderer als der bestimmten Elemente vergewissert hat. Zu welchen Irrtümern das Unterlassen dieser Vorsichtsmassregel Gelegenheit geben kann, ist in der Einleitung zu diesem Kapitel²⁾ betont worden. Die bis jetzt ausgearbeiteten Methoden zur Sauerstoffbestimmung sind überaus umständlich und nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, so dass sie auch kaum jemals von anderen als ihren Erfindern benutzt worden sind. Dass man übrigens „ohne eine solche Methode sehr wohl auskommen kann, lehrt die Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie, man sieht keine Stelle, wo die fortschreitende Entwicklung durch das Fehlen einer solchen Methode gehemmt worden wäre“³⁾.

¹⁾ Z. anal. 17, 399 (1878).

²⁾ pag. 95.

³⁾ Dennstedt, Entwicklung der organischen Elementaranalyse, pag. 91.

Im nachfolgenden sind kurz die wichtigsten auf diese Sauerstoffbestimmung abzielenden Vorschläge zusammengestellt.

Methode von Baumhauer¹⁾.

Die organische Substanz wird mit Kupferoxyd im Stickstoffstrome verbrannt, wobei schliesslich der zur Beendigung der Oxydation notwendige Sauerstoff aus einer gewogenen Menge Silberjodat (nach einem Vorschlage *Ladenburgs*) entwickelt wird. Dabei regeneriert sich auch das reduzierte Kupferoxyd und der überschüssige Sauerstoff wird von einer besonderen Schicht metallischen Kupfers aufgenommen. Letztere wird dann mit reinem Wasserstoff reduziert und das dabei gebildete Wasser gewogen.

Methode von Ladenburg²⁾.

Die Substanz wird in einem gewogenen Einschmelzrohre mit konzentrierter Schwefelsäure und überschüssigem gewogenen Silberjodat erhitzt, nach dem Erkalten vorsichtig geöffnet, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung versetzt und mit $\frac{1}{10}$ norm. Thiosulfatlösung das durch unverbrauchtes Silberjodat ausgeschiedene Jod bestimmt. Zur gleichzeitigen Kohlenstoffbestimmung wird das Rohr vor dem Erhitzen evakuiert, nach dem Erhitzen gewogen, geöffnet, evakuiert und wieder gewogen. Die Differenz beider Wägungen gibt die Menge des Kohlendioxyds.

Methode von Maumené³⁾.

Die mit phosphorsaurem Kalk und Bleioxyd vermischte Substanz wird in gewöhnlicher Weise verbrannt. Der Röhreninhalt wird hierauf mit der doppelten Gewichtsmenge Bleiglätte bedeckt in einem Tiegel geschmolzen und der entstehende Bleiregulus gewogen. Der Sauerstoffgehalt der Substanz ergibt sich aus der Differenz der in der Kohlensäure und dem Wasser befindlichen, und der dem reduzierten Blei entsprechenden O-Menge.

Methode von Mitscherlich⁴⁾.

Die organische Substanz wird entweder mit Chlor (Kaliumplatinchlorid) zerlegt und der Sauerstoff in derselben durch Wägung des entstandenen Kohlenoxyds und der Kohlensäure festgestellt, — oder die Kohlenstoffverbindungen werden mit Quecksilberoxyd verbrannt; durch

1) Ann. **90**, 228 (1854). — J. (1855), 768. — Z. anal. **5**, 141 (1866).

2) Ann. **135**, 1 (1865).

3) J. pr. **84**, 185 (1861). — C. r. **55**, 432 (1861).

4) Pogg. **130**, 536 (1841). — Z. anal. **6**, 136 (1867). — B. **1**, 45 (1868). — B. **6**, 1000 (1873). — Tageblatt der 47. Naturf.-Vers. (1874), 122. — B. **7**, 1527 (1874). — Z. anal. **7**, 272 (1868), **15**, 371 (1876).

Wägung des durch Reduktion entstandenen Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen der letzteren von der in den Verbrennungsprodukten vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der untersuchten Substanz gefunden. — Mitscherlich ermöglicht es durch die weitere Ausbildung seines Verfahrens C, H, O, N, Cl, Br, J und S in einer Operation zu bestimmen. „Dass diese schwierige Aufgabe tatsächlich lösbar ist“ — sagt Dennstedt¹⁾ — „beweisen die Beleganalysen, aber niemand, auch nicht die tapfersten Chemiker, haben sich je an die Wiederholung dieses Verfahrens herangewagt“

Methode von Phelps⁶⁾.

Die Substanz wird in einer evakuierten Röhre mit einer gewogenen Menge Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf 105° erhitzt. Nach vollendeter Oxydation wird mit Salzsäure behandelt. Die nicht verbrauchte Chromsäure entbindet Chlor, welches durch Kaliumarsenit von bekannter Stärke absorbiert wird. Der Überschuss des letzteren wird mit Jodlösung zurücktitriert.

Andere mehr oder weniger phantastische Vorschläge zur direkten Sauerstoffbestimmung stammen von Persoz²⁾, Strohmeyer³⁾, Wanklyn und Frank⁴⁾, Cretier⁵⁾ u. a.

30. Selen Se = 79.1.

Eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selens dürfte es noch nicht geben; so konnten Hofmann⁷⁾ in den Selenazolverbindungen und Paal⁸⁾ im Selenoxen das Selen „in Anbetracht des Mangels einer guten Methode“ nur qualitativ nachweisen.

Rathke⁹⁾ verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom und leitet die Dämpfe über glühenden Kalk, aus welchem dann durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefliger Säure das Selen abgeschieden wird, oder oxydiert mit Chromsäure und Salpetersäure (von 1.4 spez. Gew.) im Rohre bei 200° und fällt mit SO₂.

Die Elementaranalyse wird mit einer Mischung von CuO und PbO vorgenommen.

1) Entwickl. d. Elem. Anal. pag. 93.

2) Ann. ch. ph. 75, 5.

3) Ann 117, 243 (1851).

4) J. (1863), 700.

5) Z. anal. 13, 1 (1874).

6) Silliman (4) 4, 372 (1897).

7) Ann. 250, 297 (1889).

8) B. 18, 2255 (1885).

9) Ann. 152, 206 (1869).

Über die Analyse des *o*-Cyanbenzylselenocyanids schreibt A. L. Drory¹⁾: „Die Selenbestimmung wurde durch Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Digestionsrohr ausgeführt; die hierbei gebildete Selensäure wurde dann mit Salzsäure reduziert und das Selen mit Natriumbisulfid ausgefällt.“ Andererseits „wurde die Substanz in ca. 10 cc konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die erhaltene grüne Lösung nach dem Erkalten in ca. 150 cc Wasser gegossen, wobei das Selen vollständig ausfiel. Durch Aufkochen ballte es sich zusammen und wurde auf tariertem Filter gesammelt und gewogen. Aber auch diese Methode führt nicht immer zu genauen Zahlen, weil kein Anzeichen dafür vorhanden ist, wann die Zerstörung der Substanz und Auflösung des elementar abgeschiedenen Selens erfolgt ist. Bei zu langem Erwärmen verschwindet schliesslich die grüne Färbung vollständig, indem unter Entwicklung von schwefliger Säure eine wasserklare Auflösung von Selenigsäure entsteht. Da nun auch das Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter, Umsetzung des erhaltenen selensauren Alkalis mit Chlorbaryum und Wägung des Selens als selensaures Baryum kein ganz zuverlässiges Verfahren ist, so habe ich davon Abstand genommen, weitere Selenbestimmungen auszuführen.“

Das Triäthylselenjodid wurde von Pieverling²⁾ „mit hinreichender Menge konzentrierter Salpetersäure gekocht, die Lösung zur Reduktion von etwa gebildeter Selensäure mit wenig Salzsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Eindampfen mit einer stark gesättigten Lösung von schwefliger Säure vollständig reduziert.“

Nach Michaëlis und Röhmer³⁾ bedingt aber das Eindampfen mit Selen immer Verluste. Sie empfehlen, die Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure im Rohre auf 180° zu erhitzen, dann den in einen Kolben gespülten Rohrinhalt mit einem grossen Überschusse von konzentrierter Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler zu kochen, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Alsdann wird die eventuell filtrierte Flüssigkeit längere Zeit mit schwefligsaurem Natrium erhitzt, das ausgeschiedene Selen abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Godchaux⁴⁾ erhitzt zur Selenbestimmung mit Brom und Wasser im Rohre, vertreibt dann das Brom auf Zusatz von Wasser und Kochsalz und gibt zu der filtrierten Lösung behufs Fällung des Selens wässerige schweflige Säure im Überschuss.

Um in selenhaltigen Platinverbindungen das Platin rein zu erhalten, muss man sehr andauernd über dem Gebläse glühen.

1) Inaug.-Diss. Berlin, pag. 37 (1892).

2) Ann. 185, 334 Anm. (1877).

3) B. 30, 2827 Anm. (1897).

4) Inaug.-Diss. Rostock, pag. 57 (1891).

Silber durch Glühen selenfrei zu erhalten, ist überhaupt nicht möglich. Man muss in den betreffenden Fällen den Glührückstand in verdünnter Salpetersäure lösen und mit Salzsäure fällen ¹⁾.

31. Silber $\text{Ag} = 107.9$.

Viele Silbersalze sind licht- oder luftempfindlich, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist, auch sind sie nicht selten, wie das Silbersalz der Oxalsäure, Isocyanursäure, der Knallsäure oder der Lutidonkarbonsäure von Sedgwick und Collie ²⁾, explosiv. Das chinolinkarbonsaure Silber verbindet mit der unerfreulichen Eigenschaft, sich beim Erhitzen plötzlich zu zersetzen, eine sehr auffallende Hygroskopie ³⁾. Trockenes Diazobenzolsilber explodiert beim Überleiten von Schwefelwasserstoff, kann aber in wässriger Lösung als Sulfid gefällt werden ⁴⁾. Derartige Substanzen werden zur Silberbestimmung im Wasserstoffstrom geblüht, oder mit Salzsäure gekocht ⁵⁾, während man sonst gewöhnlich einfach im Porzellantiegel verascht.

Hierbei erhält man oft infolge eines kleinen Kohlegehaltes des Silbers ein wenig zu hohe Zahlen, dann ist das Silber gewöhnlich nicht weiss und glänzend, sondern gelb und matt; man kann in solchen Fällen das Silber wieder in Salpetersäure lösen und nochmals vorsichtig abrauchen und glühen, gewöhnlich genügt einfaches Abrauchen mit Schwefelsäure.

Schwefelhaltige Silbersalze verlangen sehr intensives und anhaltendes Glühen ⁶⁾. (Siehe das Register unter „Thiosemicarbazone“.)

Über die Analyse selenhaltiger Silbersalze siehe weiter oben.

Silbersalze von halogenhaltigen Substanzen ⁶⁾ analysiert man nach der Methode von Vanino ⁷⁾, oder man fällt das Silber als Halogensilber auf nassem Wege aus.

Dupont und Freundler ⁹⁾ empfehlen ganz allgemein die Substanz mit Königswasser einzudampfen und so das Silber in AgCl überzuführen.

Methode von Vanino.

Man versetzt eine gewogene Menge des veraschten Silbersalzes, also ein Gemisch von Silber und Halogensilber, mit konzentrierter Ätznatron- oder Ätzkalilösung und setzt Formaldehyd zu. Die Reaktion vollzieht

¹⁾ Jackson, Ann. **179**, 8 (1875).

²⁾ Soc. **67**, 407 (1895).

³⁾ Bernthsen u. Bender, B. **16**, 1809 (1883).

⁴⁾ Griess, Ann. **137**, 76 (1866).

⁵⁾ Gay-Lussac u. Liebig, Ann. chim. (2) **25**, 285.

⁶⁾ Thiele, Ann. **308**, 343 (1899).

⁷⁾ B. **31**, 1763, 3136 (1898).

⁸⁾ Salkowski, B. **26**, 2497 (1893). — Siehe auch Neuberg und Neimann, B. **35**, 2050 (1902).

⁹⁾ Manuel opératoire de chimie organique, pag. 80 (1898).

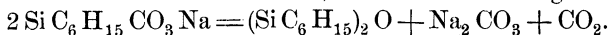
sich in wenigen Minuten, das Silber scheidet sich in schwammiger Form ab und kann mit Leichtigkeit von anhaftendem Alkali durch Waschen mit Wasser und Alkohol befreit werden. Natürlich wird die Reduktion in einer Porzellanschale vorgenommen. Bei Bromsilber gelingt die Reaktion nur in der Wärme, bei Jodsilber nur bei wiederholtem Aufkochen und erneutem Zusatze von Formaldehyd.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
AgCl = 143.4	Ag = 107.9	0.75276	1.50551	2.25827	3.01102	3.76378
	6	7	8	9	log	
	4.51653	5.26929	6.02204	6.77480	0.87665—1	

32. Silicium Si = 28.4.

Die organischen Siliciumverbindungen der Fettreihe pflegt man mit Soda und Salpeter zu schmelzen und die Kieselsäure in üblicher Weise durch Salzsäure abzuscheiden. Das silicoheptylkohlensaure Natrium¹⁾ zeigt die interessante Eigenschaft, beim Glühen im Platintiegel reine Soda zu hinterlassen, nach der Gleichung:



Für aromatische Siliciumverbindungen hat Polis²⁾ auf Anregung von La Coste eine der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung nachgebildete Methode ausgearbeitet. Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 cc Schwefelsäure, der man je nach Bedürfnis eine entsprechende Menge von rauchender Säure zufügt und lässt dann aus einer Bürette einige Kubikcentimeter konzentrierter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, welcher sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxysulfat löst, welches letzteres sich durch seine intensiv rote Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Alsdann fügt man eine neue Menge von Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operationen so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist. Es ist einleuchtend, dass

¹⁾ Ladenburg, Ann. **164**, 321 (1872).

²⁾ B. **19**, 1024 (1886).

die Zersetzung der Substanz wohl häufig in der Art verlaufen kann, dass zunächst leichtflüchtige Oxydationsprodukte entstehen, welche beim Erwärmen mit den Wasserdämpfen entweichen; erstere geben dann mitunter durch ihren Geruch ein Kriterium, ob die Substanz ganz zersetzt ist, oder nicht. Alle Kieselsäure scheidet sich bei dieser Art des Operierens als Kieselsäureanhydrid aus. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und geglüht.

Die so resultierende SiO_2 enthält stets wägbare Mengen, bis zu 0.8 0/0, von Manganoxyduloxyd, zu dessen Entfernung dieselbe mit Salzsäure schwach erwärmt wird; alsdann filtriert man, wäscht aus und glüht nochmals im Platintiegel. Es kommt auch vor, dass selbst durch konzentrierte Salzsäure nicht alles Mangan in Lösung zu bringen ist, dann ist man gezwungen, die Kieselsäure nochmals mit Soda und einigen Körnchen Salpeter zu schmelzen.

Wenn die zu analysierenden Substanzen einen relativ niedrigen Siedepunkt besitzen, bedarf die Ausführung dieser Bestimmungsmethode möglicherweise irgend einer Modifikation. (Rückflusskühlung etc.)

Zur Analyse des Siliciumphenylchlorids¹⁾ ($\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$) wurde die Substanz in offenem Kügelchen gewogen, dann durch Erwärmen des letzteren in ein etwas Wasser enthaltendes Stöpselglas getrieben, darin längere Zeit verschlossen stehen gelassen und die Zersetzung durch Schütteln und schwaches Erwärmen beschleunigt. Der Inhalt des Stöpselglases wurde dann in eine Platinschale gebracht, Ammoniak zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Hierauf wurde nach Wasserzusatz filtriert und die so abgeschiedene Silicobenzoësäure im Platintiegel geglüht. Da hierbei der Kohlenstoff niemals vollständig verbrannt wird, so wird noch nach Zusatz von Soda geschmolzen, die Masse im Wasser aufgelöst, Salzsäure und Salmiak hinzugefügt und zur Trockne gebracht, dann von neuem in Wasser gelöst, die SiO_2 abfiltriert, geglüht und gewogen.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{SiO}_2 = 60.4$	$\text{Si} = 28.4$	0.47020	0.94040	1.41060	1.88080	2.35100
		6	7	8	9	log
		2.82119	3.29139	3.76159	4.23179	0.67228-1

1) Ladenburg, Ann. **173**, 153 (1874).

33. Strontium Sr = 87.6.

Strontium wird am besten als Sulfat bestimmt, weniger gut durch Erhitzen des schwach geglühten Salzes mit Ammoniumkarbonat als kohlensaures Salz.

Siehe auch unter „Calcium“ und „Baryum“.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5	
SrSO ₄ = 183.7	Sr = 87.6	0.47697	0.95394	1.43090	1.90787	2.38484	
			6	7	8	9	log
			2.86181	3.33878	3.81574	4.29271	0.67849—1

34. Tellur Te = 127.

Das Tellurmethyljodür wird nach Wöhler und Dean¹⁾ durch Kochen mit Königswasser zersetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das Tellur mit schwefligsaurem Ammon gefällt.

Becker²⁾ kochte das Tellurtriäthyljodid andauernd mit konzentrierter Salpetersäure und fällte schliesslich mit Schwefeldioxyd. Die Jodbestimmung erfolgte durch Glühen mit Natronkalk.

Nach Rohrbach³⁾ muss man beim Fällen des Tellurs die wässrige Auflösung der schwefligen Säure allmählich zusetzen und längere Zeit erwärmen, da die Tellurabscheidung meistens erst nach längerem Kochen eintritt. Den Tellurniederschlag trocknet man am besten auf dem Wasserbade. Zu langsames Trocknen muss vermieden werden, da dieses auch die Oxydation erleichtert.

Zur Zerstörung der organischen Substanz wird vor der Tellurfällung mit rauchender Salpetersäure im Rohr erhitzt und danach der mit Wasser verdünnte Inhalt der Röhre zweimal zur Trockne gedampft und dann mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen.

Jannasch und Müller⁴⁾ reduzieren die tellurige Säure durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Hydroxylamin. Das Tellur wird auf einen Asbesttrichter gebracht und im Kohlensäurestrom getrocknet.

1) Ann. **93**, 236 (1855).

2) Ann. **180**, 266 (1875).

3) Inaug.-Diss. Rostock, pag. 19 (1900).

4) B. **31**, 2388 (1898).

Elementaranalysen tellurhaltiger Substanzen müssen mit Bleichromat unter grosser Vorsicht vorgenommen werden, weil sonst leicht Tellur selbst bis in den Kaliapparat gelangen kann¹⁾, und kleine Verpuffungen im Verbrennungsrohre selbst bei sehr langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden sind.

Die Platinbestimmung von Tellurplatinverbindungen führt man aus, indem man die Substanz in einem gewogenen Porzellantiegel einige Zeit lang erwärmt, dann stark mittelst des Gebläses glüht, aus dem Rückstande die tellurige Säure durch Salzsäure extrahiert, und nochmals heftig glüht.

35. Thallium Tl = 204.1.

Die Substanz wird²⁾, eventuell im zugeschmolzenen Rohre, gewöhnlich aber im Becherglase, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, dann auf dem Wasserbade die überschüssige Säure nahezu, aber nicht vollständig verjagt, mit sehr wenig Wasser verdünnt und mit Sodalösung neutralisiert. Man versetzt dann in der Kälte mit soviel Jodkaliumlösung, als zur Ausfällung des Thalliums notwendig ist, fügt noch $\frac{1}{3}$ Volumen absoluten Alkohol hinzu und filtriert durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht erst mit 50%igem, dann mit absolutem Alkohol und trocknet bei 105°.

Da sich sehr häufig neben Thalliumoxydulnitrat etwas Oxydnitrat bildet, so fällt beim Ausfällen des Thalliums mittelst Jodkalium neben Thalliumjodür freies Jod mit aus, welches dem an sich rotgelben Jodthallium eine ganz dunkle, oft schwarze Färbung gibt. Um das Jod zu entfernen, setzt man soviel Schwefligsäurelösung zu, dass die charakteristische Färbung des Jodthalliums wieder auftritt und ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmbar ist. Bei jodhaltigen Substanzen, zu deren Aufschliessung im Rohre oxydiert wird, muss die dabei gebildete Jodsäure vor dem Neutralisieren durch Soda mittelst schwefliger Säure reduziert werden.

Filippo Stuzzi³⁾ zerstört die organische Substanz durch abwechselndes Erwärmen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, trocknet und verkohlt, extrahiert mit schwefelsäurehaltigem Wasser und bestimmt das Thallium durch Titration mit Normaljodkalium- und Normalsilberlösung.

1) Köthner, Ann. **319**, 30 (1901). — Dasselbst auch sehr detaillierte Angaben über die Bestimmung von Tellur.

2) Hartwig, Ann. **176**, 262 (1875).

3) Pharmaz. Centralhalle **38**, 167 (1896).

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
TlJ = 331	Tl = 204.1	0.61671	1.23342	1.85013	2.46684	3.08355
	6	7	8	9	log	
	3.70025	4.31696	4.93367	5.55038	0.79008—1	

36. Thorium Th = 232.

Zur Bestimmung des Thoriums im Thoriumacetylaceton behandelt Urbain¹⁾ das Salz mit Salpetersäure und glüht das Thoriumnitrat, wobei Thorerde Th_2O_3 zurückbleibt.

37. Uran U = 239.5.

Zur Uranbestimmung zerstört man nach Vaillant²⁾ die organische Substanz durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure. In der erhaltenen Lösung lässt sich dann das Uran durch einfaches Glühen als Oxyduloxyd U_3O_8 bestimmen.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
$\text{U}_3\text{O}_8 = 846.5$	$\text{U}_3 = 718.5$	0.84879	1.69758	2.54637	3.39516	4.24395
	6	7	8	9	log	
	5.09273	5.94152	6.79031	7.63910	0.92880—1	

38. Wismut Bi = 208.5.

Dampft man Wismuttriphenyl wiederholt mit Eisessig ein, so lässt sich nach Classen³⁾ der Rückstand ohne Kohleabscheidung in Salpetersäure lösen und daraus in gewöhnlicher Weise Wismutoxyd gewinnen, welches gewogen wird. Zur Analyse des Triphenyldinitrowismut-

¹⁾ Bull. (3), 15, 348 (1896).

²⁾ Bull. (3), 15, 519 (1896).

³⁾ B. 23, 950 (1890)

dinitrats erhitzte Gillmeister¹⁾ die Substanz im Schiessrohre mit rauchender Salpetersäure drei Stunden lang auf 150°, dampfte dann auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, neutralisierte mit Ammoniak und versetzte dann mit wenig konzentrierter Salzsäure und hierauf mit sehr viel Wasser. Es fiel dann sämtliches Wismut als Oxychlorid aus, das bis zur fehlenden Chlorreaktion gewaschen und bei 100° auf gewogenem Filter bis zum konstanten Gewichte getrocknet wurde.

Die meisten anderen aromatischen Wismutverbindungen können schon durch konzentrierte Salzsäure, eventuell beim Kochen, zerlegt werden. Die Substanz wird in einem Glasschälchen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt bis klare Lösung eingetreten ist, der Überschuss der Säure möglichst verdampft und der Rückstand in viel kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Oxychlorid ausscheidet.

Resistente Wismutverbindungen werden in einer Platinschale mit mässig starker Salpetersäure übergossen und dann so lange rauchende HNO₃ in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Oxydation bei sorgfältigem Vermeiden alles Spritzens beendet ist. Dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft und der Rückstand nach und nach zum lebhaften Glühen erhitzt. Es hinterbleibt Wismutoxyd.

Zur Verbrennung der Wismutalkyle wägt Marquardt²⁾ die Substanz in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen ab; die Substanz in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht ratsam, da sich bei der Verbrennung die Öffnung des Kügelchens durch ausgeschiedenes Wismutoxyd leicht verstopft, worauf durch weiteres Erhitzen Explosion eintritt.

Die Wismutbestimmung wird ausgeführt, indem die im Glaskügelchen abgewogene Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure zersetzt wird.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
Bi ₂ O ₃ = 465	Bi ₂ = 417	0.89677	1.79355	2.69032	3.58710	4.48387
	6	7	8	9	log	
	5.38064	6.27742	7.17419	8.07097	0.95268—1	

1) Inaug.-Diss. Rostock, pag. 29, 37, 44, 48 (1896).

2) B. 20, 1518 (1887).

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
BiOCl = 260	Bi = 208.5	0.80208	1.60415	2.40623	3.20831	4.01039
	6	7	8	9	log	
	4.81246	5.61454	6.41662	7.21869	0.90422—1	

39. Zink Zn = 65.4.

Die Bestimmung des Zinks in organischen Verbindungen durch Fällungen als Sulfid oder Karbonat ist umständlich, schwierig und in wenig geübter Hand nicht sehr genau (Ritter).

Nach Huppert und von Ritter¹⁾ erhält man dagegen gute Resultate, wenn man das Zinksalz mit konzentrierter Salpetersäure im Porzellantiegel (Platintiegel werden sehr stark angegriffen) übergießt, bei niedriger Temperatur (zur Vermeidung des Spritzens) abraucht und den anscheinend trockenen Rückstand — der bei unvorsichtigem Erhitzen leicht verpufft — langsam weiter erhitzt²⁾ und schliesslich glüht, bis er beim Erkalten vollständig weiss erscheint. Das Zink bleibt als Oxyd zurück.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
ZnO = 81.4	Zn = 65.4	0.80344	1.60688	2.41032	3.21376	4.01720
	6	7	8	9	log	
	4.82064	5.62408	6.42752	7.23096	0.90495—1	

40. Zinn Sn = 118.5.

Schwer flüchtige Zinnverbindungen werden nach Aronheim³⁾ mit Soda und Salpeter geschmolzen. Man löst dann in Wasser, und fällt durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure das Zinnoxid vollständig aus. Im Filtrate können eventuell die Halogenbestimmungen vorgenommen werden.

¹⁾ Z. anal. **35**, 311 (1896).

²⁾ Bequem in einer Lieben'schen Muffel.

³⁾ Ann. **194**, 156 (1879).

Flüchtigere Substanzen werden mit konzentrierter Salzsäure (auf 0.2 bis 0.3 g Substanz genügen 5 cc der Säure) im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt. Hierdurch wird eine Spaltung in Zinnchlorid und Kohlenwasserstoff bewirkt. Nach 12—18 stündiger Digestion öffnet man das Rohr und spült den Inhalt sorgfältig mit Wasser in eine Platinschale. Hierauf wird mit Soda alkalisch gemacht und vorsichtig zur Trockne gedampft, geglüht, mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit dem Niederschlage in ein Becherglas gespült, in der Siedehitze genau mit Salpetersäure neutralisiert und einige Zeit gekocht. Dann wird das Zinnoxid abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen.

In Zinndoppelsalzen wird auch oftmals das Zinn als Sulfür abgeschieden und dann durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt¹⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden:	Gesucht:	Faktor:	2	3	4	5
SnO ₂ = 150.5	Sn = 118.5	0.78738	1.57475	2.36213	3.14950	3.93688
		6	7	8	9	log
		4.72425	5.51163	6.29900	7.08638	0.89618—1

Sechster Abschnitt.

Aschenbestimmung²⁾ und Aufschliessung organischer Substanzen auf nassem Wege.**1. Aschenbestimmung.**

Hat man die in einer organischen Substanz als Verunreinigung enthaltenen anorganischen Bestandteile zu bestimmen, so verascht man im allgemeinen am besten im Platintiegel unter Zuleitung eines Sauerstoffstromes³⁾.

Zur Beschleunigung der Veraschung, sowie zur Verhinderung des Überschäumens etc. ist das Beimengen gewogener Mengen von fein ver-

1) Hofmann, B. 18, 115 (1885).

2) Siehe auch pag. 193, 211, 216.

3) Minor, Ch. Ztg. 14, 510 (1890).

teiltem Silber¹⁾, Calciumacetat⁷⁾, Calciumoxyd⁷⁾⁸⁾, Quarzsand²⁾, Eisenoxyd²⁾³⁾ und Zinkoxyd⁴⁾ empfohlen worden.

Ebenso kann ein „Verdünnen“ der Substanz durch Oxalsäure⁵⁾ oder Benzoësäure⁶⁾ gelegentlich von Vorteil sein.

Ein Verfahren und einen (Platin-)Apparat zur exakten Veraschung hat neuerdings H. Wislicenus⁸⁾ angegeben.

2. Aufschliessung organischer Substanzen auf nassem Wege.⁹⁾

An Stelle der Veraschung tritt die Verbrennung der organischen Substanz auf nassem Wege namentlich dann, wenn es gilt, anorganische Substanzen, die in geringer Menge vorhanden, oder beim Glühen flüchtig sind, quantitativ zu bestimmen.

Für diesen Zweck ist namentlich das Kjeldahlsche Verfahren (pag. 134) wiederholt in Vorschlag gebracht worden, so von Ishewsky und Nikitin¹⁰⁾, La Coste und Pohlis¹¹⁾, Halenke¹²⁾, endlich von Gras und Gintl¹³⁾.

Letztere Forscher haben diese Methode speziell für die Untersuchung von Theerfarbstoffen ausgearbeitet, jedoch ist es selbstverständlich, dass das Verfahren mit gleich gutem Erfolge auch für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, endlich aber auch für den Nachweis von Metallgiften in Leichenteilen, welche, wenn nötig, vorher durch vorsichtiges Trocknen bei einer ca. 80° C. betragenden Temperatur von der Hauptmenge ihres Wassergehaltes befreit werden, anwendbar ist.

Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl.

Man bringt je nach Umständen 10 g oder mehr von der zu untersuchenden Substanz (bei Farbstoffen en pâte oder Farbstofflösungen nach vorherigem Trocknen) in einen geräumigen langhalsigen Kolben. Derselbe ist mit einem einfach durchbohrten Pfropfen verschliessbar, dessen Bohrung

1) Kassner, Pharm. Ztg. **33**, 758 (1888).

2) Alberti u. Hempel, Z. angew. (1891), 486. — Donath u. Eichleiter, C. (1892), II, 59.

3) Kassner, Pharm. Ztg. **34**, 266 (1889).

4) Lucien, Bull. assoc. des chim. (1889), 356.

5) Grobert, N. Z. Rüb. **23**, 181 (1889).

6) Boyer, C. r. **111**, 190 (1890).

7) Shuttleworth u. Tollens, J. f. Landw. **47**, 173 (1899).

8) Wislicenus, Z. anal. **40**, 441 (1901).

9) Siehe auch pag. 193 ff. und 211.

10) Pharm. Z. f. Russl. **34**, 580 (1895).

11) B. **19**, 1024 (1886). — B. **20**, 718 (1887).

12) Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **2**, 128 (1898).

13) Östr. Ch. Ztg. **2**, 308 (1899).

eine in einen spitzen Winkel abgebogene, längere Glasröhre trägt, die andererseits in ein Kölbchen mit Kugelrohransatz, wie sie von Fresenius oder von Volhard für Stickstoffbestimmungen angegeben wurden, gasdicht eingepasst werden kann. In diesem Kolben übergiesst man die, wenn nötig vorher zerriebene, Substanz mit 60—80 cc konz. Schwefelsäure, der 10⁰/₀ zerriebenes Kaliumsulfat zugesetzt werden. Man erhitzt nun im schräg gestellten Kolben, welchen man vorher mit dem (mit ca. 20 cc destillierten Wassers beschickten) Kölbchen dicht verbunden hat, allmählich, und, nach dem Aufhören des anfangs häufig auftretenden Aufschäumens, bis auf eine dem Siedepunkte der Schwefelsäure naheliegende Temperatur. Nach mehrstündigem Erhitzen (nach Umständen 6—8 Stunden) ist die organische Substanz zumeist grösstenteils zerstört, und eine nur mehr wenig gefärbte Flüssigkeit entstanden.

Vollständige Entfärbung erreicht man durch Zusatz von kleinen Anteilen zerriebenen Kaliumnitrats in die noch heisse und, im nunmehr offenen, Kolben ständig weiter erhitzte Flüssigkeit gewöhnlich binnen kurzer Zeit¹⁾. Ist diese erreicht, oder doch bei weiter fortgesetztem Erhitzen keine weitere Veränderung der Flüssigkeit mehr wahrnehmbar, dann lässt man erkalten, verdünnt den Kolbeninhalt vorsichtig mit reichlichen Mengen Wassers und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, um das bei der Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure entstandene Stickstoffoxyd zu entfernen. Hierauf vermischt man die in dem Vorlegekolben angesammelte Flüssigkeit, in welcher stets Schwefeldioxyd, aber auch Anteile etwa vorhandener flüchtiger Metalle vorhanden sind (so insbesondere in Fällen, wo die untersuchte Substanz Chloride oder als Chlorhydrat einer Farbbase Arsen, eventuell Antimon und Quecksilber enthält), mit der von den Oxyden des Stickstoffs möglichst befreiten, noch warmen Hauptmenge der Lösung. Schliesslich oxydiert man, falls dies nicht durch den Gehalt an Oxyden des Stickstoffs in der Lösung erfolgt sein sollte, Reste des Schwefeldioxyds durch Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf.

Die so vorbereitete und entsprechend verdünnte Lösung wird nun unter Erwärmen mit reinem Schwefelwasserstoffgas gesättigt und im verschlossenen Kolben der Einwirkung eines Überschusses dieses Gases durch längere Zeit überlassen.

Der hierbei etwa abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und der Untersuchung auf die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle zugeführt. Zu diesem Zwecke wird im Niederschlage in üblicher Weise die Trennung der Metallsulfide der fünften von jenen der sechsten Gruppe vorgenommen und die getrennten Sulfide systematisch untersucht. Hierbei hat man es speziell zur Ermittlung

¹⁾ Bei schwer oxydierbaren Substanzen kann man den Zusatz von Kaliumnitrat auch schon früher vornehmen.

etwa vorhandenen Arsens für zweckmässig befunden, den Niederschlag der Sulfide der sechsten Gruppe durch Kochen mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd zu oxydieren und die dabei leicht entstehende Arsensäure nachzuweisen bezw. quantitativ zu bestimmen.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage untersucht man sodann nach Neutralisation mit Ammoniak in üblicher Weise auf Metalle der dritten resp. vierten Gruppe.

Ein etwa vorhandener grösserer Gehalt an Blei; sowie ein Gehalt an Baryum verrät sich bei diesem Gange der Untersuchung durch das Auftreten einer grösseren oder geringeren Menge eines Niederschlages in der ursprünglichen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltenen und verdünnten Lösung, welche bei Abwesenheit bestimmbarer Mengen dieser Metalle, nach dem Verdünnen in der Regel vollkommen klar sein wird.

Siebenter Abschnitt.

Ermittlung der empirischen Formel.

Das Verhältnis der Atome C, H, O etc. in einer organischen Substanz wird nach den Ergebnissen der Elementaranalyse in der Art ermittelt, dass man zuvor erst die gefundenen Prozentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividiert.

Von den so erhaltenen Zahlen nimmt man die kleinste als Divisor für die übrigen. Man erhält nunmehr Werte, welche entweder (nahezu) ganzen Zahlen entsprechen, oder durch Multiplikation mit 2 oder 3 in Zahlen verwandelt werden, die durch geringe Abrundung zu Ganzen werden.

So seien zum Beispiel in einer Substanz gefunden worden :

$$\text{C} = 68.0\%$$

$$\text{H} = 10.7\%$$

$$\text{N} = 10.1\%$$

$$\text{Differenz f. O} = 11.2\%$$

Die Divisionen $\frac{68}{12}$, $\frac{10.7}{1}$, $\frac{10.1}{14}$ und $\frac{11.2}{16}$ ergeben die Zahlen

$$5.67 \quad 10.7 \quad 0.72 \quad 0.70$$

Diese durch 0.7 dividiert:

$$8.1 \quad 15.3 \quad 1.0 \quad 1.0$$

Dem entspricht die einfachste Formel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$.

Man berücksichtigt dabei, dass die Werte für H und N in der Regel etwas zu hoch, diejenigen für C (falls keine sehr N-reiche Substanz vorlag) gewöhnlich etwas zu niedrig ausfallen.

Auch nimmt man auf das Gesetz der paaren Valenzzahlen Rücksicht. Bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen lässt sich natürlich die empirische Formel nicht mehr mit Sicherheit errechnen, muss vielmehr auf Grund von Umwandlungsreaktionen und nach Ermittlung der Molekulargrösse bestimmt werden.

Viertes Kapitel.

Ermittlung der Molekelgrösse.

Die Ermittlung der Molekelgrösse kann entweder mittelst chemischer oder mittelst physikalischer Methoden erfolgen.

Von letzteren Methoden kommen für die Laboratoriumspraxis nur die Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren einerseits, die Bestimmung der Gefrierpunkts- und Siedepunktveränderung von Lösungen andererseits in Betracht. Andere Verfahren (Mol.-Gew.-Bestimmung aus dem osmotischen Druck oder aus der Löslichkeitserniedrigung u. s. w.) werden fast niemals angewendet.

Erster Abschnitt.

Ermittlung des Molekulargewichtes auf chemischem Wege.

Das Verfahren besteht hier allgemein darin, Derivate der Substanz herzustellen, welche ein genau bestimmbares Atom oder Radikal besitzen, aus dessen Menge dann die Formel des Derivates und weiterhin der Stammsubstanz erschlossen wird. Ist man ausserdem im stande, zu bestimmen, wie oft der betreffende Rest in das Molekül eingetreten ist, so kann man nicht nur die empirische, sondern auch die Molekularformel ergründen.

Am einfachsten lassen sich salzbildende Körper untersuchen.

Man titriert Säuren, bezw. Basen; oder man stellt ihre Silbersalze, bezw. Gold- und Platindoppelsalze dar.

Hat man so die empirische Formel gefunden, so trachtet man die Basicität der Substanz — etwa durch Darstellung saurer Ester oder

Salze etc. zu ermitteln. Die Bestimmung der Leitfähigkeit gibt hier wertvolle Anhaltspunkte.

Von anderen Substanzen wird man je nach ihrem Charakter Acyl-Alkyl-Derivate etc. darstellen und die entsprechenden Gruppenbestimmungen vornehmen.

Kohlenwasserstoffe substituiert man durch Halogene oder untersucht (bei aromatischen Verbindungen) ihre Pikrate (Methode von Küster, siehe das Register), an Doppelbindungen wird Chlorjod addiert u. s. f.

Über die Bestimmung des Mol. Gew. von hochmolekularen Alkoholen siehe das Register.

Ein schönes Beispiel, wie durch geschicktes Gruppieren der Beobachtungen auch bei komplizierten Verbindungen ausschliesslich durch chemische Untersuchung die richtige Molekulargrösse einer Substanz ermittelt werden kann, bilden die Untersuchungen von Herzig¹⁾ über das Quercetin. —

Im allgemeinen wird man sich immerhin in Fällen, wo die Analyse kein vollkommen eindeutiges Resultat gibt, der physikalischen Methoden zur Bestimmung von Molekulargrössen bedienen.

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung des Molekulargewichtes mittelst physikalischer Methoden.

Von den zahlreichen, hierfür theoretisch möglichen Methoden kommen für die Praxis des organischen Chemikers nur drei in Betracht.

1. Die Dampfdichtebestimmung.
2. Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung.
3. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche die gelöste Substanz bei dem Lösungsmittel verursacht.

1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte.

Diese Methode ist nur bei (wenigstens unter vermindertem Drucke) unzersetzt vergasbaren Substanzen anwendbar. —

Im chemischen Laboratorium wird die Dampfdichtebestimmung jetzt wohl nur mehr nach der Luft-Verdrängungsmethode Victor Meyer's²⁾ — welche je nach Erfordernis verschiedenartig modifiziert wird — ausgeführt.

¹⁾ M. 9, 537 (1888). — M. 12, 172 (1891).

²⁾ B. 11, 1867, 2253 (1878).

A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer.

Wird in einem mit Luft von erhöhter konstanter Temperatur gefüllten Gefäss eine Substanz sehr rasch verdampft, so wird der Dampf derselben eine Luftmenge von gleichem Volumen verdrängen. Ist das Luftvolum 2—3 mal so gross als das Dampfvolum, so wird, sehr rasche Verdampfung

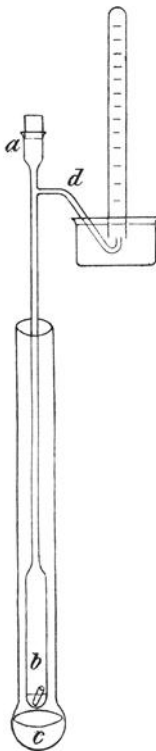


Fig. 104.

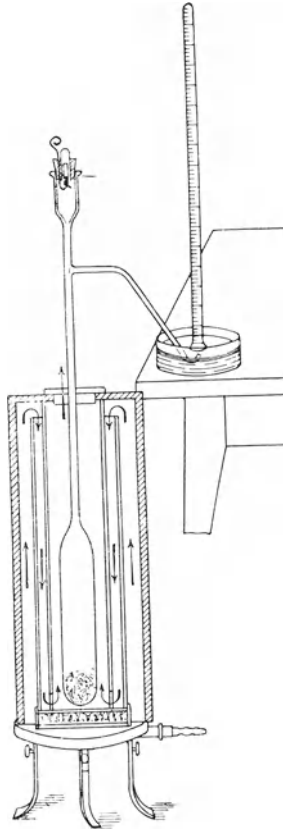


Fig. 105.

vorausgesetzt, der durch Diffusion entstehende Fehler sehr klein sein. Auch der Umstand, dass das Volumen zweier chemisch nicht aufeinander wirkender Gase nicht immer gleich der Summe der Einzelvolumina ist, lässt nur Fehler von geringer Grösse voraussehen.

Misst man demnach das durch Verdrängung erhaltene Luftvolum bei bekanntem Drucke und bekannter Temperatur und ist die Menge der

Substanz bekannt, so sind alle zur Berechnung der Dampfdichte dieser Substanz erforderlichen Grössen gegeben.

Charakteristisch für dieses Verfahren ist es, dass bei demselben weder der Inhalt des Gefässes, in dem die Verdampfung vorgenommen wird, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt.

Der Apparat (Fig. 104) besteht aus einem cylindrischen Glasgefässe von ca. 200 cc Inhalt bei einer Höhe von 200 mm; an dasselbe ist eine Glasröhre von 6 mm lichter Weite und 600 mm Länge angelötet, welche sich am Ende erweitert. In der Höhe von ca. 500 mm ist ein Gasentbindungsrohr d von 1 mm lichter Weite und 140 mm Länge angeschmolzen.

Arbeitet man bei Temperaturen unter 310° , so kann man ein gläsernes Erhitzungsgefäss anwenden, für höhere Temperaturen bedient man sich eines Erhitzungsgefässes, das aus einer schmiedeeisernen Röhre hergestellt ist, die unten geschlossen ist, und einen Cylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke bildet. Um den Cylinder ist ein eiserner Ring gezogen, in welchem die drei den Cylinder tragenden schmiedeeisernen Füsse befestigt sind. Weit bequemer ist noch das von Lothar Meyer angegebene Luftbad (Fig. 105), welches bei Temperaturen von $100-500^{\circ}$ zu arbeiten gestattet.

Zur Ausführung des Versuches wird zuerst das Glasgefäss b (Fig. 104) auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt¹⁾. Als Erhitzungsflüssigkeiten dienen, falls man nicht das L. Meyer'sche Luftbad benutzt, die folgenden:

	Siedetemperatur:
Wasser	100°
Xylol	140°
Anilin	183°
Äthylbenzoat	213°
Thymol	230°
Isoamylbenzoat	261°
Diphenylamin	310°
Schwefel	448°
Phosphorpentasulfid	530°
Zinnchlorür	606°

Für hohe Temperaturen kann man auch ein Bleibad benutzen. In diesem Falle muss der Glaszylinder mit einem Schutzgeflecht aus starkem Eisendraht umgeben werden, um ihn vor der Berührung mit den eisernen Wänden zu bewahren.

1) Ob die Temperatur genügend hoch ist, erfährt man, wenn man eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz in einer dünnwandigen Glasröhre in das Bad taucht und sieht, ob dieselbe rasch kocht. Zugleich kann man hiebei beobachten, ob eine Zersetzung der Substanz stattfindet oder nicht.

Auf den Boden des Glasgefäßes bringt man etwas ausgeglühten Asbest, die obere Öffnung des Glasapparates wird verschlossen.

Sobald die Temperatur konstant geworden ist, und also aus der unter Wasser befindlichen Mündung des Gasentbindungsrohres keine Luftblasen

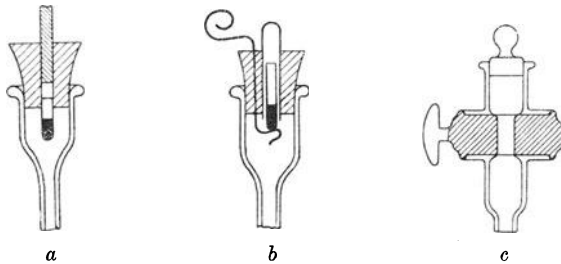


Fig. 106.

mehr entweichen¹⁾, setzt man das Messrohr an seine Stelle und lässt die Substanz herabfallen.

Einige Formen der häufigst verwendeten Fallvorrichtungen zeigen die Figuren 106, 107 und 108, von denen die in Fig. 108 abge-

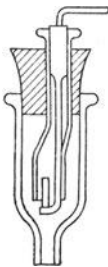


Fig. 107.

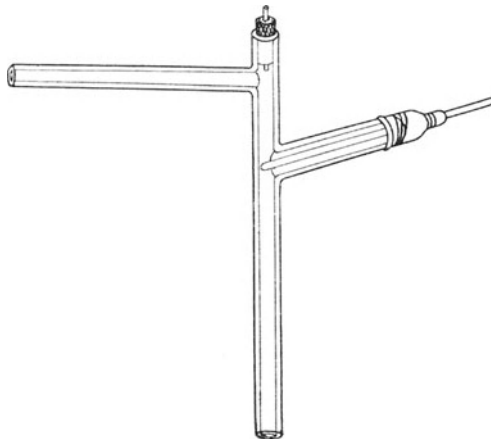


Fig. 108.

bildete²⁾ die meist angewandte ist. Der Mechanismus dieser Vorrichtungen ist aus den Zeichnungen ohne weiteres ersichtlich.

Nach wenigen Sekunden beginnt die Verdampfung und eine entsprechende Luftmenge tritt in die Messröhre. Sobald keine Blasen mehr

¹⁾ Der Siedering der Heizflüssigkeit muss sich oberhalb der Verengung der Glasbirne befinden.

²⁾ Biltz u. V. Meyer, Z. phys. 2, 189 (1888).

kommen — was in ganz kurzer Zeit der Fall ist — entfernt man den Stopfen und bringt in üblicher Weise das Gasvolumen zur Ablesung.

Die Substanz wird, wenn sie fest ist, entweder in Pastillen gepresst oder zu kleinen Stäbchen geschmolzen. Letztere fertigt man folgendermassen an¹⁾:

Man bringt die Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, dass dieselbe zu etwa $\frac{2}{3}$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einigen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme mit der Vorsicht hin und her, dass die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, wo sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so lässt sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines kleinen Stäbchens aus der Röhre herausschieben.

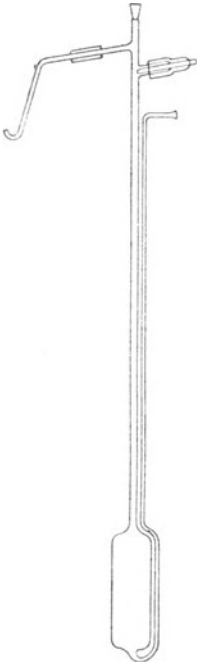


Fig. 109.

Flüssigkeiten werden in einem kleinen Eimerchen abgewogen, das sie möglichst vollständig ausfüllen sollen und das für flüchtige Substanzen mit Stopfen versehen sein muss²⁾.

Luftempfindliche Substanzen untersucht man in einem mit einem indifferenten Gase (Stickstoff) gefüllten Gefässe und gibt alsdann der Birne die in Fig. 109 reproduzierte Form.

Die Berechnung der Resultate gelingt in folgender Weise:

Bezeichnet: S das Gewicht der Substanz,

P den Druck des Dampfes,

T die unbekannte Temperatur des Dampfes,

V das unbekannte wirkliche Dampfvolum bei T⁰,

so ist die Dichte

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha T)}{P \cdot V \cdot 0.001293}$$

Der Druck P setzt sich zusammen aus dem bestimmten Luftdrucke B und dem Drucke der Wassersäule, welche sich zwischen der Mündung des Gasentbindungsrohres und dem Niveau der Flüssigkeit befindet, und welche mit s bezeichnet werden soll, daher ist

¹⁾ Philips, Hilfsbuch pag. 298.

²⁾ Über einen Kunstgriff, welcher das Öffnen dieser Eimerchen innerhalb des Apparates gestattet, siehe „Methode von Bleier und Kohn“.

$$P = B + \frac{s}{13.596}$$

V ist aber dem über Wasser gemessenen Luftvolum v gleich, wenn dieses auf T^0 und den Druck $B + \frac{s}{13.596}$ gebracht wäre, d. h.

$$V = \frac{v \cdot (B - w) (1 + \alpha T)}{\left(B + \frac{s}{13.596}\right) (1 + \alpha t)},$$

wenn t die Temperatur der gemessenen Luft und w die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur bedeutet.

Setzt man die Werte von V und P in die Gleichung 1 ein, so wird

$$D = \frac{S \ 760 \ (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{13.596}\right) (1 + \alpha t)}{v \ (B - w) (1 + \alpha T) \left(B + \frac{s}{13.596}\right) 0.001293}$$

und daher

$$D = \frac{S \ 760 \ (1 + \alpha t)}{v \ (B - w) 0.001293}$$

oder wenn man die Konstanten zusammenzieht

$$D = \frac{S \ (1 + \alpha t) \ 587780}{(B - w) v}$$

Im Nachfolgenden ist eine Tabelle mitgeteilt¹⁾, welche die Werte für

$$\frac{(1 + \alpha t) \ 587780}{B - w}$$

für $t = 10^0$ bis 25^0 und $B = 730$ bis 760 mm enthält.

Man findet mittelst derselben die Dampfdichte, indem man die dem Barometerstande und der Temperatur entsprechende Zahl mit dem Gewichte der Substanz multipliziert und durch die Anzahl cc des verdrängten Luftvolumens dividiert.

Die rechts stehenden Ziffern geben die entsprechenden Logarithmen an, als Charakteristik ist immer die Ziffer 2 einzusetzen.

¹⁾ Dieselbe ist ein Auszug der von G. G. Pond (Amherst, Mass. U. S. A. 1886) herausgegebenen „Tables for calculating vapor density determinations by the Victor Meyer Method.“

Tabelle zur Berechnung von Dampfdichten nach der Methode Viktor Meyers.

C.	731 mm	732 mm	733 mm	734 mm	735 mm	736 mm	737 mm	738 mm	739 mm	740 mm
10°	.92713 845.5	.92653 844.4	.92593 843.2	.92533 842.0	.92473 840.9	.92413 839.7	.92353 838.6	.92293 837.4	.92234 836.3	.92174 835.1
11°	.92914 849.5	.92854 848.3	.92794 847.1	.92734 845.9	.92674 844.8	.92614 843.6	.92554 842.4	.92494 841.3	.92434 840.1	.92375 839.0
12°	.93115 853.4	.93055 852.2	.92995 851.0	.92934 849.9	.92874 848.7	.92814 847.5	.92754 846.3	.92695 845.2	.92635 844.0	.92575 842.9
13°	.93316 857.3	.93255 856.2	.93195 855.0	.93135 853.8	.93074 852.6	.93014 851.4	.92954 850.2	.92894 849.1	.92835 847.9	.92775 846.7
14°	.93522 861.4	.93461 860.2	.93401 859.0	.93340 857.8	.93280 856.6	.93220 855.5	.93160 854.3	.93100 853.1	.93040 851.9	.92980 850.7
15°	.93727 865.5	.93666 864.3	.93605 863.1	.93546 861.9	.93485 860.7	.93425 859.5	.93365 858.3	.93305 857.1	.93245 855.9	.93185 854.8
16°	.93928 869.5	.93867 868.3	.93807 867.1	.93746 865.9	.93686 864.7	.93626 863.5	.93565 862.3	.93505 861.1	.93445 860.0	.93391 858.8
17°	.94149 874.0	.94088 872.7	.94027 871.5	.93967 870.3	.93906 869.1	.93846 879.9	.93786 866.7	.93725 865.5	.93665 864.3	.93605 863.1
18°	.94359 878.2	.94298 877.0	.94237 875.7	.94177 874.5	.94116 873.3	.94056 872.1	.93995 870.9	.93935 869.7	.93875 868.5	.93815 867.3
19°	.94575 882.6	.94514 881.3	.94453 880.1	.94392 878.9	.94332 877.6	.94271 876.4	.94211 875.2	.94150 874.0	.94096 872.9	.94034 871.7
20°	.94796 887.1	.94735 885.8	.94675 884.6	.94614 883.4	.94553 882.1	.94492 880.9	.94432 879.7	.94371 878.4	.94311 877.2	.94250 876.0
21°	.95018 891.6	.94957 890.4	.94896 889.1	.94835 887.9	.94774 886.6	.94713 885.4	.94652 884.1	.94592 882.9	.94537 881.8	.94477 880.6
22°	.95245 896.3	.95183 895.0	.95122 893.8	.95061 892.5	.95000 891.3	.94939 890.0	.94878 888.8	.94818 887.5	.94757 886.3	.94694 884.8
23°	.95477 901.1	.95416 899.8	.95355 898.6	.95294 897.3	.95232 896.0	.95171 894.8	.95110 893.5	.95050 892.3	.94989 891.0	.94928 889.8
24°	.95710 905.9	.95648 904.7	.95587 903.4	.95526 902.1	.95464 900.8	.95403 899.6	.95342 898.3	.95285 897.0	.95220 895.8	.95160 894.5
25°	.95948 910.9	.95886 909.6	.95825 908.3	.95763 907.1	.95702 905.8	.95641 904.5	.95580 903.2	.95519 902.0	.95458 900.7	.95397 899.4

C	741 mm	742 mm	743 mm	744 mm	745 mm	746 mm	747 mm	748 mm	749 mm	750 mm
10°	.92115 834.0	.92055 832.8	.91996 831.7	.91937 830.6	.91888 829.6	.91818 828.3	.91759 827.2	.91701 826.0	.91642 824.9	.91583 823.8
11°	.92315 837.8	.92256 836.7	.92196 835.5	.92137 834.4	.92078 833.3	.92019 832.1	.91960 831.0	.91901 830.0	.91842 828.7	.91783 827.6
12°	.92515 841.7	.92456 840.5	.92396 839.4	.92337 838.2	.92284 837.2	.92219 836.0	.92159 834.8	.92100 833.7	.92041 832.6	.91913 831.4
13°	.92715 845.6	.92656 844.4	.92596 843.3	.92537 842.1	.92477 841.0	.92418 839.8	.92359 838.7	.92300 837.5	.92241 836.4	.92182 835.3
14°	.92920 849.6	.92861 848.4	.92801 847.2	.92742 846.1	.92682 844.9	.92623 843.8	.92564 846.6	.92504 841.5	.92445 840.3	.92386 839.4
15°	.93125 853.9	.93065 852.4	.93006 851.2	.92946 850.1	.92887 848.9	.92827 847.8	.92768 846.6	.92709 845.4	.92649 844.3	.92590 843.1
16°	.93331 857.7	.93271 856.5	.93212 855.3	.93152 854.1	.93092 853.0	.93033 851.8	.92973 850.6	.92914 849.5	.92855 848.3	.92796 847.1
17°	.93545 861.9	.93485 860.7	.93425 859.3	.93366 858.3	.93306 857.2	.93246 856.0	.93187 853.6	.93127 853.6	.93068 851.5	.93006 851.2
18°	.93754 866.1	.93694 864.9	.93635 863.7	.93575 862.5	.93515 861.3	.93455 860.1	.93396 858.9	.93336 857.8	.93283 856.7	.93223 855.5
19°	.93975 870.5	.93915 869.3	.93855 868.1	.93795 866.9	.93736 865.7	.93676 864.5	.93616 863.2	.93557 862.1	.93497 860.9	.93438 859.8
20°	.94190 874.8	.94130 873.6	.94070 872.4	.94010 871.2	.93950 869.6	.93890 868.8	.93830 867.6	.93770 866.4	.93711 865.2	.93651 864.0
21°	.94416 879.4	.94356 878.1	.94296 876.9	.94236 875.7	.94176 874.5	.94116 873.9	.94056 872.1	.93996 870.9	.93906 869.7	.93877 868.5
22°	.94636 883.8	.94576 882.6	.94515 881.4	.94461 880.3	.94401 879.0	.94341 877.8	.94281 876.6	.94221 875.4	.94161 874.0	.94101 873.0
23°	.94868 888.5	.94807 887.3	.94747 886.1	.97086 884.8	.94626 883.6	.94506 882.4	.94446 881.2	.94446 879.9	.94386 878.7	.94326 877.5
24°	.95099 893.3	.95038 892.0	.94978 890.8	.94917 889.6	.94857 888.3	.94797 887.1	.94736 885.9	.94676 884.6	.94622 883.5	.94502 882.3
25°	.95336 898.2	.95275 896.9	.95208 895.5	.95148 894.3	.95087 893.0	.95033 891.9	.94973 890.7	.94912 889.5	.94858 888.3	.94798 887.0

16*

C.	751 mm	752 mm	753 mm	754 mm	755 mm	756 mm	757 mm	758 mm	759 mm	760 mm
10°	.91524 822.7	.91466 821.6	.91407 820.5	.91355 819.5	.91296 818.4	.91228 817.1	.91180 816.2	.91121 815.1	.91063 814.0	.91005 812.9
11°	.91724 826.5	.91666 825.4	.91607 824.3	.91548 823.2	.91490 822.1	.91432 821.0	.91373 819.9	.91315 818.8	.91257 817.7	.91190 816.6
12°	.91924 830.3	.91865 829.2	.91806 828.1	.91748 826.0	.91689 825.8	.91631 824.7	.91573 823.6	.91514 822.5	.91456 821.4	.91398 820.3
13°	.92123 834.1	.92064 833.0	.92005 831.9	.91947 830.7	.91888 829.6	.91820 828.5	.91771 827.4	.91713 826.3	.91655 825.2	.91597 824.1
14°	.92327 838.1	.92268 836.9	.92210 835.8	.92151 834.7	.92092 833.5	.92034 832.4	.91975 830.3	.91917 830.2	.91859 829.1	.91800 827.9
15°	.92525 841.9	.92466 840.7	.92408 839.6	.92355 838.6	.92296 837.5	.92237 836.3	.92179 835.2	.92120 834.1	.92062 833.0	.92004 831.8
16°	.92737 846.0	.92678 844.8	.92619 843.7	.92561 841.4	.92501 841.4	.92442 840.3	.92384 839.1	.92325 838.0	.92267 836.9	.92208 835.8
17°	.92950 850.2	.92891 849.0	.92832 847.8	.92774 845.5	.92714 845.5	.92655 844.4	.92596 843.3	.92538 842.1	.92479 841.0	.92422 839.9
18°	.93164 854.4	.93105 853.2	.93046 852.0	.92987 850.9	.92928 849.7	.92863 848.5	.92804 847.3	.92746 846.2	.92687 845.0	.92619 843.9
19°	.93378 858.6	.93318 857.7	.93260 856.2	.93201 855.1	.93142 853.9	.93083 852.8	.93024 851.6	.92965 850.5	.92906 849.3	.92848 848.2
20°	.93592 862.8	.93533 861.6	.93473 860.5	.93420 859.4	.93361 858.2	.93302 857.1	.93243 855.9	.93184 854.8	.93125 853.6	.93066 852.4
21°	.93817 867.3	.93758 866.4	.93699 865.0	.93639 863.0	.93580 862.6	.93520 861.4	.93461 860.2	.93402 859.1	.93364 857.9	.93364 856.7
22°	.94042 871.8	.93982 870.6	.93923 869.4	.93863 868.2	.93804 867.0	.93745 865.9	.93686 864.7	.93626 863.5	.93567 862.3	.93509 861.2
23°	.94266 876.3	.94207 875.1	.94147 873.9	.94083 872.8	.94037 871.6	.93975 870.5	.93915 869.3	.93856 868.1	.93799 866.9	.93738 865.7
24°	.94502 881.1	.94442 879.9	.94383 878.7	.94333 877.5	.94264 876.3	.94204 875.1	.94145 873.9	.94085 872.7	.94026 871.5	.93967 870.3
25°	.94738 885.9	.94678 884.7	.94618 883.5	.94558 882.2	.94499 881.0	.94439 879.8	.94380 877.3	.94314 877.3	.94255 871.6	.94190 874.9

B. Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck¹⁾.

Von den zahlreichen Methoden, die angegeben wurden, um die Dampfdichte von Substanzen, die sich unter Atmosphärendruck bei ihrem Siedepunkte zersetzen, oder unbequem hoch sieden, zu bestimmen, ist das

Verfahren von Bleier und Kohn²⁾

weitaus das einfachste, bequemste und von allgemeinsten Anwendbarkeit.

Beschreibung des Apparates. (Fig. 110.)

Die in dem Heizmantel befindliche Birne a besitzt eine Länge von 28—30 cm und einen unteren Durchmesser von 43 mm, so dass der Heizraum ca. 390 ccm fasst. Der Stiel hat eine innere Weite von 5 bis 6 mm und ist 32 cm lang. An ihn ist mittelst der Kautschukverbindung k die Biltzsche Fallvorrichtung f angesetzt. Oben ist das Rohr durch einen eingeschliffenen Stopfen verschliessbar. Das horizontale Ableitungsrohr ist kapillar und trägt in einer Entfernung von 14 cm eine vertikale Abzweigung, in die der Dreiweghahn a eingelassen ist. Durch dieses Hahnrohr kann der Apparat evakuiert oder mit irgend einem Gase gefüllt werden. An das horizontale Rohr schliesst mittelst dichter Kautschukverbindung der Ansatz m des Differentialmanometers B, während der Ansatz n desselben mit dem Vakuumreservoir C verbunden ist. Dieses stellt eine ca. 1200 cc fassende dickwandige Flasche vor, in deren Hals ein Oberteil dicht eingerieben ist, der, dreifach gegabelt, ein kleines Manometer und zwei Hahnrohransätze trägt.

Das Differentialmanometer ist folgendermassen konstruiert:

Die beiden Schenkel einer zweimal U-förmig gebogenen Glasröhre von 5 mm lichter Weite kommunizieren nicht nur unten, sondern auch oben miteinander, so lange diese letztere Kommunikation nicht durch den Hahn b unterbrochen wird. Der untere Teil des Manometers ist bis zur Mitte, dort wo sich beiderseits der 0-Punkt der aufgeätzten Millimeterteilung befindet, mit der Manometerflüssigkeit (Paraffinöl) gefüllt. Die Teilung reicht auf der rechten Seite 20 cm weit nach abwärts, auf der linken 20 cm weit nach aufwärts. Das Manometer kann demnach zur Messung eines von rechts her wirkenden Überdruckes bis zum Ausmasse

1) Meunier, C. r. **98**, 1268 (1884). — La Coste, B. **18**, 2122 (1885). — Dyson, Ch. News **55**, 87 (1887). — Bott u. Macnair, B. **20**, 916 (1887). — Schall, B. **20**, 1827, 2127, 1435, 1759 (1887) — **21**, 100 (1888). — Richards, Ch. News **59**, 39, 87 (1889). — Eykman, B. **22**, 2754 (1889). — Bleier, Neue gasom. Methoden 293. — Schall, B. **22**, 140 (1889). — **23**, 919, 1701 (1890), J. pr. **(2)**, **45**, 134 (1892), **50**, 88 (1894). — Demuth u. V. Meyer, B. **23**, 311 (1890). — Krause u. V. Meyer, Z. phys. **6**, 5 (1890). — Lunge u. Neuberg, B. **24**, 729 (1891). — Traube, phys. chem. Methoden. — Bodländer, B. **27**, 2267 (1894).
2) M. **20**, 505, 909 (1899) — **21**, 599 (1900).

von 400 mm Paraffinöl (= ca. 24 mm Hg) verwendet werden. Der rechte Schenkel des Manometers ist dicht oberhalb des Nullpunktes der Teilung bis nahe zum Glashahn *b* verengt. Auch der horizontale Rohransatz *m* ist eine Kapillare; nicht so der zweite Ansatz *n*.

Wenn das Manometer mit Hilfe der beiden Rohransätze *m* und *n* bei geschlossenem Hahne *b* zwischen zwei abgeschlossene Druck-

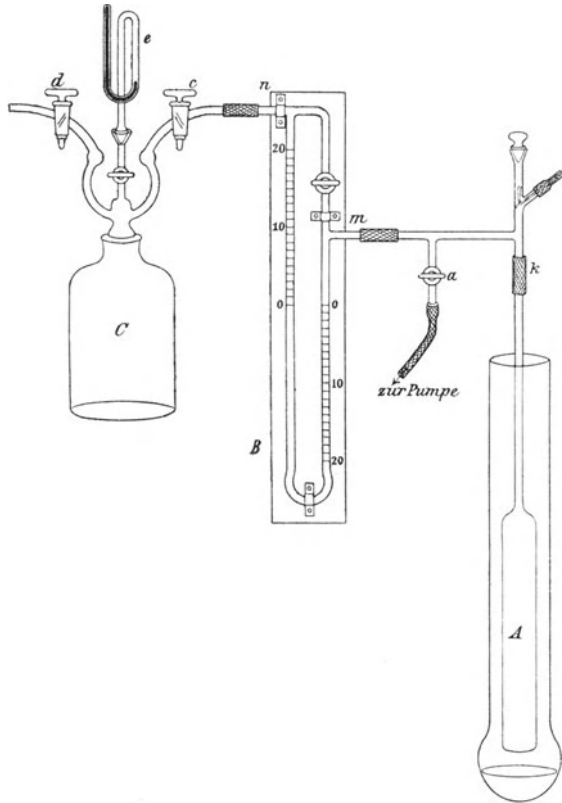


Fig. 110.

systeme eingeschaltet ist, so wird sich die geringste Druckdifferenz — die von rechts positiv sein muss — zu beiden Seiten der Flüssigkeitssäule durch eine Verschiebung derselben kundgeben, und der an der Skala abzulesende Niveau-Unterschied (gleich der Summe der Ablesungen an beiden Schenkeln) gibt das Mass für diese Druckungleichheit.

Bei geöffnetem Hahne *b* hingegen tritt keine Verschiebung der Flüssigkeit ein, da der Druckausgleich nun durch die zweite Kommunikation oberhalb der beiden Flüssigkeitsniveaux stattfindet; dementsprechend

wird das durch Schliessen des Hahnes b in Funktion getretene Manometer durch Öffnen desselben wieder ausgeschaltet. Damit der Druckausgleich durch den geöffneten Hahn b in jedem Falle genügend rasch erfolge, darf dessen Bohrung nicht kapillar sein, und auch die verengten Stellen des Manometers sollen nicht weniger als 2 mm weit sein.

Um ein Austreten der Manometerflüssigkeit aus den Schenkeln zu vermeiden, darf man das Manometer weder einem zu hohen Überdrucke, noch aber einem Minderdrucke auf der rechten Seite aussetzen. Auch mache man es sich zur Regel, den Hahn b stets geöffnet zu lassen und nur direkt für die Differentialbestimmung zu schliessen.

Die Hähne am Vakuumreservoir sind schief gebohrt. Ferner besitzt der dem Differentialmanometer zugewandte Hahn c einen feinen vertikalen Schlitz im Schlüssel, der gestattet, bei gewisser Stellung des Hahnes (der in der Zeichnung angedeuteten) langsam Luft in den Apparat einzulassen, ohne dass das Vakuum des Reservoirs verloren geht. Der Apparat soll so gut schliessen, dass, wenn er auf 2 mm ausgepumpt war, im Laufe von 48 Stunden keine am Manometer sichtbare Druckzunahme erfolgt.

Ausführung der Bestimmung.

Die Substanz wird in den Warteraum gebracht (wie in der Figur ersichtlich) die Birne angeheizt und nun der Apparat bei ausgeschaltetem Manometer vom Hahne a aus bis zum gewünschten Minderdrucke (2—3 mm) mittelst einer Quecksilberpumpe evakuiert. Ist in dem Vakuumreservoir von vorhergehenden Bestimmungen noch gutes Vakuum vorhanden, so wird die Flasche durch den Hahn c erst dann mit dem Apparate verbunden, bis auch in ihm die gleiche Druckverminderung erreicht ist.

Das nach Belieben weiter evakuierte System wird nun durch Sperrung von a (respektive auch von d) vom Aussenraume abgeschlossen. Jetzt wird durch Drehung des Hahnes b das Manometer, dessen Flüssigkeit bis jetzt natürlich im Gleichgewichte gestanden ist, eingeschaltet. Durch minutenlange Beobachtung des Niveaus, das diesfalls unbewegt bleiben muss, kann wieder genauest Temperaturkonstanz und vollkommene Dichtigkeit konstatiert werden. Ist dem so, so wird die Substanz in den Heizraum fallen gelassen. Das Verdampfen derselben bewirkt sofort eine Verschiebung des Flüssigkeitsstandes im Manometer, die beobachtet wird. Sobald Konstanz eingetreten ist (1—4 Minuten) liest man ab und hat die zur Berechnung notwendige Grösse p. Hiemit ist die Bestimmung beendet. Das Manometer wird ausgeschaltet und während des Erkaltes Luft langsam durch die Rille von c in den Apparat eingelassen.

Zum Einbringen der Substanz in den Verdampfungsraum bedient man sich für Körper, die bei dem zu verwendenden Drucke über 100° sieden, kurzer, offener Gefässchen. Für niedriger siedende Verbindungen werden Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel verwendet. Die Schwierigkeit, dieselben innerhalb des Warteraumes noch geschlossen zu halten, während sie in den Verdampfungsraum offen gelangen sollen, wird dadurch überwunden, dass der Glasstöpsel mit einem runden Kopfe versehen wird, welcher um eine Spur dicker ist, als der Leib des Fläschchens. Durch vorsichtiges Zurückziehen des Glasstabes der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzuhalten, während das Fläschchen geöffnet in den Verdampfungsraum hinabfällt, worauf man dann den Stöpsel nachfolgen lassen kann.

Berechnung des Molekulargewichtes.

Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:

$$M = k \cdot \frac{q}{p}$$

wobei q das Gewicht der eingebrachten Substanz,

p die durch das Vergasen derselben erfolgte Druckerhöhung und

k die „Konstante“ des Apparates für die Versuchstemperatur bedeutet.

Dieselbe repräsentiert die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekelgewicht einer beliebigen Substanz, bei bestimmter Temperatur, vergast hervorbringt.

Die Konstanten.

Die Konstante (als Druck) ist bei demselben Apparate, der stets das gleiche Volumen vorstellt nur eine Funktion des Siedepunktes der Heizflüssigkeit, der Apparat hat also eine „Wasserkonstante“, „Amylbenzoatkonstante“ etc.

Die einmal ermittelten Konstanten haben daher für alle gleich dimensionierten Apparate Geltung, wobei bemerkt sei, dass Differenzen von 3 cc im Volumen, Fehler, die einem geübten Glasbläser nicht unterlaufen, die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen erst um ein Prozent alterieren würden¹⁾.

Es genügt daher die von Bleier und Kohn ermittelten Konstanten anzuführen, und betreffs ihrer Bestimmungsmethoden auf die Literatur²⁾ zu verweisen.

¹⁾ Der Glasbläser P. Haack, Wien IX, Mariannengasse, liefert den Apparat unter Garantie des Volumens.

²⁾ M. 20, 518 (1899).

Tabelle der Konstanten für einen Apparat von 393 cc Inhalt.

	Siedepunkt	Konstante
Benzol	80 ⁰	826
Wasser	100	870
Toluol	110	905
Xylol	140	973
Cymol	175	1050
Anilin	183	1060
Äthylbenzoat	212	1133
Naphthalin	218	1144
Thymol	230	1177
Amylbenzoat	262	1232
Diphenylamin	310	1316
Quecksilber	360	1447
Schwefel	448	1634

Will man eine Molekelgewichtsbestimmung bei einer anderen Temperatur ausführen, so findet man die entsprechende Konstante C_x für die Temperatur T_x aus der zur nächstliegenden Temperatur T_1 gehörigen Konstante C_1 nach der Gleichung:

$$C_x = \frac{C_1 T_x}{T_1}$$

Ist der Apparat um geringe Volumsdifferenzen von 393 cc Inhalt verschieden, so kann man zu den ersten Molekelgewichtsbestimmungen die obigen Konstanten benützen und dieselben dann auf Grund der eigenen Bestimmungen korrigieren, da ja jede Molekulargewichtsbestimmung gleichzeitig eine empirische Bestimmung der Konstante vorstellt.

Man habe z. B. unter Benutzung einer der obigen Konstanten c für eine Substanz, deren Molekelgewicht nach der Analyse nur ein Multiplum von 60 sein kann, den Wert 117 gefunden. Danach kann das Molekelgewicht der Substanz nur 120 sein. Mit Benützung dieses theoretischen Molekelgewichtes berechnet man nun aus den Zahlen der Bestimmung auf Grund der Proportion

$$q : p = m : c$$

die Konstante und erhält so den korrigierten Wert c_1^1 für dieselbe. Aus dieser korrigierten Konstante für die eine Temperatur können dann die Konstanten $c_2^1, c_3^1 \dots$ für die anderen Temperaturen entweder mittelst der Temperaturen

$$c_1^1 : c_2^1 = T_1 : T_2 \text{ etc.}$$

oder mittelst der Bleier-Kohnschen Konstanten nach den Proportionen

$$c_1^1 : c_1 = c_2^1 : c_2 = c_3^1 : c_3 \text{ etc.}$$

abgeleitet werden.

2. Molekelgewichtsbestimmung aus der Gefrierpunkts- erniedrigung.

Nach Raoult zeigen äquimolekulare Lösungen des gleichen Lösungsmittels gleiche Gefrierpunktsdepression.

Die Gefrierpunktserniedrigung, welche 100 gr Lösungsmittel durch Eintragen eines Gramm-Molekelgewichtes einer beliebigen Substanz erfahren, wird als Molekeldepression oder als Gefrierkonstante bezeichnet.

Über die Berechnung des Molekulargewichtes vermittelt der durch die kryoskopische Methode erhaltenen Daten siehe weiter unten.

Von den zahlreichen zu den kryoskopischen Bestimmungen vorgeschlagenen Verfahren seien als die meist geübten diejenigen von Beckmann, Baumann und Fromm, sowie Eykman ausführlicher besprochen.

A. Verfahren von Beckmann¹⁾.

Diese, die genaueste, meist verbreitete und allgemein angewandte Methode sei vor allem dargelegt.

Der von Beckmann angegebene Apparat wird durch die Figur 111 veranschaulicht. In dem oberen etwas erweiterten Ende des Gefrierrohres A ist vermittelt eines weichen Gummistöpsels

1. das Centigrad-Thermometer, D,
2. der vertikale Teil des Trockenrohres, F,

befestigt.

Der durch letzteres hindurch ziemlich anschliessend geführte Rührer, E, lässt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindrahte, oder, der geringeren Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstabe, an dessen unterem Ende vermittelt des bekannten roten Einschmelzglases ein starker Platinring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch.

Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuches den Apparat verschliessen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohres F zu schieben.

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren Falle durch den Tubus, welcher je nach dem

¹⁾ Z. phys. **2**, 638 (1888) — **7**, 323 (1891) — **15**, 656 (1894) — **21**, 239 (1896) — **22**, 617 (1897). — Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin (1898) — Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Methode, Leipzig, Engelmann (1895). — F. W. Küster, Z. phys. **8**, 577 (1891).

Lösungsmittel mit Kork, Kautschuk oder Glas zu verschliessen ist. Falls der Rührer sich schwer bewegt und mit dem Thermometer nicht parallel läuft, wird das Vertikalrohr von F mit einer Schnur oder einem Gummiband an das Thermometer herangezogen oder durch Zwischenschieben eines Korkstückchens in die richtige Lage gebracht.

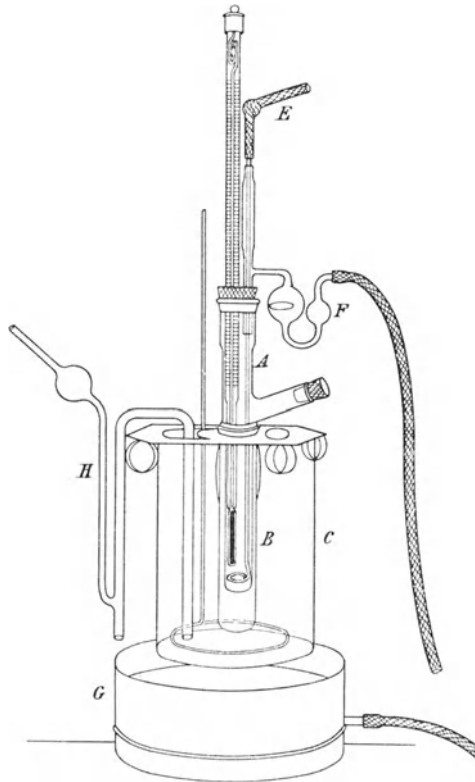


Fig. 111.

An den Metaldeckel des Kühlgefässes sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels B nach Entfernung des Gefriergefässes und vier Metallringe festgenietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Mit grösster Bequemlichkeit lassen sich so die Hauptteile des Apparates aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuss oder Stativring stellen. Durch den grösseren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man Eis und Wasser nachfüllen, die kleinere seitliche Öffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstiftes. An dem mittleren, den Luft-

mantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um ein Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Heber, H, ist zum Ablassen der Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz, G, zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Temperaturen wird das Kühlgefäß, C, zweckmässig mit einem schlechten Wärmeleiter, Filz, umgeben.

Für wässrige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäß vielfach ein gewöhnliches, nicht tubuliertes, starkwandiges Probierrohr.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittelst des oberen Stöpsels den Rührer so weit seitwärts, dass der Zugang zum Rohre frei wird.

Um aus dem Stutzen etwa anhaftende Substanz in Lösung zu bringen, füllt man denselben durch Neigen des Gefrierrohres mit Lösungsmittel. Teilchen Substanz, welche sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohres durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver presst man zu Pastillen. Dieselben kommen auch zur Verwendung, wenn die Versuche mit sehr wenig Lösungsmittel auszuführen sind. Bei Benutzung eines Thermometers mit kurzem Gefässe genügen alsdann zur Ermittlung von Molekulargewichten etwa 5 cc Lösungsmittel und einige Centigramme Substanz.

Das Einimpfen von Krystallen zum Einleiten des Erstarrens lässt sich, wie früher mitgeteilt, in den meisten Fällen umgehen, es wird nur notwendig, wenn die Lösung soviel Substanz enthält, dass bei der Unterkühlung eine Abscheidung derselben stattfinden würde. Es ist indessen das Einimpfen so bequem ausführbar, dass man dasselbe in allen Fällen anwenden wird, wo sich eine unbequeme Verzögerung der Krystallisation bemerkbar macht.

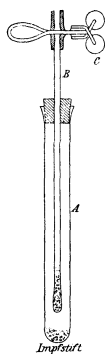


Fig. 112.

Etwas abweichend von dem Vorschlage von Klobukows, welcher das Gefrieren vermittelst einer dünnwandigen Kapillare einleitet, worin ein Tropfen des betreffenden Lösungsmittels gefroren ist, verfährt Beckmann in der folgenden Weise: In das Rohr A (Fig. 112) bringt man eine kleine Menge Lösungsmittel, saugt dieselbe in das zu Boden gesenkte Rohr B fast völlig auf, erhält die Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahnes C schwebend und lässt nun freiwillig oder nach dem Einsetzen von A in die Kühlflüssigkeit erstarren. Wird die Röhre B, nachdem sie etwas emporgezogen und mit dem Stöpsel aus ihrem Luftmantel entfernt ist, von unten nach oben soweit erwärmt, dass der angefrorene Substanzcylinder sich loslöst, so kann man denselben, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht etwas aus der Röhre

herausschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in den Luftmantel A zurückgebracht, welcher beständig ins Kühlwasser zu stellen ist, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstiftes“ unterhalb der Lufttemperatur liegt.

Beim Versuch führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohres ein und berührt damit den Rührer am unteren Ende, während dieser mit der linken Hand in die Höhe gezogen wird. Da der Impfstift kompakt ist und unter dem Gefrierpunkt abgekühlt bleibt, lässt er sich auch bei niedrig schmelzenden Substanzen, wie Wassereis, bequem handhaben.

Von grosser Wichtigkeit ist, namentlich bei der Benutzung von Eisessig und Phenol als Lösungsmittel, die Abhaltung von Luftfeuchtigkeit.

Auwers¹⁾ hat deshalb eine Verbindung von Kork und Rührer durch eine Kautschukmembran in Vorschlag gebracht; nach Beckmann²⁾ ist indessen Gummi für Wasserdampf nicht undurchlässig.

Die von Beckmann a. a. O. beschriebene Schutzvorrichtung f (Fig. 111) wird derart benützt, dass man in das Kugelrohr so viel konzentrierte Schwefelsäure bringt, dass dieselbe das Verbindungsstück der Kugeln füllt, und einen so lebhaften Strom trockener Luft hindurchschickt, dass die Blasen eben nicht mehr zu zählen sind.

In einer späteren Publikation³⁾ empfiehlt Beckmann ein sehr bequemes, unter Quecksilberverschluss luftdicht gehendes Rührwerk. (Fig. 113, 114.)

Den Beckmann'schen Rührer kann man sich leicht aus 3 Glasröhren von verschiedener Weite selbst darstellen. Zum Verschlusse dienen Korke, die mit Kollodium überzogen und wieder völlig getrocknet sind. An der Stelle, wo der Platinrührer den oberen Kork passiert, lässt man eventuell etwas Siegelack auffliessen. Zur Verbindung der Rührers R mit der Zugschnur S kann jede beliebige Klemmschraube Verwendung finden, welche schwer genug ist, um ein Niederfallen des Platinrührers zu bewirken. Zum Einfüllen bezw. Entfernen des Quecksilbers dient zweckmässig die in Fig. 116 abgebildete Pipette, welche man leicht aus einer sog. Liebig'schen Ente durch Ausziehen des Röhrchens bei a erhält.

Auf das Rohr b wird die Ausflussspitze c befestigt. Zum Überfüllen in das Gefäss Q lässt man das Quecksilber aus c ausfliessen. Soll das Quecksilber aus Q entfernt werden, so taucht man die Kapillare a hinein und saugt vermittelst eines in der Figur punktiert gezeichneten Gummischlauches bei c. Die Pipette dient auch zur ständigen Aufbewahrung der benötigten Quecksilbermenge.

1) B. **21**, 536 (1888).

2) Z. phys. **2**, 642 (1888).

3) Z. phys. **22**, 617 (1897).

Feuchtigkeit oder flüchtige Substanzen, welche vielleicht von früheren Versuchen her dem Quecksilber anhaften und leicht zu Fehlern führen, können in der Pipette durch Überleiten trockener Luft und eventuelles Erwärmen leicht entfernt werden.

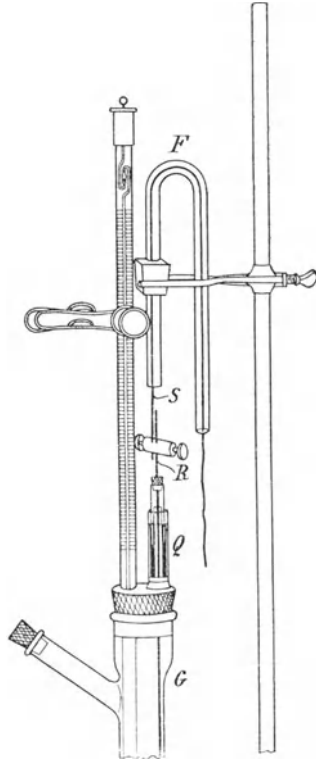


Fig. 113.

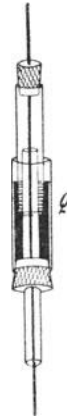


Fig. 114.

Beim Arbeiten hat man darauf zu achten, dass die Stöpsel besonders in den Bohrungen gut schliessen und dass durch richtiges Einstellen von F (Fig. 113) ein Herausziehen des Rührers aus dem Quecksilber ausgeschlossen ist.

Einen ähnlichen Rührer (Fig. 115) hat gleichzeitig Kaiser¹⁾ beschrieben.

Auf dem Boden der Röhre a ist die Röhre b eingeschmolzen; durch letztere wird der Platinrührer p geführt, welcher in der Röhre c luftdicht eingeschmolzen ist. Der durch die Röhren a und b gebildete Zwischen-

¹⁾ Z. phys. **22**, 618 (1897).

raum wird etwas über die Hälfte mit Quecksilber angefüllt, wodurch die Röhre c, die über der Röhre b gleitet, luftdicht verschlossen wird. Die Länge des Röhrensatzes beträgt ca. 10 cm; der Durchmesser der äussersten Röhre ca. 1 cm. Mit Hilfe einer Kautschukhülse kann man leicht Röhre a



Fig. 115.

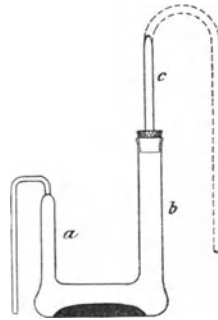


Fig. 116.

und c verschliessen, so dass man das Rührwerk auf den Arbeitstisch legen kann, ohne Gefahr zu laufen, dass Quecksilber verschüttet wird.

Verwendet man luftempfindliche Lösungsmittel, so schickt man einen indifferenten Gasstrom (Kohlensäure) durch den Apparat²⁾.

Elektromagnetisches Rührwerk von Beckmann³⁾.

Den sichersten Abschluss von Luftfeuchtigkeit erzielt man, wenn man den Rührer bei geschlossenem Gefrierpunktsapparate vermittelt eines Elektromagneten in Bewegung erhält. Der hiezu von Beckmann angewandte Apparat besteht (Fig. 117) aus:

- A. dem eigentlichen Gefrierpunktsapparat (links),
- B. der Stromquelle, als welche in der Figur eine Gülcher'sche Thermosäule zum Teile abgebildet ist (rechts),
- C. dem Stromunterbrecher, für welchen ein Metronom hergerichtet werden kann (Mitte).

¹⁾ B. **24**, 1432 (1891).

²⁾ Küster, Z. phys. **8**, 579 (1891). — Helff, Z. phys. **12**, 217 (1893).

³⁾ Z. phys. **21**, 240 (1896).

A. Gefrierapparat. Das in Fig. 118 noch besonders abgebildete Gefrierrohr ist so kurz zu nehmen, dass die ganze Skala des Thermometers sich über dem Verschlussstöpsel befinden kann.

Der Rührer besteht entweder aus einem oberen schmiedeeisernen Ringe, welcher ganz mit dünnem Platinblech bekleidet ist und an, mittelst Gold angelöteten, Platindrähten die als eigentlicher Rührer dienenden beiden unteren gewellten Platinblechringe trägt, oder noch zweckmässiger nach

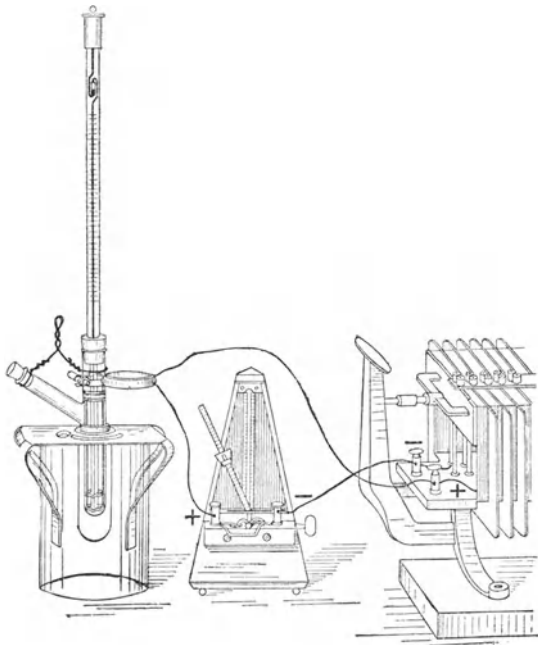


Fig. 117.

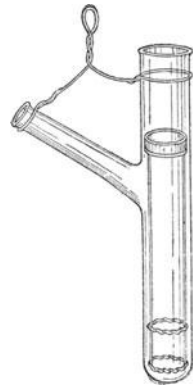


Fig. 118.

E. Moufang¹⁾ aus einem gewellten Nickelcylinder. Der gesamte Rührer wiegt 14—15 gr.

Der hufeisenförmige Elektromagnet trägt auf einem Eisenkerne von 8 mm Dicke zunächst eine Lage Papier zur Vermeidung von Kurzschluss; sodann sind vier Lagen von mit Seide umsponnenem 0.8 mm dickem Kupferdraht darauf gewickelt. Aussen folgt noch eine schützende Umhüllung von Guttaperchapapier. Durch eine Messingstellschraube können die eisernen Polschuhe an Gefrierrohren von beliebiger Weite befestigt werden. Gesamtgewicht: 160—170 gr.

¹⁾ Preis-Arbeit der Julius-Maximilians-Universität Würzburg, pag. 11 (1901).

B. Stromquelle. Um den Rührer etwa 1.5 cm zu heben, sind bei ca. 1.7 Volt etwa ebenso viel Ampères erforderlich. Für diesen Strom würde bereits ein Chromsäureelement genügen, doch ist ein kleiner Akkumulator oder insbesondere eine Gülcher'sche Thermosäule wegen grösserer Konstanz empfehlenswerter.

C. Stromunterbrecher. Die Stromunterbrechung wird durch eine in Quecksilbernäpfchen eintauchende Wippe erzielt, welche an die verlängerte Achse des Pendels eines Mälzel'schen Musikmetronoms angebracht wird. Man kann auch nach Ostwald und Luther¹⁾ eine gewöhnliche Wanduhr verwenden, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seitlich angebrachte Platinkontakte berührt und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators im Elektromagneten schliesst. Das Metronom bietet den Vorteil, die Zahl der Stromunterbrechungen regulierbar zu machen²⁾.

Die Genauigkeit der Bestimmungen³⁾ im Beckmann'schen Apparat beträgt etwa ± 5 0/0.

b) Apparat von Baumann und Fromm⁴⁾.

Für Bestimmungen, bei denen keine allzugrosse Genauigkeit erfordert wird, namentlich auch für das nicht hygroskopische Naphthalin als Lösungsmittel, erhält man nach dem Verfahren von Baumann und Fromm auf ausserordentlich bequeme Weise verwendbare Resultate. Die Anordnung des Apparates geht aus der Zeichnung (Fig. 119) hervor.

a ist ein starkwandiges cylindrisches Gefäss von 3 cm Durchmesser und 10 cm Länge, welches sich bei b zu einem offenen Fortsatz von 5 cm Länge erweitert. Als Verschluss dient ein becherförmiger Einsatz c, welcher in die Erweiterung so hineinpasst, dass er darin festsitzt; in demselben befinden sich zwei runde Öffnungen für Thermometer und Rührer; letztere sind durch Korkscheiben d und e in den Öffnungen frei aufgehängt.

Bei den Bestimmungen wird dieser Apparat bis an die bei b bezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas gebracht, welches durch eine Gasflamme geheizt wird. Um nach erfolgtem Schmelzen nicht längere Zeit warten zu müssen, kühlt man das Wasserbad durch

1) Physiko-chemische Messungen 2. Aufl., pag. 295 (1902).

2) Der Apparat wird von F. O. R. Götze in Leipzig geliefert.

3) Genauere Bestimmungen können unter Beachtung besonderer Kautelen ausgeführt werden. Siehe Nernst und Abegg, Z. phys. **15**, 681 (1894). — Loomis, Wied. **51**, 500 (1894). — Wildermann, Z. phys. **19**, 63 (1896). — Abegg, Z. phys. **20**, 207 (1896). — Raoult, Z. phys. **27**, 617 (1898). — Raoult, Kryoskopie, Coll. Scientia Paris 1901.

4) B. **24**, 1432 (1891).

Zugeben von kaltem Wasser auf 78° ab, wobei jede Erschütterung sorgfältig zu vermeiden ist. Der Boden des Glaseinsatzes wird zweckmässig mit Watte bedeckt.

Das benutzte Thermometer ist von 69 bis 82° in $\frac{1}{20}$ Grade geteilt, so dass man mit ziemlicher Sicherheit noch $\frac{1}{100}$ Grade ablesen kann. Der Teilstrich 78° befindet sich ca. 15 cm über dem unteren Ende.

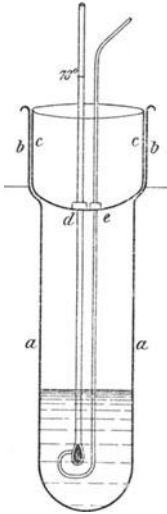


Fig. 119.

Man verwendet durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Naphthalin, welches zur Vertreibung der letzten Spuren Alkohol eine zeitlang auf dem Wasserbade geschmolzen erhalten wird. Es schmilzt bei ungefähr 79.5° .

Zu jedem Versuche dienen 30 gr Naphthalin. Die molekulare Depression desselben wurde mit diesem Apparate zu 69.6 bestimmt.

Neuerdings¹⁾ verwendet Fromm einen enger dimensionierten Cylinder ($dm = 2$ cm) und dementsprechend geringere Mengen (10 gr) Naphthalin.

Der Erstarrungspunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man, wenn das in dasselbe eintauchende Thermometer auf 78.5 bis 78.7° gesunken ist, rasch und energisch den Rührer bewegt, bis der Quecksilberfaden zu steigen aufhört. Man nimmt aus mehreren Bestimmungen das Mittel und wählt die Menge der nunmehr einzutragenden Substanz so gross, dass die Depression,

wenn möglich, mehr als 0.2 Grade beträgt.

Ein ähnlicher Apparat dient zu Bestimmungen mit Eisessig (Fromm²⁾).

Ein starkwandiger, cylindrischer Glasbecher, 11 cm lang und 3.5 cm breit, wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen; die eine Bohrung ist für das Thermometer (von 8 bis 20° in $\frac{1}{20}$ geteilt), die andere für den Rührer bestimmt. Man ermittelt zunächst den Gefrierpunkt einer nicht gewogenen Menge Eisessig, indem man durch Eintauchen des Bechers in Eiswasser unterkühlt, dann aussen abtrocknet und durch heftiges Rühren die Erstarrung hervorruft. Die Maximalhöhe des Thermometerstandes wird als Gefrierpunkt notiert. Hierauf wird der Apparat gereinigt und getrocknet. Nun wägt man die zu untersuchende Substanz in einem Messkolben zu 50 cm³ ab, gibt von dem gleichen Eisessig hinzu, bis nach dem Umschwenken bei aufgesetztem Stopfen klare Lösung eingetreten ist, füllt bis zur Marke auf, wägt wieder, sorgt für gleichmässige Mischung und giesst die Lösung ohne nachzuspülen in den Glasbecher, um den Gefrierpunkt neuerdings zu ermitteln.

¹⁾ Miller u. Kiliani, Lehrb. 4. Aufl. 587.

²⁾ a. a. O. 584.

c) Depressimeter von Eykman¹⁾.

Neben Eisessig, Naphthalin und Benzol ist namentlich das Phenol für kryoskopische Bestimmungen sehr zu empfehlen, erstens weil es eine grosse Lösungsfähigkeit für die meisten Körper besitzt, zweitens einen etwas über Zimmertemperatur gelegenen Schmelzpunkt hat, so dass die Kühlung ausschliesslich durch Luft bewirkt werden kann, und endlich drittens sich durch eine hohe Molekulardepression (berechnet = 76) auszeichnet, so dass bei einer leicht zu erzielenden Depression von 2 bis 3 Grad Differenzen von $\frac{1}{100}$ Grad das Resultat wenig beeinflussen. Da der Eykmansche Apparat, welcher speziell für Bestimmungen mit Phenol konstruiert ist, auch der Hygroskopizität der Karbolsäure Rechnung trägt, ist er sehr wohl geeignet in vielen Fällen gute Dienste zu leisten.

Derselbe besteht (Fig. 120) aus einem kleinen Kölbchen A von ca. 10 cm³ Inhalt, worin ein kleines Thermometer über 6 Grade in $\frac{1}{20}$ Grade geteilt (entsprechend ca. 40—34° C.) eingeschliffen ist. Das „Depressimeter“ kann auf eine Spirale gesetzt und durch den passend ausgehöhlten Kork K in einem Standcylinder fixiert werden.

Nachdem vorher mit dem Apparate der Gefrierpunkt des Phenols festgestellt worden ist, werden in das Kölbchen ca. 0.002 Grammmolekül (bis auf mgr. genau gewogen) der Substanz hineingebracht, ferner etwa bis zur Höhe d (entsprechend 6—8 gr) Phenol eingegossen, das Thermometer eingesetzt und die Gesamtmenge des Phenols + Substanz durch Wägung bestimmt. Nachdem die Substanz sich gelöst hat, wird der Inhalt zur partiellen Krystallisation gebracht und sodann durch Erwärmen wieder soweit aufgetaut, bis nur noch wenige Krystallnadeln in der Flüssigkeit schweben, wobei man Sorge trägt, dass die Temperatur nicht erheblich über den Gefrierpunkt des Gemisches steigt.

Man setzt nun das Depressimeter in den Standcylinder und lässt unter sanftem Schütteln erstarren. Die Temperatur geht zunächst einige Zehntel unter den wahren Gefrierpunkt herab, um sodann unter teilweisem Ausfrieren des Lösungsmittels schnell zu steigen. Das genügend lang konstant bleibende Maximum wird unter Benutzung einer Lupe bestimmt, wobei die Hundertelgrade geschätzt werden. Man nimmt das Mittel mehrerer Bestimmungen.

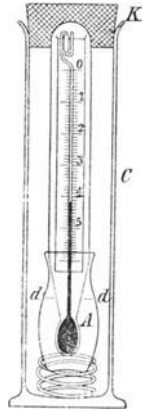


Fig. 120.

d) Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktbestimmungen.

Das Molekulargewicht M einer gelösten Substanz findet man nach der Gleichung:

¹⁾ Z. phys. 2, 964 (1888) — 3, 113, 205 (1889) — 4, 497 (1889).

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot S}{\Delta \cdot L}$$

in welcher

K die molekulare Depression (Gefrierpunktskonstante)

S die gewogene Menge der Substanz,

Δ die Depression in Graden und

L das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet.

Die Gefrierpunktskonstante lässt sich nach van 't Hoff¹⁾ aus der absoluten Gefrierpunkttemperatur des Lösungsmittels T und seiner Schmelzwärme w nach der Gleichung

$$K = \frac{0.0198 T^2}{w}$$

berechnen. Experimentell wird sie gefunden, indem man Körper mit bekannten Mol.-Gew. zur Gefrierpunktsbestimmung verwendet. Es ist dann

$$K = \frac{\Delta \cdot L \cdot M}{100 S}$$

Im folgenden sind die Konstanten für die hauptsächlich in Frage kommenden Lösungsmittel zusammengestellt.

	Schmelzpunkt	K	Anmerkung
Äthylenbromid	9°	117.9	Im Dunkeln aufzubewahren.
Ameisensäure	8°	27.7	Unterkühlung um 0.5° erforderlich, hygroscopisch.
Anilin	6°	58.7	
Benzoëssäure	122°	78.5	
Benzol	5.4°	50.0	
Bromoform	8°	133.0	
Essigsäure	17°	39.0	hygroscopisch; um 0.5° unterkühlen.
Naphthalin	80°	69.0	
Nitrobenzol	5.3°	70.0	
Phenanthren	99°	120	
Phenol	40°	72	hygroscopisch.
Stearinsäure	53°	42.5	Käufliches Produkt. Um 0.6° unterkühlen.
p-Toluidin	42.5°	51.0	
Wasser	0°	18.5	Um 0.5° unterkühlen.

¹⁾ Z. phys. **1**, 496 (1887).

e) Wahl des Lösungsmittels.

Die brauchbarsten Lösungsmittel sind im allgemeinen Benzol, Eisessig, Phenol und Naphthalin.

Was die Nichtverwendbarkeit einzelner Lösungsmittel in bestimmten Fällen anbelangt, so darf man keine mit der Substanz feste Lösungen gebende Solventien anwenden.

Diese Erscheinung wird beobachtet:

1. Bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz isomorph sind,
2. Bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz chemisch verwandt sind, soweit cyclische Verbindungen in Betracht kommen.

Elektrolyte dürfen nicht in stark dissociierenden Medien untersucht werden.

Association¹⁾. Die sauerstofffreien Lösungsmittel: Benzol, Bromoform, Naphthalin und Phenanthren wirken auf hydroxylhaltige und solche Substanzen, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehen können, (Säuren, Oxime, Alkohole, Phenole, Säureamide etc.) associierend, in konzentrierteren Lösungen wird ein höheres bis doppeltes Molekulargewicht gefunden. Die Association steigt mit zunehmender Konzentration.

Nicht associierend wirken die Lösungsmittel vom Wassertypus: Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, Stearinsäure und das Anilin.

Auch für die associierenden Lösungsmittel liefert die Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen nahezu oder vollkommen genau die Werte für das einfache Molekulargewicht, das auf jeden Fall durch Extrapolation gefunden werden kann, wenn man die Werte für verschiedene Konzentrationen bestimmt und in eine Kurve vereinigt.

Wasserfreie Blausäure (Smp. = -15° , K. = 21,7) wird von Piloty, B. **35**, 3116 (1902) für die Untersuchung von Nitroverbindungen empfohlen²⁾.

¹⁾ Auwers, Z. phys. **18**, 595 (1895). — **21**, 337 (1896). — **23**, 449 (1897). — **30**, 300 (1899). — **32**, 39 (1900). Auwers und Smith, Z. phys. **30**, 327 (1899). — Mann, Inaug.-Diss. Heidelberg **1901**. — Smith, Dissert. Heidelberg, **1898**. — Gierig, Inaug.-Dissert. Greifswald, **1901**. — Siehe weiter über das Verhalten der einzelnen Substanzgruppen im Register.

²⁾ Unter den seltener benutzten Lösungsmitteln wären noch zu nennen: p-Dibrombenzol Smp. = 87° , K. = 124. — m-Dinitrobenzol Smp. = 91° , K. = 106° . — 2.4.6 Trinitrotoluol Smp. = 81° , K. = 115° . — p-Toluoylsäuremethylester Smp. = 33° , K. = 62. — p-Dichlorbenzol Smp. = 53° , K. = 77. — Benzil Smp. = 94° , K. = 105. — 2.4 Dinitrotoluol Smp. = 70° , K. = 89. — p-Nitrotoluol Smp. = 52° , K. = 78. — p-Chlornitrobenzol Smp. = 83° , K. = 109. — p-Chlorbrombenzol Smp. = 67° , K. = 92. — Oxalsäuredimethylester Smp. = 54° , K. = 50. — Resorcin Smp. = 110° , K. = 68.

3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung.

A. Direkte Siedemethode.

Verfahren von Beckmann¹⁾.

a) Älterer Apparat.

Einrichtung und Beschiekung des Apparates. (Fig. 121.)
Als Siedegefäß dient das separat abgebildete Kölbchen A, welches am

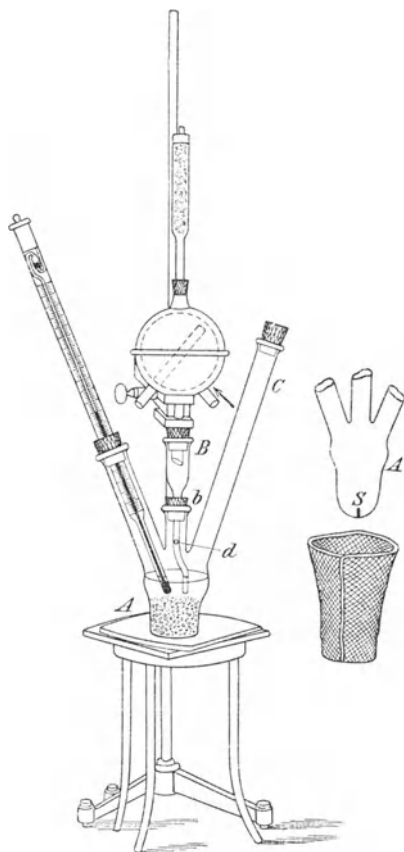


Fig. 121.

Boden zur Siedeerleichterung mit einem dicken eingeschmolzenen Platindraht s versehen und dreifach tubuliert ist. Man gibt in dasselbe bis etwa zur

¹⁾ Z. phys. **4**, 543 (1889) — **8**, 223 (1891) — **15**, 661 (1894) — **21**, 245 (1896) — **40**, 130 (1902).

halben Höhe das Füllmittel, zum Beispiel Granaten, befestigt mittelst Kork oder Glasschliff in dem weiteren Röhrenansatze das Thermometer, so dass es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus b das Rückflussrohr B in der Weise, dass das Dampfloch d als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfliessen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflussrohres um seine Achse dafür zu sorgen, dass es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr C versperret. So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Decigramme oder Centigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, bis das Thermometergefäss ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Teile des Kölbchens stehen, und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmässigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflussrohres bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe, welcher den Boden frei lässt, oben aber mit Watte ausgestopft wird, und gibt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Aufstellung an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten Soxhletschen Kugelkühler. Das Kölbchen ruht auf einer Asbestplatte. Behufs einer gleichmässigen Erwärmung und zum Schutze der oberen Teile des Apparates gegen Hitze ist über der Heizplatte in geringem Abstände zur Herstellung einer Luftschichte eine zweite Asbestpappe angebracht, welche einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefässes besitzt.

Erhitzung. Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze, leuchtende Flamme, welche ein Bunsenbrenner nach dem Entfernen seiner Brennröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht leuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wässrige Flüssigkeiten. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

An der Erwärmung des Rückflussrohres und durch die Tropfenbildung am Kühler lässt sich der Grad des Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen im allgemeinen so ein, dass zwar das Rückflussrohr von Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Masse in den Kühler aufsteigen, dass je nach der Flüchtigkeit alle 5 bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, dass alsdann das Thermometer in reinem Lösungsmittel und dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man ein genügendes Erhitzen am besten daran, dass die mit mangelhaftem Sieden verbundenen, kleinen Temperaturschwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hier erreicht, wenn die heissen Dämpfe in den sichtbaren Teil des Rückflussrohres aufzusteigen beginnen.

Der Soxhlet'sche Metallkühler, welcher beim Arbeiten mit Asbesthülle insbesondere wegen seiner intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch grosse Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen Liebig'schen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionsgashahn zwar nicht notwendig, aber äusserst bequem. Der Hahn trägt eine gezahnte Kreisscheibe, welche durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, dass während des Versuches die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Deshalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und eine grössere Änderung des Gasdruckes vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Druckes in der Leitung am Nachmittage und Abend wird man die Bestimmungen gern vormittags ausführen. Der Einfluss des Gasdruckes lässt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauches mit einem Quetschhahn den Druck der Leitung zum grossen Teil fortnimmt. Besonders beim Arbeiten mit leicht siedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorsichtsmassregeln.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Ablesungen immer nach dem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparnis mit grosser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während 5 Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert.

Man achte darauf, dass das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, dass der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird.

Ein weiterer Tubus ist auch für die spätere bequeme Entfernung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende Lösungsmittel hergestellt. Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient eine, mit langer, nicht zu enger Kapillare versehene Ostwald'sche Pipette¹⁾, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikcentimeter geteilt werden kann.

Man füllt dieselbe nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit mittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus C durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Feste Körper verwendet man zweckmässig in Form von Pastillen mit einem Durchmesser von 5 bis 6 mm. Dieselben werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen der trockenen Pulver erhalten.

Vor einer Verwechslung der Pastillen schützt man sich durch Nummerieren mit weichem Bleistift. Locker anhaftende Teilchen werden vor dem Wägen mittelst Pinsel abgestaubt.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird aber als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmässig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugeführt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz beigegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 gr bis 0.5 gr Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt, als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederauscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäßes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer gibt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht,

1) Fig. 54 auf pag. 78.

und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Barometerstand. Bei der kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant genommen werden. Ob etwa während einer grösseren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings durch die Beobachtung zu kontrollieren haben.

Beendigung des Versuches. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und lässt das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Konzentration bestimmt.

Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger, als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in dem bekannten Soxhlet'schen Apparate mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel)¹⁾.

Der neuere Apparat von Beckmann gestattet die Menge des erforderlichen Lösungsmittels herabzumindern, der etwas sorgfältigere Behandlung erfordernde Platinstift ist vermieden und der immerhin wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparates wird Rechnung getragen.

Der Apparat (Fig. 122) besteht aus dem Siedegefäss A, welches zwei seitliche Tuben t_1 und t_2 besitzt. t_1 dient zum Einbringen der Substanz, t_2 zum Einführen eines inneren Kühlers K. Das Siedegefäss A setzt sich nach unten bis über den angepassten Ausschnitt einer Asbestplatte L fort und ruht mit dem Boden auf einem darunterliegenden Drahtnetze D. Zum Schutze des Siederohres gegen direkte Berührung mit dem Drahtnetze, bezw. der Flamme wird dessen Boden vermittelt Wasserglas mit etwas Asbestpapier beklebt. Die äussere Luft wird von diesem Gefässe durch den Luftmantel G (ein abgesprengtes Stück eines Lampencylinders), der warme Luftstrom vom oberen Teile des Apparates durch die Glimmerscheibe S abgehalten. Zur Vereinfachung kann man den Tubus t_1 auch weglassen (da der Kühler K leicht herauszunehmen ist) und durch den Tubus t_2 die Substanz einfüllen. Nachdem so viel Lösungsmittel in das Siederohr eingeführt ist, dass später in der Hitze, nach dem Eintragen von Füll-

¹⁾ Z. phys. **21**, 246 (1896) — **40**, 130 (1902).

material, das Quecksilbergefäß des Thermometers davon bedeckt wird, erhitzt man zu so lebhaftem Sieden, dass reichliche Kondensation an dem Innenkühler K stattfindet. Nun wird die Überhitzung durch Eintragen

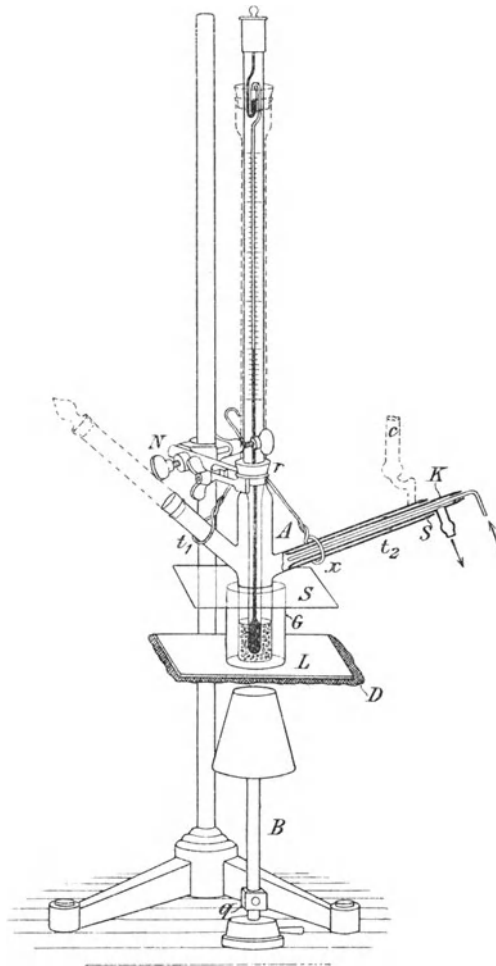


Fig. 122.

von Platintetraedern¹⁾ oder dergl. beseitigt. Die ersten drei bis vier Tetraeder werden ein lebhaftes Aufsieden und starke Temperaturerniedrigung hervorbringen. Fügt man in rascher Folge weitere Tetraeder hinzu, so sieht man, dass die Temperatur sich bald nur noch um ein geringes

¹⁾ Siehe pag. 269.

ändert, und wenn dieselbe auf Zusatz einiger neuer Tetraeder nicht mehr als $\frac{1}{100}$ Grad heruntergeht, so ist der richtige Siedepunkt erreicht. Das Thermometer wird, wenn nötig, in die Höhe gezogen, bis das untere Ende über dem Füllmaterial steht. Andrücken des Quecksilbergefäßes an das Füllmittel oder an die Wandung ändert sichtlich den Stand empfindlicher Thermometer.

Die weiteren Operationen bestehen in einem Ablesen der Temperatur des Lösungsmittels unter ganz leichtem Anklopfen des Thermometers, Einführung der Substanz (gewöhnlich in Pastillenform) und Ab-

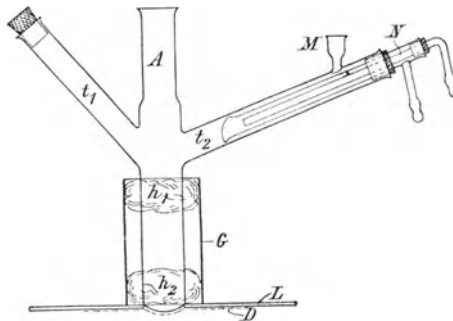


Fig. 123.

lesen der Temperatur der Lösung. Sofort ist der Apparat zur Aufnahme einer neuen Substanzmenge fertig und liefert in kürzester Zeit eine Serie von Bestimmungen bei verschiedener Konzentration.

Man hat dafür zu sorgen, dass das Siederohr dem Ausschnitte der Asbestpappe gut angepasst ist, damit nicht die Flammengase durch das Drahtnetz an dem Ausschnitt vorbei, direkt an den über dem Füllmaterial befindlichen Teil des Siederohres gelangen. Selbstverständlich würde hierdurch die Wirkung der Platintetraeder zum Teile illusorisch gemacht werden. Um ganz sicher zu gehen, wird in der aus Fig. 123 ersichtlichen Weise der untere Teil des Siederohres mit etwas Glaswolle h_2 umgeben. Zur Erhaltung einer stagnierenden Luftsäule ist auch der obere Teil des Luftmantels mit etwas Glaswolle h_1 abgedichtet. Dabei kann man die Glimmerplatte beibehalten oder auch weglassen. Will man von der Durchsichtigkeit des Apparates absehen, so kann auch der ganze Luftmantel mit Glaswolle gefüllt oder unter Weglassen desselben das Siederohr bis über die Tuben mittelst Metalldraht in Glaswolle oder Asbest eingepackt werden.

Ferner hat man zu vermeiden, dass vom Kühlrohre Tropfen direkt in das Siedegefäß zurückfallen. Dazu ist weiter nichts nötig, als dass das innere Kühlrohr am äusseren Tubus, wie in Fig. 123, anliegt; denn dann muss von dem Schnabel des inneren Rohres die Flüssigkeit kon-

tinuierlich abfließen. Das innere Kühlrohr wird stets im äusseren Tubus mit Kork oder Gummi befestigt oder auch zur völligen Sicherung seines Anliegens mit demselben zusammengeschmolzen. Für den Luftausgleich dient der Ansatz M, in dessen erweitertem Teil, vergl. Fig. 122, eventuell, bei hygroskopischen Substanzen, ein kleines Chlorcalciumrohr befestigt werden kann.

Was die Wahl des Füllmaterials anbelangt, so sind für seine Wirksamkeit und Zweckmässigkeit massgebend:

1. ein genügend hohes spezifisches Gewicht, um ein Aufwirbeln vom Boden der Flüssigkeit zu verhindern,
2. eine nicht zu kleine Oberfläche, damit sich genügend Luftbläschen und Siedestellen ausbilden können,
3. eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen die damit in Berührung kommenden Flüssigkeiten,
4. die leicht zu bewerkstellende Reinigung.

Allen diesen Anforderungen entspricht eng zusammengerolltes dünnes Platinblech von 0.015—0.3 mm Dicke, durch dessen Zerschneiden unter jedesmaligem Drehen um 90° die erwähnten Tetraeder¹⁾ hergestellt sind, in ausgezeichneter Weise. Wegen des hohen spezifischen Gewichtes des Platins wird es nicht aufgewirbelt, zwischen den einzelnen Lagen sind grosse Mengen festhaftender Luft eingeschlossen, das Material ist in höchstem Grade chemisch widerstandsfähig, und schliesslich lässt es sich durch Auswaschen und eventuell durch Glühen von allen anhaftenden Stoffen befreien. Das einzige, was gegen seine Verwendung (10—15 gr) in Betracht kommt, ist der hohe Preis. In den allermeisten Fällen wird statt des Platins auch Silber Verwendung finden können, welches nur in der chemischen Widerstandsfähigkeit, sowie darin etwas gegen das Platin zurücksteht, dass es wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes nicht so ungeniert geglüht werden kann. Man verwendet es als zusammengerolltes Blech, bezw. daraus geschnittene Tetraeder und beschränkt sich nach dem Auswaschen auf ein mässiges Erhitzen im Porzellantiegel. Bei der Anwendung von Platin und Silber ist man an obige Form keineswegs gebunden. Man kann auch beliebige Abfälle von Blech, Draht etc. verwenden; die erforderliche Menge und die Erreichung des Zweckes ergibt sich bei der Hinzufügung des Materials zum lebhaft siedenden Lösungsmittel ohne weiteres daraus, dass ein weiterer Zusatz den Siedepunkt nicht erheblich mehr herabdrückt. Man wird sich begnügen, wenn die Temperatur innerhalb eines $\frac{1}{100}$ Grades konstant bleibt.

An Platin bezw. Silber lässt sich in der folgenden Weise erheblich sparen: Man gibt zu der Flüssigkeit von den Metallen nur 1—2 gr, um

¹⁾ Fertig zu beziehen von Heraeus in Hanau. — Das Gewicht jedes Tetraeders beträgt ca. $\frac{1}{4}$ Gramm.

das Stossen beim Sieden durch das schwere Material, dessen Aufwirbeln nicht zu befürchten ist, zu vermeiden, und füllt nun ein anderes körniges Material hinzu, welches die weitere Temperaturregulierung bis zur erwähnten Konstanz besorgt. Als solches Füllmaterial haben sich Tariiergranaten besonders bewährt; man verwendet 10—15 gr davon.

Bei Lösungsmitteln, welche über 100° sieden, oder leicht erstarren, wird der Innenkühler mit warmem oder heissem Wasser gespeist bezw. entfernt.

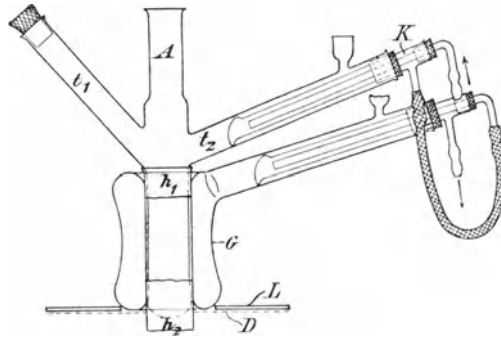


Fig. 124.

Der oben beschriebene Apparat gestattet leicht einige kleine Abänderungen, die unter Umständen wünschenswert erscheinen können. Handelt es sich um die Verwendung von Substanzen, welche Korkverschlüsse angreifen, so lässt sich eine Berührung der Dämpfe mit denselben durch Verlängerung der Tuben t_1 und t_2 in der aus Fig. 122 ersichtlichen Weise oder durch Anbringen von Schliffen nach Art der Fig. 131 vorbeugen. Der Luftmantel G wird in den meisten Fällen den Einfluss äusserer Abkühlung in genügendem Masse beseitigen.

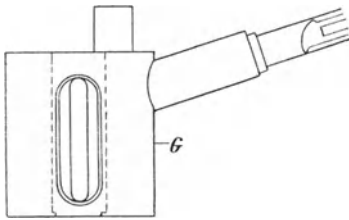


Fig. 125.

Wie bei den Gefrierversuchen eine grosse Differenz der Temperatur des Kühlwassers und des Gefrierpunktes der Lösungen die Resultate ungünstig beeinflusst, so kann auch hier eine Erhitzung der Umgebung des Siedegefässes bis nahe zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwünscht sein. In diesem Falle lassen sich Dampfmäntel aus Glas (Fig. 124) und Porzellan (Fig. 125) und eventuell auch aus Metall verwenden. Wie aus Fig. 124 ersichtlich wird, befestigt man das Siederohr in dem inneren Tubus des Dampfmantels vermittelst Wülsten, h_1 und h_2 , von Asbestpapier, von denen der untere etwas hervorragt. Die ganze Vorrichtung wird in

den Ausschnitt einer Asbestpappe L eingepasst und ruht auf einem Drahtnetze D, durch dessen mittleren Ausschnitt der untere Asbestwulst hervorragt. Zum Schutze des Glasmantels gegen das zu erhitzende Drahtnetz wird derselbe zunächst mit dünnem Asbestpapier bedeckt. Aus der Figur geht hervor, dass der Kühler des Dampfmantels mit dem Wasser aus dem Kühler K des Siederohres gespeist werden kann.

Im übrigen ist die Verwendung eines Dampfmantels bei raschem Arbeiten fast immer überflüssig.

B. Indirekte Siedemethode.

1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von W. Landsberger¹⁾.

Landsberger bringt die Lösung seiner Substanzen durch Einleiten des Dampfes des Lösungsmittels selbst zum Sieden. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so kondensiert er sich zum grössten Teile, und die in Freiheit gesetzte latente Wärmemenge bewirkt eine Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Diese Kondensation geht in beträchtlichem Masse weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüchtigen, als nötig ist, um den durch Strahlung und Leitung bewirkten Wärmeverlust zu decken. Dann kann auch die Temperatur nicht mehr unter den Siedepunkt gelangen, vorausgesetzt, dass mit der Dampfeinleitung in ziemlich regelmässiger Weise fortgefahren wird. Andererseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis auf den Siedepunkt erwärmt werden kann²⁾.

Beschreibung des Apparates.

Die Molekulargewichtsbestimmungen werden in dem in Fig. 126 abgebildeten Apparate³⁾ ausgeführt. Das gewöhnliche Reagensglas a von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, welches in 2 cm Entfernung vom Rande eine Öffnung b besitzt, stellt das eigentliche Siedegefäss dar. Es wird verschlossen durch einen zweifach durchbohrten Kork c, dessen eine Öffnung für ein in $\frac{1}{20}^{\circ}$ geteiltes Thermometer⁴⁾ d bestimmt ist, während

¹⁾ B. **31**, 458 (1898) — Z. anorg. **17**, 424 (1898). vgl. auch Sakurai, Soc. **61**, 989 (1892).

²⁾ Siehe auch Gay-Lussac, Ann. de Chim. et de Phys. **20**, 320 (1822) — Beckmann, Z. phys. **40**, 129 (1902).

³⁾ Zu beziehen von Max Kaehler u. Martini, Berlin.

⁴⁾ Zu beziehen von Alex. Kächler u. Söhnen in Ilmenau.

durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längere Schenkel des Rohres *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten, als auch nach der ihm abgewendeten Seite schräg abgeschliffen, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmässig austreten kann (Fig. 128). Durch dieses Glasrohr

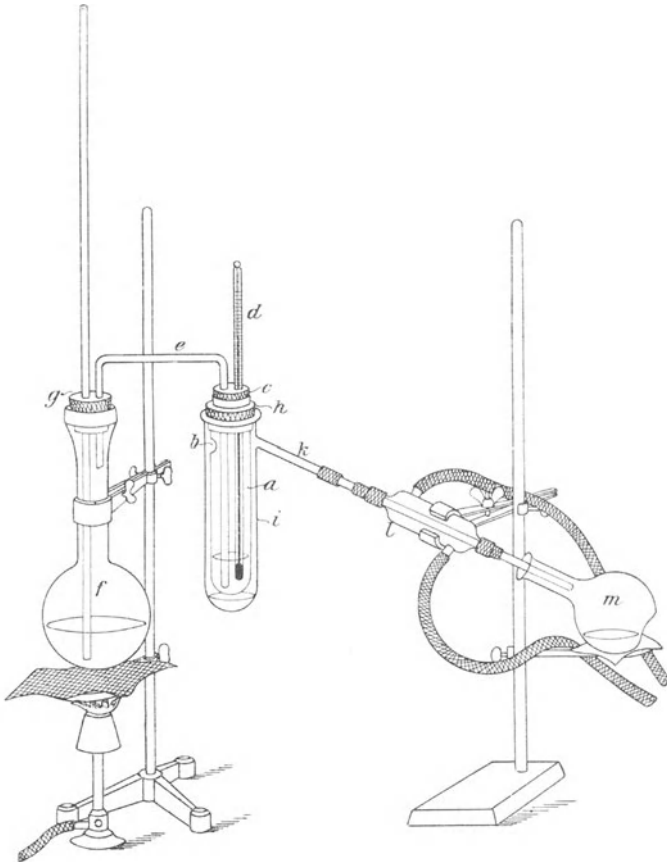
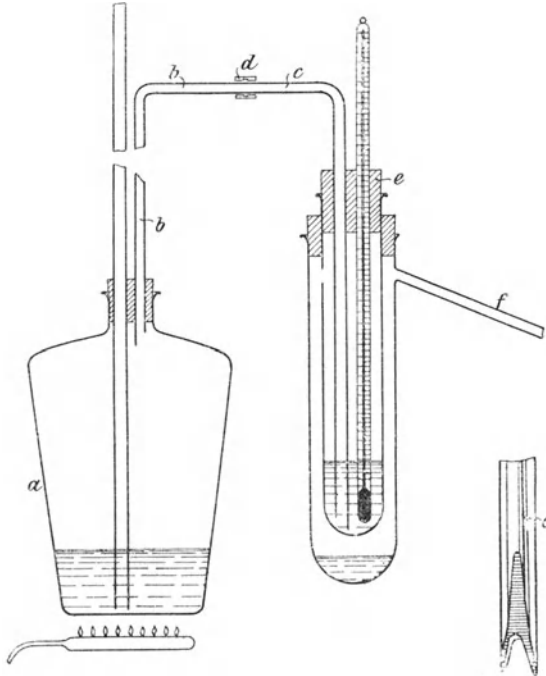


Fig. 126.

wird der Dampf eingeleitet, welcher in einem Rundkolben *f* von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ l Inhalt erzeugt wird. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschliessbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre, durch die andere die Röhre *e*. Mittels eines Korkes *h* ist mit dem Siedefässe ein zweites Reagensglas *i* von etwas grösseren Dimensionen verbunden, welches mit einem in einiger Entfernung vom Rande schräg angeschmolzenen Glasrohre *k* versehen ist. Ein Kork

oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von k mit einem Liebig'schen Kühler l her.

Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, so vereinfacht sich der Apparat dadurch, dass man den Kühler nebst Vorlage fortlassen



Figg. 127 und 128.

kann, den Dampf also direkt von f (siehe Fig. 127) in das Zimmer strömen lässt.

Als Entwicklungsgefäß für den Dampf empfiehlt sich ein kupferner Kessel a von ca. 3 l Inhalt. Er wird durch einen Kork verschlossen, der ausser dem Sicherheitsrohre noch ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr b trägt, welches mit dem einmal gebogenen Einleitungsrohr c durch einen Kautschukschlauch d verbunden ist. Als Verschluss für das Siedefäß wird bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen e verwendet.

Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung.

Man bringt in das Siedefäß a (Fig. 126) nur so viel Lösungsmittel, dass gegen das Ende des Versuches die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist und zwar von:

Äthyläther	ungefähr	7 cm ³ ,
Schwefelkohlenstoff	„	7 „
Aceton	„	4 „
Chloroform	„	3 ¹ / ₂ —4 „
Äthylalkohol	„	5 „
Benzol	„	3 „
Wasser	„	7 „

Darauf fügt man den Kork c so ein, dass die Röhre e den Boden des Gefässes berührt, während das Thermometer d sich seitlich daneben befindet, und umgibt das Reagensglas mit dem Mantel i.

Den Kolben f dagegen füllt man mit ungefähr $\frac{1}{4}$ l Lösungsmittel¹⁾ und wirft, damit ein gleichmässiges Sieden stattfindet, zwei Tonstückchen in die Flüssigkeit. Letztere wird entweder durch direkte Erhitzung mittelst einer Flamme (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel), oder dadurch, dass man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter welchem man den Brenner entfernt hat, ins Sieden gebracht.

Hängt man den Kolben derart in das Bad, dass das Niveau innerhalb und ausserhalb des Kolbens ziemlich gleich hoch ist, so empfiehlt sich für Äthyläther als Lösungsmittel ein Wasserbad von ungefähr 70°, für Schwefelkohlenstoff von ca. 80°, für Aceton und Chloroform von 100° Anfangstemperatur.

Nachdem man das Kühlwasser in Gang gebracht und den mit einem kleinen Schornstein versehenen Bunsenbrenner angezündet resp. den Entwicklungskolben in das auf die angegebene Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre e des Siedeapparates durch die freie Öffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korkes g und verbindet mittelst eines Korkes oder eines kurzen Gummischlauches das Ansatzrohr k mit dem Kühler l.

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwicklungskolben siedet und die Luft im wesentlichen verdrängt ist, wird sich der die Röhre e passierende Dampf kondensieren, und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in a schnell steigen, bis sie schliesslich einen konstanten Wert erreicht hat. Es ist ratsam, die Temperatur jede viertel Minute abzulesen und aufzunotieren, damit man aus den Zahlen den Gang der Temperatur ersehen kann und sich betreffs der Konstanz nicht täuscht.

In der Regel ist die Konstanz in 2—6 Minuten, vom Beginn der Kondensation an gerechnet, erreicht, und man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1\frac{1}{2}$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, welche ein Versuch erheischt, denselben zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach

¹⁾ Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitze einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen event. 100—125 cm³.

dieser Methode noch wenig gearbeitet hat, oder ein noch nicht verwendetes Lösungsmittel benutzt. Man giesst dann die in sämtlichen Gefässen befindlichen Flüssigkeitsmengen zu dem noch nicht gebrauchten Lösungsmittel, schüttelt durch, füllt und setzt den Apparat genau wie beim ersten Male in Tätigkeit. Man versäume hierbei nicht, die alten Tonstückchen durch neue zu ersetzen. Bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel wird der, nicht über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte, Kupferkessel a der Figur 127 durch direktes Erhitzen in beständigem, nicht allzu starkem Sieden erhalten. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man nur den mittelst eines Gummischlauches d und durch eine Klammer am Stative befestigten Siedeapparat.

Vorausgesetzt, dass man richtig gearbeitet, und der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ist also nun der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels mit Sicherheit bestimmt, so giesst man wieder sämtliches Lösungsmittel zusammen, füllt und setzt den Apparat genau, wie oben beschrieben, in Tätigkeit, nur dass man in das Siedegefäss a (Fig. 127) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme genau abgewogene Menge Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die dem Röhrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäss hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede $\frac{1}{4}$ Minute und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nacheinander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr e aus dem Korke g herauszieht und das äussere Gefäss i nebst dem Pfropfen h entfernt. Mit zwei kleinen, bereit liegenden Gummipfropfen verschliesst man die Öffnung b sowie das freie Ende der Röhre e und wägt den äusserlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschliesslich Glasrohr und Thermometer auf einer Trierewage auf Centigramme genau.

Man reinigt darauf den Apparat, meist durch Ausspülen mit Alkohol und Äther, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewichte der Lösung, d. i. der Differenz beider Wägungen, das Gewicht der Substanz, so resultiert das Gewicht des Lösungsmittels, und es ist leicht, die in 100 gr Lösungsmittel gelöste Menge Substanz zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunkterhöhung dividiert, ergibt das gefundene Molekelgewicht.

Die Methode ist sehr rasch ausführbar, was die weiteren Vorteile hat, die Bestimmung von der Berücksichtigung einer Änderung des Barometerstandes unabhängig zu machen und leicht zersetzliche Substanzen zu schonen.

Weiters ist der benutzte Apparat leicht und billig herstellbar und seine Handhabung die denkbar einfachste. Er gestattet eine bequeme und schnelle Reinigung.

Diesen Vorteilen des Verfahrens stehen nur wenige Nachteile gegenüber. Ein Versuch erfordert das Vorhandensein einer grösseren Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein wesentlich bedeutenderer ist, als bei der Beckmann'schen Methode. Hat man eine grössere Zahl von Bestimmungen in demselben Lösungsmittel oder Versuche in wässriger Lösung auszuführen, so kommt dieser Nachteil nicht in Betracht.

Auf den ersten Blick hin mag es als eine wenig angenehme Eigenschaft dieses Verfahrens angesehen werden, dass ein Fortsetzen des Versuches durch wiederholtes Hinzufügen von Substanz unmöglich ist. Da nun aber in äusserst kurzer Zeit und mit geringer Mühe ein neuer Versuch angesetzt ist, ausserdem die Übereinstimmung zweier neu angesetzter, von einander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, so ist auch dieser Mangel nicht sehr fühlbar.

Dagegen darf nicht aus dem Auge gelassen werden, dass die Methode versagt, wenn die gelöste Substanz mit dem Dämpfen des Lösungsmittels flüchtig ist.

2. Modifikation des Landsberger'schen Verfahrens von Mc. Coy¹⁾.

Schon Walker und Lumsden²⁾ haben vorgeschlagen, das Gefäss mit dem Lösungsmittel zu graduieren, und das Volum der Flüssigkeit zu messen, statt dieselbe zu wägen, ein Vorgang, der nach Beckmann³⁾ sehr wohl statthaft ist. Diese Abänderung wird auch von Mac Coy acceptiert. Bei dem Landsberger'schen Apparat wirkt die immer mehr zunehmende Menge des Lösungsmittels durch Kondensation des eingeleiteten Dampfes oft störend, weil die Möglichkeit, die Bestimmungen hintereinander mehrmals zu wiederholen, dadurch beschränkt wird. Dies wird hier vermieden. Die beiden Gefässe A und B sind von Glas. Das kleinere A, in welchem das Thermometer angebracht ist, ist 20 cm lang und 2.7 cm weit. Sein unterer Teil ist von 10–35 cm³ graduirt. Es hat ein enges Rohr a b, das 7.5 cm vom offenen Ende entfernt, nach aussen mündet. Es ist an seinem unteren Ende b geschlossen und mit fünf kleinen Löchern durchbohrt. Ein zweites Rohr c ist 2.5 cm von der oberen Mündung von A entfernt angebracht und führt zum Liebig'schen Kühler C. Der Mantel B ist 22 cm lang, 4 cm weit und am unteren Ende etwas ausgebaucht. Es trägt 7 cm von der Mündung entfernt ein kurzes Rohr d, das mit Gummischlauch und Quetschhahn verschliessbar ist. Zur

1) Am. **23**, 353 (1900).

2) Soc. **73**, 502 (1898) — C. (1900) I, 1186.

3) Z. phys. **6**, 472 (1890).

Ausführung kommen in das innere Rohr 12–16 cm³, in den Mantel ca. 50 cm³ des reinen Lösungsmittels und in letzteres einige Korkstückchen; die Flüssigkeit im Mantel wird zum Sieden erhitzt. Der Dampf muss seinen Weg durch das Rohr a b nehmen und erhitzt die Flüssigkeit im inneren Gefässe auf ihren Siedepunkt. In ca. 5 bis 10 Minuten wird gewöhnlich Konstanz der Temperatur auf 0.001⁰ erreicht. Dann wird zuerst der Hahn bei d geöffnet, hierauf die Flamme entfernt, die Substanz eingeführt, d geschlossen und wieder erhitzt. Man kann so mit derselben Substanzmenge sechs oder mehr Bestimmungen bei immer mehr wachsender Verdünnung ausführen, indem nach jeder Bestimmung das Volumen der Lösung abgelesen wird. Gewöhnlich ist die freiwillige Zunahme des Volumens durch jede neue Bestimmung sehr gering. Am grössten ist sie beim Benzol und zwar ca. 2.5 cm³ bei jedesmaligem Erhitzen. Beim Wasser ist sie sehr gering und wird hier nach jeder Ablesung etwas neues Lösungsmittel zugesetzt, um die Verdünnung zu erhöhen.

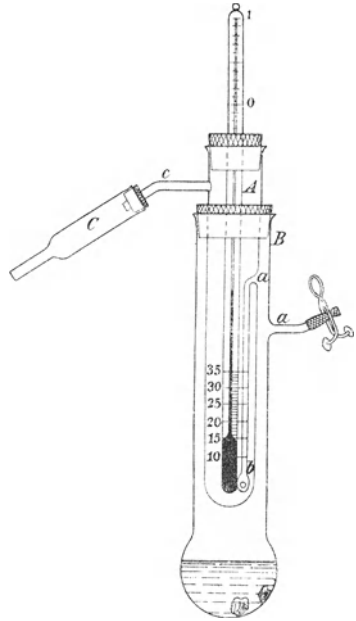


Fig. 129.

Smits¹⁾ hat noch einen besonderen Apparat für wässrige Lösungen konstruiert und Riiber²⁾ den Apparat nach dem Rückflusssystem umgestaltet.

3. Modifikation des Landsberger'schen Verfahrens von E. B. Ludlam und Young³⁾.

Die nicht sehr bequeme Versuchsanordnung von Riiber haben Ludlam und Young in folgender Weise modifiziert.

Der Apparat (Fig. 130) besteht aus dem weithalsigen Kolben A von 300 cc Inhalt, welcher bei S einen Tubus zum Einfüllen der Siedeflüssigkeit besitzt. In dem Halse ist mittelst eines Korkes das mit einem seitlichen Loche b versehene Rohr B von 10 cm Länge und 2.6 cm Durchmesser befestigt, in welches wiederum das graduierte Rohr C mittelst Kork eingesetzt wird. C besitzt unten ein kleines Loch, welches durch

¹⁾ Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **3**, 86 (1900). — Z. phys. **39**, 415 (1902).

²⁾ B. **34**, 1060 (1901).

³⁾ Soc. **81**, 1193 (1902). — C. **1902** (II), 722.

ein Ventil, bestehend aus einer Glaskugel mit angeschmolzenem und rechtwinklig umgebogenem Platindrahte, geschlossen wird.

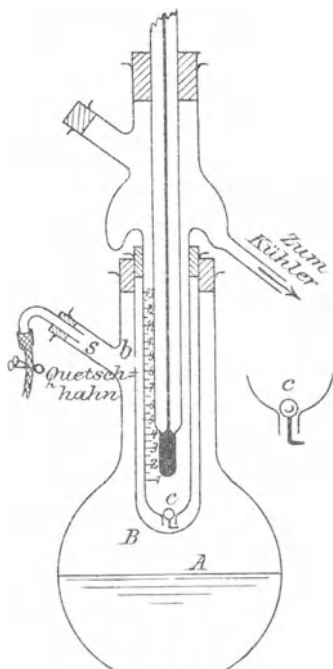


Fig. 130.

Am oberen weiteren Ende von C befindet sich ein seitliches Rohr zum Einbringen der Substanz, ein ebensolches, welches zum Kühler führt, und eine sackartige Ausbuchtung zur Aufnahme der sich im oberen Teile des Rohres kondensierenden Flüssigkeit. Der Dampf der in A siedenden Flüssigkeit geht durch b in den Raum zwischen B und C und durch das separat vergrößert gezeichnete Ventil nach C; die sich hier ansammelnde Flüssigkeit kann durch das Ventil nicht nach B zurückfließen. C ist stets durch einen doppelten Dampfmantel vor Ausstrahlung geschützt.

Ausführung der Bestimmung.

Man bestimmt zunächst den Siedepunkt des reinen Lösungsmittels und führt dann durch das obere seitliche Rohr die zu untersuchende Substanz in C ein.

Sobald das Maximum der Temperatursteigerung erreicht ist, liest man den Stand des Thermometers ab, zieht letzteres durch den Kork hindurch über den Spiegel der Flüssigkeit empor und liest das Volumen der Flüssigkeit in C ab, während man das Sieden der Flüssigkeit in A einen Augenblick unterbricht, indem man durch den Quetschhahn Luft eintreten lässt.

Man kann diese Bestimmung sofort mehrmals wiederholen und auch eine neue Portion der Substanz in C hineinbringen.

Die mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen geben sehr gut stimmende Resultate (Fehlergrenze $\pm 7\text{ ‰}$).

4. Neuer Siedearratt für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann¹⁾.

Das von den vorgenannten Forschern angestrebte Ziel, durch Anwendung strömenden Dampfes genaue und bequeme Siedepunktbestimmungen zu erzielen, kann auch in sehr einfacher Weise durch Modifizieren

¹⁾ Z. phys. **40**, 144 (1902). — Der Apparat ist durch die Leipziger Firmen O. Pressler, Brüderstrasse 39; Goetze, Härtelstrasse 4 und Franz Hugershoff, Karolinenstrasse 13, zu beziehen. — Es ist besonders darauf zu achten,

des Beckmannschen Apparates mit Dampfmantel (Fig. 122) erreicht werden. In folgendem ist eine Beschreibung des Apparates (Fig. 131 und 132) gegeben.

Das Siederohr besteht, entsprechend dem früheren Apparate, aus dem Glasrohr A mit den seitlichen Tuben t_1 zum Einführen der Substanz

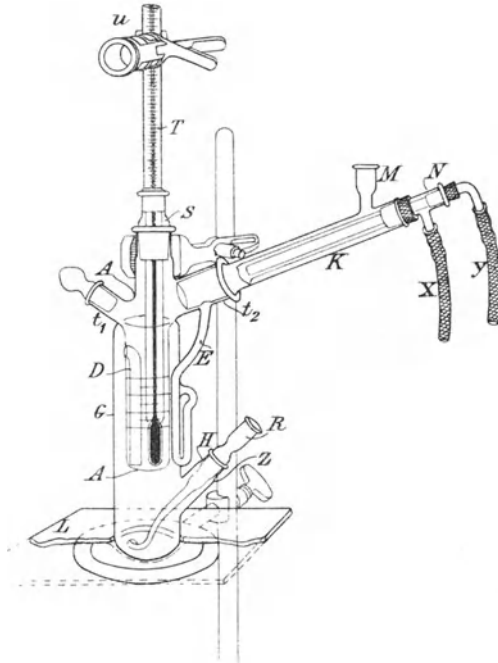


Fig. 131.

und t_2 zur Aufnahme des Rückflussrohres K. An das Siederohr ist der Siedemantel G angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das aussen 7 mm weite, unten ausgefrante Dampfrohr D bis nahe auf den flachen Boden des Siederohres und wird sich dort zum Teil kondensieren; der nicht kondensierte Dampf gelangt sodann in das Rückflussrohr K und erfährt am Kühler N völlige Verflüssigung. Die entstandene Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung (Fig. 132) findet ein direktes Rückfließen in das Siederohr statt, in Fig. 131 ist durch Drehen des Rückflussrohres be-

dass der Schliff des Rückflussrohres gut schliesst und eine genügend weite seitliche Abtropföffnung besitzt. Der obere Tubus des Siederohres muss so weit nach dem Kühler zu liegen, dass das Thermometer weder das Dampfeinleitungsrohr, noch die äussere Wand berührt.

wirkt, dass die Flüssigkeit durch eine Bohrung des Schliffes nach dem am Tubus angeschmolzenen Überlaufrohr E und von da zurück in den Siedemantel gelangt. Hierdurch hat man es ganz in der Hand, das Siederohr rasch mit Flüssigkeit zu füllen oder die Hauptmenge der Dämpfe den Weg zurück nach dem Siedemantel nehmen zu lassen. Das Siederohr ist zwischen 2 und 5 cm Abstand vom Boden mit Millimeterteilung versehen. Zum Einfüllen von Flüssigkeit in den Siedemantel dient der seitliche Tubus H. Um ein unerwünschtes Zurücksteigen der Flüssigkeit aus

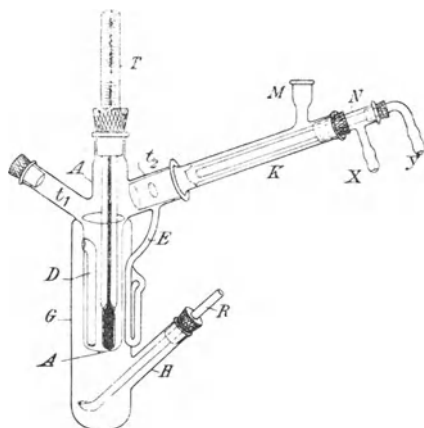


Fig. 132.

dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch den Tubus H das Sicherheitsrohr R geführt, welches am unteren Ende aufgebogen ist, damit Dampfblasen nicht hineingelangen. Wird dasselbe aus der in der Figur 131 wiedergegebenen Lage um 180° gedreht, so tritt die äussere Luft durch eine Öffnung Z des Tubus und eine eingedrückte Rinne am Schliff des Sicherheitsrohres in den Siedemantel. Der so hergestellte Ausgleich des Druckes soll ein bequemeres und sicheres Ablesen am Siederohre ermöglichen. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, dass dessen Kühlrohr N am unteren Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um ein kontinuierliches Rückfliessen der Flüssigkeit herbeizuführen. Das Rückflussrohr K trägt einen seitlichen Tubus M, welcher den Ausgleich mit dem Atmosphärendrucke bewirkt.

Beim Arbeiten mit hygroskopischen Substanzen kann ein kleines Chlorcalciumrohr sowohl an M wie an R zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit befestigt werden. Um dem Thermometer stets dieselbe Stellung im Siederohr zu sichern, ist es (Fig. 131) in einem eingeschliffenen Hohlstößel S mit etwas Asbestpapier befestigt. Ein Aufstehen des Thermometers auf dem Boden oder ein seitliches Andrücken an Glasteile ist zu vermeiden,

da bei empfindlichen Thermometern dadurch der Stand des Quecksilbers beeinflusst wird. Verschliesst man auch noch den Tubus t_1 mit einem Glasstöpsel (Fig. 131), so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen lässt, steht der Siedemantel in dem Ausschnitte einer Asbestpappe L und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetze. Zweckmässig schützt man denselben vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier vermittelt Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom oberen Teile des Apparates abzuhalten, insbesondere um zu vermeiden, dass im Überlaufrohre E die Flüssigkeit ins Sieden kommt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativringe, während der obere Teil des Siederöhres von einer kleinen Stativklammer gefasst wird.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen der Substanz bei verschiedenen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohre entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Korke nicht angreifen, so können die Schriffe S, t_1 und H wegfallen (Fig. 132). Als Sicherheitsrohr genügt dann ein einfaches, im Stöpsel verschiebbares Glasröhrchen. Nach Erlangung einiger Übung wird es ganz entbehrt werden können; durch Verschliessen nach aussen lässt es sich jederzeit ausschalten. Schliesslich kann man auch vom Tubus t_1 ganz absehen, wenn man die Unbequemlichkeit nicht scheut, den Innenkühler N wegzunehmen und die Substanz durch das Rückflussrohr K in seiner Stellung von Fig. 132 einzuführen. Bei Körpern, die über 100° sieden, wird zweckmässig der Kühler N mit warmem Wasser gespeist oder fortgenommen. Um bei höher siedenden Substanzen, wie Phenol und Anilin, die Kondensation zu verringern, unwickelt man den oberen Teil des Apparates mit Asbest oder Glaswolle und heizt mit einem Intensivbrenner.

Ausführung des Versuches.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der untere Teil des Apparates fest am Asbestausschnitte anliegt, wird durch den Tubus H, bezw. das Sicherheitsrohr R, so viel Lösungsmittel eingefüllt, dass die Menge, $15\text{--}30\text{ cm}^3$, ausreichen wird, um auch nach dem Abdestillieren in das Siederohr die untere Öffnung des Sicherheitsrohres R zu verschliessen.

Regulierung des Quecksilbergehaltes des Thermometers.

Dieselbe kann im Apparate selbst vorgenommen werden. Die Flüssigkeit wird durch einen geeigneten Brenner zum Sieden erhitzt, so dass die Dämpfe durch D in das Siederohr und weiterhin zum Kühler gelangen, von wo die kondensierte Flüssigkeit durch E in den Siedemantel zurück-

geführt wird. (Stellung des Kühlers wie in Abbildung 131.) Nachdem sich im Siederohre so viel Flüssigkeit kondensiert hat, dass ungefähr das Quecksilbergefass davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehaltes in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohre angesammelte Flüssigkeit lässt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man das Rückflussrohr K so dreht, dass die Öffnung im Schliche auf die Wand trifft, und somit t_2 von E abgeschlossen ist. (Stellung: Fig. 132.) Wird nun das Sicherheitsrohr R in der aus der Zeichnung (Fig. 131) ersichtlichen Stellung mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen, so tritt bei äusserer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Daraufblasen von Luft der gesamte Inhalt des Siederohrs A durch D nach dem Siedemantel G über. Hierdurch ist es ohne grossen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers hinzudestilliert.

Um bei der Drehung des Rückflussrohres K ein Zusammenknicken der Kühlerschläuche zu vermeiden, werden unter Beibehaltung der Stellung des Rückflussrohres, wie in Fig. 131, die Zu- und Abflussröhren (x, y) so weit nach rückwärts gedreht, dass eine Knickung der Schläuche noch nicht stattfindet. Beim Drehen des Rückflussrohres in der Weise, dass die Öffnung auf die Vorderwand des Tubus t_2 trifft, Fig. 132, werden dann die Schläuche ebenfalls nicht geknickt.

Siedepunkt des Lösungsmittels.

Unter der Annahme, dass das Siederohr A entleert ist, wird das Lösungsmittel hineindestilliert und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch das Überlaufrohr E in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschieden lange Zeit, bis das Thermometergefäss mit Flüssigkeit bedeckt ist. Da Sieden soll so lebhaft sein, dass der Apparat bis zum Kühler ganz von Dämpfen erfüllt wird. Will man, wie z. B. bei Wasser, schneller zum Ziele gelangen, so lässt sich dieses sehr einfach durch eine Drehung des Rückflussrohres K und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt werden, und will man Ablesungsfehler tunlichst ausschliessen, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiedenen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Standes der Flüssigkeit zu erreichen, unterbricht man das Destillieren durch Entfernung des Brenners und dreht das Sicherheitsrohr R um 180° , so dass die Rinne des Hahnes bei H auf die Öffnung z im Tubus trifft und damit durch Zutritt der

äusseren Luft der Atmosphärendruck hergestellt wird. Die auf dem Siedegefässe A angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine Handlupe abzulesen.

Nachdem durch Zurückdrehen von K und R, sowie durch äusseres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschlusse von R das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man durch den Tubus t_1 die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, in das Siederohr A. Darauf destilliert man, analog wie bei der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels, dieses zu der Substanz und macht eine Serie von Ablesungen in ungefähr denselben Höhen wie vorher bei der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Die Ablesung ist genau wie beim Lösungsmittel vorzunehmen. Die Füllung des Siederohrs kann man auch hier durch direktes Zurückleiten der im Kühler kondensierten Flüssigkeit beschleunigen.

Die Temperatureinstellungen erfolgen sehr rasch. Sobald das Lösungsmittel bis auf die gewünschte Höhe im Siederohre gelangt ist, kann sofort abgelesen werden. Ängstlichkeit im Ablesen erhöht nur die Unsicherheit. Die Einstellung des Thermometers kann hier nur kurze Zeit konstant bleiben. Zunächst steigt dasselbe durch Wärmezufuhr auf den Siedepunkt des Lösungsmittels und darüber, entsprechend der durch Lösen der Substanz bewirkten Siedepunkterhöhung. Durch Hinzudestillieren von Lösungsmittel wird die Lösung verdünnter, und die Temperatur geht zurück. Wie lange Zeit das Thermometer zum Anwärmen erfordert, ergibt sich gelegentlich der Siedepunktsbestimmung des Lösungsmittels. Ohne Berücksichtigung dieser Verhältnisse würden durch Beobachtung einer scheinbaren Konstanz, die eintreten müsste, wenn das Thermometer durch Anwärmen ebenso rasch steigt, wie es durch Verdünnung der Lösung fällt, Fehler gemacht werden können.

Eine Serie von drei Versuchen ist gewöhnlich innerhalb 5 bis 15 Minuten erledigt.

Bestimmung der Konzentration.

Am einfachsten wird die Konzentration auf gr Substanz in 100 cm³ Lösung bezogen. Um bei beliebigem Thermometerstande zu erfahren, welchem Volum die abgelesenen Mengen entsprechen, lässt man, während das Thermometer in derselben Stellung, wie bei der Bestimmung belassen wird, bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette Wasser oder eine beliebige Flüssigkeit durch den Tubus t_1 in das leere Siederohr A bis zu den früheren Ablesungen einfließen. Die Ablesungen an der Bürette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikcentimeter. Als Siedepunktskonstanten werden in diesem Falle die auf Seite 285 angegebenen benutzt, die durch Division der auf 100 gr Lösungsmittel be-

zogenen Konstanten mit dem beim Siedepunkt bestimmten spez. Gewichte ermittelt sind.

Wird wiederholt der gleiche Apparat mit demselben Thermometer gebraucht, so genügt eine Ausmessung des Apparates für verschiedene Versuche. Wenn das Thermometer mittelst Schliffstopfens S in den Apparat eingeführt ist, kann sich an seiner Stellung nichts ändern.

Ist die auf 100 cm³ bezogene Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 gr Lösungsmittel bezogene, so lässt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohre erhitzte Lösungsmittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes und Wegnahme des Thermometers vermittelst Pipette aufsaugt, in ein tariertes Kölbchen bringt und wägt. Das spez. Gewicht beim Siedepunkte des Lösungsmittels, welches sich durch Division von Gewicht durch Volum in dieser Weise sehr bequem ergibt, wird zur Umrechnung verwendet. Man begeht auch keinen grossen Fehler, wenn statt des Lösungsmittels die am Schlusse der Versuchsserie im Siederohre verbleibende verdünnteste Lösung zu vorstehender Bestimmung des spez. Gewichts benutzt wird.

Zur Ermittlung der genauen Siedepunktserhöhungen trägt man zweckmässig die beobachteten Siedetemperaturen des Lösungsmittels und den entsprechenden Flüssigkeitsstand auf der Ordinaten-, bezw. Abscissenachse eines Koordinatensystems auf. Die zu ziehende Kurve ergibt die Temperatursteigerungen für jeden Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels, welche für die Berechnung der Siedepunktserhöhungen der Lösung in Abzug zu bringen sind. Eine Berücksichtigung dieser Korrektur erscheint umso mehr geboten, als gerade bei den verdünnteren Lösungen, welche nur geringere Siedepunktserhöhungen ergeben, der temperaturerhöhende Einfluss des Flüssigkeitsdruckes im erhöhtem Masse, besonders bei spezifisch schweren Flüssigkeiten, zur Geltung kommt.

Einen Apparat zur Siedepunktbestimmung leicht flüchtiger Substanzen hat Oddo beschrieben¹⁾.

C. Berechnung des Molekulargewichtes²⁾.

Wird mit

M das gesuchte Molekulargewicht,

K die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 gr Lösungsmittel (Siedekonstante),

g das Gewicht der angewandten Substanz,

$\mathcal{A}t$ die beobachtete Siedepunktserhöhung und

G das Gewicht des Lösungsmittels bezeichnet, so ist:

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot g}{G \cdot \mathcal{A}t}$$

¹⁾ Oddo, Gaz. **32** (II), 123 (1902).

²⁾ Beckmann u. Arrhenius, Z. phys. **4**, 532, 550 (1889).

Die Konstante K kann auf verschiedene Weise ermittelt werden ¹⁾, am einfachsten findet man sie aus einer Siedepunktsbestimmung mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewichte.

Tabelle einiger Siedekonstanten.

	Siede- punkt	Konstante (= mol. Siede- punktserhöhung für 100 gr Lösungsmittel)	Konstante (= mol. Siedepunktserhöh. für 100 cm ³ Lösung)
Aceton	56 ⁰	17.1 ⁰	
Äthylacetat	77 ⁰	26.8 ⁰	
Äthyläther	35 ⁰	21.1 ⁰	30.3 ⁰
Äthylalkohol	78 ⁰	11.5 ⁰	15.6 ⁰
Anilin	184 ⁰	32.2 ⁰	36.0 ⁰
Benzol	79 ⁰	26.1 ⁰	32.0 ⁰
Chloroform	61 ⁰	36.6 ⁰	26.0 ⁰
Essigsäure	118 ⁰	25.3 ⁰	
Methylalkohol	66 ⁰	8.8 ⁰	
Nitrobenzol	209 ⁰	50.4 ⁰	
Phenol	183 ⁰	30.4 ⁰	32.2 ⁰
Schwefelkohlenstoff	46 ⁰	23,5 ⁰	
Wasser	100 ⁰	5.2 ⁰	5.4 ⁰ .

D. Wahl des Lösungsmittels.

Das, möglichst gereinigte ²⁾ Lösungsmittel muss einen Siedepunkt besitzen, der mindestens 140⁰ unter demjenigen der zu untersuchenden Substanz liegt.

Betreffs der associierenden Kraft der sauerstofffreien Lösungsmittel gilt das pag. 261 Mitgeteilte.

Man wählt womöglich Lösungsmittel mit hoher Konstante.

5. Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung.

Zur Messung der Dampfdruckerniedrigung kann man entweder ²⁾³⁾ den Beckmann'schen Siedeapparat mit einer Pumpe, einem Windkessel und Manometer verbinden und den Druckunterschied messen, welcher erforderlich ist, um Lösung und Lösungsmittel auf den gleichen Siedepunkt zu bringen, oder man macht von der Erfahrung Gebrauch, dass die Lös-

¹⁾ Beckmann, Fuchs u. Gernhardt, Z. phys. **18**, 473 (1895).

²⁾ Beckmann, Fuchs u. Gerhardt, Z. phys. **18**, 496 (1895) — Beckmann, Z. phys. **21**, 251 (1896).

³⁾ Noyes u. Abbot, Z. phys. **23**, 63 (1897).

lichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase ihrem Dampfdrucke proportional ist.

Nach Ostwald-Walker¹⁾ und Will und Bredig²⁾ verfährt man folgendermassen.

Ein konstanter, langsamer Luftstrom wird mittelst Aspirators der Reihe nach durch einen Trockenapparat, eine Bleirohrspirale, einen mit der zu untersuchenden Lösung von bekanntem Gehalte angefüllten gewogenen Neunkugelapparat (ähnlich dem Liebig'schen Kaliapparate), einen zweiten gewogenen, der reines Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) enthält, ein kleines, leeres U-Röhrchen und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet. Der ganze Apparat wird mittelst eines Wasserbades auf konstanter Temperatur erhalten.

Bedeutet

m das Molekulargewicht des Lösungsmittels,

s_1 und s_2 die Gewichtsabnahmen der Kugelapparate,

p die Anzahl Gramme gelöster Substanz auf 100 gr Lösungsmittel,

so ergibt sich das Molekulargewicht M der gelösten Substanz.

$$M = \frac{m \cdot p \cdot s_1}{100 \cdot s_2}$$

Die Resultate weichen im Mittel um $\pm 8\%$ von den theoretischen Werten ab.

¹⁾ Z. phys. **2**, 602 (1888). — Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 308.

²⁾ B. **22**, 1084 (1889).

Zweiter Teil.

Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen
Atomgruppen.

Erstes Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Erster Abschnitt.

Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe.

Ausser den im Nachfolgenden beschriebenen allgemein anwendbaren Methoden zur quantitativen Hydroxylbestimmung, die natürlich auch zum qualitativen Nachweise dieser Atomgruppe dienen können, gibt es noch für die einzelnen Bindungsformen, in denen die OH-Gruppe sich befindet, charakteristische Spezialreaktionen.



A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher¹⁾. Man verwandelt den zu untersuchenden Alkohol mittelst Jod und amorphem Phosphor²⁾ in sein Jodid. Die bequemere Jodierungsmethode mittelst Jodwasserstoffsäure ist unstatthaft, weil sie eventuell zu Umlagerungen Anlass geben kann.

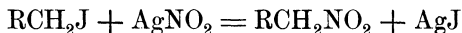
Von den kohlenstoffärmeren Jodüren (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen zu der folgenden Operation 0.3 gr; von den kohlenstoffreicheren, bei welchen neben der Bildung des Nitrokörpers stets Abspaltung von Alkylen statt hat, nimmt man 0.5 bis 1.0 gr.

¹⁾ B. 7, 1510 (1874). — B. 9, 539 (1876). — Ann. 180, 139 (1875).

²⁾ Beilstein, Ann. 126, 250 (1863).

Diese Jodidmenge bringt man in ein Destillierkölbchen von wenigen cm^3 Inhalt mit seitlich angeblasenem, etwa 20 cm langem Rohre, in welches vorher eine kleine Menge trockenes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewichte des Jodürs), das mit seinem gleichen Volumen feinen trockenen weissen Sandes innig verrieben ist, eingefüllt wurde.

Man wartet einige Augenblicke, bis die unter Wärmeentwicklung erfolgende Reaktion



eingetreten ist und destilliert nun über freier Flamme ohne Kühler ab. Das aus wenigen Tropfen bestehende Destillat wird mit dem dreifachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Die nunmehr farblose Lösung färbt sich, falls ein primärer Alkohol vorlag, orangerot bis (in den niedrigeren Reihen) intensiv dunkelrot. Durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali kann man diese Färbung beliebig oft aufheben und wiederherstellen; falls das Destillat in wässriger Kalilauge schwer löslich ist, kann man auch alkoholische Lauge verwenden.

Nach Gutknecht¹⁾ liefert diese Reaktion noch in der Octylreihe gute Resultate. Versuche des Verfassers zeigten, dass auch noch das Cetyljodid $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$ deutlich reagiert. — Aromatische Alkohole (Benzylalkohol) zeigen die Reaktion nicht.

B. Nach Stephan²⁾ reagiert Phtalsäureanhydrid unter Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels auf dem Wasserbade bei einstündigem Erwärmen quantitativ mit primären Alkoholen unter Bildung saurer Ester, während sekundäre Alkohole bei gleicher Behandlungsweise nur schwer und in geringer Menge, tertiäre durchaus nicht reagieren.

Der betreffende Alkohol wird mit dem gleichen Gewichte fein gepulverten Phtalsäureanhydrids und dem gleichen Volum Benzol gekocht, der gebildete saure Ester durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden, stark mit Wasser (bis zur klaren Lösung) verdünnt, mit Äther erschöpft und nach dem Abdestillieren des Letzteren unter Zusatz von kaustischem Alkali der regenerierte Alkohol mit Dampf übergetrieben.

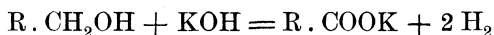
C. Namentlich für primäre Alkohole von höherem Molekulargewichte ist die Reaktion von Hell³⁾ verwertbar. Beim Erhitzen mit Natronkalk werden nämlich die primären Alkohole nach der Gleichung⁴⁾

1) B. **12**, 620 (1879).

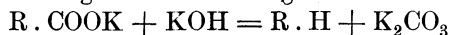
2) J. pr. (2) **60**, 248 (1899). Diese Methode ist namentlich in der Terpenreihe erprobt worden.

3) Ann. **223**, 269, 274, 295 (1884). — Schwalb, Ann. **235**, 106 (1886). — Mangold, Ch. Ztg. **16**, Nr. 46 (1891).

4) Dumas u. Stas, Ann. **35**, 129 (1841). — Brodie, Ann. **67**, 202 (1848) — **71**, 149 (1849).



unter Freimachung von 2 Molekülen Wasserstoff in die zugehörigen Säuren verwandelt. Die weitergehende Zersetzung der Säure:



erfolgt bei nicht viel höherer Temperatur, und wäre daher bei den niedrigeren Alkoholen auf eine entsprechende Reinigung des gebildeten Wasserstoffs von gasförmigen Kohlenwasserstoffen Rücksicht zu nehmen. Bei den höheren Alkoholen dagegen übt die Bildung dieser Nebenprodukte, da dieselben nicht flüchtig sind, keinen Einfluss auf die Menge des entwickelten Gases.

Das Volum des bei der Reaktion entwickelten Gases ist ein Mass für die Molekulargrösse des untersuchten Alkohols und andererseits kann die Methode von Hell zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines primären Alkohols von bestimmtem Molekulargewichte dienen.

Ausführung der Bestimmung. In einem nach dem Prinzip von Lothar Meyer¹⁾ konstruiertem Luftbade B (Fig. 133), in welches mittelst Kork das Rohr i und ein Thermometer eingesetzt sind, wird die Substanz erhitzt. Hell verwendet die fein gepulverte Substanz direkt mit Natronkalk innig gemischt. Seither haben A. und P. Buisine²⁾ konstatiert, dass man noch zuverlässigere Resultate erhält, wenn man den flüssigen oder geschmolzenen Alkohol zuerst mit dem gleichen Gewichte ($\frac{1}{2}$ —1 gr) fein gepulverten Ätzkalis in der Wärme verreibt. Die nach dem Erkalten harte Masse wird pulverisiert und mit drei Teilen Kalikalk (auf einen Teil Alkohol) innig gemischt. — Die Mischung wird in die Röhre i gebracht, noch mit etwas Natron- oder Kalikalk bedeckt und dann, um das durch Erwärmung und Druckverminderung ausdehnbare Luftvolumen möglichst zu verringern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Röhre K, welche das Rohr nahezu ausfüllt, eingeschoben. Durch das mittelst des gut passenden Kautschukstopfens p eingesetzte enge Röhrchen r wird dann die Verbindung mit einer vollständig mit Quecksilber gefüllten und mit einem Dreiweghahne h versehenen Hofmannschen Gasbürette luftdicht hergestellt.

Um die durch das Einschieben von r in p veranlasste Druckdifferenz auszugleichen, wird zuerst durch Drehen des Dreiweghahns die Kommunikation von i mit der atmosphärischen Luft hergestellt.

Man beobachtet nun Barometerstand und Temperatur und bringt durch Drehen von h die Bürette mit i in Verbindung. Durch Ablassen von Quecksilber bei g wird jetzt ein Vakuum erzeugt und untersucht, ob der Apparat luftdicht schliesst, der Quecksilberstand in der Bürette sich also nach einiger Zeit nicht ändert.

1) B. 16, 1087 (1885).

2) Moniteur Scientif. (1890), 1127. — Bull. (3) 3, 567 (1890).

Nun wird langsam angewärmt und dann so lange auf $300\text{--}310^\circ$ erhitzt, bis das Niveau der Hg-Säule konstant bleibt. Man lässt dann den Apparat wieder auf die Anfangstemperatur erkalten, stellt den ursprünglichen Druck durch Zugießen von Quecksilber her, liest das Gasvolumen ab und reduziert auf 0° und 760 mm Druck.

Will man das Gas trocken messen, so wählt man i länger und bringt oberhalb K noch eine Schicht stark ausgeglühten Natronkalkes an.

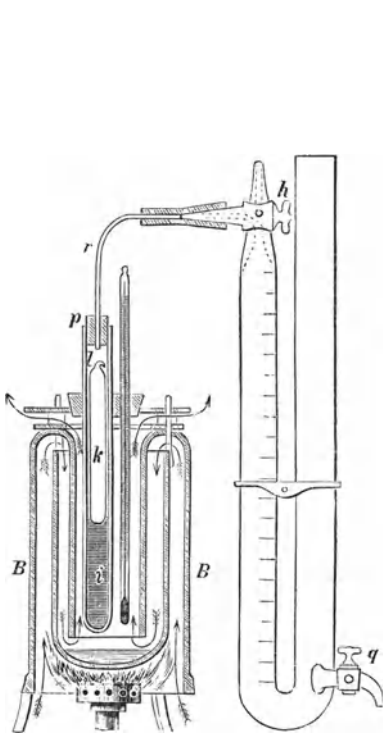


Fig. 133.

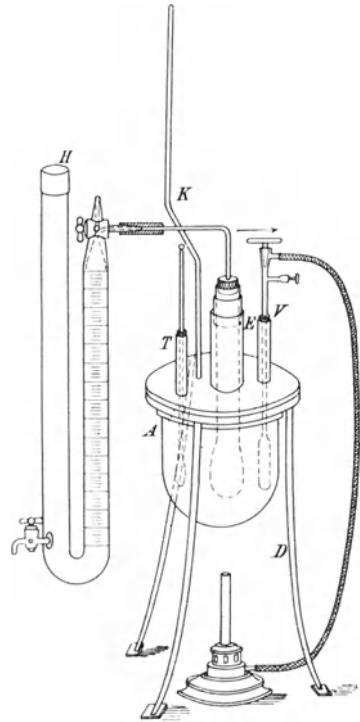


Fig. 134.

Andernfalls hat man die Tension des Wasserdampfes w zu berücksichtigen.

Aus dem abgelesenen Volumen v findet man das korrigierte Volumen

$$V = \frac{v \cdot (b - w)}{760 (1 + 0.003665 t)}$$

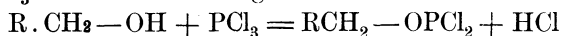
und das Gewicht des Wasserstoffs in Milligrammen

$$G = 0.0896 \cdot V.$$

Zur Analyse der Alkohole der Wachsarten haben A. und P. Buisine den Apparat modifiziert. Als Bad dient das mit Quecksilber

gefüllte eiserne Gefäss A (Fig. 134), welches ein Steigrohr K zur Kondensation der Hg-Dämpfe trägt.

D. Reaktion von Jaroschenko¹⁾. Aus primären Alkoholen entsteht mit PCl_3 nach der Gleichung:



ein alkylphosphorsaures Chloranhydrid, das unzersetzt destillabel ist.

Man lässt den Alkohol unter sorgfältiger Kühlung in das Phosphortrichlorid eintropfen. Nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann rektifiziert.

E. Natürlich kann man für die Diagnose von primären Alkoholen auch ihre Überführbarkeit in einen Aldehyd und eine Säure vom gleichen Kohlenstoffgehalte verwerten, nur sind diese Oxydationen nicht immer leicht und glatt ausführbar.

F. Über Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit primärer Alkohole siehe pag. 296.

G. Nur primäre Alkohole liefern Alkylschwefelsäuren.



A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher²⁾. Die Reaktion wird wie in der primären Reihe die Nitrolsäureprobe angestellt, nur muss das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr eine Minute lang) fortgesetzt werden. Nach Zusatz von Schwefelsäure erhält man dann eine tiefblaue bis blaugrüne Färbung, die auf Alkalizusatz nicht verschwindet, aber unter Entfärbung der wässrigen Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Manchmal scheidet sich auch das entstandene Pseudonitrol in festem Zustande ab und kann dann mit blauer Farbe in CHCl_3 gelöst werden.

Während nun in Mischungen primärer und sekundärer Alkohole die Nitrolsäurebildung immer gleich gut gelingt, wird die Pseudonitrolreaktion schon durch die Anwesenheit geringer Mengen primären Jodürs merklich gestört und durch grosse Mengen desselben ganz verwischt. Das primäre Jodür bleibt also in Mischungen immer leicht nachweisbar das sekundäre mit Sicherheit nur dann, wenn seine Menge wesentlich vorwiegt³⁾. Die Reaktion gelingt nur bis einschliesslich der Amylreihe⁴⁾.

¹⁾ Menschutkin, Ann. **139**, 343 (1866). — Kowalewsky, Z. Russ. **29**, 217 (1897). — Jaroschenko, Z. russ. **29**, 223 (1897).

²⁾ Literatur siehe weiter oben.

³⁾ V. Meyer u. Forster, B. **9**, 539, Anm. (1876).

⁴⁾ Gutknecht, B. **12**, 624 (1879).

B. Reaktion von Chancel¹⁾. Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf primäre Alkohole nur neutrale Körper (Ester der Salpetersäure und salpetrigen Säure) entstehen, bilden die sekundären (und wahrscheinlich auch die höheren tertiären, was nicht untersucht ist), unter Spaltung des Alkohols sauer reagierende Nitroalkyle, welche charakteristische Kali- und Silbersalze liefern.

Man übergießt in einer Eprovette 1 cm³ des zu untersuchenden Alkohols mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (sp. Gew. 1.35), erwärmt, und verdünnt, wenn die Reaktion vorüber ist, mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherschicht wird abpipetiert, in einem kleinen Schälchen verdampft und der Rückstand in wenigen Tropfen Alkohol gelöst. Auf Zusatz von etwas alkoholischer Kalilauge bleibt die Lösung klar, falls ein primärer Alkohol vorlag. Sekundäre Alkohole liefern hingegen nach kurzer Zeit eine Krystallisation von gelben Prismen des Nitroalkylsalzes.

Die Reaktion gelingt auch in den höheren Reihen, nicht aber beim Isopropylalkohol.

C. Beim Behandeln mit PCl₃ (siehe Reaktion D der primären Alkohole) erhält man 80 % an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

D. Bei der Oxydation geben die sekundären Alkohole Ketone, unter Umständen indes auch Karbonsäuren²⁾ mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

E. Esterifizierungsgeschwindigkeit mit CH₃COOH siehe pag. 296.



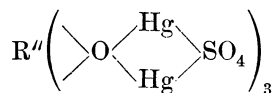
A. Beim Behandeln der Jodide nach V. Meyer und Locher tritt keine Färbung ein.

B. Mit Phtalsäureanhydrid tritt keine Reaktion ein.

C. Reaktion von Chancel: Siehe sekundäre Alkohole (B).

D. Mit PCl₃ bilden sich die entsprechenden Alkylchloride nahezu quantitativ.

E. Reaktion von Denigès³⁾. Die Äthylenkohlenwasserstoffe verbinden sich mit Quecksilbersulfat zu charakteristischen Verbindungen vom Typus



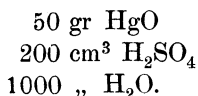
1) C. r. **100**, 604 (1885).

2) Glücksmann, M. **10**, 770 (1889).

3) C. r. **126**, 1277 (1898).

Da nun die tertiären Alkohole im allgemeinen unter Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe zu zerfallen vermögen, reagieren sie auch leicht mit dem Reagens von Denigès.

Zur Darstellung des letzteren vermischt man



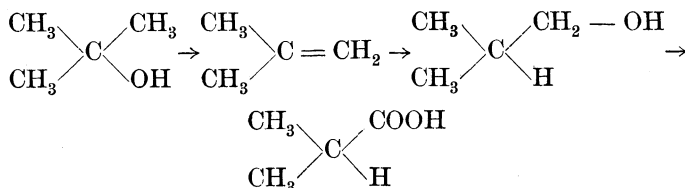
Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man ein bis zwei Tropfen des zu untersuchenden Alkohols mit einigen Kubikcentimetern der Quecksilberlösung. Nach kurzer Zeit bildet sich dann, falls der Alkohol tertiär ist, ein gelber, manchmal auch rötlicher Niederschlag.

Das Kochen soll höchstens 2—3 Minuten andauern.

Alkohole, denen die Fähigkeit zur Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen abgeht, wie das Triphenylkarbinol, die Citronensäure etc. reagieren nicht, ebensowenig wie die primären und sekundären Alkohole. Nur der Isopropylalkohol, der relativ leicht in Propylen übergeht, reagiert beim andauernden Kochen, jedoch viel langsamer als die tertiären Verbindungen.

F. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 155° spalten die tertiären Alkohole in der Regel Wasser ab und bilden Alkylene.

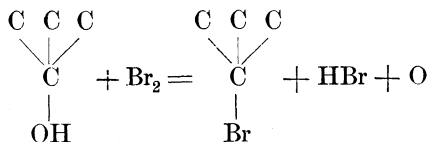
G. Bei der Oxydation zerfallen sie gewöhnlich in Ketone und Karbonsäuren von geringerer Kohlenstoffanzahl. Gelegentlich tritt indessen infolge intermediärer Alkylenbildung und Wasserstoffanlagerung Umwandlung in primären Alkohol ein, der dann zur Karbonsäure mit gleicher C-Zahl oxydiert wird; z. B.¹⁾:



H. Im Gegensatz zu den primären und sekundären liefern die tertiären Alkohole mit Baryumoxyd keine Alkoholate²⁾.

I. Reaktion von Hell und Urech³⁾.

Brom wirkt auf tertiäre Alkohole nach dem Schema:



¹⁾ Butlerow, Z. Chem. (1871) 484. — Ann. 189, 73 (1877).

²⁾ Menshutkin, Ann. 197, 204 (1879).

³⁾ B. 15, 1249 (1882).

Wenn man die Reaktion in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vor sich gehen lässt, so bildet der naszierende Sauerstoff mit letzterem Schwefelsäure.

Zur Ausführung des Versuches wird der wasserfreie reine Alkohol mit trockenem Brom und reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden in einem gut verschlossenen Gefässe bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann giesst man in Wasser und prüft nach sofortigem Durchschütteln mit Baryumnitrat. Tertiäre Alkohole geben eine reichliche Fällung von BaSO_4 , während primäre und sekundäre wasserfreie Alkohole keinen Niederschlag erzeugen.

K. Nach Semmler¹⁾ werden tertiäre Alkohole, im Gegensatz zu den primären und sekundären, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, noch besser mittelst Zinkstaub, ihres Sauerstoffs beraubt.

Man schliesst den Alkohol mit seinem doppelten Gewichte Zinkstaub in eine Einschmelzröhre ein und erhitzt $\frac{1}{2}$ —4 Stunden auf 220—230°. Die Röhren enthalten häufig Druck von teilweise abgespaltenem Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt oder der Röhreninhalt ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers der Rückstand im Fraktionierkolben destilliert.

4. Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole.

A. Primäre, sekundäre und tertiäre einwertige Alkohole, nicht aber mehrwertige Alkohole, Phenole und Säuren zeigen nach B. v. Bittó²⁾ eine charakteristische Farbenreaktion mit Methylviolett.

Einige cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 1—2 cm^3 einer Lösung von 0.5 gr Methylviolett in 1 l Wasser versetzt und dann $\frac{1}{2}$ —1 cm^3 Alkalipolysulfidlösung hinzugefügt. Ist ein einwertiger Alkohol vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschrot bis violettrot und bleibt klar; im anderen Falle entsteht eine grünlich-blaue Färbung und es scheiden sich aus der alsdann gelb gewordenen Flüssigkeit rötlichviolette Flocken aus.

B. Verhalten der Alkohole bei der Esterifikation mit Essigsäure.

Die Esterifizierungsgeschwindigkeit der primären, sekundären und tertiären Alkohole ist verschieden gross, und ebenso verschieden die unter analogen Umständen umsetzbare Alkoholmenge (Menschutkin³⁾).

Nennt man die Prozentzahl an Ester, die nach einstündiger Einwirkung äquimolekularer Mengen von Alkohol und Essigsäure (bei 155°) sich ergibt, den Wert der Anfangsgeschwindigkeit, den nach 120 Stunden erzielten Umsatz den Grenzwert, so findet man:

¹⁾ B. **27**, 2520 (1894). — B. **33**, 776 (1900).

²⁾ Ch. Ztg. **17**, 611 (1893).

³⁾ Ann. **195**, 334 (1879) — **197**, 193 (1879). — Z. russ. **13**, 564 (1881).

Für die primären Alkohole der Formel:

	Anfangsgeschwindigkeit:	Grenzwert:
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	46.7	66.6
$\text{R}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	44.4	67.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	35.7	59.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	20.5	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	38.6	60.8

Für die sekundären Alkohole der Formel:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	16.9—26.5	58.7—63.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	15.1	52.0—61.5
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	10.6	50.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	18.9	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-15}\text{OH}$	22.0	—

Für die tertiären Alkohole der Formel:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	0.9—2.2	0.8—6.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	3.1	0.5—7.3
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	—	3.1—5.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$ (Phenole)	0.6—1.5	8.6—9.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-13}\text{OH}$	—	6.2

Ausführung der Bestimmungen. Zu jeder Bestimmung werden circa 2 gr Alkohol und die äquimolekulare Menge reiner wasserfreier Essigsäure benutzt. Die Erhitzung des Gemisches wird in zugeschmolzenen dünnwandigen Glasröhren von etwa 5 mm innerem Durchmesser vorgenommen (Fig. 135). — Um die Flüssigkeit in dieselben einzuführen, wird die ausgezogene Spitze des gewogenen Röhrchens in das Gemisch von Säure und Alkohol getaucht und mittelst Kautschukschlauches soviel eingesogen, dass das Röhrchen, dessen Kapazität etwa 1 cm³ beträgt, halb gefüllt ist. Dann schmilzt man bei C zu, dreht das Röhrchen um, entfernt durch leichtes Klopfen die Flüssigkeit aus c und schmilzt wieder etwa in der Hälfte der Kapillare ab. Nun werden wieder alle Teile des Röhrchens gewogen und aus der Gewichtszunahme die Menge der in Untersuchung genommenen Mischung bestimmt. Auf dieselbe Art füllt man noch 3—4 Röhrchen. Bei hochmolekularen Alkoholen nimmt man etwas grössere Röhrchen. Feste Alkohole werden in dem unausgezogenen tarierten Röhrchen gewogen, dann dasselbe justiert und die Essigsäure eingesogen.

Die Röhrchen werden mittelst ihres einen hakenartigen Endes in das durch einen Thermoregulator auf 155⁰ gehaltene Bad (Glycerin oder Paraffin) gebracht (Fig. 136), in dem sie vollständig eingetaucht sein müssen.

Durch einen blinden Versuch konstatiert man, ob und wieviel Essigsäure durch das Glas des Röhrchens neutralisiert wird, und zieht eventuell diese Differenz in Rechnung.

Nach einer Stunde wird das erste Röhrchen, eventuell ein zweites Kontrollröhrchen, herausgenommen, gereinigt und in eine starkwandige

Flasche mit gut schliessendem Stopfen gebracht, durch Schütteln das Röhrcchen zertrümmert, 50 cm³ neutralisierter Alkohol und etwas Phenolphthaleinlösung (besser als, nach Menschutkin, Rosolsäure) zugefügt und mit $\frac{1}{10}$ Ba(OH)₂ titriert (Anfangsgeschwindigkeit).



Fig. 135.

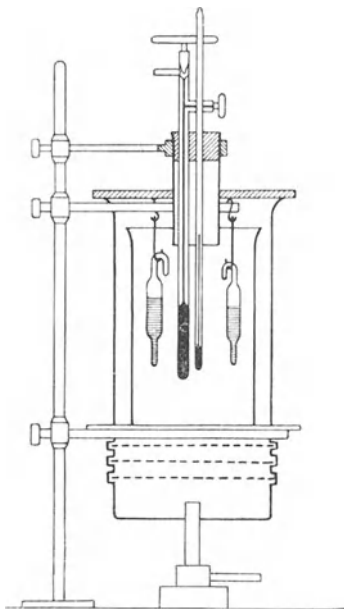


Fig. 136.

Die Titerstellung erfolgt rasch und genau durch Eindampfen einer gemessenen Menge Ba(OH)₂ mit Schwefelsäure im Pt-Tiegel, Glühen und Wägen des BaSO₄.

Der Grenzwert dürfte stets nach 120 Stunden erreicht sein.

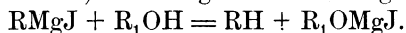
C. Kryoskopisches Verhalten der Alkohole (Biltz¹⁾).

Hydroxylhaltige Substanzen zeigen in Benzollösung bei grösseren Konzentrationen infolge Association ein scheinbar steigendes Molekulargewicht (Beckmann, Auwers). Bei Ketonen dagegen ändert sich mit steigender Konzentration die Grösse für das Molekulargewicht nur sehr wenig.

Die kryoskopische Kurve ist nun für die einzelnen Gruppen von Alkoholen verschieden, und zwar zeigen die primären Alkohole die am stärksten, die tertiären die am wenigsten steigende Kurve, die sekundären Alkohole stehen in der Mitte. Die Kurve steigt um so rascher, je niedriger das wirkliche Molekulargewicht des Alkohols ist.

¹⁾ Z. phys. **27**, 529 (1899). — **29**, 249 (1899).

D. Nach Tschugajew¹⁾ werden die Magnesiumverbindungen vom Typus RMgJ wie durch Wasser, so auch durch viele Hydroxylverbindungen (Alkohole, Phenole, Oxime) nach folgender Gleichung zersetzt:



Die auf den Gehalt an Hydroxyl zu prüfende Substanz wird nach sorgfältigem Trocknen mit dem im Überschusse genommenen Methylderivat, CH_3MgJ , in Reaktion gebracht. Hierbei bildet sich Methan, wenn die Substanz Hydroxyl enthielt. Substanzen, die kein Hydroxyl enthalten, scheiden auch kein Gas aus. Auf diese Weise lässt sich im allgemeinen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen qualitativ feststellen. Ausserdem lässt sich die angeführte Eigenschaft der magnesiumorganischen Verbindungen auch zur Trennung hydroxylhaltiger Substanzen von solchen benutzen, die kein Hydroxyl enthalten, insbesondere zur Trennung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Das zu trennende Gemisch wird zu der im Überschusse genommenen Lösung der Verbindung CH_3MgJ gegeben. Hierbei entsteht Methan, und der Alkohol ROH geht in die nicht flüchtige Verbindung ROMgJ über, während der Kohlenwasserstoff frei bleibt und unter vermindertem Drucke, nach dem Verjagen des Äthers, abdestilliert werden kann. Dem Rückstande entzieht man den Alkohol mit Wasser.

E. Auch die Fähigkeit der Alkohole, sich mit Chlorcalcium zu verbinden (pag. 41), wird gelegentlich als Hydroxylreaktion verwertet²⁾.

F. Über die Säurechloridreaktion siehe pag. 318. —

5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole.

A. Esterifizierungsgeschwindigkeit³⁾.

Für die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Glykole mit Essigsäure fand Menshutkin folgende Werte:

	Anfangsgeschwindigkeit:	Grenzwert:
Primäre Glykole	43—49	54—60
Primär-sekundäre Glykole	36.4	50.8
Sekundäre Glykole	17.8	32.8
Tertiäre Glykole	2.6	5.9
(Zweiwertige Phenole	0	7)

B. Verhalten gegen organische Säurechloride⁴⁾.

Bei der Einwirkung organischer Säurechloride wird die eine Hydroxylgruppe acyliert und an die Stelle der zweiten Chlor eingeführt (Halogenhydrine).

1) Ch. Ztg. 1902, 1043.

2) Thoms u. Beckström, B. 35, 3191 (1902).

3) Menshutkin, B. 13, 1812 (1880).

4) Lourenço, Ann. Chim. (3) 67, 259 (1863).

C. Einwirkung verdünnter Säuren¹⁾.

1.2 Dirole werden unter dem Einflusse verdünnter Säuren (und ebenso durch Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Wasser allein bei hoher Temperatur) ausnahmslos in Aldehyde oder Ketone oder in beide zugleich übergeführt. Der Hergang vollzieht sich so, als ob ein an C neben Hydroxyl gebundenes H resp. Alkyl (Pinakone) mit einem an das Nachbar-C gebundenen OH Platz wechseln würde, wobei dann unter Wasseraustritt eine CO-Gruppe entsteht.

1.4 und 1.5 Dirole liefern beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ringförmige 1.4 und 1.5 Oxyde.

1.3 Dirole liefern je nach ihrer Konstitution Aldehyde und Ketone, und zwar dann, wenn das in Stelle (2) befindliche C (von der einen OH-Gruppe als (1) an gerechnet) mit mindestens einem Wasserstoffatom verbunden ist; wenn dies nicht der Fall ist, aber das an Stelle (4) befindliche C an Wasserstoff gebunden ist — wodurch eine Abspaltung von H aus (4) mit OH aus (3) möglich ist — so entsteht ein 1.4 Oxyd. Ist auch dies nicht der Fall, so treten andere Umlagerungen ein. In jedem Falle aber treten nebenher Doppeloxyde auf, die aus zwei Mol. Glykol unter zweimaligem Wasseraustritte entstehen. Diese Doppeloxyde scheinen für die 1.3 Dirole charakteristisch zu sein.

C
|
C = C — OH

6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls.

A. Die Eisenchloridreaktion²⁾. Die überwiegende Mehrzahl der Phenole und der von den denselben ableitbaren Verbindungen gibt in wässriger Lösung auf Zusatz von FeCl_3 charakteristische Farbenreaktionen.

Worin das Wesen der Reaktion besteht, ist indes nur in wenigen Fällen aufgeklärt. Die Prozesse verlaufen auch nicht immer gleichartig. In gewissen Fällen ist die Bildung von Chinhydronen oder anderen Chinonfarbstoffen als Ursache der Färbung anzusehen. Bei den Naphtolen bewirkt das Eisenchlorid durch Aboxydation von Kernwasserstoff eine Verkettung der Kerne selbst³⁾.

Allgemeine Regeln für die Nüance der Färbung, oder für die Fälle, wo die Reaktion ganz ausbleibt, lassen sich zur Zeit noch wenige geben. Sicher ist nur, dass zum Zustandekommen der Reaktion die Hydroxyl-

¹⁾ Lieben, M. **23**, 60 (1902). — Kondakow, J. pr. (2), **60**, 264 (1899). — Ch. Ztg. **1902**, 469.

²⁾ Siehe auch die wertvolle Broschüre von E. Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, II. Aufl. p. 67 ff. (1890).

³⁾ Über farbige organische Ferriverbindungen überhaupt siehe Hantzsch u. Desch, Ann. **323**, 1 (1902).

gruppe frei (unverestert etc.) sein muss. Die entgegengesetzte alte Beobachtung von Biechele¹⁾, wonach der p-Chlor-m-Kresolmethyläther mit FeCl_3 eine grüne Färbung gibt, bedarf der Überprüfung.

Das Phenol selbst gibt nur in nicht sehr verdünnter Lösung (über 1:3000) violette Färbung. Alkohol und Säuren bringen ebenso wie ein Überschuss von FeCl_3 die Farbe zum Verschwinden.

Derivate der Orthoreihe. Dieselben zeigen fast durchgehends intensive Reaktion.

Es färben sich mit FeCl_3 :

- o-Kresol blau,
- α -Naphthol violett (Flocken, in Äther mit blauer Farbe löslich),
- Brenzkatechin smaragdgrün, auf Zusatz von NaHCO_3 violettrot,
- Pyrogallol braun, auf Sodazusatz rotviolett,
- Oxyhydrochinon bläulichgrün, mit Soda dunkelblau bis weinrot,
- o-Oxybenzaldehyd violett,
- o-Oxybenzaldehyd-m-Karbonsäure violett,
- Salicylsäure violett,
- Oxyterephthalsäure violettrot,
- Oxynaphtoesäure 1.2 blaugrün,
- „ 2.1 blau
- „ 2.3 blau,
- „ 8.1 violett (Niederschlag),
- Dioxybenzoesäure 3.4 blaugrün, mit Soda dunkelrot,
- „ 2.6 violett, dann blau,
- „ 2.5 tiefblau,
- „ 2.3 tiefblau, mit Soda violettrot,
- Trioxybenzoesäure 2.3.4 blauschwarz,
- „ 2.4.6 blau, dann schmutzigbraun,
- „ 3.4.5 violett,
- Sämtliche Nitrosalicylsäuren blutrot,
- α -Homoprotokatechusäure grasgrün,
- Hydrokafesäure graugrün,
- Homobrenzkatechin grün,
- Protokatechualdehyd grün,
- 1.2 Xylenol (3) blauviolett,
- 1.3 Xylenol (4) blau.
- Oxyterephthalsäuredimethylester violett,
- „ „ β -Monomethylester violett²⁾.

1) Ann. **151**, 214 (1869).

2) Konstitutionsbestimmung mittelst der Eisenreaktion: Wegscheider u. Bittner, M. **21**, 650 (1900).

Es färben sich also die Derivate des Brenzkatechins grünlich, die Derivate der Salicylsäure violett bis blau, die Nitrosalicylsäuren rot.

Keine Färbung zeigen 1.4 Xylenol (2), Mesitol, Pseudocumenol, Thymol und Pikrinsäure.

Derivate der Metareihe. Dieselben haben im allgemeinen keine grosse Tendenz zu Färbungen.

Es zeigen mit FeCl_3 :

m-Kresol blaue Färbung,
 Resorcin dunkelviolette Färbung,
 β -Naphtol schwachgrüne Färbung,
 m-Oxybenzaldehyd keine Färbung,
 Oxyterephthalsäure- α -Methylester rotgelbe Färbung,
 m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 Isovanillinsäure keine Färbung,
 o-Homo-m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 m- „ „ brauner Niederschlag,
 p- „ „ hellbrauner „
 Phloroglucin violblaue Färbung,
 1.3 Xylenol (5) keine Färbung,
 1.2 Xylenol (4) „ „
 Dioxybenzoesäure 3.5 keine Färbung.

Derivate der Parareihe. Wird in das Phenolmolekül die Methylgruppe oder die Aldehydgruppe in p-Stellung eingeführt, so tritt Farbenreaktion ein. Die Karboxylgruppe verhindert die Reaktion oder gibt höchstens zu gelben bis roten Färbungen bezw. Fällungen Veranlassung.

Es zeigen:

p-Kresol blaue Färbung,
 Hydrochinon blaue Färbung, dann Chinonbildung,
 p-Oxybenzaldehyd violette Färbung,
 p-Oxybenzoesäure gelbe Fällung,
 o-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 m- „ „ „ „ „
 Saligenin-p-Karbonsäure „ „
 Vanillinsäure keine Färbung,
 o-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure rote Färbung,
 α -Oxyisophthalsäure rote Färbung,
 Tyrosinsulfosäure violette Färbung,
 1.4 Oxynaphtoesäure schmutzigvioletten Niederschlag.

Derivate der Pyridinreihe. Dieselben geben ebenfalls zumeist Eisenchloridreaktion.

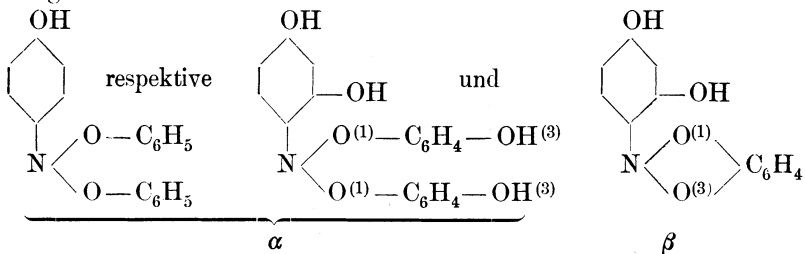
Es geben mit FeCl_3 :

- α -Oxypyridin rote Färbung,
- β -Oxypyridin „ „
- Dibrom- β -Oxypyridin violette Färbung,
- Dichlor- α -Oxypyridin keine Färbung,
- γ -Oxypyridin gelbe Färbung,
- Pyrokomenaminsäure violette Färbung,
- $\beta\beta'$ -Dioxypyridin braunrote Färbung,
- Glutazin tiefrote Färbung (wird beim Erwärmen dunkelgrün).
- Pyromekazonsäure indigoblaue Färbung,
- Brompyromekazonsäure tiefblaue Färbung,
- Nitropyromekazonsäure blutrote Färbung,
- 1.3.5 Trioxypyridin tiefrote Färbung (beim Erwärmen gelb),
- Tetraoxypyridin schmutzig violette Färbung,
- (sog. α)-Oxypikolinsäure rötlichgelbe Färbung,
- Chlor- β -Oxypikolinsäure gelbrote Färbung,
- Komenaminsäure purpurrote Färbung,
- Monoacetylkomenaminsäureäthylester keine Färbung,
- Trioxypikolinsäure indigoblaue Färbung,
- Bromtrioxypikolinsäure tiefblaugrüne Färbung,
- α' -Oxynikotinsäure gelbe Färbung,
- α' Oxychinolinsäure tiefrote Färbung,
- Chelidammsäure rote Färbung,
- Dichlorchelidammsäure purpurrote Färbung,
- Dibromchelidammsäure fuchsinrote Färbung,
- Kynurin schwach karminrote Färbung,
- B 1 Oxy 2 Chinolinbenzkarbonsäure violettrot-tiefbraune Färbung,
- B 1 Oxy 3 „ „ rotbraune Färbung,
- B 1 Oxy 4 Chinolinbenzkarbonsäure grüne Färbung,
- B 3 Oxy „ „ blutrote Färbung,
- (sog. α)-Oxycinchoninsäure grüne Färbung,
- Karbostryl- β -Karbonsäure braunrote Färbung,
- n-Methyldioxychinolinkarbonsäure blaue Färbung,
- B 1 Oxychinaldinkarbonsäure kirschrote Färbung,
- Py- γ -Oxychinaldin- β -Karbonsäure rote Färbung,
- B 1 Oxytetrahydrochinolin dunkelrotbraune Färbung,
- B 1 Oxy-n-Äthyltetrahydrochinolin dunkelbraune Färbung,
- B 2 Oxytetrahydrochinolin lichtgelbe bis braunrote Färbung,
- B 4 Oxytetrahydrochinolin tief dunkelrote Färbung.

Es sei übrigens hervorgehoben, dass auch das Thallin (B 3 Methoxytetrahydrochinolin) das keine freie Hydroxylgruppe besitzt mit FeCl_3 (und anderen Oxydationsmitteln) ebenfalls eine — intensiv smaragdgrüne — Färbung liefert.

Andererseits geben alle α -Oxy- und Karboxy-Derivate des Pyridins mit Eisenvitriol gelbrote bis blutrote Färbungen (Skraup¹⁾).

B. Liebermann'sche Reaktion²⁾. Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe³⁾ infolge Bildung von Paranitrosophenolen, die sich mit unverändertem Phenol unter Wasseraustritt verbinden, schön gefärbte Farbstoffe von wahrscheinlich folgender Struktur:



von denen man die ersteren nach Brunner und Chuit als α -, die letzteren als β -Dichroine bezeichnet, wegen ihrer prächtigen Fluorescenz und dichroitischen Eigenschaften.

Nach Liebermann's Vorschrift verwendet man als Reagens konzentrierte Schwefelsäure, in verschliessbarer Flasche mit 5–6% KNO_2 versetzt. Durch Schütteln bewirkt man die Absorption der Dämpfe. Die Substanz wird unter Kühlung in möglichst konzentrierter wässriger oder schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volum des Reagens versetzt. Unter Erwärmung tritt die Farbstoffbildung ein. Durch vorsichtiges Eingiessen in Wasser (Kühlen!) kann man den betr. Farbstoff fällen, der dann in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung Seide schön anzufärben pflegt. Eykmann⁴⁾ verwendet Äthylnitrit in Form des Spiritus aetheris nitrosi, der zu der mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzten Phenolprobe zugetropft wird. Das Reagens bereitet man, indem man salpétrigsaures Kali mit Alkohol und etwas überschüssiger verdünnter H_2SO_4 übergiesst und dekantiert. Ebensogut wird man auch Amylnitrit verwenden können⁵⁾.

Die Reaktion ist übrigens nicht auf die Phenole beschränkt, da nach Liebermann⁶⁾ auch die SH-Gruppe des Thiophens und seiner Derivate zur Bildung blauer bis grüner Färbungen Anlass gibt.

¹⁾ M. 7, 212 (1886).

²⁾ B. 7, 248, 806, 1098 (1874). — Krämer, B. 17, 1875 (1884).

³⁾ Liebermann u. Kostanecki, B. 17, 885. Anm. (1884). — Brunner u. Chuit, B. 21, 249 (1888). — Siehe übrigens Nietzki, Farbstoffe, 4. Auflage, S. 211 und Decker u. Solonina, B. 35, 3217 (1902).

⁴⁾ New Remedies 11, 340. — Ref. Z. anal. 22, 576 (1883).

⁵⁾ Vgl. Claisen und Manasse, B. 20, 2197. Anm. (1887).

⁶⁾ B. 16, 1473 (1883). — B. 20, 3231 (1887).

C. Durch Halogene, namentlich Brom und Jod, werden die Phenole leicht substituiert. Auf dieses Verhalten sind Methoden zur quantitativen Bestimmung der Phenole gegründet worden. Es wird genügen, für diese hauptsächlich technischen Zwecken dienenden Verfahren die Literaturstellen anzuführen.

Titrationen mit Brom:

- Koppeschaar, Z. anal. **15**, 242 (1876), J. pr. (2) **17**, 390 (1879).
 Benedikt, Ann. **199**, 128 (1877).
 Degener, J. pr. (2) **20**, 322 (1879).
 Seubert, B. **14**, 1581 (1881).
 Kleinert, Z. anal. **23**, 1 (1884).
 Endemann, C. (1884) 892.
 Weinreb-Bondy, M. **6**, 506 (1885).
 Beckurts, Arch. (3) **24**, 562 (1886). — Z. anal. **26**, 391 (1887).
 Tóth, Z. anal. **25**, 160 (1886).
 Werner, Jb. **1886**, 633.
 Fresenius-Grünhut, Z. anal. **38**, 298 (1900).
 Keppler, Arch. f. Hyg. **18**, 51 (1893).
 Stockmeier-Thurnauer, Ch.-Ztg. **17**, 119, 131 (1893).
 Vaubel, Ch.-Ztg. **17**, 245, 414 (1893), J. pr. (2) **48**, 74 (1893).
 Zimmermann, Soc. **46** II 259 (1894).
 Freyer, Ch. Ztg. **20**, 820 (1896).
 Ditz-Clauser, Ch.-Ztg. **22**, 732 (1898).
 Vaubel, Z. ang. (1898) 1031.
 Wagner, Dissert. Marburg (1899).
 Clauser, Öst. Ch.-Ztg. **2**, 585 (1899).
 Ditz-Cedivoda, Z. ang. **37**, 873 (1899), **38**, 897 (1899).
 Ditz, Z. ang. (1899) 1155.

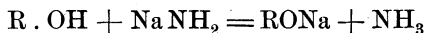
Titrationen mit Jod:

- Ostermayer, J. pr. (2) **37**, 213 (1888).
 Kehrmann, J. pr. (2) **37**, 9, 134 (1888). — **38**, 392 (1888).
 Messinger u. Pickersgill, B. **23**, 2761 (1890).
 Messinger-Vortmann B. **22**, 2312 (1889), B. **23**, 2753 (1890).
 Kossler-Penny, Z. physiol. **17**, 121 (1892).
 Frerichs, Apoth.-Ztg. **11**, 415 (1896).
 Neuberg, Z. physiol. **27**, 123 (1899).
 Vaubel, Ch. Ztg. **23**, 82 (1899). — **24**, 1059 (1900).

Titration (mehrfach) nitrierter Phenole:

- Schwarz, M. **19**, 139 (1898).

D. Natriumamid wird durch Phenole nach der Gleichung:



zersetzt.

Schryver¹⁾ benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des phenolischen Hydroxyls („Hydroxylzahl“).

Ungefähr ein Gramm feingepulvertes Natriumamid²⁾ wird ein paar mal mit kleinen Quantitäten thiophenfreien Benzols gewaschen und dann in ein Kölbchen von 200 cm³ Inhalt gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kork einen Scheidetrichter und einen Rückflusskühler trägt. Letzterer ist wieder mit einem Absorptionsgefäße für das Ammoniak und mit einem Aspirator verbunden.

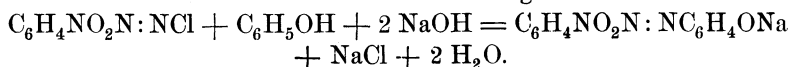
In das Kölbchen werden 60 cm³ Benzol gebracht und 10 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht, während ein Strom von kohlenstoffreier trockener Luft durchgesaugt wird, um durch eventuellen Wassergehalt des Benzols gebildetes Ammoniak zu entfernen. Nun werden in den Absorptionsapparat 20 cm³ Normalschwefelsäure gebracht und die Lösung des Phenols in reinem Benzol, die durch längeres Stehen über geschmolzenem Natriumacetat vollständig getrocknet sein muss, durch den Scheidetrichter eingesaugt und weiter gekocht. Schliesslich wird das Ammoniak unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

Die Methode ist auf $\pm 2\%$ genau.

E. Mit Diazokörpern geben Phenole, in denen die Parastellung oder eine der beiden Orthostellungen unbesetzt ist³⁾, Oxyazokörper von meist intensiv roter oder rotgelber Farbe. Als Diazokomponente verwendet man zweckmässig entweder diazotierte Sulfanilsäure⁴⁾ oder Diazoparanitroanilin.

Letzteres Reagens verwendet Bader⁵⁾, um Phenole quantitativ als Azofarbstoffe zu fällen.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



50 cm³ einer wässrigen Lösung des zu untersuchenden Phenols, die nicht mehr als 0.1 gr Phenol enthalten darf, werden mit 10 cm³ einer 5%igen Sodalösung versetzt, 20 cm³ der Diazolösung zugefügt und unter Kühlen und starkem Umschütteln tropfenweise 1:5 verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis Entfärbung der Lösung und vollständige Abscheidung des Farbstoffes eingetreten ist. Alsdann muss die Lösung stark sauer reagieren. Man lässt einige Stunden stehen, filtriert durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filterröhrchen, wäscht aus bis zum Verschwinden der Schwefel-

1) Soc. Ind. 18, 533 (1899).

2) Eine bequeme Darstellungsweise desselben siehe Chem. News 69, 143 (1894).

3) Nölting u. Kohn, B. 17, 358, Anm. (1884).

4) Ehrlich, Z. f. kl. Med. 5, 285 (1885).

5) Buletin. societ. de science din Bucuresci 8, 51 (1899).

säurereaktion und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Die Phenollösung darf weder Ammoniak noch Ammonsalze oder Amine enthalten.

Darstellung der p-Diazonitroanilinlösung. 5 gr Paranitroanilin werden in einer 1/2 l fassenden Stöpselflasche mit 25 cm³ Wasser und 6 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt, nach dem Schütteln noch 100 cm³ Wasser und eine Lösung von 3 gr Natriumnitrit in 25 cm³ Wasser zugesetzt und auf 500 cm³ aufgefüllt. Man hebt das Reagens im Dunkeln auf, nachdem man ev. Ungelöstes abfiltriert hat.

Die Resultate sind eine Kleinigkeit zu niedrig.

F. Während bei der Bader'schen Methode die Bestimmung des Phenols auf die Abscheidung eines unlöslichen Azofarbstoffs mittelst diazotierten Paranitroanilins gegründet wird, wendet man in der Praxis der Farbenchemie, namentlich zu der häufig auszuführenden Bestimmung von Phenolsulfosäuren, Metanitroanilin an, welches einheitliche, leicht lösliche Azofarbstoffe bildet und ein sehr allgemeines Kuppelungsvermögen besitzt.

Die zu untersuchende Substanz wird in wässriger Lösung in eine Porzellanschale gebracht, mit viel gesättigter Kochsalzlösung vermischt und nun die diazotierte Metanitroanilinlösung unter gutem Rühren solange eintropfen gelassen, bis die Tüpfelprobe beim Auslaufenlassen eines Tropfens auf Filtrierpapier gegen einen Tropfen Diazolösung die Beendigung der Farbstoffbildung anzeigt. Es ist also diese Reaktion eine Umkehrung der Aminbestimmungsmethode von Hirsch¹⁾.

G. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation. Im allgemeinen lassen sich Phenoläther durch „saure Esterifikation“ nicht gewinnen, wodurch man phenolisches Hydroxyl von Karboxyl zu unterscheiden im stande ist. Wenn aber durch Häufung von sauren Gruppen die OH-Gruppe stärker negativ wird, kann sie auch durch Säuren esterifizierbar werden.

So liefert Phloroglucin nach Will²⁾ einen Dimethyläther, wenn man es mit Salzsäure und Alkohol behandelt: ja bei energischer Durchführung dieser Methode kann man sogar teilweise Überführung in Trimethylphloroglucin erzwingen (Herzig und Kaiser³⁾). Anthrol, sowie α - und β -Naphthol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkyläther (Liebermann und Hagen⁴⁾) und mit Schwefelsäure kann man sowohl die Naphthole⁵⁾ als auch sogar das p-Bromphenol und das Phenol selbst

1) Siehe das Register.

2) B. 17, 2106 (1884). — B. 21, 603 (1888).

3) M. 21, 875 (1900).

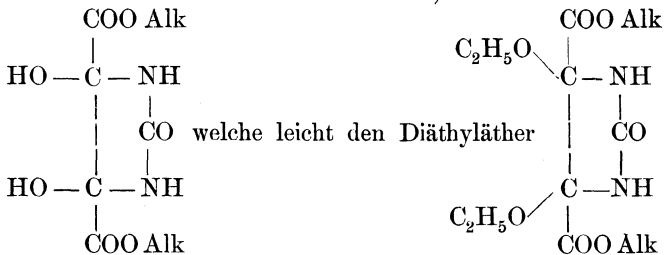
4) B. 15, 1427 (1882).

5) Henriques, Ann. 244, 72 (1887).

ätherifizieren¹⁾. Auch das phenolische Hydroxyl des p-Oxytriphenylkarbinols lässt sich mittelst Salzsäure und Alkohol esterifizieren²⁾.

Sehr interessant ist ferner die Bildung von Tetrabrommorinäther bei der Bromierung von Morin in alkoholischer Lösung³⁾, und analog ist wahrscheinlich die Bildung von Spriteosin beim Erhitzen von Fluorescein mit Alkohol und Brom unter Druck zu erklären.

Derartig reaktives Hydroxyl besitzt aber trotzdem keine „sauren“ Eigenschaften: ja es sind vereinzelte Fälle bekannt, wo sich sogar „alkoholisches“ Hydroxyl — allerdings in Verbindung mit lauter negativen Gruppen — durch alkoholische Salzsäure esterifizierbar erwies, z. B. in der von Geisenheimer und Anschütz⁴⁾ studierten Substanz:



liefert. Ebenso leicht lassen sich die Karbinole des Bittermandelölgrüns⁵⁾, Krystallviolets⁶⁾ und Triphenylkarbinols⁷⁾ esterifizieren.

Die allgemein übliche Ätherifizierungsart für Phenole ist das Behandeln ihrer Metallverbindungen, namentlich der Silber-, Natrium- und Kaliumphenolate mit Jod- oder Bromalkyl in alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung. Diesem altbewährten Verfahren schliessen sich zwei moderne, ausserordentlich wertvolle Methoden an⁸⁾.

Die Methylierung mittelst Diazomethan hat v. Pechmann⁹⁾ eingeführt. Sie wird bei der Besprechung der Esterifikation von Karbonsäuren erörtert werden.

Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel, auch bei Phenolen anzuwenden, haben Ullmann und Werner¹⁰⁾ gelehrt.

¹⁾ Armstrong und Panisset, Soc. **77**, 44 (1900).

²⁾ Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3134 (1902).

³⁾ Benedikt u. Hazura, M. **5**, 667 (1884). — Herzig, M. **18**, 706 (1897).

⁴⁾ Ann. **306**, 41, 54 (1899).

⁵⁾ O. Fischer, Ann. **206**, 132 (1880). — B. **33**, 3356 (1900).

⁶⁾ Rosenstiehl, C. r. **120**, 192, 264, 331 (1895).

⁷⁾ Herzig und Wengraf, M. **22**, 610 (1901). — Mamontoff, Z. russ. **29**, 220 (1897).

⁸⁾ Weitere Ätherifizierungsarten Krafft u. Roos D. R. P. 76574 und Moureu, Bull. (3) **19**, 403 (1898).

⁹⁾ B. **28**, 856 (1895). — B. **31**, 64 (1898). — B. **31**, 501 (1898). — Ch. Ztg. (1898) 142.

¹⁰⁾ B. **33**, 2476 (1900). — D. R. P. 122851 (1900). — Graebe u. Aders, Ann. **318**, 365 (1901).

Die Alkylierung wird durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenol-lösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat nahezu quantitativ durchgeführt.

Bei den Alkylierungen mittelst Kali und Jodalkyl kann es zur Bildung von C-substituierten Derivaten kommen, wie namentlich aus den Arbeiten von Herzig und Zeisel über den Bindungswechsel bei Phenolen¹⁾ hervorgeht; andererseits ist Hydroxyl, das sich zu einem Karbonsauerstoff in Orthostellung befindet, nach den Erfahrungen von Gräbe, Herzig²⁾, Schunk und Marchlewsky³⁾, Kostanecki⁴⁾ und Perkin⁵⁾ zwar durch Acylierung, nicht aber durch Alkylierung nachweisbar.

Die Phenoläther sind im Gegensatze zu den Säureestern meist sehr schwer, und zwar nur durch Säuren bei höherer Temperatur (Jodwasserstoffsäure bei 127°, Salzsäure bei 150°, kochende Schwefelsäure) oder durch wasserfreies Aluminiumchlorid verseifbar, während sie von Alkalien noch viel schwerer angegriffen werden.

Es gibt indessen auch Ausnahmen von dieser Regel.

So zerfällt Methylpikrat schon beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat (Cahours⁶⁾, Salkowsky⁷⁾ und analog wird Methylanthrol durch alkoholisches Kali zersetzt (Liebermann und Hagen⁸⁾. — Über Cumarinsäureäther siehe B. **22**, 1710 (1889). — Beim 15 stündigen Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° werden übrigens selbst Veratrol⁹⁾, Anisol, Anetol und Phenetol entalkyliert¹⁰⁾.

Ester, welche gegen Säuren sehr empfindlich sind, krystallisiert man aus Methylalkohol, der ca. 0.1% Ätzkali enthält¹¹⁾.

H. Benzylisierung der Phenole. Um Phenole zu benzylisieren, erhitzt man dieselben in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholates und Benzylchlorid mehrere Stunden unter Rückflusskühlung am Wasserbade und filtriert dann noch heiss vom ausgeschiedenen Kochsalze¹²⁾ oder giesst in Wasser und krystallisiert um.

1) M. **9**, 217 (1888). — M. **9**, 882 (1888). — M. **10**, 144, 735 (1889). — M. **11**, 291, 311, 413 (1890). — M. **14**, 376 (1893).

2) M. **5**, 72 (1884).

3) Soc. **65**, 185 (1894).

4) B. **26**, 71, 2901 (1893).

5) Soc. **67**, 995 (1895). — **69**, 801 (1896).

6) Ann. **69**, 237 (1849).

7) Ann. **174**, 259 (1874).

8) B. **15**, 1427 (1884).

9) Bouveault, Bull. **19**, 75 (1898).

10) Störmer u. Kahlert, B. **34**, 1812 (1901). — Kahlert, Dissertation, Rostock **1902**, pag. 74.

11) Herzig u. Wengraf, M. **22**, 608 (1901).

12) Haller u. Guyot, C. r. **116**, 43 (1893).

Die Silberphenolate reagieren besser als mit Benzylchlorid mit dem auch sonst¹⁾ zu Benzylierungen empfohlenen Benzyljodid²⁾. Das Silbersalz wird mit einer benzolischen Lösung der äquivalenten Menge Benzyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluss so lange gekocht, bis die stechenden Dämpfe des Jodids verschwunden sind. Man filtriert, dampft zur Trockne und krystallisiert (etwa aus Ligroin) um. — Auch mit Nitrobenzylchlorid kann man benzylieren.

Über die Darstellung von Benzyljodid siehe Ann. **224**, 126 (1884).

I. In verdünnter Kali(Natron)lauge pflegen im allgemeinen Substanzen mit phenolischem Hydroxyl löslich zu sein, doch sind auch von dieser Regel Ausnahmen bekannt geworden. So ist das orthohydroxylierte Hexamethyltriamidotriphenylmethan in wässriger Lauge selbst in der Hitze ganz unlöslich³⁾ und ebenso verhält sich das Naphtyloldinaph-toxanthen⁴⁾ und der 2-Äthoxybenzalresacetophenonmonoäthyläther⁵⁾.

K. Kryoskopisches Verhalten der Phenole. Auwers⁶⁾ hat für das kryoskopische Verhalten der Phenole in Naphthalinlösung folgende Sätze aufgestellt:

Orthosubstituierte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituierte zeigen starke Association bei zunehmender Konzentration der Lösungen, Metaderivate stehen in der Mitte, nähern sich jedoch meist den Paraderivaten. Beliebige Substituenten in Orthostellung üben einen „normalisierenden“, dieselben in Parastellung einen „anormalisierenden“ Einfluss aus, während Metasubstituenten schwächer anormalisierend wirken.

Die Wirkung der Orthosubstituenten ist ceteris paribus stärker als die der Meta- und Parasubstituenten. Diejenigen Substituenten, die in Parastellung stark anormalisierend wirken, besitzen in Orthostellung ebenfalls einen starken normalisierenden Einfluss, und Analoges gilt für die schwach wirkenden Substituenten. Die angeführten Regeln geben einen Anhaltspunkt dafür, welcher Einfluss bei der Konkurrenz verschiedener Substituenten in mehrfach substituierten Phenolen siegreich bleibt.

Die Reihenfolge der Substituenten, nach abnehmender Stärke geordnet, ist folgende:

Aldehydgruppe,
Karboxalkyl,
Nitrogruppe,

1) M. J. II, 125.

2) Auwers und Walker, B. **31**, 3040 (1898).

3) Haller u. Guyot, Bull. (3), **25**, 752 (1901).

4) Fosse, Bull. (3), **27**, 534 (1902).

5) Kostanecki u. Salis, B. **32**, 1031 (1899).

6) Z. phys. **18**, 595 (1895).

Halogene,
Alkyle.

Weiteres über das kryoskopische Verhalten der Phenole: Auwers, *B.* **28**, 2878 (1895). — *Z. phys.* **30**, 300 (1899). — Orton, *Z. phys.* **21**, 341 (1896).

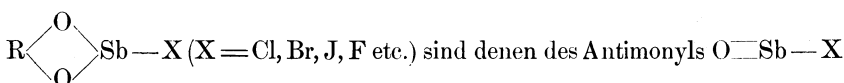
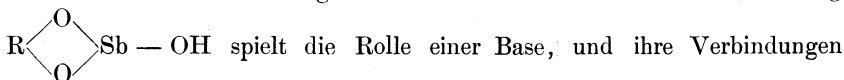
7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole.

A. Reaktionen der Orthoverbindungen (Reihe des Brenzkatechins).

a) Eisenchloridreaktion siehe pag. 301.

b) Verhalten gegen Antimonsalze¹⁾ (Causse).

Brenzkatechin und andere Polyphenole, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, vermögen zwei typische Wasserstoffatome gegen zwei Valenzen des dreiwertigen Antimons auszutauschen. Die Verbindung



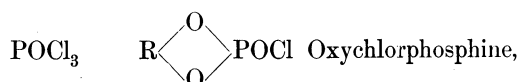
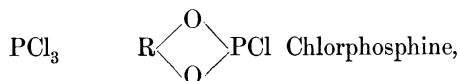
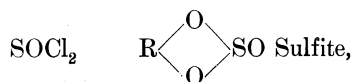
analog. Phenole, die der Metareihe angehören, liefern höchstens in konzentrierter Lösung mit SbCl_3 flockige, leicht zersetzliche Verbindungen und reagieren mit Antimonfluorür gar nicht. Derivate der p-Reihe geben überhaupt keine Fällungen.

Die Darstellung der Fluorüre gelingt leicht durch Mischen der wässrigen Lösung des Phenols mit einer wässrigen SbFl_3 -Lösung. — Ähnliche Fällungen gibt Bleizucker²⁾.

c) Heteroringbildungen.

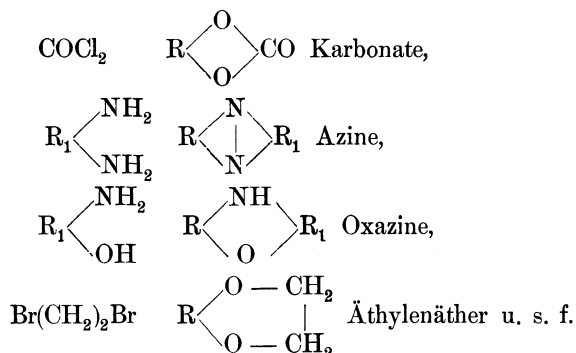
Die Phenole der Orthoreihe bilden mit den anorganischen Säurechloriden, ferner mit o-Diaminen, o-Amidophenolen etc. cyclische Ester:

So mit:



¹⁾ *Ann. chim. phys.* (7) **14**, 526 (1898). — *Bull.* (3) **7**, 245 (1892).

²⁾ *Degener, J. pr.* (2) **20**, 320 (1879).



Ebenso verhalten sich die orthohydroxylierten Pyridinderivate¹⁾.

d) Unter den Orthohydroxylderivaten, welche ausschliesslich Hydroxylgruppen enthalten, sind nur diejenigen gute Beizenfarbstoffe, bei denen sich die Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung befinden (Regel von Liebermann und Kostanecki²⁾). Als Beize dienen hierbei Eisenoxyd und Tonerde³⁾.

B. Reaktionen der Metaverbindungen (Resorcinreihe).

a) Eisenchloridreaktion siehe pag. 302.

b) Fluoresceinreaktion⁴⁾. Metadioxybenzole werden durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid in Phthaleine übergeführt, welche in alkalischer Lösung intensiv (grün) fluoreszieren. Das Eintreten der Fluoresceinreaktion wird indes durch Substitution in der Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen verhindert⁵⁾.

Wie die Metadioxybenzole reagieren auch die $\alpha\alpha'$ -hydroxylierten Pyridinderivate⁶⁾.

c) Phenole der Metareihe werden schon durch Kochen im offenen Gefässe mit Lösungen von Alkalibikarbonaten in Oxykarbonsäuren verwandelt⁷⁾, eine Reaktion, die in den anderen Reihen nur unter Druck erfolgt.

d) Verhalten bei der Alkylierung.

Beim Ätherifizieren der Meta-Dioxybenzole entstehen nach Herzig und Zeisel neben den wahren Äthern zum Teil auch C-alkylierte Verbindungen, die sich von einer Mono- oder Diketoform ableiten lassen⁸⁾.

1) Ris, B. **19**, 2206 (1886).

2) Ann. **240**, 245 (1887). — B. **18**, 2145 (1885). — Buntrock, Rev. gén. mat. color. **5**, 99 (1901). — Liebermann, B. **34**, 1562 (1901). — B. **35**, 1490 (1902).

3) Liebermann, B. **35**, 1491 (1902).

4) Baeyer, Ann. **183**, 1 (1876).

5) Knecht, B. **15**, 298, 1070 (1882). — Ann. **215**, 83 (1882).

6) Ruhemann, B. **26**, 1559 (1893).

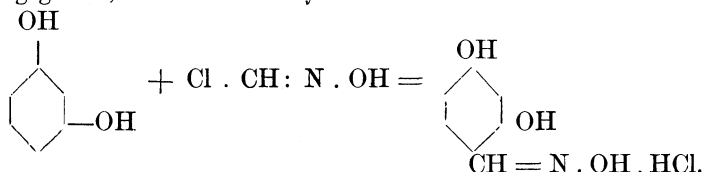
7) Kostanecki, B. **18**, 3203 (1885).

8) Literatur siehe bei „Phloroglucine“, pag. 315.

Die m-Dioxybenzole geben indessen mit Hydroxylamin keine Oxime¹⁾.

e) Reaktion von Scholl und Bertsch²⁾.

Phenole, welche metaständige Hydroxyle und eine freie Parastelle haben, werden von Monochlorformaldoxim schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, dass die Chlorhydrate von Aldoximen entstehen:



Suspendiert man Knallquecksilber in einer absolut ätherischen Lösung des betreffenden Phenols und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Aldoxims in Krystallen aus. Durch Einwirkung von heisser verdünnter Schwefelsäure können daraus leicht die Aldehyde gewonnen werden.

Synthese von Phenolaldiminen aus mehrwertigen Phenolen mit m-Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung: Gattermann und Köbner, B. **32**, 278 (1899).

f) Einwirkung von salpetriger Säure³⁾.

In zweiwertigen m-Phenolen können nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn ausser der Parastellung zu dem einen Hydroxylrest auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während, wenn die Parastelle und die Stelle zwischen den Hydroxylen besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat entstehen kann (Kostanecki).

g) Chrysoidingesetz⁴⁾.

Bei der Einwirkung von Diazokörpern auf Dioxybenzole reagieren nur die Derivate der Metareihe unter Bildung von Azokörpern (Griessche Regel).

Man lässt zur Ausführung dieser Reaktion eine gekühlte Diazobenzolchloridlösung langsam in die alkalische Lösung des betreffenden Phenols einfließen. Nach einigem Stehen wird durch Kochsalzzusatz oder Ansäuern die Ausscheidung des Farbstoffes bewirkt.

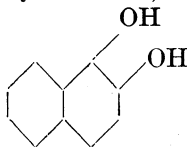
1) Baeyer, B. **19**, 163 (1886).

2) B. **34**, 1442 (1901).

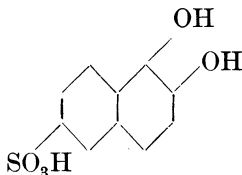
3) Fitz, B. **8**, 631 (1875). — Aronheim, B. **12**, 30 (1879). — Kraemer, B. **17**, 1875 (1884). — H. Goldschmidt, B. **17**, 1883 (1884). — Stenhouse u. Groves, Ann. **188**, 358 (1887). — **203**, 294 (1880). — Kostanecki, B. **19**, 2322 (1886). — **20**, 3133 (1887). — Goldschmidt u. Strauss, B. **20**, 1608 (1887). — Nietzki und Maekler, B. **23**, 723 (1890). — Kraus, M. **12**, 373 (1891). — Kehrman u. Hertz, B. **29**, 1415 (1896). — Henrich, M. **18**, 142 (1897). — B. **29**, 989 (1896). — B. **32**, 3419 (1899). — M. **22**, 232 (1901). — Kietaihl, M. **19**, 536 (1898). — Hantzsch u. Farmer, B. **32**, 3108 (1899). — Pollak, M. **22**, 998, 1002 (1901).

4) Siehe auch das Register.

Das Chrysoidingesetz hat für die Naphthalinreihe keine Gültigkeit, indem sowohl das β -Naphthohydrochinon¹⁾



als auch dessen Sulfosäure



mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe geben.

Übrigens haben Witt und Mauer, sowie Witt und Johnson gezeigt, dass unter besonderen Umständen auch Brenzkatechin²⁾ und Hydrochinon³⁾ (Monobenzoat) Azofarbstoffe geben.

C. Reaktionen der Parareihe (Reihe des Hydrochinons).

a) Eisenchloridreaktion siehe pag. 302.

b) Überführung in Chinone.

Die p-Dioxybenzole gehen leicht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Mangansuperoxyd, Chromsäure etc.) in die zugehörigen Chinone über, an deren Reaktionen sie erkannt werden.

Ebenso verhalten sich para-hydroxylierte Pyridinderivate⁴⁾.

Als Zwischenprodukte entstehen (z. B. bei der Oxydation durch Elektrolyse⁵⁾ oder mittelst Jodsäure⁶⁾ die schön (grünlich) gefärbten metallisch glänzenden Chinhydrone.

c) Mit Hydroxylamin geben die Hydrochinone die Dioxime der zugehörigen Chinone⁷⁾.

d) Bei der Alkylierung entstehen nur echte Äther.

8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole.

A. Verhalten der vicinalen Verbindungen (Pyrogallolreihe).

a) Eisenchloridreaktion: siehe pag. 301.

1) Witt, D. R. P. 49979, D. R. P. 49872 (1889).

2) B. **26**, 1072 (1893).

3) B. **26**, 1908 (1893).

4) Kudernatsch, M. **18**, 624 (1897).

5) Liebmann, Z. Elektr. **2**, 497 (1896).

6) Causse, Ann. chim. phys. (7) **14**, 526 (1898).

7) Nietzki u. Kehrman, B. **20**, 613 (1887). — Nietzki u. Benckiser, B. **19**, 305 (1886). — E. v. Meyer, J. pr. (2) **29**, 494 (1889). — Jeanrenaud, B. **22**, 12833 (1889).

b) Mit Bleiacetat entstehen schwerlösliche krystallinische Fällungen.
 c) In wässriger oder alkoholischer Lösung werden die vicinalen Trioxybenzole durch eine Spur Jod purpurrot gefärbt.

d) Von alkalischen Lösungen wird Sauerstoff äusserst energisch absorbiert¹⁾.

e) Verhalten beim Alkylieren²⁾.

Mit Bromalkyl und Kali erhält man ein Gemisch von wahren und Pseudoäthern, daneben scheint auch partielle Reduktion zu alkylierten Brenzkatechinäthern stattzufinden.

B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen (Oxyhydrochinone).

a) Eisenchloridreaktion: siehe pag. 300.

b) Verhalten bei der Alkylierung³⁾.

Bei der Ätherifizierung mit Kalilauge und Brom-(Jod-)alkyl verhält sich das Oxyhydrochinon im Gegensatz zum Brenzkatechin und Hydrochinon, die nach Herzig und Zeisel nur echte Äther liefern, und zum Phloroglucin, bei dem nur Pseudoäther nachgewiesen werden konnten, wie Resorcin, symmetrisches Orcin, Diorescin und Pyrogallol, indem es sowohl echte als auch Pseudoäther liefert.

Über eine bequeme Darstellungsmethode für Oxyhydrochinone: Thiele, Ann. **311**, 341 (1899).

C. Verhalten der symmetrischen Verbindungen (Phloroglucinreihe).

a) Eisenchloridreaktion siehe pag. 302.

b) Fichtenspanreaktion. Alle Homologen des Phloroglucins, sowie das Phloroglucin selbst, färben in wässriger Lösung einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot- bis blauviolett, so lange noch am Benzolkerne ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist⁴⁾.

c) Verhalten beim Alkylieren⁵⁾.

¹⁾ Weyl u. Zeitler, Ann. **205**, 255 (1880). — Weyl u. Goth, B. **14**, 2659 (1881).

²⁾ A. W. Hoffmann, B. **11**, 800 (1878). — Herzig u. Zeisel, M. **10**, 150 (1889). — Hirschel, M. **23**, 181 (1902).

³⁾ Herzig u. Zeisel, M. **10**, 149 (1889). — Brezina, M. **22**, 346, 590 (1901).

⁴⁾ Weidel u. Wenzel, M. **19**, 295 (1898). — Weissweiler, M. **21**, 48 (1900).

⁵⁾ Herzig u. Zeisel, M. **9**, 217, 882 (1888). — **10**, 735 (1889). — **14**, 376 (1893). — Margulies, M. **9**, 1045 (1888). — **10**, 459 (1889). — Spitzer, M. **11**, 104, 287 (1890). — Ulrich, M. **13**, 245 (1892). — Reisch, M. **20**, 488 (1899). — Henrich, M. **20**, 540 (1899). — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Verhalten des Resorcins und der anderen m-Dioxybenzole: Herzig und Zeisel, M. **10**, 144 (1889). — **11**, 291, 311 (1890). — Kraus, M. **12**, 191, 368 (1891). — Ciamician und Silber, Gazz. **22** (2), 56 (1892). — Hostmann, Zur Kenntnis des Resorcin-dimethylesters, Inaug.-Diss. Rostock, pag. 30 (1895).

Nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel vermögen alle 1.3 Dioxybenzole bei der Ätherifizierung mit Kali und Jodalkyl Alkylgruppen am Kohlenstoff zu fixieren, falls keine anderen Gruppen hinderlich sind.

In der Phloroglucinreihe werden hierbei ausschliesslich bisekundäre und gänzlich sekundäre Verbindungen gewonnen¹⁾. — Ein Einfluss der schon vorhandenen Methylgruppen macht sich dabei insoferne geltend, als das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschliesslich das gleichfalls symmetrisch konstituierte Hexamethylphloroglucin, das Dimethylphloroglucin, in welchem die Methylgruppen an zwei verschiedenen C-Atomen haften, Tetra- und Hexamethylphloroglucin liefert, während das Monomethylphloroglucin analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen nebeneinander bildet.

Bei der Alkylierung der echten Dialkyläther entstehen die wahren Trialkyläther²⁾, in den Monoalkyläthern hingegen bleibt wohl die Alkyl-oxydgruppe erhalten, die neu eintretenden Alkyle dagegen gehen an den Kohlenstoff³⁾.

Beim Alkylieren der Hydroxylgruppen besteht zwischen der Anwendbarkeit von Kali und Jodkali einerseits, und von HCl und Alkohol andererseits kein prinzipieller Unterschied; es zeigt sich indes eine Abnahme der Alkylierbarkeit sowohl mit zunehmender Zahl der bereits eingetretenen Alkoxygruppen, als auch mit zunehmender Steigerung der Zahl der C-Alkyle⁴⁾.

Bei den Phloroglucinkarbonsäurederivaten⁵⁾ zeigt sich die bei den Phloroglucinhomologen konstatierte Herabsetzung der Alkylierungsfähigkeit in noch weit höherem Masse, indem weder mittelst HCl und Alkohol, noch mittelst Natrium und Jodalkyl eine Alkylierung derselben (auch nicht der Methyläthersäuren) stattfindet.

Dieselbe gelingt indessen leicht mittelst Diazomethan.

Auch bei der Acetylierung macht sich hier diese Abnahme der Reaktionsfähigkeit bemerkbar.

Zur Theorie dieser Vorgänge: Henrich, M. **20**, 540 (1899). — Kaufler, M. **21**, 1002 (1900).

d) Kondensation mit Salicylaldehyd⁶⁾. (Fluoronbildung.)

¹⁾ Soweit Methyl- und Äthylgruppen in Frage kommen. Über die Einwirkung höherer homologer Alkyle: Kaufler, M. **21**, 993 (1900).

²⁾ Will u. Albrecht, B. **17**, 2107 (1884). — Will, B. **21**, 603 (1888). — Herzig und Theuer, M. **21**, 852 (1900).

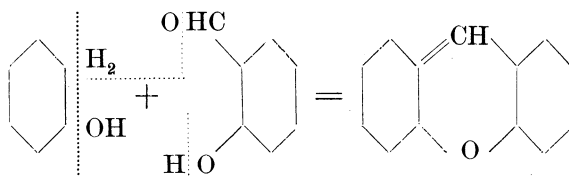
³⁾ Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Reisch, M. **20**, 488 (1899).

⁴⁾ Weidel, M. **19**, 223 (1898). — Weidel u. Wenzel, M. **19**, 236, 249, (1898). — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Herzig und Hauser, M. **21**, 866 (1900). — Herzig und Kaserer, M. **21**, 866 (1900).

⁵⁾ Herzig u. Wenzel, B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901). — M. **23**, 215 (1902).

⁶⁾ Weidel u. Wenzel, M. **21**, 62 (1900).

Während das Phloroglucin mit *o*-Amidobenzaldehyd in der Ketoform¹⁾, mit Vanillin in der Enolform²⁾ sich kondensiert, reagiert nach Weidel und Wenzel ein Molekül Phloroglucin mit einem Molekül Salicylaldehyd nach der Gleichung:



gleichzeitig in der Hydroxyl- und in der Ketoform.

Ebenso wie das Phloroglucin reagiert das Methyl- und das Dimethylphloroglucin, während das Trimethylphloroglucin sich nicht kondensieren lässt.

c) Einwirkung von salpetriger Säure³⁾.

Dabei entstehen Oxime von Ortho- und Parachinonen; es scheint jedoch auch gelegentlich die Bildung wahrer Nitrosokörper stattzufinden, wenigstens reagiert das Nitrosoderivat des Methylphloroglucindimethyläthers beim Alkylieren in der Nitrosoform⁴⁾.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{C} - \text{OH} \end{array}$$
9. Reaktionen der Oxymethylengruppe:

Nach Erlenmeyer⁵⁾ sollte der in offenen Ketten enthaltene Komplex $> \text{C} = \text{CHOH}$ unbeständig sein und alsogleich nach seiner Bildung in die Aldehydform $> \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$ übergehen.

Durch die Arbeiten von Claisen⁶⁾, v. Pechmann u. a. wissen wir nunmehr, dass wenn im Acetaldehyd und seinen Homologen



ein Wasserstoffatom der Methyl- (Methylen-) Gruppe durch ein Säureradikal ersetzt ist, oder zwei Wasserstoffe durch den schwächer sauren

1) Eliasberg u. Friedländer, B. **25**, 1758 (1892).

2) Etti, M. **3**, 640 (1882).

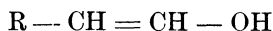
3) Benedikt, B. **11**, 1375 (1878). — Moldauer, M. **17**, 462 (1896). — Weidel u. Pollak, M. **18**, 347 (1897). — M. **21**, 15, 50 (1900). — Brunnmayr, M. **21**, 3 (1900). — Bosse, M. **21**, 1021 (1900). — Konya, M. **21**, 422 (1900). — Pollak, M. **22**, 999, 1002 (1901).

4) Pollak, M. **22**, 1004 (1901). — Vgl. Weidel und Pollak, M. **17**, 593 (1896).

5) B. **13**, 309 (1880). — B. **14**, 320 (1881). — Vgl. auch v. Baeyer, B. **16**, 2188 (1883).

6) Literatur und ausführliche Mitteilungen Ann. **281**, 306 (1894).

Phenylrest vertreten werden, dadurch eine Umlagerung der Aldehydform in die Vinylalkoholform:



bedingt wird.

Ausser diesen eigentlichen Oxymethylenverbindungen, welche ausschliesslich Alkoholform besitzen, scheinen auch die meisten β -Ketoverbindungen, wie der Acetessigester, der Formylphenylessigester, Mesityloxyd-oxalsäureester, Benzylidenbisacetessigester, Diacetylbernsteinsäureester u. s. w., wenigstens vorübergehend in einer „Enol“-Form auftreten zu können. Die Neigung zur Bildung der Hydroxylform tritt bei derartigen Substanzen um so mehr hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methan-(Methyl-) Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind (Claisen).

Von den chemischen Kriterien für das Vorliegen einer Enolform in solchen alleotropen Verbindungen haben nur diejenigen sicheren diagnostischen Wert, welche rasch und ohne Temperaturerhöhung verlaufenden Reaktionen zukommen, denn wo es nicht gelingt, eine Umwandlung auszuschliessen, entstehen bei chemischen Reaktionen aus Enol- und Ketoform identische Produkte.

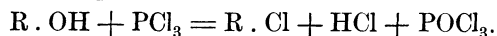
Das eine, wenigstens vielfach brauchbare Reagens ist das zuerst von H. Goldschmidt¹⁾ empfohlene Phenylisocyanat. Nach W. Wislicenus²⁾ ist dasselbe auch wirklich für „tautomere“ Substanzen brauchbar, nur ist auf die Versuchsbedingungen noch weit grössere Sorgfalt zu verwenden, als sie Goldschmidt beachtete.

Man muss das Phenylisocyanat

1. ohne Lösungsmittel,
2. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen.

Dass durch letzteren Umstand natürlich in manchen Fällen eine allzulange Reaktionsdauer notwendig wird, kann die Sicherheit der Reaktion gefährden. Namentlich bei flüssigen Keto-Enolgemischen, die vielleicht ursprünglich nur spurenweise Enolform besaßen, wird die durch das Verschwinden des mit Phenylisocyanat verbundenen Enolanteiles erfolgte Gleichgewichtsstörung immer wieder auf Kosten der Aldo- (Keto-) Form behoben und so bei genügend langer Reaktionsdauer schliesslich alles enolisiert werden.

In bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt, erfolgreicher ist die Säurechloridreaktion³⁾. Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, geben durch Erwärmen und Salzsäureentwicklung beim Zusammenbringen mit der in trockenem Benzol gelösten Substanz das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu erkennen.



1) B. **23**, 257 (1890).

2) Ann. **291**, 198 (1896). — Siehe auch Hantzsch, B. **32**, 585 (1899).

3) Hantzsch, B. **32**, 586 (1899).

Ein weiteres, viel bequemer anwendbares und nahezu vollkommen zuverlässiges Reagens auf die Oxymethylengruppe ist das Eisenchlorid¹⁾. Während bei den Phenolen, die ja auch zumeist eine Eisenreaktion geben, diese fast nur in wässriger Lösung auftritt, auf Alkoholzusatz etc. aber zumeist schwächer wird oder ganz verschwindet, zeigt sich die Reaktion bei den acyklischen Oxymethylenverbindungen besonders deutlich, wenn dieselben in organischen Lösungsmitteln untersucht werden.

Bei besonders labilen Substanzen kann übrigens schon durch gewisse Lösungsmittel (namentlich Methyl- und Äthylalkohol) Umlagerung erfolgen, während die „energiearmen“ Lösungsmittel (Aceton, Chloroform, Benzol, Äther) indifferent sind.

Die Eisenchloridreaktion ist also von der Art des Lösungsmittels abhängig, und zwar scheint es, dass sich in Bezug auf ihre umlagernde Wirkung die Lösungsmittel nach ihrer dissociierenden Kraft ordnen. W. Wislicenus gibt für den Fall des Formylphenyllessigesters die Reihenfolge:

Methylalkohol,
Äthylalkohol,
Äther,
Schwefelkohlenstoff,
Methylal,
Aceton,
Chloroform,
Benzol.

Die nicht oder schwach dissociierenden Lösungsmittel begünstigen bezw. erhalten die Enolform in höherem Grade als die Alkohole.

Die Farbe, welche man bei der Enolreaktion erhält, ist gewöhnlich rot, violett bis dunkelblau. Oftmals wird sie in ihrer Nüance durch Zusatz von Natriumacetat oder Überschuss an Ester modifiziert, was auf das Vorliegen verschiedener Ferriverbindungen: FeR_3 , FeR_2Cl , FeRCl_2 hindeutet. In den Eisenverbindungen — deren eine Anzahl bereits isoliert und analysiert wurde²⁾ — ist augenscheinlich das Eisen an Sauerstoff gebunden.

Leider ist übrigens auch die Eisenchloridreaktion kein absolut sicherer Beweis für das Vorliegen einer Enolgruppe, denn nicht nur geben einzelne Substanzen (Dikarboxylglutakonsäureester, Wislicenus³⁾, Monoalkylacetessigester, Kampherkarbonsäureester, Brühl⁴⁾), die hydroxylfrei sind, die

1) Claisen, Ann. **281**, 340 (1894). — W. Wislicenus, B. **28**, 769 (1895). — B. **32**, 2837 (1899). — Ann. **291**, 173 (1896). — Knorr, Ann. **306**, 376 (1899). — Traube, B. **29**, 1717 (1896). — Rabe, Ann. **313**, 181 (1900).

2) Literatur siehe Rabe a. a. O. — Siehe ferner Hantzsch u. Desch, Ann. **323** (1902).

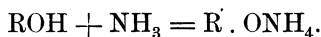
3) Ann. **291**, 174, Anm. (1896).

4) Z. phys. **34**, 53 (1900).

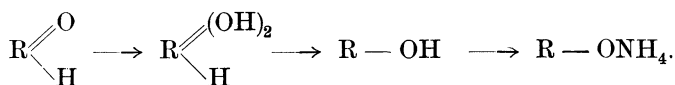
Reaktion: sie bleibt auch hier und da bei notorischen Enolformen aus Knorr¹⁾, Brühl²⁾.

Endlich ist vor kurzem von Hantzsch und Dollfus³⁾ in der Ammoniakreaktion ein sehr wertvolles Mittel zum Nachweise der Hydroxylgruppe gefunden worden, das namentlich zur Charakterisierung von Pseudosäuren Verwendung finden kann.

Alle Substanzen mit nur einigermaßen saurem Hydroxyl, wie die meisten Phenole, Oxime und Oxymethylenverbindungen bilden direkt additiv mit trockenem Ammoniak Salze nach der Gleichung:



Pseudosäuren dagegen bilden nur indirekt, also unter gleichzeitiger Atomverschiebung Salze. Diese Umlagerung erfolgt in der Regel nicht durch Ammoniak allein, sondern erst bei Anwesenheit von Wasser, sei es, dass die hierdurch gebildeten Hydroxylionen oder dass das Wasser unter intermediärer Bildung eines Hydrates das Entstehen einer solchen Säure vermittelt:



Aber auch wenn eine Wasserstoffverbindung nicht aus ihrer Lösung in trockenen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin, Chloroform), jedoch aus ihrer Ätherlösung⁴⁾ durch NH_3 als Ammonsalz gefällt wird, so ist sie als Pseudosäure anzusprechen — wobei natürlich Unlöslichkeit des Ammonsalzes in dem betreffenden Kohlenwasserstoffe vorausgesetzt wird. — Sehr schwache Enole zeigen indessen ein ähnliches Verhalten (Hantzsch, B. **32**, 3075 (1899).

Jedenfalls gilt der Satz: wenn in ätherischer Lösung ein Ammoniaksalz gefällt wird, so gehört die Substanz der Enolreihe zu; falls beide isomeren Wasserstoffverbindungen existieren, so lässt sich das Enol durch seine Fällbarkeit als Ammonsalz aus ätherischer Lösung vom indifferenten, also nicht fällbaren oder isomerisierbaren Keton unterscheiden und in manchen Fällen sogar quantitativ trennen.

Für sehr schwache Enole, wie die meisten Phenole, welche sehr unbeständige Ammonsalze geben, die durch Ammoniak aus keiner Lösung gefällt werden, dient eine Untersuchungsmethode, welche zur quantitativen Bestimmung des von einem Molekül des betreffenden Körpers in indifferenten Lösung gebundenen Ammoniaks führt.

1) Ann. **306**, 376 (1899).

2) Z. phys. **34**, 53 (1900).

3) B. **35**, 226, 2724 (1903). — Siehe auch Hantzsch, B. **32**, 587 (1899).

4) Wegen der grösseren dissociierenden Kraft des Äthers und der Unmöglichkeit, denselben absolut wasserfrei zu erhalten.

Auf einen grossen Scheidetrichter von etwa 1050 cm³ Inhalt wird ein kleinerer von etwa 30 cm³ dicht schliessend mit Gummistopfen aufgesetzt. Der in einem kohlenstofffreien Luftstrom getrocknete grosse Scheidetrichter wird mit 50 cm³ einer Lösung von Ammoniak in Benzol oder Toluol versetzt, deren NH₃-Gehalt unmittelbar vorher durch Titration ermittelt wurde.

Nach kräftigem Durchschütteln mit der Luft, bei möglichst konstanter Temperatur, wird das Toluol rasch in überschüssige 1/10-n. Schwefelsäure abgelassen, was bei dem durch das Schütteln erzeugten Überdrucke ohne Öffnen des oberen Stopfens möglich ist, und die im Toluol noch vorhandene Menge Ammoniak durch Titrieren mit Natronlauge und Methylorange ermittelt.

Um das in die Luft gegangene Ammoniak zu bestimmen, wird sodann durch den oberen Scheidetrichter eine bestimmte Menge 1/10-n. Schwefelsäure in den grossen Scheidetrichter, event. durch Einblasen eingedrückt. Bei raschem und vorsichtigem Arbeiten findet man die im Toluol gebliebene Menge Ammoniak plus der in die Luft gegangenen Menge nahezu gleich der ursprünglich vorhandenen.

Nunmehr wird die zu untersuchende Substanz, deren molekulare Menge natürlich nicht grösser sein darf als die molekulare Menge des vorhandenen Ammoniaks, mit demselben Volumen NH₃-Toluol in den grossen Scheidetrichter gebracht, wobei Flüssigkeiten in dünnwandigen, leicht beim Schütteln zertrümmerbaren Glaskügelchen abgewogen werden.

Durch Wiederholung der obigen Operationen wird wieder die Menge bzw. Zunahme der in der Toluolschicht verbleibenden, und diejenige des in die Luft gegangenen Ammoniaks ermittelt und daraus die Menge des zur Ammoniumsazbildung verbrauchten Ammoniaks berechnet.

Da die Menge des unabsorbierten Ammoniaks und damit der von ihm ausgeübte Druck um so geringer wird, je stärker die Säure ist, so erscheinen die schwachen Säuren etwas zu stark, die starken ein wenig zu schwach; da es sich jedoch nur um Schätzungen handelt, kann dieser, ebenso wie der durch das Anhaften von etwas Toluol (etwa 1 %) an den Gefässwänden bedingte, Fehler vernachlässigt werden.

Berechnung der Versuche.

Es sei die in die Luft übergegangene Menge Ammoniak . . . a
 die im Toluol zurückbleibende Menge NH₃ b
 Nach dem Zusatze der Substanz bleibt
 physikalisch absorbiert in der Luft NH₃ A
 im Toluol:
 1. physikalisch absorbiertes NH₃ B
 2. als Salz gebundenes NH₃ C

Da nun der Verteilungskoeffizient des freien Ammoniaks zwischen Luft und Benzol konstant bleiben muss:

$$a : b = A : B,$$

so ist nach dieser Proportion

$$B = \frac{A \cdot b}{a}$$

und daher $C = (a + b) - (A + B) = a + b - A \left(1 + \frac{b}{a}\right)$.

Bei den stabilen, eigentlichen Oxymethylenverbindungen können die üblichen Hydroxylreaktionen (Acylierung, Alkylierung, Säurechloridreaktion etc.) unbedenklich in Anwendung kommen, bei den β -Ketoverbindungen erhält man, wie selbstverständlich, sowohl aus der Enol- wie aus der Aldo- (Keto-) Form je nach dem angewandten Reagens das gleiche Hydroxylrespektive Karbonyl-Derivat¹⁾.

Man muss daher in solchen Fällen, falls die Ammoniak-, Phenylisocyanat- und die Eisenchloridreaktion nicht genügende Sicherheit bieten, zu physikalischen Untersuchungsmethoden Zuflucht nehmen.

Es wird hier genügen, die wichtigsten derartigen Methoden kurz zu skizzieren.

A. Nach P. Drude²⁾ zeigen hydroxylhaltige Substanzen die Erscheinung der „anomalen Absorption“ für schnelle elektrische Schwingungen, während hydroxylfreie Substanzen im allgemeinen diese Erscheinung nicht bieten. Die Reaktion ist für feste Körper nicht verlässlich³⁾.

B. Die Molekularrefraktion bietet nach den Untersuchungen von Brühl⁴⁾ ein Mittel, zwischen Enol- und Ketoform zu unterscheiden, da die Doppelbindung der Alkoholform sich durch das Auftreten des für Äthylenbindung charakteristischen Refraktionsinkrementes verrät. Diese Methode ist also kein direkter Nachweis der Hydroxylgruppe, sondern nur ein Beweis für das Vorliegen eines ungesättigten Komplexes.

C. Die elektromagnetische Drehung der Polarisations-ebene ist nach Perkin⁵⁾ ebenfalls ein Mittel, zwischen den beiden isomeren Formen zu unterscheiden, da die Molekularrotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen beträchtliche Unterschiede zeigt.

D. Auch das molekulare Lösungsvolumen hat J. Traube⁶⁾ für derartige Untersuchungen als Kriterium angegeben.

1) Sehr hübsch legt dies namentlich Brühl, Z. phys. **30**, 55 (1899) dar.

2) Wied. **58**, 1 (1898). — B. **30**, 940 (1897). — Z. phys. **28**, 673, 684 (1899).

3) W. Wislicenus, Ann. **312**, 36, Anm. (1900).

4) B. **20**, 2297 (1887). — Z. phys. **34**, 31 (1900) etc.

5) Soc. **61**, 800 (1892). — Ann. **291**, 185 (1896).

6) Ann. **290**, 43 (1895).

Um die Anwesenheit eines an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxyls zu erweisen, prüft man auf die optische Aktivität der Verbindung unter Zusatz von alkalischer Uranyl-nitratlösung, welche sowohl in wässriger als auch alkoholischer Lösung eine erhebliche Steigerung der Drehung hervorruft: Walden, B. **30**, 2889 (1897). — Lutz, B. **35**, 2460 (1902).

Zweiter Abschnitt.

Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Zur quantitativen Bestimmung der Hydroxylgruppe in organischen Substanzen stellt man Derivate derselben nach folgenden Methoden dar:

Durch Acylierung,

wobei namentlich die Radikale der

Essigsäure, Chloressigsäure,
Benzoessäure und deren Substitutionsprodukte,
Benzolsulfonsäure,

ferner seltener die Reste der

Propionsäure, Isobuttersäure, Stearinsäure,
Phenyllessigsäure oder
Opiansäure

in das Molekül des hydroxylhaltigen Körpers eingeführt werden, —

durch Darstellung der Karbamate,

durch Alkylierung oder

Benzylisierung,

durch Darstellung der Phenylkarbaminsäureäther.

In der Regel wird man sich mit Acetyl- und Benzoylderivaten der zu untersuchenden Körper bescheiden, wobei wieder die Acetylierungsmethode von Liebermann und Hörmann¹⁾ und die Benzoylierungsarten nach Lossen respektive Schotten-Baumann²⁾ zumeist gebräuchlich sind, doch müssen manchmal auch die anderen Bestimmungsmethoden der Hydroxylgruppe zur Konstitutionsermittlung versucht werden.

Dass bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf Imid- und Amid-Wasserstoff zu vorgilieren ist, ist selbstverständlich.

Ebenso ist der Wasserstoff der SH-Gruppe der Acylierung etc. zugänglich.

In gewissen Fällen kann übrigens auch Acylierung stattfinden, wo keine Hydroxylgruppen vorliegen³⁾.

1) Seite 327.

2) Seite 344.

3) Über das Acetat der Lävulinsäure siehe Bredt, Ann. **236**, 228 (1886). **256**, 314 (1889). — v. Baeyer, B. **15**, 2101 (1882). — Siehe auch unter „Keton-säuren“.

So liefert nach Sarauw¹⁾ und Buchka²⁾ das Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; das Chloranil nach Gräbe³⁾ mit Acetylchlorid Diacetyltetrachlorhydrochinon.

Immer muss man sich davon zu überzeugen trachten, dass das acylierte Produkt wieder durch Verseifung in den ursprünglichen Hydroxylkörper überführbar ist, oder wenigstens davon, dass das Reaktionsprodukt wirklich den Säurerest aufgenommen hat, den man einführen wollte.

Durch acylierende Reagentien tritt nämlich öfters Isomerisation oder Polymerisation ein, oder wird Anhydridbildung verursacht u. s. w.

So entsteht nach Benedikt und Ehrlich⁴⁾ aus Orthozimmtkarbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das isomere Benzhydrylessigkarbonsäureanhydrid, aus α -Truxillsäure das Anhydrid der γ -Truxillsäure (Liebermann)⁵⁾, aus Kantharsäure nach Anderlini und Ghio⁶⁾ beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohre Isokantheridin⁷⁾.

Ersatz einer Äthoxylgruppe durch Wasserstoff beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid: Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3135 (1902).

Endlich ist hier an die interessante Beobachtung von Askenasy und Viktor Meyer⁸⁾ zu erinnern, dass sich auch schwache Karbonsäuren mit Essigsäureanhydrid verbinden (Jodosobenzoesäure, Paradimethylaminobenzoesäure). Diese Verbindungen (gemischte Anhydride der Form $R \cdot COO \cdot COCH_3$) werden schon durch kochendes Wasser zerlegt.

1. Acetylierungsmethoden.

a) Die Verfahren zur Acetylierung.

Zur Ableitung von Acetylderivaten aus hydroxylhaltigen Substanzen dienen folgende Essigsäurederivate:

1. Acetylchlorid,
2. Essigsäureanhydrid, Natriumacetat,
3. Eisessig,
4. Chloracetylchlorid.

1) B. **12**, 680 (1879).

2) B. **14**, 1327 (1881)

3) Buchka, B. **14**, 1327 (1881).

4) M. **9**, 529 (1888).

5) B. **22**, 126 (1889).

6) B. **24**, 1998 (1891).

7) Weitere hierher gehörige Fälle: Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3136 (1902). — Pinner, B. **27**, 1057, 2861 (1894). — B. **28**, 457 (1895). — Liebermann u. Lindenbaum, B. **35**, 2910 (1902).

8) B. **26**, 1365 (1893).

Acetylierung mittelst Acetylchlorid¹⁾.

Manche Hydroxylderivate reagieren mit Acetylchlorid schon beim Vermischen oder Digerieren auf dem Wasserbade.

Zweckmässig arbeitet man in Benzollösung, indem man äquimolekulare Mengen der Substanz und des Säurechlorids am Rückflusskühler kocht, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist.

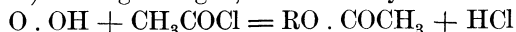
Wenn keine Gefahr vorhanden ist, dass durch die frei werdende Säure sekundäre Reaktionen (Verseifung) eintreten könnten, schliesst man auch gelegentlich die unverdünnte Substanz mit dem Säurechlorid im Rohre ein²⁾.

Bei einigen zweibasischen Oxysäuren der Fettreihe, welche, wie z. B. Schleimsäure, der Einwirkung von siedendem Acetylchlorid widerstehen, wird Zusatz von Chlorzink empfohlen³⁾.

Acetylchlorid wirkt überhaupt nur leicht auf Alkohole und Phenole ein, kann aber andererseits bei mehratomigen Säuren zu Anhydridbildung führen. In derartigen Fällen lässt man das Reagens auf den Ester einwirken. Man erhält so ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillierbar ist als die freie Säure (Wislicenus)⁴⁾.

Zur Darstellung von Cellulose-tetraacetat⁵⁾ werden molekulare Mengen von Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit zwei Molekülen Acetylchlorid (ev. unter Zusatz von Essigsäureanhydrid) erhitzt. Als passendes Verdünnungsmittel wendet man Nitrobenzol und seine Homologen an⁶⁾ oder auch Chloroform. Zuerst lässt man in der nicht verdünnten Acetylierungsmischung die Reaktion eintreten und setzt dann erst die erwähnten Lösungsmittel zu, und zwar zuerst sehr wenig und je nach dem Fortgange der Reaktion in grösserer Menge derart, dass der letzte und grösste Anteil ungefähr dann zugesetzt wird, wenn die reagierende Mischung die höchste Temperatur erreicht hat.

F. A d a m⁷⁾ hat vorgeschlagen, die beim Acetylieren nach der Gleichung



entstehende Salzsäure¹⁾ zu titrieren, und so diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Glycerin im Wein und von Fuselöl im Branntwein zu verwenden.

1) Das käufliche Acetylchlorid enthält meist eine grosse Menge Salzsäure, von welcher es durch Destillieren über Dimethylanilin befreit werden kann.

2) Über einen derartigen interessanten Fall von Verseifung berichten Herzog und Schiff, B. 30, 380 (1897). Vgl. auch Bamberger und Landsiedl, M. 18, 507 (1897).

3) Seelig, pag. 258. Weit besser wirkt in solchen Fällen übriges Anhydrid mit H₂SO₄, siehe unten.

4) Ann. 129, 17 (1864).

5) D. R. P. 85329 und 86368.

6) D. R. P. 105347 (1898).

7) Öst. Ch. Ztg. 2, 241 (1899).

Vorteilhafter als die geschilderte sogenannte „sauere“ Acetylierung ist das von L. Claisen¹⁾ angegebene Verfahren, namentlich, weil bei demselben die schädlichen Wirkungen der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure aufgehoben werden.

Das Verfahren hat sich namentlich auch zur O-Acetylierung (Benzoylierung) von Oxymethylenverbindungen bewährt²⁾.

Die in Äther oder Benzol gelöste Substanz wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid und trockenem Alkalikarbonat digeriert und die Menge des letzteren so bemessen, dass nach der Gleichung:

$$R - OH + ClCOCH_3 + K_2CO_3 = R - OCOCH_3 + KCl + KHCO_3$$

saures Alkalikarbonat entsteht.

Über das Acetylieren mit Acetylchlorid und wässriger Lauge siehe pag. 338 ff.

Manchmal empfiehlt es sich auch, die zu acetylierende Substanz in Pyridin zu lösen und dann das Säurechlorid einwirken zu lassen (A. Denninger³⁾).

Die Alkohole und Phenole werden hierzu in der 5–10fachen Menge Pyridin (reines aus dem Zinksalze) gelöst und das Säurechlorid unter Abkühlen allmählich hinzugefügt. Dabei findet gewöhnlich Rötung der Flüssigkeit und Abscheidung von Pyridinchlorhydrat statt. — Nach mindestens sechs Stunden tropft man in kalte verdünnte Schwefelsäure ein, wobei die Acetylprodukte entweder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustande auszufallen pflegen (Einhorn und Holland⁴⁾).

Man kann auch in saurerer Lösung arbeiten, indem man die betreffende hydroxylhaltige Substanz in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und dann Acetylchlorid zutropft. Nach diesem Verfahren kann man sogar mittelst Benzoylchlorid acetylieren.

Feist erzielte Acylierung des Diacetylacetons nur dadurch, dass er auf das Baryumsalz der Substanz Acetylchlorid in der Kälte einwirken liess⁵⁾.

Statt fertigen Säurechlorids kann man auch Phosphortrichlorid oder besser Phosphoroxychlorid oder auch Chlorkohlenoxyd auf ein äquivalentes Gemisch von Essigsäure und Substanz einwirken lassen⁶⁾.

Man versetzt z. B. äquivalente Mengen von Essigsäure und Phenol in einem mit Tropftrichter versehenen, auf 80° erwärmten Kolben allmählich mit $\frac{1}{3}$ Mol. Phosphoroxychlorid, giesst nach beendigter Salzsäure-Ent-

1) B. **27**, 3182 (1894).

2) Nef, Ann. **276**, 201 (1893). — Claisen, Ann. **291**, 65 (1896). — **297**, 2 (1897). — Claisen u. Haase, B. **33**, 1242 (1900).

3) B. **28**, 1322 (1895), vgl. Minnuni, G. **22**, II, 213 (1892).

4) Ann. **301**, 95 (1898). Näheres über diese Methode siehe pag. 341.

5) B. **28**, 1824 (1895).

6) J. pr. (2) **25**, 282 (1882), **26**, 62 (1882), **31**, 467 (1885). — Bischoff u. von Hederström, B. **35**, 3431 (1902).

wickelung in kalte verdünnte Sodalösung, wäscht das ausgeschiedene Öl mit sehr verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Um mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, kocht man in der Regel die Substanz mit der 5—10fachen Menge Anhydrid, oder erhitzt eventuell im Einschlussrohre mehrere Stunden lang.

Manchmal darf indes die Einwirkung nur kurze Zeit bei mässiger Temperatur andauern. So konnte *Behirin*¹⁾ nur durch kurzes Digerieren bei 40—50° acetyliert werden, bei längerer Einwirkung des Anhydrids wurde ein amorpher, nicht einheitlicher Körper gebildet.

In der Regel setzt man nach dem Vorschlage von *C. Liebermann* und *O. Hörmann*²⁾ dem Essigsäureanhydrid, das in 3—4facher Menge angewandt wird, gleiche Teile frisch geschmolzenes essigsäures Natron und Substanz zu und kocht kurze Zeit — bei geringen Substanzmengen nur 2—3 Minuten — am Rückflusskühler. Seltener ist es notwendig, im Einschmelzrohre auf 150° zu erhitzen³⁾.

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat scheint nach *Liebermann* darauf zu beruhen, dass zuerst das Natronsalz der zu acetylierenden Substanz entsteht und dieses dann gegen Essigsäureanhydrid reagiert.

Von allen Acetylierungsmethoden liefert diese die zuverlässigsten Resultate und führt fast ausnahmslos zu vollständig acylierten Verbindungen. Resistent hat sich indessen nach *J. Diamant*⁴⁾ das α -Hydroxyl der Oxychinoline erwiesen, das aber der Benzoylierung zugänglich ist.

Dass der Zusatz von Natriumacetat übrigens auch gelegentlich schädlich sein kann, hat *Herzig*⁵⁾ beobachtet.

Man kann zur Acetylierung auch ein Gemisch von Anhydrid und Acetylchlorid verwenden, oder dem Anhydrid zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzen (*Franchimont*⁶⁾, *Grönwald*⁷⁾, *Merck*⁸⁾.

1) *B.* **29**, 2057 (1896).

2) *B.* **11**, 1619 (1878).

3) *Tiemann u. de Laire*, *B.* **26**, 2013 (1893).

4) *M.* **16**, 770 (1895), vgl. *La Coste und Valeur*, *B.* **20**, 1822 (1887). — *Kudernatsch*, *M.* **18**, 620 (1897). Der α - α' -Dioxy β - β' -Pyridindikarbonsäureester gibt übrigens ein Diacetylderivat, *Guthzeit*, *B.* **26**, 2795 (1893). — Siehe ferner pag. 330.

5) *M.* **18**, 709 (1897).

6) *C. r.* **89**, 711 (1879).

7) *Arch.* **228**, 124 (1890).

8) *D. R. P.* 103 581. — Vgl. *Lederer*, *D. R. P.* 124 408.

Letztere Methode haben neuerdings Skraup¹⁾ und Freyss²⁾ sehr warm empfohlen.

So gibt nach Skraup Schleimsäure sehr leicht die krystallisierte Tetraacetylverbindung, während man mit Acetylchlorid oder mit Anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat nur amorphe Produkte erhält. Es sind dabei nur wenige Zehntausentel Prozente Schwefelsäure zur Einleitung der Reaktion erforderlichlich.

Die meisten Acetylierungen, welche unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen einen Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid und längeres Kochen, oder ein Erhitzen auf hohe Temperatur unter Druck erfordern, verlaufen nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu der kalten Mischung des Essigsäureanhydrides mit der zu acetylierenden Verbindung meistens vollständig quantitativ ohne Zufuhr von äusserer Wärme. Bei nicht substituierten Phenolen ist die Reaktion nach Zugabe der konzentrierten Schwefelsäure fast momentan, die Flüssigkeit erhitzt sich sofort bis zur Siedehitze, und das Phenol ist nach freiwilliger Abkühlung quantitativ esterifiziert. Die Schwefelsäure wird dann durch Zusatz von etwas Calciumkarbonat gebunden, die Flüssigkeit filtriert und der Destillation unterworfen.

Sind in den Phenolen negative Gruppen vorhanden, wie im Orthonitrophenol, o-Chlorphenol, Dinitroresorcin, so genügt für den quantitativen Reaktionsverlauf ein längeres Stehen der anfangs erhitzten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Dasselbe gilt auch für die Diacetylierung der aromatischen und aliphatischen Aldehyde. Bei Oxyaldehyden kann, je nach der angewendeten Menge von Essigsäureanhydrid, der Versuch so geleitet werden, dass nur die Acetylierung der Hydroxylgruppen oder daneben vollständige Acetylierung der Aldehydgruppen eintritt.

Der Zusatz von Schwefelsäure oder anderen stark wirkenden Kondensationsmitteln kann aber unter Umständen zu Nebenreaktionen führen. So kann bei Polyosen Hydrolyse eintreten³⁾ und bei Verbindungen, welche die Gruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}$ besitzen, wie Benzochinon und Dibenzoylstrolyl tritt eine Acetylgruppe in Kohlenstoffbindung⁴⁾.

Übrigens ist es nicht einmal immer erforderlichlich, konzentrierte Säure als Kondensationsmittel anzuwenden, man kann vielmehr nach einer Patentvorschrift von Lederer an Stelle von H_2SO_4 auch wässrige Salz-

1) M. **19**, 458 (1898), vergl. Thiele, B. **31**, 1249 (1898). — Thiele und Winter, Ann. **311**, 341 (1900) — Rogow, B. **35**, 3883 (1902).

2) Ch.-Ztg. (**22**) 1048 (1898).

3) Franchimont, B. **12**, 1938 (1879). — C. r. **89**, 711 (1879). — Tauret, C. r. **120**, 194 (1895). — Pregl, M. **22**, 1049 (1901).

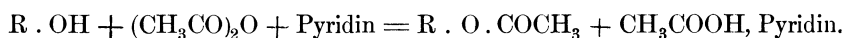
4) Thiele, B. **31**, 1247 (1898). — D. R. P. 101 607.

säure und wässrige Phosphorsäure verwerten¹⁾, und ebenso vorteilhaft ist der Zusatz von Phenol- oder Naphtholsulfosäure²⁾.

Einen Zusatz von Zinntetrachlorid hat H. A. Michael³⁾ empfohlen, Kaliumbisulfat wurde von Böttinger⁴⁾ Phosphorpentoxyd von Bischoff und Hederström⁵⁾ verwendet.

Unter Umständen gibt Chlorzink⁶⁾ die besten Resultate⁷⁾, kann aber auch zu gechlorten Produkten führen⁸⁾.

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin kann man nach Verley und Bölsing⁹⁾ leicht quantitative Esterifikation von Alkoholen und Phenolen erzielen:



Das frei werdende Halbmolekül Anhydrid kombiniert sich sofort mit dem Pyridin zu einem neutralen Salze, wodurch jede Möglichkeit einer Wiederverseifung ausgeschlossen ist. Die Methode liefert namentlich bei der Untersuchung der ätherischen Öle gute Dienste.

Man stellt zunächst durch Vermischen von ca. 120 gr Essigsäureanhydrid mit ca. 880 gr Pyridin eine Anhydridlösung („Mischung“) her, die bei Verwendung wasserfreier Materialien gänzlich ohne gegenseitige Einwirkung bleibt. Versetzt man diese Mischung mit Wasser, so wird das Anhydrid sofort unter Bildung von Pyridinacetat verseift, welches seinerseits durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zerfällt, beides Körper, welche gegen Phenolphthalein neutral reagieren.

In einem Kölbchen von 200 cm³ Inhalt wägt man 1—2 gr des betreffenden Alkohols (Phenols) ab, fügt 25 cm³ der Mischung hinzu und erwärmt ohne Kühler $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbade; nach dem Erkalten versetzt man mit 25 cm³ Wasser und titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht gebundene Essigsäure mit $\frac{1}{2}$ -Normallauge zurück.

25 cm³ Mischung entsprechen ca. 120 cm³ $\frac{1}{2}$ -Normallauge.

Es ist wichtig, Mischung und Lauge vor Beginn des Versuches genau auf jene Temperatur zu bringen, bei welcher ihr gegenseitiger Wirkungswert ermittelt wurde.

1) D. R. P. 124 408.

2) Americ. Pat. 709 922 (1902).

3) Ch. Ztg. **21**, 658 (1897).

4) B. **27**, 2686 (1894).

5) B. **35**, 3431 (1902).

6) Franchimont, B. **12**, 2058 (1879). — Maquenne, Bull. (2) **48**, 54, 719 (1887).

7) B. **22**, 1458, 1464 (1889). — Soc. **57**, 2 (1890). — B. **30**, 1761 (1897).

8) Thiele, B. **31**, 1249 (1898).

9) B. **34**, 3354, 3359 (1901). — Über ein ähnliches Verfahren siehe Garfield, Pharm. Centralh. **38**, 631 (1897).

Die Methode versagt indessen in einigen Fällen, wo, wie beim Vanillin oder dem Salicylaldehyd, das entstandene Acetat sich schon während des Titrierens zersetzt. Manche Substanzen erfordern auch zur quantitativen Umsetzung einen grossen Überschuss (bis zu 50%) an Anhydrid, wie das Menthol. Linalool und Terpeneol gaben ungenügende Resultate.

Acetylierung durch Eisessig.

Durch Erhitzen der zu acetylierenden Substanz mit Eisessig, eventuell unter Druck, lässt sich öfters Acetylierung, namentlich von alkoholischem Hydroxyl erzielen.

Auch hier ist Zusatz von Natriumacetat von Vorteil.

Manchmal führt ausschliesslich dieses Verfahren zum Ziele.

So gibt das Kampherpinakonanol bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure das stabile und beim 24stündigen Stehen mit kaltem Eisessig das labile Acetylderivat, während Anhydrid auch beim Kochen nicht einwirkt und Acetylchlorid zur Chloridbildung führt (Beckmann¹).

Acetylierung durch Chloracetylchlorid.

Chloracetylchlorid hat zuerst Klobukowsky²) zu Acetylierungen versucht. Später haben Bohn und Graebe³), um zu entscheiden, ob das Galloflavin vier oder sechs Acetylgruppen aufzunehmen im stande sei, die Substanz 15 Stunden lang mit überschüssigem Chloracetylchlorid auf 100—115° erwärmt. Der Chlorbestimmung zeigte, dass das Reaktionsprodukt vier CH₂ClCO-Gruppen enthielt.

Nicht acetylierbare Hydroxyle.

Es ist schon erwähnt worden, dass das α -Hydroxyl der Oxypyridinderivate gegen Acetylierungsmittel resistent ist⁴). Man kennt ausserdem noch einige Fälle, in denen es nicht gelang, durch Acetylierung das Vorliegen einer OH-Gruppe nachzuweisen.

So ist nach Beckmann Amylenhydrat und Kampherpinakon⁵), nach Hans Meyer der Kantharidindimethylester⁶), nach W. Wislicenus das α -Oxybenzalacetophenon⁷) nicht acetylierbar⁸).

¹) Ann. 292, 17 (1896).

²) B. 10, 881 (1877).

³) B. 20, 2330 (1887).

⁴) Siehe pag. 324.

⁵) Ann. 292, 1 (1896).

⁶) M. 18, 401 (1897).

⁷) Ann. 308, 232 (1899).

⁸) Siehe ferner Goldschmiedt und Knöpfer, M. 20, 751 (1899). — Knoevenagel u. Reinecke, B. 32, 418 (1899). — Japp u. Findlay, Soc. 75, 1018 (1899).

Auch Fälle, dass von mehreren Hydroxylgruppen nicht alle acetylierbar sind, — wobei zum Teil sterische Behinderungen in Spiel kommen mögen^{1) 2)} — sind beobachtet worden: so das Resacetophenon und das Gallacetophenon (Crépieux³⁾, das p-Oxytriphenylcarbinol⁴⁾ und das Hexamethylhexamethylen-s-Triol¹⁾.

Hier mag auch die Beobachtung von Willstätter⁵⁾ angeführt werden, dass das Tropinpinakon keine Benzoylverbindung liefert.

Verdrängung der Äthoxylgruppe durch den Acetylrest: Herzig und Wengraf, M. **22**, 601 (1901); der Isobutylgruppe: Brauchbar und Kohn, M. **19**, 27 (1898). — Siehe auch B. **35**, 3136 (1902).

Verdrängung der Benzoylgruppe durch den Acetylrest: Soc. **59**, 71 (1891). — Cohen und Scharvin B. **30**, 2863 (1897). — Bamberger und Böck, M. **18**, 298 (1897).

b) Isolierung der Acetylprodukte.

Um die gebildeten Acetylprodukte zu isolieren, giesst man in Wasser oder entfernt die überschüssige Essigsäure durch Kochen mit Methylalkohol und Abdestillieren des entstandenen Esters, oder man saugt das Anhydrid im Vakuum ab.

Wasserlösliche Acetylprodukte werden oft durch Zusatz von Natriumkarbonat oder Kochsalz zur Lösung ausgefällt, oder können durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol aus der wässrigen Solution zurück-erhalten werden.

Als gutes Krystallisationsmittel ist Essigäther zur Reinigung zu empfehlen.

Manche Acetyl-derivate sind gegen Wasser sehr empfindlich (siehe unter „Verseifung durch Wasser“) und können nur aus sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden.

Oftmals erhält man die Acetylprodukte rasch und gut krystallisiert, wenn man in die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit vorsichtig Wasser einträgt und die jedesmalige Reaktion, die oft erst nach einiger Zeit, und dann stürmisch eintritt, abwartet. Bei einer gewissen Verdünnung pflegt dann die Ausscheidung in Krystallen zu beginnen.

c) Qualitativer Nachweis des Acetyls.

Derselbe wird in der Regel so vorgenommen, dass man die durch Verseifung gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übertreibt und entweder

1) Brauchbar und Kohn, M. **19**, 22 (1898).

2) Weiler, B. **32**, 1909 (1899). — Paal u. Härtel, B. **32**, 2057 (1899).

3) Bull. soc. chim. (3) **6**, 161 (1891).

4) Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3133 (1902).

5) B. **31**, 1674 (1898).

als Silbersalz fällt und mittelst konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol in den charakteristisch riechenden Ester verwandelt, oder mit Kalilauge zur Trockne dampft und nach Zusatz von Arsenigsäureanhydrid glüht, wobei der widerliche Kakodylgeruch sich bemerkbar macht.

Eisenchlorid bewirkt in einer neutralen Kaliumacetatlösung blutrote Färbung.

d) Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen.

Nur in wenigen Fällen ist es möglich, durch Elementaranalyse mit Bestimmtheit zu entscheiden, wie viele Acetylgruppen in eine Substanz eingetreten sind, da die Acetylderivate in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig untereinander differieren.

So haben z. B. die Mono-, Di- und Tri-Acetyltrioxybenzole gleiche procentuelle Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln, die Verbindungen sind polymer.

Man ist daher in der Regel gezwungen, den Acetylrest abzuspalten und die gebildete Essigsäure entweder direkt oder indirekt zu bestimmen.

In Chloracetylderivaten begnügt man sich mit einer Halogenbestimmung.

Verseifungsmethoden.

Zum Verseifen von Acetaten werden die folgenden Reagentien verwendet:

Wasser,
Kalilauge, Natronlauge,
Ammoniak,
Kalk, Baryt, Magnesia,
Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure.

Verseifung durch Wasser.

Manche Acetylderivate lassen sich schon durch Erhitzen mit Wasser im Rohre verseifen.

So haben Lieben und Zeisel¹⁾ das Butenyltriacetin $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$ durch 30 stündiges Erhitzen mit der 40fachen Menge Wassers auf 160° im zugeschmolzenen Rohre verseift. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Titration bestimmt.

Das Diacetylmorphin spaltet schon beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe ab²⁾ und noch empfindlicher ist das Acetyldiopyridin³⁾,

¹⁾ M. 1, 835 (1880).

²⁾ Wright u. Beckett, Soc. 28, 315 (1875). — Danckworth, Arch. 226, 57 (1888).

³⁾ M. 18, 619 (1897).

das schon durch Umkrystallisieren aus feuchtem Essigäther und durch Alkohol, sowie durch Auflösen in Wasser verseift wird, ebenso wie das Acetyltriphenylcarbinol¹⁾ und der Acetylterebinsäureäther, welche schon durch feuchte Luft zersetzt werden.

Zur

Verseifung mit Kali- oder Natronlauge

wird man nach Benedikt und Ulzer²⁾ verfahren, welche diese Methode speziell für die Analyse der Fette verwertet haben.

Die Substanz — 1 bis 2 gr — wird in einem weithalsigen Kölbchen von 100—150 cm³ Inhalt mit titrierter alkoholischer Kalilauge (25 event. 50 cm³ ca. $\frac{1}{2}$ normaler Lauge) $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt, wobei der Kolben entweder einen Rückflusskühler trägt, oder mit einem kleinen Trichter bedeckt ist und der verdampfte Alkohol immer wieder ersetzt wird.

Nach beendeter Verseifung fügt man Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure zurück.

Die Methode kann auch zur Molekulargewichtsbestimmung von Fettalkoholen benutzt werden.

Bedeutet V die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Verseifung von 1 gr der acetylierten Substanz verbraucht wurden, so ist das Molekulargewicht des betreffenden Fettalkohols:

$$M = \frac{56100}{V} - 42.$$

Substanzen, welche leicht durch den Sauerstoff der Luft alteriert werden, verseift man im Wasserstoffstrome³⁾.

Wenn der ursprüngliche Körper in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so kocht man mit gewöhnlicher Kalilauge, säuert an und bringt das abgeschiedene Produkt zur Wägung.

Kalte Verseifung nach Henriques⁴⁾.

Ein bis zwei Gramm Substanz werden in einem Kolben bei Zimmertemperatur in 25 cm³ Petroleumäther vom Siedepunkt 100—150⁰ gelöst,

¹⁾ Hemilian, B. 7, 1207 (1874). — Herzig u. Wengraf, M. 22, 612 (1901)

²⁾ M. 8, 41 (1887).

³⁾ Klobukowski, B. 10, 883 (1877).

⁴⁾ Z. ang. (1895) 721. — (1896) 221, 423. — (1897) 398, 766. — Ch. Rev. 1, Nr. 10 (1897). — Z. f. öffentl. Ch. 4, 416 (1898). — Schmitt, Z. anal. 35, 381 (1896). — Herbig, Z. f. öffentl. Ch. 4, 227, 257 (1898).

mit 25 cm³ Normalalkali versetzt und nach dem Umschwenken 24 Stunden lang verschlossen aufbewahrt, dann zurücktitriert.

Die Verseifungslauge muss alkoholisch (KOH oder NaOH, Alkohol von mindestens 96^o.0) und kohlenstofffrei sein.

Salicylsäureäthyl- und Phenylester sind auf diese Art nicht zerlegbar.

Verseifung mit Kaliumacetat.

Gewisse Acetylderivate von „gelben Farbstoffen“, wie das Diacetyl-jacarandin werden nach Perkin und Briggs¹⁾ durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung quantitativ verseift.

Dass wässriges Kaliumacetat verseifend auf Ester wirken kann, hat schon vor längerer Zeit Claisen²⁾ gezeigt.

Verseifung durch Ammoniak.

Das diacetylierte Benzoingelb wird beim Kochen mit Natronlauge teilweise zersetzt, aber glatt in die Stammsubstanz verwandelt, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht (Graebe³⁾).

Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia.

Auch Barythydrat lässt sich in manchen Fällen verwenden, wo Kalilauge zersetzend auf die Substanz einwirkt.

So wird nach Erdmann und Schultz⁴⁾ das Hämatoxylin beim Kochen auch mit sehr verdünnter Lauge unter Bildung von Ameisensäure zersetzt, während bei Verwendung von Barythydrat die Zerlegung des Acetylderivates glatt verläuft.

Zur Verseifung mit diesem Mittel kocht Herzig⁵⁾ fünf bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Filtrate das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom kohlenstoffreichen Baryt wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen, und im Filtrate das Baryum als Sulfat bestimmt.

Da die Barytlösung in Glasgefäßen aufbewahrt wird und die Verseifung in einem Glaskolben vor sich geht, muss wegen des Alkalis, welches einen Teil der Essigsäure neutralisieren kann, eine Korrektur angebracht werden.

Zu diesem Behufe wird das Filtrat vom schwefelsauren Baryt in einer Platinschale eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure weggeraucht

¹⁾ Soc. **81**, 218 (1902).

²⁾ B. **24**, 123, 127 (1891).

³⁾ B. **31**, 2976 (1898).

⁴⁾ Ann. **216**, 234 (1882).

⁵⁾ M. **5**, 86 (1884).

und zuletzt noch der Rückstand mit reinem kohlen-sauren Ammon bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Man löst in Wasser, filtriert von der Kieselsäure, wäscht und fällt im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum; der ausfallende schwefelsaure Baryt ist zu dem erstgefundenen hinzuzurechnen¹⁾.

Barth und Goldschmiedt²⁾ empfehlen, Substanzen, welche in trockenem Zustande von Barythydrat nur schwer benetzt werden, vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten.

Substanzen von Farbstoffcharakter bilden übrigens öfters mit Barythydrat beständige Lacke und können dann so nicht vollständig entacetyliert werden (Genovresse³⁾).

Ebenso wie mit Baryt kann man mit gesättigtem Kalkwasser verseifen⁴⁾.

Verseifung durch kohlen-sauren Kalk (Kreide) haben Friedländer und Neudörfer beobachtet⁵⁾.

Während alkoholische Laugen bei Gegenwart von Aldehydgruppen nicht anwendbar sind, kann man in solchen Fällen nach Barbet und Gaudrier⁶⁾ Zuckerkalk anwenden.

Zur Herstellung der Lösung werden auf einen Teil Kalk fünf Teile Zucker und soviel Zuckerwasser verwendet, dass die Flüssigkeit circa $\frac{1}{10}$ normal wird. Man kocht die Substanz in alkoholischer Lösung mit der Zuckerkalklösung zwei Stunden am Rückflusskühler und titriert dann zurück.

Zur Acetylbestimmung mittelst Magnesia gibt H. Schiff⁷⁾ folgende Vorschrift.

Man darf sich zunächst weder der käuflichen gebrannten Magnesia, noch des Hydrokarbonates (Magnesia alba) bedienen, welche beide nur sehr schwer entfernbare Alkalikarbonate enthalten.

Man fällt vielmehr aus eisenfreier Magnesiumsulfat- oder Chlorid-Lösung mit nicht überschüssigem kaustischen Alkali die Magnesia, wäscht lange und gut aus und bewahrt das Produkt unter Wasser als Paste auf. Etwa 5 gr der letzteren werden mit 1 bis 1.5 gr des sehr fein gepulverten Acetylderivates und wenig Wasser zu einem dünnen Brei verstrichen und mit weiteren 100 cm³ Wasser in einem Kölbchen aus resistantem Glase vier bis sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Gewöhnlich ist übrigens die Zersetzung schon nach zwei bis drei Stunden beendet.

Man dampft im Kölbchen selbst auf etwa ein Drittel ab, filtriert nach dem Erkalten an der Saugpumpe ab und wäscht mit wenig Wasser.

1) Diese Korrektur entfällt, wenn man, wie Lieben und Zeisel M. 4, 42 (1883) — 7, 69 (1886) im Silberkolben arbeiten kann.

2) B. 12, 1237 (1879).

3) Bull. (3), 17, 599 (1897).

4) Brauchbar und Kohn, M. 19, 42 (1898).

5) B. 30, 1081 (1897).

6) Ann. Chim. anal. appl. (1896) I, 367.

7) B. 12, 1531 (1879). — Ann. 154, 11 (1870).

Im Filtrate fällt man nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat.

Der nach zwölf Stunden abfiltrierte Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt.

Die Zersetzung mittelst Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei genügend lange (eventuell bis zu zwölf Stunden) fortgesetztem Kochen auch bei nicht löslichen Substanzen vollständig.

Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünnter Lösung von Magnesiumacetat ist geringer, als dass sie eine Korrektur notwendig machen würde.

Die Magnesiummethode dient mit Vorteil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder gefärbte Produkte erzeugen, welche die Titration unsicher machen.

1 Gewichtsteil Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ entspricht 0.774648 Gewichtsteilen C_2H_3O .

Verseifung durch Mineralsäuren.

Wirkt freie Salzsäure (Schwefelsäure) auf das Hydroxylderivat nicht ein, so erhitzt man die Acetylverbindung mit einer abgemessenen Menge Normalsäure im Einschmelzrohre (Druckfläschchen) auf 120—150° und titriert die freigemachte Essigsäure¹⁾.

Die Verseifung mit Schwefelsäure empfiehlt sich namentlich dann, wenn die ursprüngliche Substanz in der verdünnten Säure unlöslich ist.

Man benutzt nitrosetfreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure mit 32 Teilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kölbchen genau abgewogene Substanz — etwa 1 gr und 10 cm³ der Säuremischung — übergießt. (Liebermann.)

Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man dieselbe vor dem Zusatze der Schwefelsäure mit drei bis vier Tropfen Alkohol befeuchten. Man erwärmt eine halbe Stunde auf dem nicht ganz siedenden Wasserbade, verdünnt alsdann mit dem achtfachen Volumen Wasser, kocht zwei bis drei Stunden im Wasserbade und lässt 24 Stunden stehen. Dann sammelt man das abgeschiedene Hydroxylprodukt auf dem Filter^{2) 4)}.

Gelegentlich ist auch die Verwendung von unverdünnter Schwefelsäure angezeigt³⁾. Das entacetylierte Produkt kann dann direkt durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden.

Falls das Hydroxylprodukt in der saueren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, muss man durch einen Parallelversuch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung tragen⁴⁾.

¹⁾ Schützenberger, Ann. de Ch. Ph. **84**, 74. — Herzfeld, B. **13**, 266 (1880). — Schmoeger, B. **25**, 1453 (1892).

²⁾ Liebermann, B. **17**, 1682 (1884). — Herzig, M. **6**, 867—890 (1885).

³⁾ Schrobsdorff, B. **35**, 2931 (1902).

⁴⁾ Ciamician und Silber, B. **28**, 1395 (1895).

In vielen Fällen tritt schon beim 24 stündigen Stehen in der Kälte durch konzentrierte Schwefelsäure Verseifung ein, ja es ist diese Methode oftmals anwendbar, wo die Verseifung mittelst Alkalien nicht zugänglich ist (Franchimont¹).

Man fügt nach einigem Stehen vorsichtig Wasser hinzu, bis die Lösung etwa 1 0/10ig ist und destilliert die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab. Dieses von Franchimont stammende, von Skraup²) modifizierte Verfahren hat Wenzel³) zu einer recht allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Speziell bei den mehrwertigen Phenolen, die gegen Alkali sehr empfindlich sind, leistet dieselbe treffliche Dienste.

Methode von Wenzel.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf leicht oxydable Körper bei höherer Temperatur tritt ausser flüchtigen organischen Säuren stets schweflige Säure auf. Die Abwesenheit der letzteren kann man daher als Kriterium dafür betrachten, dass der nach Abspaltung der Essigsäure verbleibende Körper von der Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, die Verseifung demgemäss glatt von statten gegangen ist. Es wird daher in allen Fällen die Menge der schwefligen Säure quantitativ bestimmt und falls diese null war, ergibt sich auch stets eine brauchbare Acetylzahl.

In weitaus den meisten Fällen lässt sich zur Verseifung eine Schwefelsäure in der Verdünnung 2 : 1 anwenden.

Ein einziger Körper, das Acetyltribomphenol, erwies sich gegen Schwefelsäure 2 : 1 resistent, da er sich in derselben nicht löste, und es trat erst bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure Lösung und Verseifung ein.

Des öfteren ist jedoch die Säure 2 : 1 zu konzentriert. In diesen Fällen wird die Säure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so dass sie die Konzentration 1 : 2 hat und nun gelingt es durch vorsichtiges Erwärmen auf 50—60° bei vollständiger Verseifung die Bildung der schwefligen Säure gänzlich zu vermeiden oder doch auf einen ganz minimalen Betrag zu reduzieren.

Um Fehlbestimmungen zu vermeiden, ist es zweckmässig, mit einer geringen Menge Substanz in der Eprouvete jene Konzentration der Schwefelsäure zu ermitteln, bei welcher sich das Acetylprodukt eben löst, ohne beim Erwärmen sich stark zu verfärben, harzige Produkte abzuschneiden oder schweflige Säure zu entwickeln.

¹) B. 12, 1940 (1879).

²) M. 14, 478 (1893).

³) M. 18, 659 (1897).

Auch bei Körpern, welche eine Amidgruppe enthalten, ist die Schwefelsäure 2 : 1 noch zu verdünnen, weil mit der konzentrierten Säure, wie die Versuche gezeigt haben, die Verseifung unvollständig bleibt.

Enthält eine Verbindung Schwefel, so kann bei der Einwirkung der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Dieser kann unschädlich gemacht werden, indem man vor der Zugabe der Schwefelsäure in den Verseifungskolben die entsprechende Menge festen Kadmiumsulfats bringt.

Ebenso lässt sich bei halogenhaltigen Substanzen etwa auftretende Halogenwasserstoffsäure durch Silbersulfat binden.

Was die Dauer der Bestimmung betrifft, so ist Verseifung wohl schon eingetreten, sobald die Substanz gelöst ist, und es genügt bei Sauerstoffverbindungen erfahrungsgemäss, eine halbe Stunde auf 100—120° zu erwärmen, während es bei Stickstoffacetylen notwendig erscheint, bei Verwendung der Säure 1 : 2 zur Sicherheit drei Stunden auf dieselbe Temperatur zu erhitzen, obwohl Lösung längst eingetreten ist.

Ist die Verseifung beendet, so wird erkalten gelassen und eine Lösung von primärem phosphorsauren Natron zugesetzt, welches die Schwefelsäure in nichtflüchtiges saures Natriumsulfat verwandelt. Die Verwendung des primären Natriumphosphats hat ihren Grund in der leichteren Löslichkeit und dadurch bedingten geringeren Wassermenge, welche damit hineingebracht wird. Die gebildete Essigsäure wird endlich im Vakuum abdestilliert und durch Titration bestimmt.

Die Methode bietet auch die Möglichkeit, sich zu überzeugen, ob das Acetylprodukt wirklich vollständig verseift war. Nachdem die Essigsäure abdestilliert und titriert ist, bringt man in den Verseifungskolben, welcher den Rest der Substanz, saures Natriumsulfat und Phosphorsäure, enthält, die gleiche Menge Schwefelsäure wie bei der ersten Verseifung und erhitzt drei Stunden auf 120°.

War alles verseift, so geht beim nachherigen Versetzen mit Natriumphosphat und Abdestillieren keine Essigsäure mehr über.

Der Apparat ist in nachstehender Abbildung (Fig. 137) dargestellt.

Der grössere Rundkolben von etwa 300 cm³ Inhalt dient zur Verseifung. In den Hals desselben ist mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstöpsels eine starkwandige Kapillare für die Vakuumdestillation und ein Tropftrichter eingesetzt, dessen ausgezogenes Ende etwa 2 cm unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohres am Kolbenhalse reicht. Dieses letztere ist schief aufwärts gerichtet und dient, mit einem etwa 10 cm langen Kühlmantel umgeben, als Rückflusskühler. Im weiteren Verlaufe ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel des kleineren Kölbchens.

Dieser zweite Kolben hat einen Inhalt von 50—70 cm³, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwäscher. Da bei der Destillation

dieses Kölbchen im kochenden Wasserbade gehalten wird, setzen sich die mitgerissenen Phosphorsäure- und Salzteilehen staubförmig ab und werden bei leerem Kolben durch den Dampfstrom aufgewirbelt und bis in die vorgelegte Kalilauge weitergetragen, in welcher sich bei Blindversuchen immer Spuren von Phosphorsäure, bei raschem Destillieren selbst grössere Mengen derselben nachweisen lassen. Durch die Füllung mit Glasperlen aber wird erreicht, dass absolut keine Phosphorsäure ins Destillat kommt.

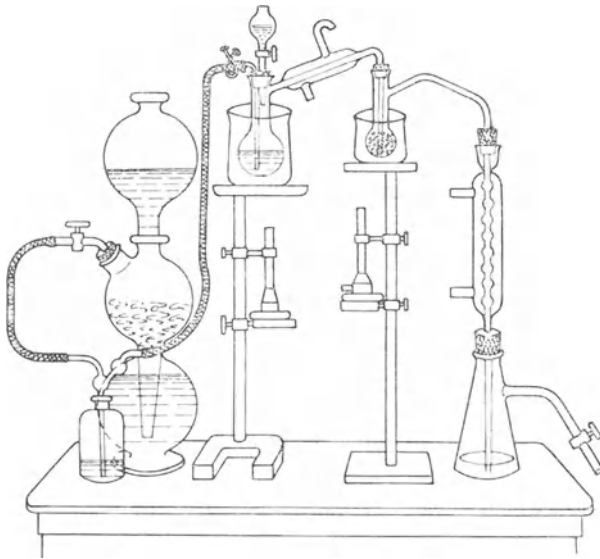


Fig. 137.

Selbst wenn die Flüssigkeit stark schäumt, werden die übergehenden Blasen durch die vielen Kanäle zwischen den Glasperlen zerstört und das Destillat bleibt vor Verunreinigung bewahrt.

Aus dem Dampfwascher gelangen die Dämpfe in einen vertikal gestellten Kugelkühler, der mittelst eines Kautschukstöpsels in eine Druckflasche von $\frac{3}{4}$ l Inhalt so eingesetzt ist, dass die verlängerte Kühlröhre bis zum Boden der Flasche reicht. Diese dient zur Aufnahme der vorgelegten Kalilauge und wird durch einen Glashahn mit der Pumpe verbunden. Für die Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen ist nur guter Kautschuk zu verwenden und weiter ist auch zu beachten, dass der Glashahn am Tropftrichter sehr gut schliessen muss, weil sonst die ins Vakuum eingesaugte oft saure Laboratoriumsluft Fehler bedingen würde.

Zur Ausführung der Bestimmung bringt man erst in die Druckflasche etwas mehr als die berechnete Menge titrierter Kalilauge und setzt

den Kugelkühler ein. Dann gibt man die Substanz, 0.2—0.4 gr, je nach der Anzahl der Acetylgruppen, in den grösseren Kolben, lässt 3 cm³ Schwefelsäure 2:1, eventuell noch 3 cm³ Wasser zufließen, fügt den Apparat zusammen und erwärmt, nachdem die beiden Kühler in Tätigkeit gesetzt sind, das Wasserbad, in dem der grössere Kolben sich befindet, bis die Verseifung vollendet ist. Nun ersetzt man das heisse Wasser durch kaltes, heizt inzwischen das Becherglas unter dem kleinen Kolben an, lässt durch den Tropftrichter 20 cm³ einer Lösung, welche im Liter 100 gr Metaphosphorsäure und 450 gr krystallisiertes primäres Natriumphosphat enthält, zufließen, verbindet die Kapillare mit dem Wasserstoffapparate, die Druckflasche mit der Pumpe und destilliert im Vakuum zur Trockne, indem man den Kolben, wenn keine Flüssigkeit mehr übergeht, noch etwa 10 Minuten im kochenden Wasserbade lässt, bis die trockene Salzmasse vom Glase abzuspringen beginnt. Nun ist auch schon alle Essigsäure überdestilliert. Um jedoch den Apparat noch nachzuwaschen, schliesst man den Hahn, der zur Pumpe führt, entfernt das heisse Wasserbad unter dem grösseren Kolben, lässt durch den Tropftrichter 20 cm³ ausgekochtes Wasser nachfließen, ohne dass dabei Luft eindringt, und destilliert abermals im Vakuum. Ist dies geschehen, so schliesst man den Hahn, der die Verbindung mit der Pumpe herstellt, öffnet vorsichtig den Quetschhahn an der Kapillare und füllt den Apparat mit Wasserstoff. Nummehr lüftet man den Kautschukstöpsel oben am Kühler, entfernt diesen mit der Druckflasche, spritzt die Kühlröhre innen und aussen ab und geht ans Titrieren.

Man benutzt $\frac{1}{10}$ normale Lösungen und als Indikator Lackmus oder Phenolphthalein. In ersterem Falle kann man in der Druckflasche selbst die Essigsäure bestimmen und dann sogleich nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung die eventuell gebildete schweflige Säure titrieren. Phenolphthalein dagegen addiert selbst Jod, man muss daher bei Benutzung dieses Indikators das Filtrat teilen.

Wenn sich bei der Verseifung leicht flüchtige Phenole bilden, so ist natürlich der Jodverbrauch kein Beweis für die Anwesenheit von SO₂. In solchen Fällen wird ein Teil des Destillates mit Bromwasser oxydiert, angesäuert, eventuell filtriert und mit Chlorbaryum versetzt.

Über einen Fall, wo die Methode durch mitgebildete Isobuttersäure unanwendbar wurde, berichten Brauchbar und Kohn¹⁾.

Auch mit Jodwasserstoffsäure hat Ciamician²⁾ Verseifung von Acetylprodukten erzielt.

1) M. 19, 22 (1898).

2) B. 27, 421, 1630 (1894).

Additionsmethode.

Diese bildet gewissermassen eine Umkehrung der von Liebermann angegebenen, auf pag. 331 angeführten sogenannten Restmethode.

Ist das Acetylprodukt in kaltem Wasser unlöslich, und kann man sich davon überzeugen, dass der Reaktionsverlauf ein quantitativer war, so kann man durch Kontrolle der Ausbeute des aus einer gewogenen Menge der hydroxylhaltigen Substanz erhaltenen Acetylproduktes die Anzahl der eingeführten Acetylene ermitteln¹⁾.

Auf diese Art hat auch H. Schiff²⁾ die aus Gerbsäure entstandenen Acetylprodukte untersucht.

Wägung des Kaliumacetats³⁾.

Ist das Kaliumsalz des Verseifungsproduktes in absolutem Alkohol unlöslich, so kann man folgendes Verfahren anwenden:

1—2 gr des Acetylproduktes werden mit verdünnter Lauge in geringem Überschusse bis zur vollständigen Verseifung unter Ersatz des Wassers am Rückflusskühler gekocht, das freie Kali mit Kohlensäure neutralisiert, die Flüssigkeit im Wasserbade möglichst zur Trockne gebracht und der Rückstand vollständig mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird wieder zur Trockne verdampft und noch einmal in absolutem Alkohol gelöst. Von einem geringen Rückstande durch Filtration und genaues Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt, bleibt nach dem Verdunsten in einem gewogenen Platinschälchen reines Kaliumacetat zurück, das vorsichtig geschmolzen und, nach dem Erkalten über Schwefelsäure, rasch gewogen wird.

Destillation mit Phosphorsäure.

Die schon von Fresenius⁴⁾ angegebene Methode, Essigsäure in Acetaten durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung ohne oder mit⁵⁾ Zuhilfenahme von Wasserdampf zu isolieren und zu bestimmen, haben zuerst in weniger guter Modifizierung (Anwendung von Schwefelsäure statt Phosphorsäure) Erdmann und Schultz⁶⁾, dann ebenso Buchka und Erk⁷⁾ und Schall⁸⁾ für die Bestimmung der aus Acetylderivaten durch Verseifung abgespaltenen Essigsäure benutzt.

1) Wislicenus, Ann. **129**, 181 (1864). — Goldschmiedt u. Hemmelmayr, M. **15**, 821 (1894).

2) Ch.-Ztg. **20**, 865 (1897).

3) Wislicenus, Ann. **129**, 175 (1864). — Skraup, M. **14**, 477 (1893).

4) Z. anal. **5**, 315 (1866).

5) Z. anal. **14**, 172 (1875).

6) Ann. **216**, 232 (1882).

7) B. **18**, 1142 (1885).

8) B. **22**, 1561 (1889).

Herzig hat¹⁾ bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Erdmann und Schultz Phosphorsäure zur Bestimmung der Essigsäure verwendet, und wird daher dieses Verfahren irrtümlicherweise als „Herzigsche Methode“ bezeichnet²⁾.

Das Acetylprodukt wird mit Lauge oder Barythydrat verseift, in der Kälte mit Phosphorsäure angesäuert, filtriert und gut gewaschen. Das Filtrat wird in eine Retorte umgefüllt und dann die Essigsäure unter öfterer Erneuerung des Wassers so lange abdestilliert, bis das Destillat absolut keine saure Reaktion mehr zeigt.

Anfangs destilliert man über freiem Feuer, dann im Ölbad, wobei die Temperatur auf 140—150⁰ gesteigert werden kann, oder im Vakuum auf dem kochenden Wasserbad³⁾. Beim Apparate sind Korke zu vermeiden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern, alle Verbindungen und Verschlüsse sind mittelst Kautschuk zu bewerkstelligen.

Die verwendete Phosphorsäure und das Kali müssen frei von salpetriger und Salpetersäure sein. Ein Gehalt des Kalis an Chlorid ist nicht schädlich, da die wässrige Phosphorsäure keine Salzsäure daraus freimacht; aus diesem Grunde hingegen, unter anderen, ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden.

Das Destillat wird in einer Platinschale unter Zusatz von Barythydrat konzentriert, das überschüssige Baryum mittelst Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat vom kohlen-sauren Baryum ganz abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen und dann schliesslich das Baryum mittelst Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt.

1 Gewichtsteil Baryumsulfat entspricht

0.5064 Gewichtsteilen $C_2H_3O_2$ oder

0.5070 Gewichtsteilen Essigsäure.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylierten Gallussäuren verseift P. Sisley⁴⁾ drei bis vier Gramm derselben, nach Zugabe von 5 cm³ reinem Alkohol und 2 bis 3 gr Ätznatron, welches in ca. 15 cm³ Wasser gelöst war. Nach beendeter Verseifung verdampft man den Alkohol. Die gebildete Essigsäure wird aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator mit Natronlauge titriert.

Da die aus dem Ätznatron stammende und die bei der Verseifung häufig mitgebildete Kohlensäure zum Teile mit den Wasserdämpfen übergeht, so wird dieselbe auch mit titriert. Den dadurch entstehenden Fehler korrigiert Sisley in der Weise, dass er das neutralisierte Destillat

1) M. 5, 90 (1884).

2) H. A. Michael, B. 27, 2686 (1894) — Ciamician, B. 28, 1395 (1895).

3) Eventuell im Wenzelschen Apparate (pag. 334). — Dieser Vorschlag stammt von H. A. Michael, B. 27, 2686 (1894).

4) Bull. (3), 11, 562 (1894). — Z. anal. 34, 466 (1895).

zum Kochen erhitzt, mit einer geringen Menge Normalsäure ansäuert, wiederum kocht und alsdann neutralisiert, eventuell diese Operationen wiederholt, bis die neutralisierte Flüssigkeit beim weiteren Kochen nicht mehr röter wird. Nunmehr ist auch alle Kohlensäure entfernt, ohne dass Verlust an Essigsäure stattgefunden hätte.

Zweckmässiger wird man nach P. Dobriner¹⁾ nach vollzogener Verseifung und Vertreibung des Alkohols der alkalischen Lösung die nötige Menge Phosphorsäure zufügen und zunächst am Rückflusskühler so lange kochen, bis sicher alle Kohlensäure entfernt ist. Alsdann kann die Bestimmung wie gewöhnlich vollzogen werden.

Bemerkenswert sind auch die Erfahrungen von Goldschmiedt Jahoda und Hemmelmayr über diese Methode²⁾.

Eine ausführliche Beschreibung einer Acetylbestimmung nach diesem Verfahren gibt Zölffel³⁾.

2. Benzoylierungsmethoden.

a) Verfahren zur Benzoylierung.

Um den Rest der Benzoesäure etc. in hydroxylhaltige Körper einzuführen, verwendet man nachfolgende Reagentien:

Benzoylchlorid,
Benzoessäure-Anhydrid, Natriumbenzoat,
o-Brombenzoylchlorid,
p-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoessäure-Anhydrid,
m- und p-Nitrobenzoylchlorid, ferner noch
Benzolsulfonylchlorid.

Benzoylieren mittelst Benzoylchlorid.

Zur „sauerer Benzoylierung“ mit Benzoylchlorid erhitzt man mehrere Stunden am Rückflusskühler auf 180°.

Im Einschmelzrohre empfiehlt es sich nur dann zu arbeiten, wenn man sicher sein kann, dass die entstehende Salzsäure zu keinerlei sekundären Reaktionen Veranlassung geben kann, oder wenn sie, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, unter Chlorhydratbildung unwirksam gemacht wird⁴⁾. In solchen Fällen werden die berechneten Mengen etwa 4 Stunden lang auf 100—110° erhitzt.

1) Z. anal. **34**, 466, Anm. (1895).

2) M. **13**, 53 (1892). — M. **14**, 214 (1893). — M. **15**, 319 (1894).

3) Arch. **229**, 149 (1891).

4) Dankworth, Arch. **228**, 581 (1890).

Beim Dicyanmethyl und Dicyanäthyl wird übrigens nach Burns¹⁾ durch Erhitzen der Substanz mit C_6H_5COCl der direkt am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch Benzoyl substituiert.

Während diese Art des Benzoylierens nur relativ selten angewendet wird, ist die Methode des Acylierens in wässerig-alkalischer Lösung eine sehr häufig und fast immer mit Erfolg geübte Reaktion. Diese von Lossen aufgefundene²⁾, von Baumann³⁾ verallgemeinerte Methode ist unter dem Namen der Schotten-Baumannschen bekannt. Die Substanz wird im allgemeinen mit überschüssiger 10⁰/oiger Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist (Baumann). Soll die Benzoylierung möglichst vollständig sein, so muss man indessen nach Panormow⁴⁾ etwas stärkere Lauge verwenden. Man schüttelt z. B. die Substanz mit 50 Teilen 20⁰/oiger Natronlauge und 6 Teilen Benzoylchlorid in geschlossenem Kolben, bis der heftige Geruch des Säurechlorids verschwunden ist. Die Temperatur soll nicht über 25⁰ steigen (v. Pechmann⁵⁾).

Skraup⁶⁾ empfiehlt, bei der Reaktion die Mengenverhältnisse stets so zu wählen, dass auf ein Hydroxyl immer sieben Moleküle Natronlauge und fünf Moleküle Benzoylchlorid in Anwendung kommen. Das Ätznatron wird in der acht- bis zehnfachen Menge Wasser gelöst. Man schüttelt unter mässiger Kühlung 10—15 Minuten.

Beim Pyrogallol war es nötig, die Schüttelflasche mit Leuchtgas zu füllen. Bei derartigen, gegen Alkali empfindlichen Körpern kann man auch in Sodalösung⁷⁾ oder nach Bamberger⁸⁾ unter Verwendung von Alkalibikarbonat oder Natriumacetat arbeiten; oft genügt es übrigens, die Lauge stark zu verdünnen⁹⁾.

Die ausgeschiedenen Benzoylprodukte bilden gewöhnlich weisse, halb-feste Massen, die bei längerem Stehen mit Wasser hart und krystallinisch werden, aber häufig hartnäckig Benzoylchlorid oder Benzoessäure resp. Benzoesäureanhydrid zurückhalten.

Zur Reinigung des Traubenzuckerderivates löst Skraup¹⁰⁾ das Reaktionsprodukt in Äther, destilliert letzteren ab und nimmt den Rück-

1) J. pr. (2) **44**, 568 (1891).

2) Ann. **161**, 348 (1872). — **175**, 274, 319 (1875). — **205**, 282 (1880). — **217**, 16 (1883). — **265**, 148, Anm. (1891).

3) B. **19**, 3218 (1886).

4) B. **24**, R. 971 (1891).

5) B. **25**, 1045 (1892).

6) M. **10**, 390 (1891).

7) Lossen, Ann. **265**, 148 (1891).

8) V. Meyer u. Jacobson, Lehrb. II, 546. — Auch E. Fischer, B. **32**, 2454 (1899).

9) B. **31**, 1598 (1898).

10) M. **10**, 395 (1889).

stand mit Alkohol auf, wodurch die anhaftenden Reste von Benzoylchlorid zerstört werden, welche selbst andauerndes Schütteln der ätherischen Lösung mit konzentrierter Lauge nicht hatte entfernen können. Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermischt, mit Wasser ausgefällt, Alkohol und Äthylbenzoat mit Wasserdampf verjagt und der Rückstand durch oftmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, dann Eisessig, gereinigt. In Äther ist die reine Substanz nicht löslich, während das Rohprodukt sich in der Regel schon in wenig Äther vollständig löst.

Anhaftende Benzoesäure kann man eventuell im Vakuum absublimieren, oder mit Wasserdampf abtreiben, oder wenn zugänglich, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff¹⁾ entfernen. Ist das Benzoylprodukt in Äther löslich, so führt gewöhnlich schon wiederholtes Ausschütteln mit Lauge zum Ziel, kann aber partielle Verseifung bewirken, auch Waschen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak kann empfehlenswert sein.

Als bestes Krystallisationsmittel hat Kueny²⁾ Essigsäureanhydrid empfohlen. So wird z. B. Pentabenzoyltraubenzucker mit überschüssigem Anhydrid im Einschlussrohre 6 Stunden lang auf 112° erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz alsdann in schönen Nadeln aus. — Diese Methode schliesst indes immer die Gefahr einer Verdrängung von Benzoyl- durch Acetylgruppen in sich.

Das Dioxymethylenkreatinin kann nur auf folgende Weise in ein reines und einheitliches Dibenzoylderivat übergeführt werden³⁾.

Die mit einem kleinen Überschusse von Lauge und Benzoylchlorid versetzte Lösung wird nur so lange geschüttelt, bis die erste krystallinische Ausscheidung bei noch vorhandener, event. wieder hergestellter alkalischer Reaktion erfolgt. Der Überschuss des Benzoylchlorids und etwa vorhandenes Benzoësäureanhydrid wird nun mittelst Äther entfernt, filtriert und der Filtrückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. — Aus dem Filtrate können in analoger Weise weitere Mengen des Benzoylproduktes gewonnen werden.

Nach Viktor Meyer⁴⁾ und Goldschmiedt⁵⁾ enthält das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoesäure, so lassen sich die erhaltenen Benzoylderivate durch Umkrystallisieren nicht von Chlor befreien.

Übrigens scheint auch reines Benzoylchlorid gelegentlich zur Bildung chlorhaltiger Produkte Veranlassung zu geben⁶⁾.

1) Barth und Schreder, M. 3, 800 (1882).

2) Z. physiol. 14, 337 (1890).

3) Jaffe, B. 35, 2899 (1902).

4) B. 24, 4251 (1891).

5) M. 13, 55, Anm. (1892).

6) B. 29, 2057 (1896).

War das Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd dargestellt, so kann aus etwa beigemischem Benzalchlorid durch die Behandlung mit den Metalloxyden Benzaldehyd entstehen, der zu Störungen Anlass geben kann¹⁾.

Laktone geben alkalilösliche benzoyle Säuren. Man säuert an und destilliert aus dem ausgefallenen Gemische des Produktes mit Benzoesäure letztere mit Wasserdampf ab²⁾.

Die Schotten-Baumannsche Methode ist auch analog für Acetylierung verwendbar, hat indessen wegen der leichteren Zersetzlichkeit des Acetylchlorids weniger Bedeutung.

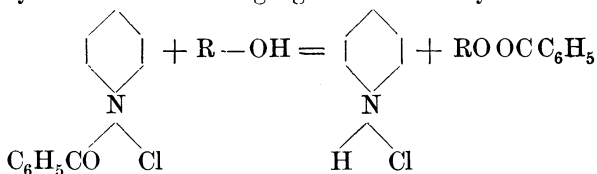
Claisen³⁾ empfiehlt, die Benzoylierung in ätherischer oder Benzol-Lösung mit trockenem Alkalikarbonat vorzunehmen (siehe bei Acetylchlorid, pag. 326).

Von demselben Forscher³⁾ stammt auch die Methode, die Umsetzung des Benzoylchlorids mittelst Natriumalkoholates zu bewirken.

Feist⁴⁾ konnte nur auf diese Art Benzoylierung des Diacetylacetons erreichen. — Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylaceton, zwei Molekülen Benzoylchlorid und zwei Molekülen bei 200° getrockneten Natriumäthylats⁵⁾ wurde 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten Kochsalze abgesaugt und von Benzol befreit. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

Benzoylieren in Pyridinlösung⁶⁾.

Tertiäre Basen wie Pyridin, Pikolin oder Chinolin wirken als Überträger der Benzoylgruppe, indem dieselben erst Benzoylchlorid addieren und dann das Benzoylradikal unter Übergang in ein Chlorhydrat wieder abspalten:



Es ist notwendig, zu den Versuchen reine Basen (Pyridin aus dem Zinksalze, von Erkner) zu verwenden. Die Ausführung der Benzoylierung erfolgt wie pag. 326 beschrieben.

1) Hoffmann und V. Meyer, B. **25**, 209 (1892).

2) B. **30**, 127 (1897).

3) B. **27**, 3183 (1894).

4) B. **28**, 1824 (1895).

5) Natrium aethylatum sicc. von E. Merck, Darmstadt.

6) Literatur: Dennstedt u. Zimmermann, B. **19**, 75 (1886). — Minuni, G. **22**, II, 213 (1892). — Deninger, J. pr. (2) **50**, 479 (1894). — Claisen, Ann. **291**, 106 (1896) — **297**, 64 (1897). — Wislicenus, Ann. **291**, 195 (1896). — Léger, C. r. **125**, 187 (1897). — Erdmann u. Huth, J. pr. (2) **56**, 4, 36 (1897). — B. **31**, 356 (1898). — Claisen, B. **31**, 1023 (1898). — Einhorn u. Hollandt Ann. **301**, 95 (1898). — Erdmann, B. **31**, 356 (1898).

Man braucht auch nicht überschüssiges Pyridin zu nehmen, und kann die Reaktion fast immer in der Kälte zu Ende führen.

Chinolin wirkt ebenso, nur weniger energisch, bietet dafür aber die Möglichkeit, falls es notwendig ist, höher zu erhitzen.

Bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen ist nach diesem Verfahren meist keine erschöpfende Acylierung zu erzielen.

Benzoylieren mit Benzoessäureanhydrid.

Mit Benzoessäureanhydrid erhitzt man die hydroxylhaltige Substanz im offenen Kölbchen 1—2 Stunden lang auf 150° (Liebermann)¹⁾.

Mit Benzoessäureanhydrid und Wasser gelingt die Überführung des Ecgonins in Cocain besonders gut²⁾.

Ein Molekül Ecgonin wird in der halben Menge heissen Wassers gelöst und bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoessäureanhydrid, das man allmählich zusetzt, 1 Stunde lang digeriert. Nach dem Abkühlen werden überschüssiges Anhydrid und Benzoessäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Der ausgeätherte Rückstand wird durch Waschen mit Wasser gereinigt.

In ähnlicher Weise benzoyliert Knick³⁾ das p-Nitrophenyl-, α , γ -Lutidylalkin. Die stark verdünnte salzsaure Lösung der Substanz wird mehrere Stunden mit Benzoessäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, aus der wässerigen Lösung durch Schütteln mit Äther die Benzoessäure entfernt und der Ester mit Natronlauge gefällt.

Nach Goldschmiedt und Hemmelmayr⁴⁾ ist vollständige Benzoylierung manchmal noch besser als nach Schotten-Baumann bei Anwendung von Benzoessäureanhydrid und Natriumbenzoat zu erzielen.

2 gr Skoparin, 10 gr Benzoessäureanhydrid und 1 gr trockenes benzoesaures Natron wurden sechs Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit 2%iger Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene Hexabenzoylderivat wurde aus Alkohol gereinigt.

Auch mit Benzoessäureanhydrid allein sind Erfolge erzielt worden, welche nach den anderen Verfahren nicht erreicht werden konnten (Gorler)⁵⁾.

Benzoylieren mittelst substituierter Benzoessäurederivate und Acylierung durch Benzolsulfonchlorid.

F. Loring Jackson und G. W. Rolfe⁶⁾ benzoylieren mittelst p-Brombenzoylchlorid oder p-Brombenzoessäureanhydrid und bestimmen

1) Ann. **169**, 237 (1873).

2) Liebermann u. Giesel, B. **21**, 3196 (1888). — D. R. P. Nr. 47602 (1889)

3) B. **35**, 2791 (1902).

4) M. **15**, 327 (1894).

5) Arch. **235**, 313 (1897).

6) Am. **9**, 82 (1887).

aus dem Bromgehalte in den so gewonnenen Derivaten die Zahl der ursprünglichen Hydroxylgruppen.

Ebenso eignen sich *o*-Brombenzoylchlorid (Schotten)¹⁾ und *m*-Nitrobenzoylchlorid (Claisen und Thompson²⁾, W. Wislicenus³⁾, Schotten⁴⁾ und *p*-Nitrobenzoylchlorid (W. Wislicenus)⁵⁾ zur Bestimmung von Hydroxylgruppen.

Speziell die mittelst *m*-Nitrobenzoylchlorid erhältlichen Derivate zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und eminentes Krystallisationsvermögen aus. (V. Meyer und Altschul⁶⁾.

Auch die Verwendung von Phenylsulfochlorid⁷⁾⁸⁾, welche von Hinsberg angegeben ist, sei hier angeführt.

Dasselbe wird, analog der Baumannschen Methode, zur Einwirkung gebracht, oder man setzt der Mischung von Phenol und Benzolsulfonchlorid Zinkstaub oder Chlorzink zu und erwärmt⁹⁾.

Alkoholische Lösungen sind möglichst zu vermeiden, da der Alkohol bei Gegenwart von Alkali das Benzolsulfochlorid zu heftig angreift, das dann vor Vollendung der gewünschten Reaktion verbraucht wird. Zur Reinigung werden die Niederschläge mit etwas Alkali angerührt, um sie von einem Reste von Benzolsulfonchlorid zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese Ester pflegen in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Äther schwer löslich zu sein¹⁰⁾. Sie besitzen oftmals ein besonderes Krystallisationsvermögen¹¹⁾.

Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Phenylsulfochlorids.

Parabrombenzoylchlorid. Parabrombenzoesäure wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, das Gemisch erwärmt und nach Austreibung des grössten Teiles des dabei entwickelten Chlorwasserstoffs im Vakuum fraktioniert. Smp. 42°, Spkt. 174° bei 102 mm. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

Parabrombenzoesäureanhydrid entsteht bei einstündigem Erhitzen von drei Teilen *p*-brombenzoesaurem Natron mit zwei Teilen *p*-Brom-

1) B. **21**, 2250 (1888).

2) B. **12**, 1943 (1879).

3) Ann. **312**, 48 (1900).

4) B. **21**, 2244 (1888). — Soc. **67**, 591 (1895).

5) Ann. **316**, 37 (1901). — **316**, 333 (1901).

6) B. **26**, 2756 (1893).

7) B. **23**, 2962 (1890).

8) Schotten und Schlömann, B. **24**, 3689 (1891).

9) Cesare Schiaparelli, Gazz. **11**, 65 (1881).

10) B. **24**, 416 (1891).

11) B. **30**, 669 (1897).

12) B. **12**, 1943 (1879).

benzoylchlorid auf 200°. — Smp. 212°. Fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Chloroform, woraus es gereinigt wird¹⁾).

Orthobrombenzoylchlorid¹⁾²⁾, analog seinem Isomeren dargestellt, lässt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Flüssig. Sdpkt. 241—243°.

Metanitrobenzoylchlorid erhält man nach Claisen und Thompson³⁾ durch Mischen von Nitrobenzoesäure mit der allmählich zuzusetzenden äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids und Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum. Sdpkt. 183—184° bei 50—55 mm; Smpkt. 34°.

Zur Darstellung von Benzolsulfonsäurechlorid⁴⁾ werden äquivalente Mengen $C_6H_5SO_3Na$ und Phosphorpentachlorid zusammen erwärmt und nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Öl wäscht man mit Wasser und entfärbt es in ätherischer Lösung mit Tierkohle. Sdp. 120° bei 10 mm. Smp. 14°.

Nach dem neuen Verfahren von Hans Meyer⁵⁾ — Darstellung der Säurechloride mittelst Thionylchlorid — sind alle diese Derivate viel bequemer zugänglich geworden. Man ist damit in die Lage gesetzt, sich rasch und bequem die verschiedensten Säurechloride rein darzustellen. So kann es gelegentlich von Wert sein, Versuche statt mit halogensubstituierten Benzoylchloriden, mit Anisylchlorid⁶⁾ oder Veratrylchlorid zu unternehmen, wodurch die Bestimmung der Hydroxylgruppen mittelst der Methoxylzahl ermöglicht wird.

Zur Bereitung des betreffenden Säurechlorids verfährt man folgendermassen:

Die feingepulverte Säure wird in Mengen von 1—5 gr in ein oben verengtes Einschmelzrohr (Fig. 138) gebracht und mit der drei- bis fünffachen Menge Thionylchlorid (Siedepunkt 78° C.) übergossen. Durch gelindes Anwärmen unterstützt man die Reaktion, die unter stromweisem Entweichen von Salzsäure und schwefliger Säure beginnt, und mit der in wenigen Minuten bis höchstens einer Stunde erfolgten vollständigen Auflösung der Substanz in dem an den senkrecht gestellten Rohrwänden stets wieder kondensierten $SOCl_2$ beendet ist. Durch Verstärken der Hitze wird nun vorsichtig der grösste Teil des überschüssigen Thionylchlorids verjagt, das Rohr oberhalb der

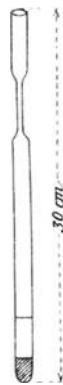


Fig. 138.

1) B. 21, 2244 (1888). — Soc. 67, 591 (1895).

2) B. 24, 416 (1891).

3) B. 12, 1943 (1879).

4) Otto, Z. f. Ch. (1866), 106.

5) M. 22, 109 (1901). — M. 22, 415 (1901). — M. 22, 777 (1901).

6) Hierfür ein Beispiel B. 29, 1156 (1896).

Verengung abgesprengt und mit der Pumpe verbunden. Der Rest des Thionylchlorids wird, indem man das Rohr im Wasserbade erwärmt, leicht durch Absaugen vollständig entfernt und in der Röhre bleibt das reine Chlorid zurück, auf welches man direkt die zu untersuchende hydroxylhaltige Substanz — eventuell durch ein passendes indifferentes Lösungsmittel (Chloroform, Äther, Benzol) verdünnt —, wenn nötig unter Kühlung oder nach Zusatz von Lauge, aufgiessen kann.

b) Analyse der Benzoylderivate.

In manchen Benzoylprodukten kann man schon durch Elementaranalyse die genaue Zusammensetzung ermitteln; in substituierten Derivaten bestimmt man Halogen, resp. Stickstoff, Schwefel oder Methoxyl.

Zur direkten Bestimmung der Benzoesäure hat G. Pum¹⁾ ein Verfahren ausgearbeitet.

Die Substanz, etwa 0,5 gr, wird durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge konzentrierter, mit Benzoesäure in der Kälte gesättigter, Salzsäure verseift. Die Digestion wird im kochenden Wasserbade vorgenommen.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen wird der Rohrinhalt vor der Pumpe filtriert, zunächst mit der benzoessäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer gesättigten wässrigen Benzoesäurelösung vollständig gewaschen.

Der Filtrückstand wird in überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge gelöst, dann die Benzoesäure durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitrieren mit Lauge bestimmt. Als Indikator wird Phenolphthalein verwendet. Die Normallösungen werden auf reine Benzoesäure gestellt.

Beim Mischen der beiden Waschflüssigkeiten fällt etwas Benzoesäure aus, und daher wird immer circa 1 0/0 zu viel gefunden. Man kann diesen konstanten Fehler entweder in Rechnung ziehen, oder dadurch eliminieren, dass man in einem blinden Versuche, unter Benutzung einer gleichen Menge der Waschflüssigkeiten, wie beim Hauptversuche, die Menge der ausgefallenen Benzoesäure bestimmt.

Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, in der verseiften Substanz, analog der Destillationsmethode bei Acetylbestimmungen, die mit Wasserdampf übertriebene Benzoesäure zu titrieren. (R. und H. Meyer²⁾).

Diese Methode setzt allerdings voraus, dass der zu untersuchende Körper sich durch alkoholische Kalilauge verseifen lässt und dabei ausser Benzoesäure keine sauren, mit Wasserdämpfen flüchtigen Bestandteile abspaltet.

Circa 0,5 gr Substanz werden mit 30—50 cm³ Alkohol und überschüssigem Ätzkali unter Rückflusskühlung verseift, nach dem Erkalten

1) M. 12, 438 (1891).

2) B. 28, 2965 (1895).

mit konzentrierter Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert und hierauf nach Fresenius mit Wasserdampf destilliert.

Im Anfang lässt man die Destillation langsam gehen und eventuell noch durch einen Tropftrichter Alkohol zufließen, damit das Verseifungsprodukt sich allmählich und krystallinisch ausscheidet und keine harzigen Produkte entstehen, welche Benzoesäure einhüllen und ihre Übertreibung erschweren können.

Sobald 1—1½ Liter Wasser übergegangen sind, werden 150 cm³ des nun folgenden Destillates gesondert aufgefangen und durch Titration auf Benzoesäure geprüft, und sobald dieselbe nicht mehr nachweisbar ist, die Destillation abgebrochen.

Die vereinigten Destillate werden mit einer gemessenen Menge Lauge alkalisch gemacht, und in einer Platin-, Silber- oder Nickelschale auf 100 bis 150 cm³ konzentriert, dann kochend zurücktitriert.

Als Indikator dient Aurin oder Rosolsäure. Erst wenn nach zehn Minuten langem Kochen der Farbstoff sich nicht mehr rot färbt, ist alle Kohlensäure vertrieben und die Titration beendet.

Die zum Titrieren benutzte 1/10 Normallauge stellt man auf sublimierte, frisch geschmolzene Benzoesäure.

Das Eindampfen hat auf einer Spiritus- oder Benzin-Kochlampe zu erfolgen, damit keine schweflige oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelange.

Durch Verseifung und direkte Titration hat Vongerichten¹⁾ das Benzoylmorphin untersucht.

Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser und 10 cm³ Normallauge am Rückflusskühler 2—3 Stunden gekocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigte. Titration mit n-Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator ergab das Vorliegen des Monobenzoylproduktes.

Auf dieselbe Art wurde das Dibenzoylpseudomorphin und Tribenzoylmethylpseudomorphin analysiert.

Spaltung von Benzoylprodukten durch Natriumäthylatlösung in der Kälte: Kueny, Z. physiol. **14**, 341 (1890).

3. Acylierung durch andere Säurereste.

Da öfters die höheren Homologen der Fettsäuren proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalte infolge höheren Siedepunktes leichter in das hydroxylhaltende Molekül eintreten oder besser krystallisierende Derivate geben, werden gelegentlich

Propionsäureanhydrid, Propionylechlorid, Valeriansäurechlorid²⁾,

¹⁾ Ann. **294**, 215 (1896).

²⁾ Erdmann, B. **31**, 357 (1898).

Isobuttersäureanhydrid, sowie Stearinsäureanhydrid, Palmitinsäurechlorid,

Opiansäure und Phenylelessigsäurechlorid zu Acylierungen benutzt.

Um zu propionylieren, erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Propionsäureanhydrid zwei Stunden lang in der Druckflasche auf 100°.

Man kann auch in offenen Gefässen arbeiten, und setzt dann zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu¹⁾.

Mit Propionylchlorid haben Fortner und Skraup²⁾, indem sie mit äquimolekularen Mengen arbeiteten, den Schleimsäurediäthylester durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss am Wasserbade und 24stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur in das Tetrapropionylderivat verwandelt.

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

1. Titration mit Kalilauge. Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohol übergossen, am Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt und allmählich etwas mehr als die berechnete Menge $\frac{1}{10}$ KOH zufließen gelassen. Nach 1 $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde mit $\frac{1}{10}$ HCl angesäuert und zurücktitriert.

2. Wägung des Kaliumpropionats. Der titrierte Kolbeninhalt wurde zur Trockne gebracht, viermal mit absolutem Alkohol extrahiert, der Extrakt eingedunstet, bei 130° getrocknet und gewogen.

Derivate der Isobuttersäure können in ähnlicher Weise erhalten werden.

Zur Darstellung von Isobutyrylostruthin erhitzte beispielsweise Jassoy³⁾ je 3 gr Ostruthin mit 10 gr Isobuttersäureanhydrid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150°.

Man giesst das Reaktionsprodukt in Wasser, lässt die anfangs ölartige Masse erstarren, wäscht mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, presst ab und trocknet zwischen Fliesspapier. Dann reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Stearinsäureanhydrid haben einmal Beckmann und Pleissner⁴⁾, Palmitinsäurechlorid Erdmann⁵⁾ zum Acylieren verwendet und der Opiansäure- ψ -ester ist das einzige krystallisierbare Säurederivat des Rhodinols⁶⁾.

1) Arch. **228**, 127 (1890).

2) M. **15**, 200 (1894).

3) Arch. **228**, 551 (1890).

4) Ann. **262**, 5 (1891).

5) B. **31**, 356 (1898).

6) E. Erdmann, B. **31**, 358 (1898).

Eine allgemein anwendbare Methode, um Säurereste in hydroxylhaltige Substanzen einzuführen, haben Einhorn und Hollandt¹⁾ angegeben. Ihre Methode fusst auf der Beobachtung von Kempf²⁾, dass durch Einwirkung von Phosgen auf Essigsäure Acetylchlorid entsteht. Diese Reaktion vollzieht sich unter Vermittelung von Pyridin schon in der Kälte und lässt sich verallgemeinern. Es entstehen dabei die Säurechloridadditionsprodukte des Pyridins, die in Gegenwart von Phenolen etc. Acylderivate liefern. Man löst den hydroxylhaltigen Körper in Pyridin auf, welches die berechnete Menge derjenigen Säure enthält, deren Alkylverbindung man darstellen will, und fügt zu der kalt gehaltenen Flüssigkeit die berechnete Menge gasförmigen oder in Toluol gelösten Phosgens. Beim Eintropfen in Wasser scheidet sich das Acylierungsprodukt dann entweder direkt ab oder es bleibt im Toluol gelöst.

Auf diese Art wurden Propionyl-i-Butyryl- und i-Valeryl- β -Naphthol dargestellt. — Natürlich kann man auch die fertigen Säurechloride in Pyridinlösung reagieren lassen³⁾ 8).

Auch mit Chlorkohlensäureester kann man nach diesem Verfahren acylieren.

Kohlensäureester kann man übrigens³⁾ auch durch Erhitzen der in Benzol gelösten Substanz mit Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Calciumcarbonat darstellen. In diesen Derivaten macht man dann eine Methoxylbestimmung.

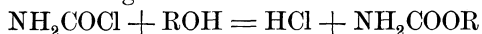
Über Karbonate und Formylderivate der Phenole siehe die Literatur⁴⁾ 5).

Mit Phenyllessigsäurechlorid arbeitet man nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaktion, indem man die in verdünnter Kalilauge gelöste Substanz mit überschüssigem Phenylacetylchlorid schüttelt.

Die Darstellung erfolgt am besten mittelst Thionylchlorid⁶⁾.

4. Darstellung von Karbamaten mittelst Harnstoffchlorid.

Mit Harnstoffchlorid reagieren nach Gattermann⁷⁾ hydroxylhaltige Körper nach der Gleichung:



unter Bildung der schön krystallisierenden Karbamate.

Man lässt am besten molekulare Mengen der Komponenten in ätherischer Lösung aufeinander einwirken. Die Reaktion verläuft quantitativ

1) Ann. **301**, 100 (1898). — Einhorn u. Mettler, B. **35**, 3639 (1902).

2) J. pr. (2) **1**, 414 (1870).

3) Erdmann, J. pr. (2) **56**, 43 (1897).

4) Syniewski, B. **28**, 1875 (1895).

5) Hinsberg, B. **23**, 2962 (1890).

6) Hans Meyer, M. **22**, 427 (1901).

7) Ann. **244**, 38 (1888). — Siehe auch Erdmann, B. **35**, 1860 (1902).

8) Erdmann, B. **31**, 356 (1898).

meist schon beim Stehen bei Zimmertemperatur, nur bei mehrwertigen Phenolen ist schwaches Erwärmen nötig.

In dem Reaktionsprodukte wird der Stickstoff bestimmt.

Ein grösserer Überschuss an Säurechlorid ist zu vermeiden, weil er zur Bildung von Allophansäureestern

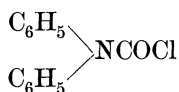


führen könnte.

Darstellung von Harnstoffchlorid¹⁾.

30 gr Salmiak werden in einem 4 cm weiten, 60 cm langen Glasrohre im Luftbade auf etwa 400° erhitzt und ein kräftiger Strom durch Schwefelsäure getrockneten Phosgens darübergeleitet. Das Harnstoffchlorid destilliert dann als farblose Flüssigkeit von sehr stechem Geruche über, die zuweilen zu zolllangen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 50° erstarrt. Das Chlorid verflüchtigt sich schon bei 61—62° und polymerisiert sich bei längerem Stehen unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyamelid, aus welchem letzterem Grunde es sich empfiehlt, dasselbe nach seiner Darstellung unmittelbar weiter zu verarbeiten. An feuchter Luft, sowie mit Wasser setzt es sich zu Kohlensäure und Salmiak um. Direktes Sonnenlicht ist bei der Darstellung auszuschliessen.

Auch substituierte Harnstoffchloride haben in einzelnen Fällen gute Dienste geleistet. So ist nach Erdmann und Huth²⁾ das Diphenylharnstoffchlorid:



speziell für Rhodinolbestimmungen sehr geeignet. Ebenso bewährt sich dasselbe für die Charakterisierung des Furfuralkohols (Erdmann³⁾). Man erhitzt 5 gr Furfuralkohol mit 11,5 gr Diphenylharnstoffchlorid und 6,5 gr Pyridin 1 Stunde lang im kochenden Wasserbade, trägt in heisses Wasser ein und lässt erkalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus Alkohol und Ligroin gereinigt.

Darstellung des Diphenylharnstoffchlorids: 250 gr Diphenylamin werden in 700 cm³ Chloroform gelöst und 120 cm³ wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 gr Phosgen ein. Nach 5—6 stündigem Stehen destilliert man das Chloroform aus dem Wasserbade ab und krystallisiert den Rückstand aus 1500 cm³ Weingeist um. Man erhält 300 gr krystallisiertes Karbaminchlorid, in der Mutterlauge bleibt hierbei salzsaures

¹⁾ Gattermann und G. Schmidt, B. **20**, 858 (1887). — Gattermann, Ann. **244**, 30 (1888).

²⁾ J. pr. (2), **53**, 45 (1896). — (2), **56**, 7 (1897).

³⁾ B. **35**, 1851 (1902).

Pyridin. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einem Liter Weingeist ist das Diphenylkarbaminchlorid rein und zeigt den Smp. 84°.

5. Alkylierung der Hydroxylgruppe¹⁾.

Der Hydroxylwasserstoff der Phenole und primären Alkohole lässt sich alkylieren und in den so entstehenden Äthern kann man nach Zeisel²⁾ die Zahl der eingetretenen Alkylgruppen ermitteln.

Da die Phenoläther sich in der Regel³⁾ nicht durch Alkalien verseifen lassen, ist dadurch meist auch die Möglichkeit gegeben, in Oxysäuren Karboxyl- und Hydroxylgruppe zu unterscheiden.

Den bereits angeführten Alkylierungsmethoden ist noch die speziell auch für alkoholisches Hydroxyl und für Oxysäuren verwertbare Methode von Purdie und Lander⁴⁾ anzureihen: die zu alkylierende Substanz wird mit trockenem Silberoxyd und Jodalkyl mehrere Stunden lang, eventuell im Einschmelzrohre, erhitzt.

In manchen Fällen kann dabei auch Oxydation eintreten. So wird z. B. bei der Alkylierung von Benzoin ein Teil zu Benzaldehyd und Benzoesäure oxydiert, und letztere dann esterifiziert.

Über die Alkylierung von Karbinolverbindungen: Herzig und Wengraf M. **22**, 601 (1901).

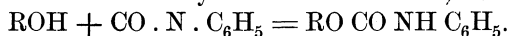
6. Benzylierung der Hydroxylgruppe.

Hierüber ist bereits pag. 309 referiert.

Das dargestellte Produkt wird der Elementaranalyse unterworfen, bezw. bei Nitrobenzylderivaten eine Stickstoff- oder Nitrobestimmung vorgenommen.

7. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat⁵⁾.

Durch Einwirkung molekularer Mengen von Phenylisocyanat auf Hydroxylderivate entstehen Phenylkarbaminsäureäther⁶⁾ nach der Gleichung:



1) Siehe auch pag. 307 ff.

2) Vide Methoxylbestimmung.

3) Siehe aber pag. 309.

4) Literatur: Wurtz, Ann. Chim. (3) **46**, 222 (1856). — Erlenmeyer, Ann. **126**, 306 (1863). — Linnemann, Ann. **161**, 37 (1872). — Purdie und Pitkeathly, Soc. **75**, 157 (1899). — Purdie und Irvine, Soc. **75**, 485 (1899). — Mc. Kenzie, Soc. **75**, 754 (1899). — Druce Lander, Proc. **16**, 6, 90 (1900). — Soc. **77**, 729 (1900). — Liebermann u. Lindenbaum, B. **35**, 2913 (1902).

5) Siehe auch pag. 318. — Knorr, Ann. **303**, 141 (1898). — W. Wislicenus, Ann. **308**, 233 (1890).

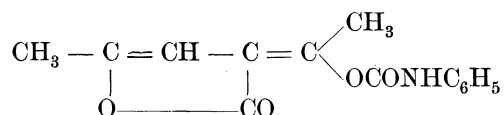
6) Hofmann, Ann. **74**, 3 (1850). — B. **18**, 518 (1885). — Snape, B. **18**, 2428 (1885).

Oft findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, in der Regel aber erhitzt man die berechneten Mengen der Komponenten im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbade rasch zum Sieden. Die eingetretene Reaktion wird unter Schütteln und geringem Erwärmen zu Ende geführt¹⁾.

Mehrwertige Phenole werden 10—16 Stunden im Einschlussrohre erhitzt (S n a p e)²⁾. Körper, welche bei dieser Temperatur Wasser abspalten, zersetzen das Phenylisocyanat in Kohlendioxyd und Karbanilid^{3) 4)}.

Auch beim Kochen im offenen Kölbchen ist, zur Vermeidung der Bildung grösserer Mengen von Diphenylharnstoff, die Dauer des Erhitzens tunlichst abzukürzen. Aus der zu einem weissen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Äther — gewöhnlich noch besser durch Benzol — etwas unangegriffenes Phenylisocyanat, wäscht nach dem Verjagen des Äthers oder Benzols mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Alkohol, Essigäther oder Äther-Petroleumäther um, wobei der schwerlösliche Diphenylharnstoff zurückbleibt.

Manche Urethane vertragen weder Erhitzung noch Umkrystallisieren aus hydroxylhaltigen Medien. So wird das von Knorr beschriebene Urethan:



sowohl beim Schmelzen, als auch beim Kochen mit Alkohol gespalten, wird aber unverändert aus siedendem Benzol oder Äther zurückerhalten⁵⁾.

Treten elektronegative Gruppen substituierend in den Hydroxylkörper ein, so nimmt die Reaktionsfähigkeit ab oder erlischt ganz.

So gibt Pikrinsäure selbst bei 180° unter Druck keinen Karbaminsäureäther⁶⁾ und ebensowenig reagiert Triphenylkarbinol⁷⁾.

Über Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pyridone: B. **23**, 272 (1890).

Über einen Fall von anormaler Wirkung: Eckart, Arch. **229**, 369 (1891).

Darstellung von Phenylisocyanat (H. Goldschmidt)⁸⁾.

Je 15 gr käuflichen Phenylurethans werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird

1) Tessmer, B. **18**, 969 (1885).

2) B. **18**, 2428 (1885).

3) Tessmer, B. **18**, 969 (1885).

4) Beckmann, Ann. **292**, 16 (1896).

5) Ann. **303**, 141 (1899).

6) Gumpert, J. pr. Ch. (2) **31**, 119 (1885). — (2) **32**, 278 (1885).

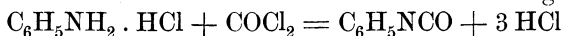
7) Knoevenagel, Ann. **297**, 141 (1897), vgl. B. **32**, 692 (1899).

8) B. **25**, 2578 Anm. (1892).

mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fraktionierkolben aufgefangen. Einmaliges Destillieren genügt, um ein reines Präparat zu erzielen.

Die Ausbeute beträgt 52—53 0/0.

Nach einem patentierten Verfahren¹⁾ kann man zweckmässig auch folgendermassen vorgehen: 13 Teile trockenes Anilinchlorhydrat werden mit 11 Teilen Phosgen, welche in 40 Teilen Benzol gelöst sind, unter Druck auf 120° erhitzt. Man bläst die nach der Gleichung:



entstandene Salzsäure ab und destilliert dann.

Zunächst geht das Benzol mit noch viel Salzsäure und überschüssigem Phosgen über, dann steigt das Thermometer rasch, worauf bei 166° das Phenylisocyanat überdestilliert, welches durch nochmalige Destillation vollkommen rein gewonnen wird. Aus salzsaurem p-Phenetidin und Phosgen erhält man auf ähnliche Weise das p-Äthoxykarbanil $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCO}$.

Darstellung von Dinitrophenyläthern (Willgerodt)²⁾.

Die leichte Beweglichkeit des Chlors im 1 Chlor 2.4 Dinitrobenzol ermöglicht die Bildung der verschiedensten Dinitrophenyläther. Man löst das Chlordinitrobenzol in der betreffenden Alkoholart auf, setzt auf je 1 gr desselben 0.25 gr Ätzkali (in dem gleichen Alkohol gelöst) zu und erwärmt, falls notwendig, zur Beendigung der Reaktion. Die Kalilösung bereitet man so, dass man das Ätzkali zuerst in Wasser löst und dann mit der gleichen Alkoholmenge versetzt. Auch Phenolkalium reagiert mit Dinitrochlorbenzol.

¹⁾ D. R. P. 133760.

²⁾ Ber. **12**, 762 (1879), siehe auch Vongerichten Ann. **294**, 215 (1896).
— Werner, B. **29**, 1151, 1156 (1896) — D. R. P. 75071 — D. R. P. 76504.

Zweites Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Karboxylgruppe.

Erster Abschnitt.

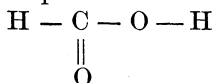
Qualitative Reaktionen der Karboxylgruppe.

1. Nachweis des Vorhandenseins einer Karboxylgruppe.

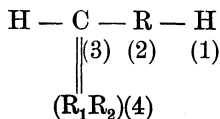
Der qualitative Nachweis dessen, dass in einer Substanz eine freie COOH-Gruppe vorliegt, ist nicht immer leicht zu führen. Charakterisiert ist diese Gruppe vor allem durch das leicht bewegliche ionisierbare Wasserstoffatom, das leicht durch positive Reste vertreten werden kann (Salzbildung, Esterbildung), sowie durch die Fähigkeit des Hydroxyls, durch negative Substituenten (Chlorid-, Anhydrid-, Amidbildung) verdrängt zu werden.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Karboxylgruppe hängt nun nicht allein von dem Vorhandensein des Hydroxyls oder der Karbonylgruppe ab, sondern von einer bestimmten Kombination beider Gruppen.

Schematisch kann man beispielsweise die Ameisensäure:



schreiben. Für den Säurecharakter dieser Substanz ist nur die Gruppierung

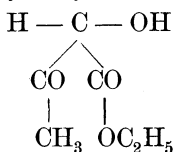


von negativen Gruppen (RR₁R₂) in die vom Wasserstoff respektiven Stellen

2, 3 und 4

bestimmend.

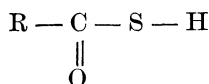
Daher sind nach Claisen¹⁾ auch die Oxymethylenverbindungen vom Typus des Oxymethylenacetessigesters:



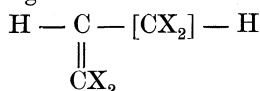
Säuren, welche die Stärke der Essigsäure besitzen.

Ist in der Stellung 4 nur ein negativer Rest vorhanden, so sind die betreffenden Substanzen zwar auch noch Säuren, aber viel schwächer; am schwächsten sind sie dann, wenn sie neben dem einen negativen Rest das stark positive Alkoholradikal enthalten.

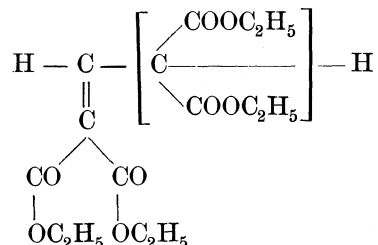
Dass auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch andere negative Elemente oder Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass der Säurecharakter der Substanz verschwindet, geht aus dem Verhalten der Thio-säuren:



und der Methenylverbindungen:

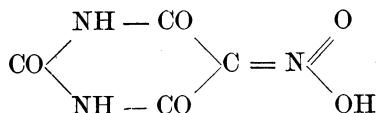


z. B. des Dikarboxyglutakonsäureesters:



hervor.

Analog besitzt die Nitrobarbitursäure:

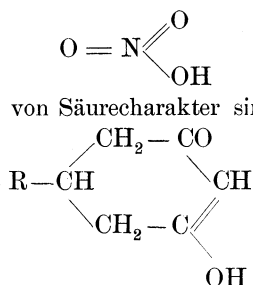


wie Claisen hervorhebt, nach Hollemans Untersuchungen etwa die Stärke der Salzsäure, was leicht verständlich erscheint, wenn man sie als Derivat der Salpetersäure

¹⁾ Ann. 297, 14 (1897). — Vgl. Knorr, Ann. 298, 70 (1896).

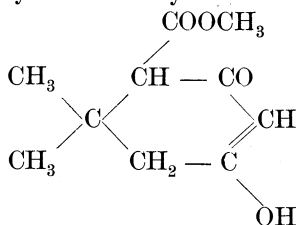
auffasst.

Andere Substanzen von Säurecharakter sind die Hydroresorcine¹⁾:

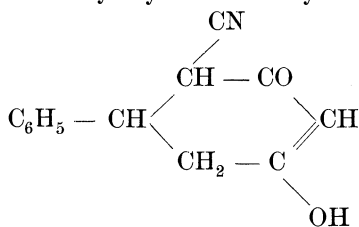


bei denen überdies noch durch den Ringschluss gegenüber den acyclischen β -Diketonen etc. eine Steigerung der sauren Eigenschaften zu konstatieren ist.

Während das Hydroresorcin und seine Homologen etwas schwächer sind als Essigsäure, repräsentieren die Hydroresorcylsäureester und Nitrile, z. B. der Dimethylhydroresorcylsäuremethylester:



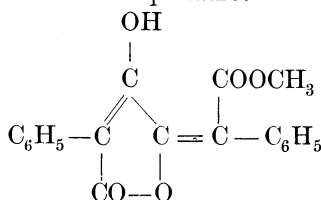
und das Nitril der Phenylhydroresorcylsäure:



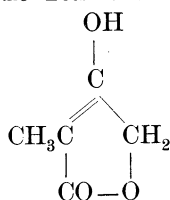
sehr starke Säuren.

Ferner sind auch die Oxylaktone²⁾ als „Säuren“ aufzufassen, so z. B.

die Vulpinsäure:



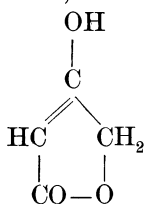
die Tetrinsäure:



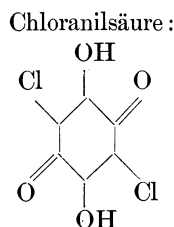
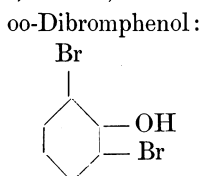
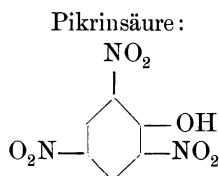
¹⁾ Vorländer, Ann. **294**, 253 (1896). — Ann. **308**, 184 (1899). — Ber. **34**, 1633 (1901).

²⁾ Möller u. Strecker, Ann. **113**, 56 (1860). — Moscheles u. Cornelius, B. **21**, 2603 (1888). — Wislicenus u. Beckhann, **295**, 348 (1897). — Spiegel, Ann. **219**, 1 (1883). — Bredt, Ann. **256**, 318 (1890). — Wolff, Ann. **288**, 1 (1895). — Ann. **291**, 226 (1896). — Hantzsch, B. **20**, 2792 (1887).

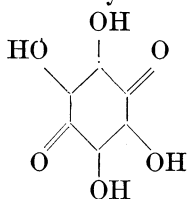
und besonders deren Stammsubstanz, die Tetransäure:



Schliesslich sind hier noch die in den Orthostellungen negativ substituierten Phenole anzuführen, welche, wie



Tetraoxychinon¹⁾:



sich in vielen Stücken wie echte starke Säuren verhalten.

Über Triphenylkarbinole siehe das Register.

Inwieweit diese angeführten Gruppen säureähnlicher Körper die typischen Karboxylreaktionen zu zeigen befähigt sind, wird bei der Besprechung der einzelnen Reaktionen erörtert werden.

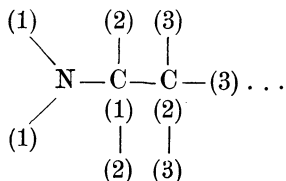
Während also unter gewissen Umständen auch andere als karboxylhaltige Körper ein bewegliches, ionisierbares Wasserstoffatom aufweisen, gibt es andererseits echte Karbonsäuren, deren acider Charakter mehr oder weniger maskiert ist: es sind dies namentlich verschiedene Arten von Aminosäuren, für deren Verhalten sich nach Hans Meyer²⁾ folgende Regeln aufstellen lassen:

Die Grösse der Acidität der verschiedenen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, welche ein Äquivalent der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schwankt zwischen 0 und 1; alkalisch reagierende Aminosäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt und ist die Existenz derselben aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

1) Nietzki u. Benckiser, B. 18, 1837 (1885).

2) Monatsh. f. Ch. 21, 913 (1900).

Das Verhalten der einzelnen Säuren wird ausschliesslich durch den elektrochemischen Charakter der dem Aminstickstoffe zunächst befindlichen Gruppen bedingt. Gruppen, welche sich in grösserer Entfernung als (2) vom Stickstoffe befinden, üben nur mehr in sehr geringem Masse einen Einfluss auf die Stärke der Aminosäure aus.



Aminosäuren, welche in (1) und (2) ausschliesslich positive Gruppen enthalten, sind durchwegs neutral oder äusserst schwach sauer (primäre und alkylsubstituierte Aminosäuren der Fettreihe, Piperidin- und Pyrrolidinkarbonsäuren, Betaine). Aminosäuren, welche in einer der (1)-Stellungen einen sauren Substituenten tragen, sind unbedingt echte Säuren, welche ein volles Äquivalent Base zu neutralisieren vermögen. In diese Gruppe gehören: die am Stickstoffe durch einen Säurerest oder Methylene substituierten Aminofettsäuren, die aromatischen Karbonsäuren und die Pyridin- (Chinolin-, Isochinolin-) Derivate¹⁾. Der Säurecharakter der beiden letzteren Klassen wird durch die negative Natur der doppelten Bindungen bedingt. Substitution des einen Aminowasserstoffes in aromatischen Aminosäuren durch Alkyle übt einen kleinen, aber merklichen, die Acidität herabsetzenden Einfluss aus.

Substitution durch einen negativen Rest in einer (2)-Stellung führt entweder zur Bildung einer „vollkommenen“ Säure (Substituent: C_6H_5) oder, falls der Substituent nur sehr schwach sauer ist (Substituent: CONH_2), zu Substanzen, die nur einen Bruchteil eines Äquivalentes Alkali zu neutralisieren vermögen (α -Phenylglycin, Asparagine).

Um in derartigen Substanzen den Einfluss der basischen Gruppen zu eliminieren, benutzt man nach Schiff²⁾ Formaldehyd, der mit den Aminosäuren Methyleneverbindungen bildet, welche sich glatt titrieren lassen.

2. Reaktionen der Karboxylgruppe, welche durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind.

A. Salzbildung. Die meisten Karbonsäuren bilden mit den stärkeren Basen neutral reagierende, nicht hydrolytisch gespaltene Salze. In der Regel erfolgt daher auch die Bildung der Alkalisalze (Barytsalze) quantitativ schon bei Zusatz der theoretischen Menge der betreffenden

¹⁾ Mit Ausnahme der γ -Aminopyridinkarbonsäuren. Siehe Hans Meyer, M. 23, Sept. Heft (1902).

²⁾ Ann. 310, 25 (1899).

Base zur wässrigen oder alkoholischen Säurelösung. (Quantitative Bestimmung des Carboxyls durch Titration siehe pag. 367.)

Da die Karbonsäuren auch lösliche Alkalisalze zu geben pflegen und stärker sind als CO_2 , lösen sie sich in verdünnter wässriger Soda unter Aufbrausen und werden andererseits aus Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure nicht gefällt. Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich im allgemeinen von den Phenolen¹⁾.

Es verhalten sich aber die Oxymethylenverbindungen, Oxylaktone, Hydroresorcine und orthosubstituierten Phenole bei der Salzbildung ganz ebenso wie die Säuren.

B. Esterbildung. Über die einzelnen Methoden der Esterifikation siehe pag. 307 u. 355. Im allgemeinen sind die Karbonsäuren sowohl durch Mineralsäuren und Alkohol, als auch durch Einwirkung von Halogenalkyl (Diazomethan, Dimethylsulfat etc.) auf ihre Salze esterifizierbar.

Aminosäuren lassen sich indessen nur durch „saure“ Reagentien alkylieren, während man aus den Salzen die stickstoffalkylierten Säuren²⁾ erhält. Ähnlich verhalten sich die Pyridinkarbonsäuren, welche mit Alkali und Jodalkyl Betaine liefern, ausser wenn der Pyridinstickstoff durch negative Substituenten in Orthostellung die Fähigkeit der Salzbildung verloren hat. (Dipicolinsäure.) Andererseits zeigt sich bei den aromatischen Säuren nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern bei vorhandener Orthosubstitution eine sterische Behinderung der Esterifizierbarkeit durch Säure und Alkohol.

Näheres hierüber siehe das Register.

Auch in Bezug auf Esterbildung unterscheiden sich die Karbonsäuren in nichts von den anderen Substanzen mit stark acidem Charakter.

C. Kryoskopisches Verhalten. Die Karbonsäuren zeigen bei der Molekulargewichtsbestimmung in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Naphthalin) starke Association, wodurch sie sich von den Oxylaktonen und Hydroresorcinen³⁾ unterscheiden lassen. Über das kryoskopische Verhalten der Phenole siehe pag. 310.

D. Über Leitfähigkeitsbestimmung siehe das Register.

E. Über Unterscheidung von Karboxyl- und Enol-Gruppe in der Tetrensäurereihe siehe Wolff, Ann. **315**, 149 (1901).

3. Reaktionen der Carboxylgruppe, welche auf dem Ersatze der Hydroxylgruppe basieren.

A. Säurechloridbildung. Die Darstellung der so überaus reaktionsfähigen Chloride der Karbonsäuren, welche das Ausgangsmaterial

¹⁾ Stearinsäure löst sich — offenbar weil sie nicht benetzt wird — in Soda lösung nicht auf, dagegen aber werden viele Laktone, z. B. Phtalid von kohlen saurem Natron reichlich aufgenommen. Fulda, M. **20**, 715 (1899).

²⁾ Hans Meyer, M. **21**, 913 (1900).

³⁾ Vorländer, Ann. **294**, 257 (1896).

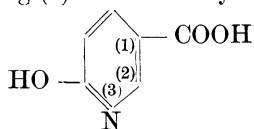
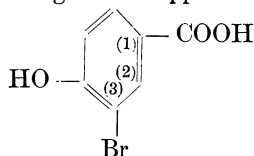
für die Bildung zahlreicher anderer charakteristischer Derivate (Amide, Anilide, Ester, Anhydride etc.) bilden, ist nach dem von Hans Meyer ausgearbeiteten Thionylchlorid-Verfahren mit minimalen Substanzmengen ausführbar. Die Beschreibung der Methode findet sich auf pag. 349.

Die Anwendbarkeit des Thionylchlorids ist eine ganz allgemeine, nur sind folgende Punkte zu beachten:

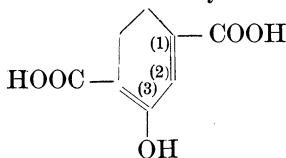
Dikarbonsäuren, welche eine normale Kohlenstoffkette von vier oder fünf Gliedern enthalten, deren Enden die Karboxyle bilden, geben Säureanhydride; fumaroide Formen werden aber nicht umgelagert, sondern in die Chloride verwandelt.

Thionylchlorid reagiert weder mit der Aldehyd- noch mit der Keton- oder Alkoxygruppe; man kann daher mittelst desselben auch Aldehyd- und Ketonsäuren¹⁾ sowie Estersäuren in die Säurechloride verwandeln.

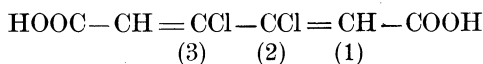
Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, an deren einem Ende sich die Karboxylgruppe, an deren anderem Ende sich Hydroxyl oder Karboxyl befinden, (z. B. Mukonsäure, Paraoxybenzoesäure) reagieren nur dann, wenn in der Stellung (3) vom Karboxyl sich eine negative Gruppe befindet, z. B.

 α -Oxynicotinsäure

m-Brom-p-Oxybenzoesäure



Oxyterephthalsäure



Dichlormukonsäure.

B. Säureamidbildung. Die Darstellung der Säureamide ist eine der wichtigsten Umwandlungsreaktionen der Karbonsäuren, weil der Abbau der Amide zu Nitril und Amin so ziemlich den sichersten Beweis für das Vorliegen der COOH-Gruppe bietet. Über den Abbau der Säureamide siehe das Register.

Darstellung der Säureamide.

Die bequemste Methode besteht in dem Eintropfen oder Eintragen von Säurechlorid in gut gekühltes, wässriges Ammoniak. Das sofort oder (bei festen Chloriden) nach kurzem Aufkochen gebildete Amid fällt

¹⁾ Aromatische α -Ketonsäuren (Phtalonsäure, Benzoylameisensäure) gehen indessen dabei in Derivate der um ein C-Atom ärmeren Säuren (Phtalsäure, Benzoesäure) über, und die Brenztraubensäure und deren aliphatische Derivate werden von Thionylchlorid überhaupt nicht angegriffen.

aus, oder kann durch passende Extraktionsmittel von dem mitgebildeten Salmiak getrennt werden.

In vielen Fällen ist das Isolieren des Säurechlorids nicht notwendig, man giesst einfach das bei der Einwirkung von SOCl_2 (Hans Meyer¹), PCl_5 (Krafft und Stauffer²) oder PCl_3 (Aschan³) erhaltene Rohprodukt, das man höchstens durch Abdestillieren eines Teiles der Nebenprodukte oder durch Ausfrieren gereinigt hat, auf das gekühlte Ammoniak oder löst es in Äther und leitet Ammoniakgas ein.

Eine zweite Methode, die sich namentlich dann empfiehlt, wenn die Trennung der Amide vom Salmiak Schwierigkeiten verursacht (Pyridinderivate), beruht auf der Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem NH_3 auf die Ester. Auch hier ist es im allgemeinen am zweckmässigsten, die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen zu lassen. Der Ester wird in einer verschliessbaren Flasche mit konzentriertem wässrigem oder wässrig-alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen.

Der Umsatz erfolgt oftmals erst im Verlaufe mehrerer Tage, selbst Wochen, aber man erhält dabei sehr reine Produkte. Indessen reagieren manche Ester nur beim Erhitzen und einzelne (Dialkylmalonester, Trimethyl-essigester) überhaupt so gut wie gar nicht mit wässrigem oder alkoholischem oder selbst flüssigem NH_3 (E. Fischer, Diltéy und Bannow⁴).

Über die Umkehrbarkeit der Reaktion Säureester + Ammoniak = Säureamid + Alkohol und über Arbeiten mit alkoholischer NH_3 -Lösung siehe: Bonz, Z. phys. **2**, 865 (1888). — Kirpal, M. **21**, 959 (1900).

In einzelnen Fällen bedient man sich auch noch des alten Hofmann'schen Verfahrens und erhitzt die Ammonsalze andauernd im Einschmelzrohr auf 230° .

C. Säureanilide und

D. Säurehydrazide⁵) werden auch gelegentlich zur Charakterisierung von Karbonsäuren verwandt. Sie werden ebenfalls aus den Chloriden oder Estern erhalten, die Anilide oft schon durch Kochen der Säure mit wenig Wasser und Anilin.

4. Abspaltung der Karboxylgruppe.

Viele Säuren gehen durch Erhitzen, entweder für sich oder in wässriger Lösung, namentlich bei Gegenwart nicht flüchtiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure), oder auch beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Eisessig, Chinolin) unter Verlust von CO_2 in die karboxylfreien Stammsubstanzen über. Es sind dies namentlich Säuren, die in der

1) M. **22**, 415 (1901).

2) B. **15**, 1728 (1882).

3) B. **31**, 2344 (1898).

4) B. **35**, 844 (1902).

5) Über den Abbau der Säurehydrazide siehe das Register.

Nachbarschaft der COOH-Gruppe stark negative Reste besitzen, so z. B. die α -Karbonsäuren des Pyridins, die β -Naphthol- α -Karbonsäure, Trinitrobenzoesäure etc. Es kann die leichte Abspaltbarkeit der Karboxylgruppe daher zur Entscheidung vonstellungsfragen herangezogen werden, wie noch näher ausgeführt werden wird.

Einteilung der Säuren.

Man kann die Karbonsäuren ähnlich wie die Alkohole als primäre $R - CH_2 - COOH$

sekundäre $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CH - COOH$

und tertiäre $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} > C - COOH$

unterscheiden. Die „Stärke“ und das Verhalten der Karboxylgruppe wird in erster Linie durch die Natur der Reste R_1 R_2 R_3 beeinflusst.

A. Verhalten der primären Säuren. $R - CH_2 - COOH$.

Die primären Säuren, in denen R ein positives Radikal ist, besitzen den Typus der Fettsäuren. Infolge des positiven Charakters des die Karboxylgruppe tragenden C-Atoms ist in ihnen die COOH-Gruppe fest gebunden (schwer abspaltbar), dagegen sind sie in Lösung schwach dissociiert. Ihre Ester sind leicht verseifbar, da der schwach negative Säurerest für das positive Alkyl nicht genügend Affinität besitzt.

Ist R ein stark negatives Radikal, so wird dadurch die Festigkeit, mit der die COOH-Gruppe gebunden ist, entsprechend gelockert. Die Bisdiazoessigsäure verliert alle Kohlensäure schon weit unterhalb des Schmelzpunktes. Die Malonsäure $HOOC - CH_2 - COOH$ zerfällt schon bei 130° , die Acetessigsäure $CH_3 - CO - CH_2 - COOH$ spaltet schon unter 100° stürmisch CO_2 ab und Nitroessigsäure $NO_2 - CH_2 - COOH$ ist sogar überhaupt nicht in freier Form beständig, zerfällt vielmehr sofort unter CO_2 -Abspaltung, sobald sie aus ihren Salzen oder Estern freigemacht wird. Dagegen sind derartige Substanzen in Lösung stark dissociiert und bilden sehr beständige Ester.

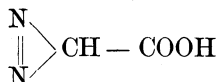
Säuren mit schwach negativem Radikal R nehmen eine Mittelstellung ein. So zerfällt die Phenylessigsäure $C_6H_5 - CH_2 - COOH$ schon unter 300° in Toluol und Kohlensäure, während die Essigsäure $H - CH_2 - COOH$ nach Engler und Löw¹⁾ noch bei 400° beständig ist.

B. Sekundäre Säuren. $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CH - COOH$.

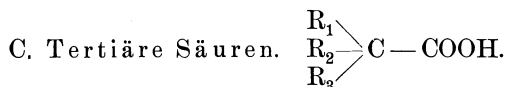
Für diese gelten analoge Betrachtungen. Zwei positive Reste verleihen Fettsäurecharakter, Eintritt eines oder zweier negativer Radikale

¹⁾ Ber. 26, 1436 (1893).

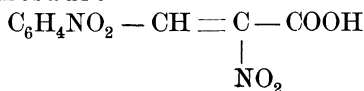
verstärkt den Säurecharakter, lockert aber die Bindung der Karboxylgruppe. So zerfällt Zimmtsäure $C_6H_5 - CH = CH - COOH$ schon bei ihrem Siedepunkte in Styrol und Kohlensäure, während die Diazoessigsäure



überhaupt in freiem Zustande nicht beständig ist, dagegen einen sehr stabilen Ester bildet.

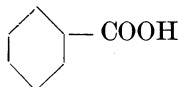


Für die Säuren mit offener Kette gelten die gleichen Erörterungen wie für die primären und sekundären Säuren. So zerfällt die Phenylpropionsäure $C_6H_5 - C \equiv C - COOH$ beim Erhitzen mit Wasser auf 120° , die stärker saure Nitrophenylpropionsäure bei 100° , die 4.1²-Dinitrozimmtsäure

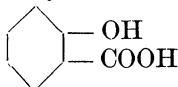


spaltet schon unter 0° Kohlensäure ab¹⁾.

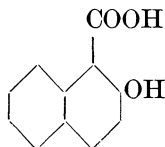
Die cyclischen Verbindungen, insbesondere die Benzolkarbonsäuren, sind weit beständiger, zeigen aber ebenfalls mit zunehmender Negativität des dem Karboxyl benachbarten C-Atoms abnehmende Festigkeit der COOH-Bindung. So ist Benzoesäure



bei 400° noch beständig, Salicylsäure



zerfällt beim Erhitzen (mit Wasser) auf $220 - 230^\circ$, β -Naphthol- α -karbonsäure



bei 120° und auch schon beim andauernden Kochen mit Wasser, s-Tri-nitrobenzoesäure wird ebenfalls bei 100° zerlegt und Phloroglucindikarbonsäure ist in freier Form nicht mehr beständig.²⁾

1) Ber. 26, 1436 (1893).

2) Dimethylphloroglucinkarbonsäure verliert sogar beim Kochen in alkalischer Lösung ihr Karboxyl. Herzig u. Wenzel, M. 22, 221 (1901).

Aus der p-Stellung wirkt ein negativer Substituent auch noch, aber schwächer, und noch schwächer aus der m-Stellung. So zerfällt p-Oxybenzoesäure bei 300°, während m-Oxybenzoesäure unzersetzt destilliert.

Nach Hoogewerff und van Dorp¹⁾ werden übrigens auch die aromatischen Säuren mit zwei zum Karboxyl orthoständigen Methylgruppen durch Schwefelsäure glatt in CO₂ und den entsprechenden Kohlenwasserstoff gespalten.

In der Pyridinreihe sind alle α -Karbonsäuren durch ihren leichten Zerfall ausgezeichnet.

5. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren.

A. Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Ganz analog der Konstitutionsbestimmung der Alkohole durch Ermittlung ihrer Esterifizierungsgeschwindigkeit mit einer bestimmten Säure (Essigsäure) kann man bei der Untersuchung der Säuren verfahren, die man mit einem und demselben Alkohol (Isobutylalkohol) reagieren lässt.

Während aber bei der Konstitutionsbestimmung der Alkohole nicht nur die Anfangsgeschwindigkeit, sondern auch der Grenzwert gleichermaßen charakteristische Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen erkennen lassen, ist bei der Untersuchung der Säuren das Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit zu richten, während die Grenzwerte sich für alle drei Gruppen von Säuren nicht sonderlich unterscheiden.

Die Beschreibung der Methode ist pag. 297 gegeben. Zur Erreichung des Grenzwertes ist bei tertiären Säuren 480 stündiges, bei den anderen Säuren 200 stündiges Erhitzen auf 155° erforderlich.

Nachfolgend Menschutkins Daten²⁾.

	Anfangs- geschwindigkeit:	Grenzwert:
Primäre Säuren: C _n H _{2n} O ₂	30.86—44.36	67.4—70.9
C _n H _{2n-2} O ₂	43.0	70.8
C _n H _{2n-8} O ₂	40.3—48.8	72.0—73.9
Sekundäre Säuren: C _n H _{2n} O ₂	21.5—29.0	69.5—73.7
C _n H _{2n-2} O ₂	12.1	72.1
C _n H _{2n-10} O ₂	11.6	74.6
Tertiäre Säuren: C _n H _{2n} O ₂	3.5—8.3	72.7—74.2
C _n H _{2n-2} O ₂	3.0	69.3
C _n H _{2n-4} O ₂	8.0	74.7
C _n H _{2n-8} O ₂	6.8—8.6	72.6—76.5.

1) Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1901, 173.

2) Beilstein I, 390.

B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mittelst Brom (Auwers und Bernhardt)⁴).

Bei der Bromierung nach der Hell-Vollhard-Zelinsky'schen Methode nehmen aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren so viele Bromatome auf, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, dass sich neben jeder Karboxylgruppe mindestens ein α -Wasserstoffatom befindet.

Die Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate nehmen nur ein Atom Brom auf. Tertiäre Säuren reagieren nicht mit Brom und Phosphor.

Bromierung nach Hell¹)-Vollhard²)-Zelinsky³).

In ein starkwandiges Reagensglas (Fig. 139) von etwa 3 cm Durchmesser und 10 cm Höhe ist ein Helm eingeschliffen, der in ein etwa 50 cm langes Kühlrohr endigt. In den Helm ist ferner ein kleiner Tropftrichter eingeschmolzen, dem man zweckmässig die Form einer graduierten Pipette gibt. Man vermeidet dann das lästige Abwägen des Broms und kennt überdies in jedem Augenblicke die Menge des bereits zugesetzten Halogens.

Die Ausführung der Bromierung⁴) gestaltet sich folgendermassen:

Amorpher Phosphor wird mit der flüssigen Säure übergossen oder mit der festen Säure innig gemengt und darauf langsam Brom zugetropft. Durch richtige Regulierung des Bromzuflusses, nötigenfalls durch Kühlung des Kolbens, wird die Reaktion so geleitet, dass die Dämpfe im Kühlrohre gelb, nur ausnahmsweise und für kurze Zeit rot gefärbt erscheinen, um den Bromverlust möglichst zu beschränken. Sobald die berechnete Menge Brom hinzugefügt ist oder die Bromwasserstoffentwicklung sich verlangsamt, wird das Reaktionsgemisch allmählich auf 90 bis 100° erwärmt.

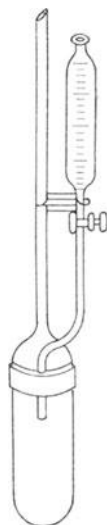
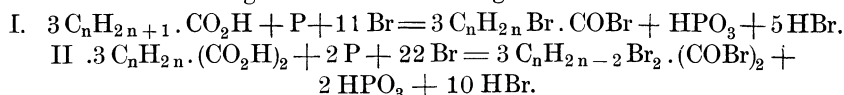


Fig. 139.

Die Berechnung der Mengenverhältnisse der zur Reaktion gelangenden Substanzen erfolgt nach den Gleichungen:



Da auch bei vorsichtigem Arbeiten stets mehr oder weniger Brom ungenutzt entweicht, so müssen in jedem Falle nach Verbrauch der theo-

¹) B. **14**, 891 (1881).

²) Ann. **242**, 141 (1887).

³) B. **20**, 2026 (1887).

⁴) Auwers u. Bernhardt, B. **24**, 2210 (1891), vgl. auch V. Meyer u. Auwers, B. **23**, 294 (1890). — Auwers u. Jackson, B. **23**, 1601, 1609 (1890). — Reformatzky, B. **23**, 1594 (1890).

retischen Menge weitere Quantitäten von Brom in kleinen Portionen zugefügt werden. Im allgemeinen wird mit diesem Zusatze fortgefahren, bis die Bromwasserstoffentwicklung völlig aufgehört hat, und das Kühlrohr auch nach halbstündiger Digestion noch von roten Bromdämpfen erfüllt ist. Dieser Zeitpunkt tritt bei den einbasischen Säuren ziemlich rasch ein, d. h. in wenigen Stunden bei Verarbeitung von 10—20 gr Säure. Die Überführung der Dikarbonsäuren in ihre Bromderivate dauert dagegen in der Regel beträchtlich länger, meist währt es 10—15 Stunden, bis die Reaktion als beendet angesehen werden darf. Die Verlangsamung der Reaktion tritt dann ein, wenn ungefähr die zur Bildung des Monosubstitutionsproduktes nötige Menge Brom verbraucht ist.

Nach Beendigung des Versuches wird das noch vorhandene Brom abdestilliert und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige Reaktionsprodukt auf Säure oder auf Ester verarbeitet.

In letzterem Falle lässt man das Öl direkt in das Zwei- bis Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols einlaufen, wobei regelmässig eine sehr heftige Umsetzung erfolgt. Der bromierte Ester wird darauf durch Zusatz von viel Wasser abgeschieden, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, über Chlorcalcium oder besser über entwässertem Glaubersalz getrocknet, durch trockene Filter gegossen und schliesslich unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum rektifiziert.

Die Verarbeitung des Rohproduktes auf bromierte Säuren sowie die Reindarstellung derselben geschieht in verschiedener Weise, da die Löslichkeitsverhältnisse dieser Säuren und speziell ihr Verhalten gegen Wasser von Fall zu Fall wechseln.

Verwertbarkeit der bromierten Säuren zu näheren Konstitutionsbestimmungen: Crosby und Le Sueur, Proc. Nr. **199**, 218 (1898). — Soc. **75**, 161 (1899). — Proc. **15**, 225 (1899). — Soc. **77**, 83 (1900).

Einwirkung von Salpetersäure auf sekundäre Säuren: Bredt, B. **14**, 1780 (1881). — **15**, 2318 (1882). — **32**, 3661 (1889).

Zweiter Abschnitt.

Quantitative Bestimmung der Karboxylgruppe.

Zur quantitativen Bestimmung der Basicität organischer Säuren dienen folgende Methoden:

1. Analyse der Metallsalze der Säure;
2. Titration;
3. Die indirekten Methoden, und zwar:
 - A. die Karbonatmethode,
 - B. die Ammoniakmethode,

- C. die Schwefelwasserstoffmethode,
 D. die Baumann-Kux'sche Jodmethode;
 4. Untersuchung des Ester.
 5. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Säure.

1. Bestimmung der Karboxylgruppe durch Analyse der Metallsalze der Säure.

In vielen Fällen lässt sich die Zahl der Karboxylgruppen in einer organischen Verbindung durch Analyse ihrer neutralen Salze ermitteln.

Namentlich sind Silbersalze für diesen Zweck verwendbar, weil sie fast immer wasserfrei und neutral erhalten werden.

Immerhin sind Ausnahmen bekannt. So krystallisiert das kantharidinsäure Silber mit einem¹⁾, das Silbersalz der Kamphoglykuronsäure mit drei²⁾, das metachinaldinakrylsäure Silber mit vier³⁾ Molekülen Krystallwasser.

Auch saure Silbersalze sind, wenngleich selten, beobachtet worden⁴⁾ und Oxy Säuren, die stark mit negativen Gruppen beladen sind, wie o.o-Dibromparaoxybenzoesäure, 3.5-Dinitrohydrokumarsäure, 1.5-Dinitroparaoxybenzoesäure und 2.6-Dinitro-5-oxy-3.4-dimethylbenzoesäure nehmen zwei Atome Silber auf.

Viele Silbersalze sind licht- oder luftempfindlich, manche auch explosiv, wie das Silberoxalat, das Salz der Lutidonkarbonsäure⁵⁾ der Apophyllensäure⁶⁾ und der Chinolintrikarbonsäure⁷⁾, welch letzteres ausserdem sehr hyroskopisch ist.

Über die Analyse solcher Salze siehe pag. 222.

Kupfersalze sind namentlich in der Pyridin- und Chinolinreihe, Zinksalze in der Fettreihe und zur Charakterisierung von aromatischen Sulfosäuren mit Vorteil angewendet worden. Die Amidosäuren pflegen ebenfalls charakteristische Kupfer- und Nickelsalze zu geben.

Auch Na-, K-, Ca-, Ba- und Mg-Salze, seltener NH₄-, Cd- und Pb-Salze sind zur Basicitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden.

Dabei sei erwähnt, dass sich oftmals gerade die sauren Salze von Polykarbonsäuren durch besondere Beständigkeit oder Schwerlöslichkeit auszeichnen. So lässt sich das saure chinolinsäure Kupfer aus Salpetersäure⁸⁾, das saure dipicolinsäure Kalium aus Salzsäure⁹⁾ unverändert umkrystallisieren.

1) Homolka, B. **19**, 1083 (1886).

2) Schmiedeberg u. Meyer, Z. physiol. **3**, 433 (1879).

3) Eckhardt, B. **22**, 276 (1889).

4) Eine Zusammenstellung findet sich bei Lassar-Cohn, S. 484.

5) Soc. **67**, 407 (1895).

6) Roser, Ann. **234**, 118 (1886).

7) B. **16**, 1809 (1883).

8) Boeseken, Rec. **12**, 253 (1893).

9) Pinner, B. **33**, 1229 (1900).

Da übrigens von vielen Säuren gut definierte, neutrale Salze überhaupt nicht darstellbar sind, andererseits auch andere Atomgruppen Metall zu fixieren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit.

2. Titration der Säuren.

Ist das Molekulargewicht eines carboxylhaltigen Körpers bekannt, so kann oftmals durch Titration seine Basicität bestimmt werden.

Man kann mit wässriger oder alkoholischer $\frac{1}{10}$ Normal-Kali- oder Natronlauge, oder mit wässriger $\frac{1}{10}$ Normal-Barythydratlösung arbeiten. Titration mit $\frac{1}{2}$ Normal-Ammoniak haben Haitinger und Lieben¹⁾ so wie Kehrer und Hofacker²⁾ vorgenommen.

Von Säuren werden in der Regel Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Letztere kann beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht gut gebraucht werden, weil die ausfallenden unlöslichen Sulfate das Erkennen der Endreaktion stören.

Die zum Auflösen der Substanz benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Äther etc.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $\frac{1}{10}$ normaler Lauge genau neutralisiert werden.

Als Indikatoren werden Phenolphthalein, Methylorange, Lacmoïd, seltener Rosolsäure, Kurkuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblau³⁾ mit Vorteil anwendbar.

Als Kuriosum sei auch der Versuch von Richards⁴⁾ erwähnt, den Neutralisationspunkt durch den Geschmacksinn zu bestimmen.

Aber nicht nur Karbonsäuren, sondern auch gewisse Phenole, wie Pikrinsäure⁵⁾, Oxymethylenverbindungen, wie z. B. Acetyldibenzoylmethan⁶⁾, Oxymethylenacetessigester⁷⁾, Oxy-laktone wie Tetrinsäure⁸⁾ und Tetronsäure⁸⁾, Hydroresorcine⁹⁾, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon⁶⁾ und endlich Saccharin¹⁰⁾ lassen sich glatt in wässriger oder alkoholischer Lösung titrieren.

¹⁾ M. 6, 292 (1895).

²⁾ Ann. 294, 171 (1896).

³⁾ Marke II OLA der Höchster Farbwerke, siehe Freundlich, Öst. Ch. Ztg. 4, 441 (1901).

⁴⁾ Am. 20, 125 (1898).

⁵⁾ Küster, B. 27, 1102 (1894). — Küster hat die Titrierbarkeit der Pikrinsäure zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für die Additionsprodukte derselben mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen etc. ausgearbeitet.

⁶⁾ Knorr, Ann. 293, 70 (1896).

⁷⁾ Claisen, Ann. 297, 14 (1897).

⁸⁾ Wolff, Ann. 291, 226 (1896).

⁹⁾ Schilling u. Vorländer, Ann. 308, 184 (1899).

¹⁰⁾ Hans Meyer, M. 21, 945 (1900). — Glücksmann, Pharm. Post 34, 234 (1901).

Ebenso reagieren manche Aldehyde, wie Glyoxal, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin, ferner substituierte Ketone, wie Monochloracetone und Bromacetophenon mit Phenolphthalein als Indikator wie einbasische Säuren¹⁾.

Andererseits zeigen, wie schon pag. 362 erwähnt, gewisse Aminosäuren infolge intramolekularer Kompensation eine Abschwächung des sauren Charakters, die bis zur vollständigen Neutralität gehen kann.

Über Titration der Säureimide und Laktone sowie über verzögerte Neutralisation (Pseudosäuren) siehe das Register²⁾.

3. Indirekte Methoden.

Die indirekten Methoden zur Basicitätsbestimmung organischer Säuren lassen sich nach der Art der durch die Säure verdrängten Substanz unterscheiden als

- A. Karbonatmethode,
- B. Ammoniakmethode,
- C. Schwefelwasserstoffmethode,
- D. Jod-Sauerstoffmethode.

A. Karbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr)³⁾.

Eine gewogene Menge Substanz (0.5 bis 1 gr) wird in Lösung in ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen gebracht. Durch eine Bohrung geht ein bis knapp unter den Stopfen reichendes, aufsteigendes Kugelrohr, durch die zweite ein bis an den Boden des Kölbchens reichendes, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter lässt man in siedendem Wasser aufgeschwemmten kohlen-sauren Baryt zur schwach kochenden Lösung successive hinzutreten.

¹⁾ Astruc u. Murco, C. r. **131**, 943 (1901). — Welmans, Pharm. Ztg. (1898) 634. — Die Angabe von Astruc und Murco, dass auch das Piperonal sich titrieren lasse, ist irrtümlich; dasselbe reagiert vielmehr gegen Phenolphthalein vollkommen neutral.

²⁾ Über die Acidimetrie organischer Säuren siehe auch noch Degener, Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule in Braunschweig, Friedr. Vieweg u. S. (1897), pag. 451 ff. Imbert u. Astruc, C. r. **130**, 35 (1900). — Astruc, C. r. **130**, 253 (1900).

³⁾ M. **14**, 210 (1893).

Die entbundene Kohlensäure wird durch einen langsamen Strom kohlensäurefreier Luft durch zwei Chlorcalciumröhren in einen gewogenen Absorptionsapparat überführt.

Man lässt erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftstrom¹⁾.

B. Ammoniakmethode (Parker C. Mc. Jhiney)²⁾.

Die Säure (ca. 1 gr) wird in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst (der Alkoholgehalt der Lösung soll gegen 93% betragen) und auf 250 cm³ gebracht. Man leitet eine Stunde lang Kohlensäure durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Karbonat und Bikarbonat gefällt ist, filtriert, wäscht mit 50 cm³ 93% igem Alkohol, destilliert das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit 100 cm³ einer 10% igen Salmiaklösung.

Das Kalisalz der Säure zersetzt das Chlorammonium unter Entbindung der äquivalenten Menge Ammoniak, welches abdestilliert und in gewöhnlicher Weise titriert wird.

Da 100 cm³ 93% igen Alkohols soviel Alkalikarbonat lösen, als 0.34 cm³ Normalsäure entspricht, muss bei der Berechnung eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

Auch muss man, durch eine blinde Probe, bei der man 100 cm³ der NH₄Cl-Lösung ebenso lange kochen lässt wie bei dem Versuche (etwa 1 bis 2 Stunden), konstatieren, wieviel Ammoniak durch Dissociation des Salmiaks mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und dies in Rechnung ziehen.

Die Methode gibt bei den schwächeren Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, welche keine Titration gestatten, mit Vorteil angewandt.

F. Jean³⁾ bestimmt in ähnlicher Weise die Acidität bzw. Alkalinität gefärbter Substanzen. Bei alkalischer Reaktion wird eine bekannte Menge Substanzlösung mit überschüssigem Ammonsulfat destilliert und das übergehende Ammoniak mit Salzsäure titriert. Säuren werden mit gemessener überschüssiger Kalilauge versetzt, Ammonsulfat zugesetzt und das bei der Destillation übergehende Ammoniak in Rechnung gestellt.

C. Schwefelwasserstoffmethode (Fritz Fuchs)⁴⁾.

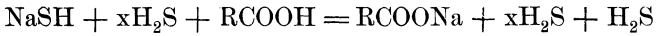
Bringt man einen karboxylhaltigen Körper mit einer in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlichen Sulphydratlösung zusammen, so entwickelt derselbe nach der Gleichung:

1) Über ein auf der Zersetzung von NaHCO₃ beruhendes Verfahren siehe Vohl, B. 10, 1807 (1877) und C. Jehn, B. 10, 2108 (1877).

2) Am. 16, 408 (1894).

3) Annal. chim. anal. appl. (1897), II, 445.

4) M. 9, 1132, 1143 (1888). — M. 11, 363 (1890).



für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoffs zwei Volumina Schwefelwasserstoff.

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxysäuren reagieren nicht mit den Sulfhydraten.

Laktone (Phthalid, Phenolphthalein) sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Alkalilösliche Laktensäuren (Kantharsäure) können aber partiell aufgespalten werden (Hans Meyer und Kreczmar¹⁾).

Bereitung der Lösung.

Die zu benutzende Lauge darf nicht konzentriert sein, weil die meisten Alkalisalze in konzentrierter Sulfhydratlösung schwerer löslich sind, und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

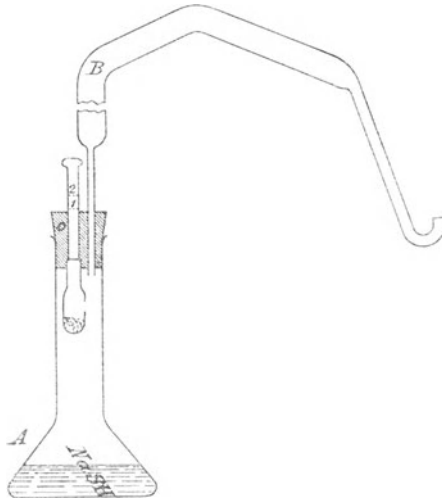


Fig. 140.

Man benutzt daher eine höchstens 10%ige Kalilauge, welche vor Anstellung des Versuches zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgekocht wird. Man lässt in geschlossener Flasche das Baryumkarbonat sich absetzen und giesst nun die erkaltete, klare Lösung in das Kölbchen, welches zum Versuche dienen soll. Nun leitet man Schwefelwasserstoff im Überschusse ein, wodurch auch das in Lösung befindliche Barythydrat in Hydrosulfid verwandelt wird, und daher auf den Gang der Analyse keinen Einfluss ausübt.

¹⁾ M. 19, 715 (1898).

Ausführung der Analyse.

Die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs kann

- a) volumetrisch
- b) titrimetrisch

erfolgen. Bequemer und daher in den meisten Fällen empfehlenswerter ist die erstere Methode.

a) Volumetrische Bestimmung.

Die Analyse erfolgt nach dem Prinzip der Viktor Meyer'schen Dampfdichtebestimmung.

Der Apparat (Fig. 140) besteht aus einem langhalsigen Kölbchen A, aus dickwandigem Glase und dem erweiterten Gasentwicklungsrohre B. Die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen C hergestellt, dessen eine Bohrung das Rohr B aufnimmt. In der zweiten befindet sich das Röhrchen mit der Substanz und darüber ein gleichkalibriger Glasstab. Vor Beginn des Versuches ist das Kölbchen zum grössten Teile mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt, im oberen Teile des Halses befindet sich etwas Luft.

Das Gasentwicklungsrohr B ist mit trockener Luft gefüllt. Geht die H_2S -Entwicklung vor sich, so verdrängt der entbundene Schwefelwasserstoff ein gleiches Volumen Luft, welches über Wasser in einer kubizierten Röhre aufgefangen wird.

Man wägt die feinzerriebene, getrocknete Substanz (ca. 0.5 gr) in dem Röhrchen ab, schiebt von oben den Glasstab ein bis zur Marke 1, welche in Form eines Feilstriches an letzterem angebracht ist, sodann von unten das Substanzröhrchen so weit in die Öffnung, bis es den Glasstab berührt.

Nun wird der Kolben mit dem Gasentwicklungsrohre gasdicht verbunden.

Man lässt einige Minuten stehen, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, bringt dann das Kapillarrohr unter die gefüllte Messröhre und drückt den Glasstab bis zur Marke 2 herab, wobei man den Stöpsel und nicht das Glas festhält.

Nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$G = \frac{1/2 V (b-w)}{760 (1 + 0,00366 t)} \cdot 0,0000896 = \frac{V \cdot (b-w) \cdot 0,00000005895}{1 + 0,00366 t}$$

in welcher

G das Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,

V das abgelesene Volumen,

b den Barometerstand,

w die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes,

0,0000896 das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff bei 0° und 760 mm darstellt.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benutzt werden, es ist nur nötig, vor jedem neuen Versuche das Gasentwickelungsrohr mit frischer, getrockneter Luft zu füllen.

b) Titrimetrische Bestimmung.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird man einen kurz Halsigen Kolben und ein kurzes Gasentwickelungsrohr benutzen, um den Apparat leicht mit Schwefelwasserstoff füllen zu können. (Fig. 141.)

Wenn die Substanz in den Stopfen justiert ist, wirft man in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — ca. $\frac{1}{4}$ gr -- und verschliesst mit dem Kautschukstopfen. Der sich entwickelnde reine Schwefelwasserstoff verdrängt die Luft vollkommen aus dem Apparate.

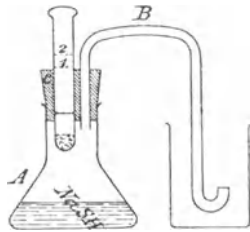


Fig. 141.

Nach beendigter Gasentwicklung legt man ein kleines Becherglas vor, welches mit konzentrierter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbiert, so steigt sie im Entwicklungsrohre etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlaufe des Versuches von selbst korrigiert.

Man lässt nun die Substanz in die Sulphydratlösung fallen und den entwickelten Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbieren.

Nach Beendigung der Gasentwicklung (1 bis 5 Minuten) senkt man langsam das Becherglas mit der Lauge, um das Gas wieder unter den ursprünglichen Druck zu stellen. Man spült die Lauge in einen geräumigen Kolben, spült auch das aus dem Apparate gezogene Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf ca. $\frac{1}{2}$ Liter, neutralisiert mit Essigsäure und titriert nach Zusatz von etwas Stärkelösung mit Jodlösung.

Es entspricht:



Man hat bloß das Gewicht des verbrauchten Jodes durch 2×126.5 zu dividieren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabes entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, dass er meistens vernachlässigt werden kann.

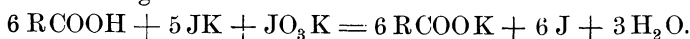
Nach einer späteren Mitteilung von Fuchs¹⁾ über das Verhalten der substituierten Phenole etc. gegen Alkalisulphydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Einatomige, halogensubstituierte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die NaSH-Lösung.
2. Beim Eintritte einer Nitrogruppe in ein Phenol ermöglicht nur die Besetzung der Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirkung.
3. Unter gewissen Umständen kann auch durch den Eintritt von Carbonylgruppen der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen (Methylphloroglucine).

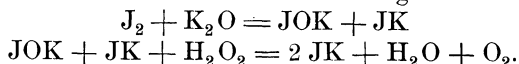
Von diesen Fällen abgesehen, gibt die Methode ein Mittel an die Hand, Phenol- resp. Alkohol-Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden, was durch die beiden vorhergenannten Methoden nicht mit Bestimmtheit erreicht wird.

D. Jod-Sauerstoffmethode (Baumann-Kux)²⁾.

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache organische Säuren nach der Gleichung:



Das ausgeschiedene Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen.



Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modifiziertes Wagner-Knop'sches Azotometer³⁾. (Fig. 142.)

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefässe, auf dessen Boden in der Mitte ein kleiner, ca. 20 cm³ fassender Glascylinder aufgeschmolzen ist, und einem grossen, mit Wasser gefüllten Glascylinder, in dessen Deckel zwei kommunizierende Büretten befestigt sind. Ausser den letzteren befindet sich in dem grossen Cylinder noch ein Thermometer. Die Füllung der Büretten mit Wasser geschieht durch Luftdruck, welchen man durch Kompression eines Kautschukballes erzeugt und auf ein mit Wasser gefülltes, durch einen Schlauch mit den Büretten in Verbindung stehendes Gefäss einwirken lässt. Der Gummischlauch ist mit einem Quetschhahne versehen, welchen man beim Füllen und Ablassen des

1) M. **11**, 363 (1890).

2) Z. anal. **32**, 129 (1893).

3) Z. anal. **13**, 389 (1874).

Wassers öffnet. Das Zersetzungsgefäß ist mit einem Kautschukstopfen verschliessbar, durch dessen Mitte eine Glasröhre geht, welche durch einen Gummischlauch mit der graduierten Bürette in Verbindung steht. An der graduierten Röhre ist ein Hahn angebracht¹⁾, und zwar so, dass unterhalb des Hahnes an der Röhre, welche durch einen Kautschukstöpsel in

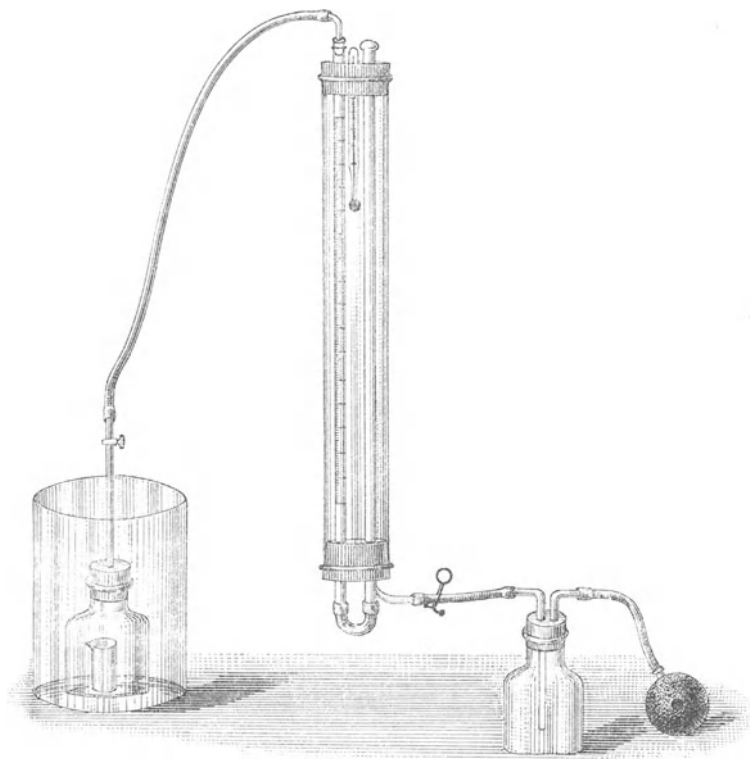


Fig. 142.

die Bürette geht, eine Glasröhre angeschmolzen ist, welche mittelst des Kautschukschlauches die Verbindung der Bürette mit dem Zersetzungsgefässe herstellt, während die Röhre oberhalb des Hahnes offen bleibt, also durch Öffnen und Schliessen des Hahnes der Temperatureausgleich vollzogen werden kann.

Vor und nach der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäss in einen Behälter mit Wasser gestellt, welches dieselbe Temperatur haben muss wie das Wasser in dem grossen Glascylinder.

¹⁾ Auf der Zeichnung nicht zu sehen.

Als Reagentien dienen:

1. Jodkalium, welches ebenso wie das
2. jodsaure Kalium absolut säurefrei sein muss,
3. Wasserstoffsuperoxyd in 2 bis 3%iger Lösung,
4. Kalilauge, aus gleichen Teilen Kalihydrat und Wasser bereitet,
5. frisch ausgekochtes (kohlenäurefreies) destilliertes Wasser.

Ausführung des Versuches.

Ca. 0.2 gr feingepulvertes Kaliumjodat und 2 gr Jodkalium werden mit etwa 0.1 bis 0.2 gr der Säure und 40 cm³ Wasser in ein gut schliessendes Stöpselglas gebracht und entweder zwölf Stunden in der Kälte oder $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70—80° stehen gelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 cm³ Wasser in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes.

Alsdann stellt man eine Mischung von 2 cm³ Wasserstoffsuperoxydlösung und 4 cm³ Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung des Gemisches eintritt, welche man durch Einstellen der Mischung in kaltes Wasser annulliert.

Das Wasserstoffsuperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich das alkalische H₂O₂ bei längerem Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittelst eines Glasrichters in den kleinen Glaszylinder des Entwicklungsgefässes gegossen, derselbe fest mit dem Kautschukstopfen verschlossen und in das Kühlwasser gehängt, welches dieselbe Temperatur besitzt, wie das Wasser des Gasmessapparates.

Nach etwa zehn Minuten, während welcher Zeit der oberhalb der Bürette befindliche Glashahn geöffnet war, verschliesst man denselben und beobachtet nach weiteren fünf Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten, welche vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert.

Eventuell wäre der Glashahn nochmals fünf Minuten offen zu halten.

Nach Ausgleich der Temperatur lässt man durch Öffnen des Quetschhahnes ungefähr 30—40 cm³ Wasser aus den Büretten abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, fasst dasselbe mittelst eines kleinen Handtuches an dem oberen Rande, ohne die Wandungen mit der Hand zu berühren, und bringt die Flüssigkeit in eine drehende Bewegung, ohne jedoch Wasserstoffsuperoxyd aus dem Glaszylinder treten zu lassen.

Nun mischt man, ohne die drehende Bewegung zu unterbrechen, plötzlich die beiden Flüssigkeiten miteinander, schüttelt das Gefäss noch einige Male kräftig durch und setzt dasselbe in das Kühlwasser zurück.

Die Entwicklung des Sauerstoffs findet sofort statt und ist in wenigen Sekunden beendet. Nachdem das Gefäss etwa zehn Minuten in dem

Kühlwasser gestanden, bringt man den Flüssigkeitsstand in den beiden Bütetten auf gleiche Höhe und liest ab.

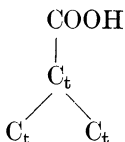
Die Anzahl der gefundenen Kubikcentimeter multipliziert man mit der betreffenden Zahl der Baumann'schen¹⁾ Tabelle (siehe pag. 382 und 383) und erhält so direkt das Gewicht des Karboxylwasserstoffs.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat M. Gröger ausgearbeitet, es wird diesbezüglich ein Hinweis auf die Originalarbeit genügen²⁾.

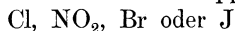
4. Bestimmung der Karboxylgruppen durch Esterifikation.

In sehr vielen Fällen kann man die Unterscheidung von Phenol- und Karboxylwasserstoff durch Esterifikation der Substanz mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol bewirken.

Nach Viktor Meyer³⁾ bilden indessen Säuren, welche die Gruppierung



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äusseren Kohlenstoffatomen die Gruppen



befinden, während die Gruppen mit kleinerem Molekulargewichte $\text{CH}_3, \text{OH, Fl}$

die Esterifikation stark verzögern und erschweren.

Diese „sterischen Hinderungen“ können zu Konstitutionsbestimmungen verwertet werden.

Zur Esterifizierung mittelst Salzsäure oder Schwefelsäure⁴⁾ und Alkohol empfiehlt sich in vielen Fällen die Vorschrift von E. Fischer und Speier⁵⁾, wonach die zu veresternde Säure mit der zwei- bis sechsfachen Menge absolutem Alkohol, der einige Procente (1—5) Salzsäuregas⁶⁾

1) Z. ang. 1891, 328.

2) Z. ang. 1890, S. 353 und 385.

3) Die betr. Literatur ist im Lehrbuche von Meyer-Jacobson p. 543 Anm. zusammengestellt.

4) Esterifizieren mit Salpetersäure: Bertram, D. R. P. 80711. — Wolfenstein, B. 25; 2780 (1892), mit Kaliumbisulfat: D. R. P. 23775. — Benzol-(Naphtalin-)sulfosäure: Krafft u. Roos, B. 26, 2823 (1893). — D. R. P. 69115. — D. R. P. 76574.

5) Ber. 28, 1150, 3252 (1895). — Vgl. Markownikoff, B. 6, 1177 (1873).

6) Zur Darstellung des salzsäurehaltigen Alkohols leitet man in eine mit absolutem Alkohol beschickte Stöpselflasche, deren Tara und Bruttogewicht man kennt, einige Zeit lang trockenes HCl ein, und bestimmt durch nochmalige Wägung die Menge der aufgenommenen Salzsäure. Durch Verdünnung kann man dann leicht einen Alkohol von gewünschtem HClgehalte darstellen.

Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff in Milligramm für einen Baro-

(Werte von

Nach Anton

Man bringe — zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0° — von dem Barometerstand

Barometer- stand mm	10° C. mg	11° C. mg	12° C. mg	13° C. mg	14° C. mg	15° C. mg	16° C. mg	17° C. mg
700	0,07851	0,07816	0,07781	0,07746	0,07711	0,07675	0,07639	0,07603
702	0,07874	0,07839	0,07804	0,07769	0,07733	0,07697	0,07661	0,07625
704	0,07896	0,07861	0,07826	0,07791	0,07756	0,07720	0,07684	0,07647
706	0,07919	0,07884	0,07848	0,07813	0,07778	0,07742	0,07706	0,07670
708	0,07942	0,07907	0,07871	0,07836	0,07800	0,07774	0,07729	0,07692
710	0,07964	0,07929	0,07893	0,07858	0,07823	0,07787	0,07750	0,07714
712	0,07987	0,07952	0,07917	0,07881	0,07845	0,07809	0,07772	0,07736
714	0,08009	0,07975	0,07939	0,07903	0,07868	0,07832	0,07795	0,07759
716	0,08032	0,07997	0,07961	0,07924	0,07890	0,07854	0,07817	0,07781
718	0,08055	0,08019	0,07984	0,07948	0,07912	0,07876	0,07840	0,07803
720	0,08078	0,08043	0,08007	0,07971	0,07935	0,07899	0,07862	0,07825
722	0,08101	0,08065	0,08029	0,07993	0,07957	0,07921	0,07884	0,07847
724	0,08123	0,08087	0,08052	0,08016	0,07979	0,07943	0,07907	0,07869
726	0,08146	0,08110	0,08074	0,08038	0,08002	0,07965	0,07929	0,07891
728	0,08169	0,08133	0,08097	0,08061	0,08024	0,07987	0,07951	0,07913
730	0,08191	0,08156	0,08120	0,08083	0,08047	0,08010	0,07973	0,07936
732	0,08215	0,08179	0,08142	0,08106	0,08069	0,08032	0,07995	0,07958
734	0,08237	0,08201	0,08164	0,08129	0,08091	0,08055	0,08018	0,07980
736	0,08259	0,08224	0,08187	0,08151	0,08114	0,08077	0,08040	0,08002
738	0,08282	0,08246	0,08209	0,08173	0,08136	0,08099	0,08062	0,08024
740	0,08305	0,08269	0,08233	0,08196	0,08158	0,08122	0,08084	0,08047
742	0,08328	0,08291	0,08255	0,08218	0,08181	0,08144	0,08106	0,08069
744	0,08351	0,08314	0,08277	0,08240	0,08203	0,08166	0,08129	0,08091
746	0,08373	0,08337	0,08300	0,08263	0,08226	0,08189	0,08151	0,08113
748	0,08396	0,08360	0,08322	0,08285	0,08248	0,08211	0,08173	0,08135
750	0,08419	0,08382	0,08344	0,08308	0,08270	0,08234	0,08195	0,08158
752	0,08441	0,08404	0,08368	0,08331	0,08293	0,08256	0,08218	0,08180
754	0,08464	0,08428	0,08390	0,08353	0,08315	0,08278	0,08240	0,08202
756	0,08487	0,08450	0,08413	0,08376	0,08338	0,08301	0,08262	0,08224
758	0,08510	0,08472	0,08435	0,08398	0,08360	0,08323	0,08285	0,08246
760	0,08533	0,08496	0,08458	0,08420	0,08382	0,08345	0,08307	0,08269
762	0,08555	0,08518	0,08481	0,08443	0,08405	0,08367	0,08329	0,08291
764	0,08578	0,08541	0,08503	0,08465	0,08428	0,08389	0,08352	0,08313
766	0,08601	0,08563	0,08525	0,08487	0,08450	0,08412	0,08374	0,08335
768	0,08624	0,08586	0,08549	0,08511	0,08473	0,08434	0,08396	0,08357
770	0,08646	0,08608	0,08571	0,08533	0,08495	0,08466	0,08418	0,08380

meterstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25° C.

$$\frac{(b - \omega) 0,089523}{760 (1 + 0,00366 t)}$$

Baumann.

für T = 10–12° C. 1 mm, für T = 13–19° C. 2 mm, für T = 20–25° C. 3 mm in Abzug.

18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometer- stand mm
mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	
0,07557	0,07529	0,07493	0,07455	0,07417	0,07380	0,07340	0,07300	700
0,07588	0,07552	0,07515	0,07477	0,07439	0,07401	0,07362	0,07322	702
0,07610	0,07574	0,07537	0,07499	0,07461	0,07422	0,07383	0,07344	704
0,07633	0,07595	0,07559	0,07521	0,07483	0,07444	0,07405	0,07366	706
0,07655	0,07618	0,07581	0,07543	1,07505	0,07466	0,07427	0,07387	708
0,07677	0,07640	0,07603	0,07565	0,07527	0,07487	0,07449	0,07409	710
0,07699	0,07662	0,07625	0,07587	0,07548	0,07509	0,07470	0,07431	712
0,07722	0,07684	0,07646	0,07608	0,07570	0,07531	0,07492	0,07452	714
0,07743	0,07706	0,07668	0,07630	0,07592	0,07553	0,07513	0,07473	716
0,07765	0,07728	0,07690	0,07652	0,07614	0,07574	0,07535	0,07495	718
0,07788	0,07749	0,07712	0,07674	0,07635	0,07596	0,07557	0,07516	720
0,07809	0,07772	0,07734	0,07696	0,07657	0,07618	0,07579	0,07538	722
0,07831	0,07794	0,07756	0,07718	0,07679	0,07640	0,07600	0,07560	724
0,07854	0,07816	0,07778	0,07740	0,07701	0,07661	0,07621	0,07582	726
0,07876	0,07838	0,07800	0,07762	0,07723	0,07683	0,07643	0,07604	728
0,07908	0,07860	0,07822	0,07784	0,07744	0,07705	0,07665	0,07624	730
0,07920	0,07882	0,07844	0,07805	0,07766	0,07727	0,07687	0,07646	732
0,07942	0,07904	0,07866	0,07827	0,07780	0,07748	0,07708	0,07668	734
0,07964	0,07926	0,07888	0,07849	0,07810	0,07770	0,07730	0,07689	736
0,07986	0,07948	0,07910	0,07871	0,07831	0,07792	0,07752	0,07711	738
0,08009	0,07970	0,07932	0,07893	0,07853	0,07813	0,07774	0,07732	740
0,08030	0,07992	0,07954	0,07915	0,07875	0,07835	0,07795	0,07754	742
0,08053	0,08014	0,07976	0,07937	0,07897	0,07857	0,07817	0,07776	744
0,08075	0,08036	0,07998	0,07959	0,07919	0,07879	0,07838	0,07797	746
0,08097	0,08058	0,08020	0,07981	0,07940	0,07900	0,07860	0,07819	748
0,08119	0,08080	0,08042	0,08002	0,07962	0,07922	0,07881	0,07840	750
0,08141	0,08102	0,08063	0,08024	0,07984	0,07944	0,07903	0,07862	752
0,08163	0,08124	0,08085	0,08046	0,08006	0,07966	0,07925	0,07883	754
0,08185	0,08146	0,08107	0,08068	0,08028	0,07987	0,07947	0,07905	756
0,08207	0,08168	0,08129	0,08090	0,08050	0,08009	0,07968	0,07927	758
0,08229	0,08190	0,08151	0,08112	0,08071	0,08031	0,07990	0,07949	760
0,08251	0,08212	0,08173	0,08134	0,08093	0,08052	0,08012	0,07970	762
0,08273	0,08234	0,08195	0,08155	0,08115	0,08074	0,08033	0,07992	764
0,08295	0,08256	0,08217	0,08177	0,08137	0,08096	0,08055	0,08013	766
0,08318	0,08278	0,08239	0,08199	0,08158	0,08118	0,08076	0,08034	768
0,08341	0,08301	0,08261	0,08221	0,08180	0,08139	0,08098	0,08056	770

oder vielfach noch besser Schwefelsäure enthält, etwa vier Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wird.

Schwer lösliche Säuren, die beim Kochen stossen, erhitzt man im Einschlussrohre auf 100°.

In manchen Fällen empfiehlt es sich auch, die Säure in warmer Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung in Alkohol zu giessen (Schleimsäure)¹⁾. Dieses Verfahren bewährt sich namentlich auch dann, wenn die Säure selbst mittelst konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird; man giesst dann das Reaktionsgemisch direkt unter Kühlung in den Alkohol und erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade (Acetondikarbonsäure²⁾, Cumalinsäure).

Auch lässt man die Säure auf ein in Alkohol suspendiertes Salz der Säure einwirken³⁾.

Die Pyridinkarbonsäuren geben beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung zuerst eine Ausscheidung der unlöslichen Chlorhydrate, die sich erst beim andauernden Einleiten von Salzsäuregas in die kochende Flüssigkeit unter Esterbildung lösen.

Auch andere Säuren (Salicylsäuren)⁴⁾ erfordern zur vollständigen Esterifizierung andauerndes Kochen unter Einleiten von Salzsäuregas.

Nach Salkowski⁵⁾ gehen die aromatischen Amidosäuren, in Form ihrer mineralischen Salze (auch Nitrate) beim Kochen mit Alkohol in die Ester über.

Andere Säuren wiederum vertragen keinen Zusatz von Mineralsäure, wie die Brenztraubensäure, deren Ester am besten durch mehrstündiges Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht⁶⁾ und die Furalbrenztraubensäure⁷⁾. Über die kombinierte Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure siehe Einhorn⁸⁾.

Um die Ester zu isolieren, destilliert man die Hauptmenge des Alkohols, am besten im Kohlensäurestrom — wenn notwendig im Vakuum — ab, versezt mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Äther, Chloroform oder Benzol aus. Viele Ester fallen schon auf Wasserzusatz zur Reaktionsflüssigkeit in fester Form aus. Wasserlösliche Ester (der

1) Malaguti, Ann. chim. phys. (2), 63, 86.

2) D.R.P. 32245. — Pechmann, Ann. 261, 155 (1891).

3) Ann. 52, 283 (1844). — Pierre u. Puchot, Ann. 163, 272 (1872). — Hlasiwetz u. Habermann, Ann. 155, 127 (1870). — Tiemann, B. 27, 127 (1894). — Conrad, Ann. 204, 126 (1880). — Ann. 218, 131 (1883).

4) V. Meyer u. Sudborough, B. 27, 1581 (1894).

5) B. 28, 1922 (1895).

6) L. Simon, Thèses, Paris (1895).

7) Römer, B. 31, 281 (1898). — Siehe auch Berthelot, Jb. 1858, 419. — Erlenmeyer, Jb. 1874, 572 und ferner pag. 11.

8) Ann. 311, 43 (1900). — Fortner, M. 22, 939 (1901). — D. R. P. 97333.

Glykolsäure, Lävulinsäure, Weinsäure) werden nach Fischer und Speier am besten so isoliert, dass die Reaktionsflüssigkeit direkt durch längeres Schütteln mit gepulvertem kohlsaurem Kali neutralisiert, die gelösten Kalisalze durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert wird¹⁾.

Die ebenfalls wasserlöslichen, leicht verseifbaren Ester der Pyridinkarbonsäuren gewinnt man nach Hans Meyer²⁾ am Besten durch Lösen ihrer Chlorhydrate in Chloroform und Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung.

Darstellung der Ester aus den Säurechloriden. Da nach der bereits beschriebenen³⁾ Methode der Chloridbildung mittelst SOCl_2 die Säurechloride nunmehr leicht in reinem Zustande zugänglich sind, empfiehlt sich die Esterifikation mittelst derselben in sehr vielen Fällen, da sie ermöglicht, mit einigen Centigrammen sofort den reinen Ester zu gewinnen, was namentlich bei kostbaren Substanzen von Wichtigkeit ist.

Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung der Chloride momentan und unter Wärmeentwicklung; feste Chloride bringt man durch kurzes Kochen zur Reaktion. Gewisse diorthosubstituierte aromatische Säurechloride indessen, wie dasjenige der symmetrischen Trichlorbenzoesäure⁴⁾, lassen sich nur sehr schwer oder — wie das Chlorid der 2.3.4.6-Tetrabrombenzoesäure⁵⁾ — überhaupt nicht durch Kochen mit Alkohol in den Ester verwandeln.

Mittelst schwefliger Säure und Alkohol ist zuerst der ψ -Ester der Opiansäure gewonnen worden⁶⁾.

Esterifizierungen mittelst äthylschwefelsauren Kalis haben in der Pyridinreihe gute Dienste geleistet⁷⁾.

Weit aussichtsvoller erscheint noch die Anwendung des Dimethylsulfats⁸⁾, das indessen wegen seiner grossen Giftigkeit⁹⁾ mit aller Vorsicht zu verwenden ist.

Mittelst desselben haben schon im Jahre 1835 Dumas und Peligot¹⁰⁾ Benzoesäureester erhalten. Es erlaubt infolge seines hohen Siedepunktes (188°) stets das Arbeiten in offenen Gefässen und reagiert weit

1) Isolieren von Aminosäureestern: Curtius, J. pr. (2) **37**, 150 (1888). — E. Fischer, B. **34**, 433 (1901).

2) M. **22**, 112 Anm. (1901).

3) pag. 349.

4) Sudborough, B. **27**, 3155 Anm. (1894). — Soc. **65**, 1030 (1894).

5) Sudborough, Soc. **67**, 599 (1895).

6) Wöhler, Ann. **50**, 1 (1844). — Anderson, Ann. **86**, 194 (1853).

7) Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894).

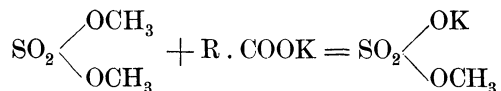
8) Ullmann u. Wenner, B. **33**, 2476 (1900). — Siehe auch das Register.

9) Chem. Industrie **23**, 559 (1900). — Wenner, Diss., Basel **1902**, pag. 37.

10) C. **1835**, 279.

energischer als Halogenalkyl, nicht nur mit Hydroxyl-¹⁾ und Amin-²⁾ Gruppen, sondern unter Umständen auch mit Laktonen, welche aufgespalten werden ³⁾.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



unter Bildung von methylschwefelsaurem Salz.

Esterifizierungen mittelst Halogenalkyl.

Zumeist wird Jodalkyl, seltener Bromalkyl auf die Silber-, Blei- oder Alkalisalze einwirken gelassen. Als Verdünnungsmittel empfehlen sich Chloroform, Äther, selbst Aceton, nicht aber die Alkohole. Die Ester der Phloroglucinkarbonsäure können nur durch Einwirkenlassen von Jodalkyl ohne Verdünnungsmittel auf phloroglucinkarbonsaures Silber erhalten werden (Herzig und Wenzel)⁴⁾.

Die Reaktion erfolgt oft schon beim Kochen unter Rückflusskühlung, besser unter Druck bei 100°, auch bei noch höherer Temperatur.

Zur Reinigung der gebildeten Ester löst man dieselben in Äther oder Chloroform und wäscht zuerst mit verdünnter Sodalösung, der man etwas Bisulfit zugefügt hat, dann mit reinem Wasser, trocknet mit Pottasche oder Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

Die Methode ist bei Aminosäuren und Pyridinkarbonsäuren im Allgemeinen nicht verwertbar⁵⁾ und führt auch sonst (bei Oxysäuren etc.) öfters zu zweideutigen Resultaten; man kann sich indes gewöhnlich durch Verseifung des gebildeten Produktes, oder Behandeln desselben mit Ammoniak davon überzeugen, ob die veresterte Gruppe ein Karboxyl war.

Über Alkylierung mit Jodmethyl und trockenem Silberoxyd siehe pag. 355.

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze mancher Säuren (Phloroglucinkarbonsäure, β -Resorcylsäure, Malonsäure) findet indes auch z. T. Kernmethylierung statt⁶⁾.

1) Nef, Ann. **309**, 186 (1899). — Baeyer u. Villiger, B. **33**, 3388 (1900).

2) Claesson u. Lundvall, B. **13**, 1700 (1880). — D.R.P. 102634 (1898).
Siehe auch Kaufler u. Pomeranz, M. **22**, 494 (1901).

3) Französisches Patent 291690 (1899), E. P. 16068 (1899), Alkylierung von Dialkyrhodaminen.

4) B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901).

5) Siehe pag. 363.

6) Herzig u. Wenzel, Anzeig. K. Akad. d. Wiss. Wien **1902**, 301.

Esterifizierung mit Diazomethan. (v. Pechmann.)¹⁾

Von den gebräuchlichen Methoden der Methylierung unterscheidet sich diese Reaktion dadurch, dass sie in Abwesenheit dritter Körper, meist bei gewöhnlicher Temperatur, und in der Regel quantitativ vor sich geht. Eine praktische Bedeutung wird sie in solchen Fällen haben, wo andere Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Massstabe handelt. — Das Diazomethan ist ungemein giftig.

Darstellung der Diazomethanlösung.

I. Nach v. Pechmann.

Käufliches Methylurethan wird mit dem gleichen Volum trockenen Äthers verdünnt und die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe so lange durchgeleitet — wobei sehr gut gekühlt werden muss —, bis die Flüssigkeit eine schmutzig-graue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

1—5 cm³ der Nitrosomethylurethanlösung werden hierauf in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen mit 30—50 cm³ Äther und 1,2 Raumteilen 25 %iger methylalkoholischer Kalilösung auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während ebenfalls gelb gefärbter Äther überzugehen beginnt. Man destilliert so lange, bis der Destillationsrückstand und der abtropfende Äther wieder farblos sind. 1 cm³ Nitrosoäther liefert 0.18 bis 0.2 gr Diazomethan.

Wertbestimmung der Lösung mit Jod siehe das Register.

II. Methode von Bamberger und Renaud: Ber. 28, 1682 (1895).

Zur Ausführung der Alkylierung wird man etwa nach Herzog und Wenzel³⁾ verfahren. 5 gr Karbonsäure werden fein zerrieben und getrocknet in 100 cm³ trockenem Äther verteilt, eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 gr in 100 cm³) allmählich zugefügt, so lange bei weiterer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schliesslich ein etwaiger kleiner Überschuss von Diazomethan durch Zugabe von etwas Karbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung werden dann kleine Quantitäten unveresterter Säure durch Ausschütteln mit Soda entfernt.

1) B. 27, 1888 (1894). — B. 28, 856, 1624 (1895). — B. 31, 64, 501 (1898). — Ch. Ztg. 22, 142 (1898). — D.R.P. Nr. 92789 Kl. 12 (1897).

2) Nach Hantzsch und Lehmann, B. 35, 901 (1902) ist indessen die Anwendung des Alkohols zu vermeiden. Es empfiehlt sich vielmehr die ätherische Nitrosourethanlösung bei 0° mit konzentrierter wässriger Kalilauge zu versetzen und durch tropfenweisen Wasserzusatz im Kältegemische das entstandene methylazosaure Kalium zu zersetzen, wodurch man sofort eine fast quantitative Ausbeute an ätherischer Diazomethanlösung erhält.

3) M. 22, 229 (1901).

Über die Bestimmung der Alkylgruppen siehe unter Methoxylbestimmung.

5. Bestimmung der Basicität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

Nach Ostwald¹⁾ ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basicität einer Säure zu entscheiden.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so ist die Methode sehr allgemein. Sie versagt nur in dem Falle, dass die Säure zu schwach ist, um ein neutral reagierendes, durch Wasser nicht erheblich spaltbares Salz zu liefern.

Zur Ausführung der Messungen bedarf man der folgenden Apparate:

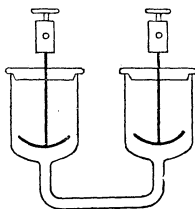


Fig. 143.

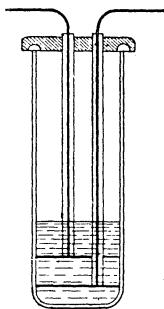


Fig. 144.

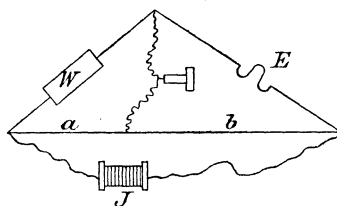


Fig. 145.

1. Eines kleinen Induktionsapparates, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, zu dessen Betriebe ein oder zwei galvanische Elemente auch auf lange Zeit ausreichen.

Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht. Dadurch entstehen im Telephon hohe Töne, welche besser als tiefe beobachtet werden können.

2. Einer Messbrücke. Dieselbe besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter geteilten Massstab ausgespannten Platin- oder Neusilber- (Nickelin-) Draht, über welchen ein Schlittenkontakt geführt werden kann.

Zum Kalibrieren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus²⁾.

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstand.

¹⁾ Z. phys. **2**, 901 (1888), vgl. Z. phys. **1**, 74 (1887). — Valden, Z. phys. **1**, 529 (1887). — **2**, 49 (1888).

²⁾ Wied. **10**, 326 (1881).

4. Eines Widerstandsgefäßes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebenen Form (Fig. 143), für grosse Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrhenius'schen Form (Fig. 144).

Die Elektroden müssen platinirt sein. Zu diesem Zwecke füllt man in das Gefäß eine verdünnte Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure und leitet einen Strom von 4—5 Volt unter zeitweiligem Richtungswechsel so lange durch, bis beide Elektroden mit einem sammtschwarzen Überzuge von Platinmohr bedeckt sind, was in wenigen Minuten der Fall ist. Nach dem Platinieren müssen die Elektroden lange und gut ausgewaschen werden, da an dem Überzuge die Platinierungsflüssigkeit hartnäckig haften bleibt.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinierung mittelst der Lummer-Kurlbaum'schen Lösung vornimmt.

Dieselbe besteht aus 1 Teil Platinchlorid und 0.008 Teilen Bleiacetat in 30 Teilen Wasser. Man elektrolysiert unter häufigem Polwechsel mit einer Stromdichte von 0.03 Am./cm^2 so lange, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen ist.

5. Eines Telephons. Nach Ostwald sind die empfindlichsten Instrumente jene von Ericsson in Stockholm. Für gewöhnlich genügt ein Bell'sches Telephon vollständig. Um nicht durch das Geräusch der Umgebung gestört zu werden, verstopft man das freie Ohr mit Watte oder einem Antiphon.

6. Eines Wasserbades mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten¹⁾.

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoff'schen Modifikation der Wheatstoneschen Brücke. Die Verbindungen der Apparate bestehen aus starkem Kupferdraht. (Siehe Fig. 145.)

Das Induktorium stellt man in ein vollständig auswattiertes Kästchen oder bringt es ins Nebenzimmer auf eine Filzplatte.

An Stelle von Telephon und Induktorium kann man auch nach Cahart und Patterson („Electrical Measurements“ pag. 109) einen Doppelkommutator und ein Galvanometer benutzen.

Der kommutierende Apparat, ein sogenanntes Secohmmeter, ist so eingerichtet, dass ein Kommutator in den Batteriestromkreis, der andere in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet ist. Der Strom wechselt seine Richtung in der Flüssigkeit so oft, dass die Polarisation annullirt wird.

¹⁾ Ostwald, Z. phys. **2**, 564 (1888), wo auch über alle anderen Apparate ausführliche Angaben zu finden sind. — Vgl. vor allem auch Kohlrausch: Wied. **1897**, S. 315: „Über platinirte Elektroden und Widerstandsbestimmung“, ferner Cohen, Z. phys. **25**, 15 (1898).

Ausführung der Messung.

Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäße selbst her, indem man genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung herauspipettiert und durch Wasser, welches im Thermostat auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man sehr leicht zwei nahe (0.5—2 mm) beisammen liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten ist der gesuchte Ort.

Bei einiger Übung lässt sich so die Leitfähigkeit auf 0.1% genau ermitteln.

Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so sind die Elektroden neu zu platinieren.

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel:

$$\mu = k \cdot \frac{v \cdot a}{w \cdot b}$$

Hierin ist:

- μ die molekulare Leitfähigkeit,
- v das Volum der Lösung, welches ein Grammmolekulargewicht des Elektrolyts enthält, in Litern,
- w der eingeschaltete Vergleichswiderstand,
- a die linke,
- b die rechte Drahtlänge der Messbrücke bis zur Kontaktschneide,
- k die Widerstandskapazität des Messgefäßes.

Um k zu bestimmen, benutzt man ¹⁾ eine $\frac{1}{50}$ normale Chlorkaliumlösung, welche nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 112.2 \text{ bei } 18^{\circ} \text{ und} \\ 129.7 \text{ bei } 25^{\circ}$$

besitzt.

Die Verhältniszahlen $\frac{b}{a}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach berechnet; eine abgekürzte Tabelle ist auf der folgenden Seite mitgeteilt.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers bestimmt man in gleicher Weise, wie die der Lösung, und berechnet nach der Formel den Wert, den sie für jedes v der Lösungen annimmt. Die so erhaltenen Korrektionszahlen müssen von dem unmittelbar gefundenen μ der Lösungen subtrahiert werden.

¹⁾ Über andere brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann-Ebert, Physik. Praktikum, S. 389.

Zur Basicitätsbestimmung der Säuren bestimmt man nun ihre Leitfähigkeit bei den Verdünnungen von 32 Litern und 1024 Litern.

Der Unterschied Δ der beiden Leitfähigkeiten beträgt dann im Mittel:

für einbasische Säuren	$\Delta = 10.4 = 1 \times 10.4$
zwei „ „	$19.0 = 2 \times 9.5$
drei „ „	$30.2 = 3 \times 10.1$
vier „ „	$41.1 = 4 \times 10.3$
fünf „ „	$50.1 = 5 \times 10.0$

Über eine Methode der Basicitätsbestimmungen von Säuren auf Grund der Änderung ihrer Leitfähigkeit durch Alkalizusatz siehe Daniel Berthelot, C. r. **112**, 287 (1890).

Tabelle der Werte von $\frac{a}{1000-a}$ für $a = 1$ bis $a = 999$.

Nach Obach.

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
90	0,0000	010	020	030	040	050	060	071	081	091
01	101	111	122	132	142	152	162	173	183	194
02	204	215	225	235	246	256	267	278	288	299
03	309	320	331	341	352	363	373	384	395	406
04	417	428	438	449	460	471	482	493	504	515
05	526	537	549	560	571	582	593	605	616	627
06	638	650	661	672	684	695	707	718	730	741
07	753	764	776	788	799	811	823	834	846	858
08	870	881	893	905	917	929	941	953	965	977
09	989	*001	*012	*025	*938	*050	*062	*074	*087	*099
10	0,1111	124	136	148	151	173	186	198	211	223
11	236	249	261	274	287	299	312	325	338	351
12	364	377	390	403	416	429	442	455	468	481
13	494	508	528	534	547	564	574	588	601	614
14	628	641	655	669	682	696	710	723	737	751
15	765	779	793	806	820	834	848	862	877	891
16	905	919	933	947	962	976	990	*005	*019	*034
17	0,2048	083	077	092	107	121	136	151	166	180
18	195	210	225	240	255	270	285	300	315	331
19	346	361	376	392	407	422	438	453	469	484
20	0,2500	516	531	547	563	579	595	610	626	642
21	658	674	690	707	723	739	755	771	788	804
22	821	837	854	870	887	903	920	937	953	970
23	987	*004	*021	*038	*055	*072	*089	*106	*123	*141
24	0,3158	175	193	210	228	245	263	280	298	316

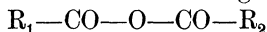
a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
25	333	351	369	387	405	423	441	459	477	495
26	514	532	550	569	587	605	624	643	661	680
27	699	717	736	755	774	793	812	831	850	870
28	889	908	928	947	967	986	*006	*025	*045	*065
29	0,4085	104	124	144	164	184	205	225	245	265
30	286	306	327	347	365	389	409	430	451	472
31	493	514	535	556	577	599	620	641	663	684
32	706	728	749	771	793	815	837	859	881	903
33	925	948	970	993	*015	*038	*060	*083	*106	*129
34	0,5152	175	198	221	244	267	291	314	337	361
35	385	408	432	456	480	504	528	552	576	601
36	625	650	674	699	721	748	773	798	813	848
37	873	898	924	949	974	*000	*026	*051	*077	*163
38	0,6129	155	181	208	234	260	287	313	340	367
39	393	420	447	475	502	529	556	584	611	639
40	667	695	722	750	779	807	835	863	892	921
41	949	978	*007	*036	*065	*094	*123	*153	*182	*212
42	0,7241	271	301	331	361	391	422	452	483	513
43	544	575	606	637	668	699	731	762	794	825
44	857	889	921	953	986	*018	*051	*083	*116	*149
45	0,8182	215	248	282	315	349	382	416	450	484
46	519	553	587	622	657	692	727	762	797	832
47	868	904	939	975	*011	*048	*084	*121	*157	*194
48	0,9231	268	305	342	380	418	455	493	531	570
49	608	646	685	724	763	802	841	881	920	960
50	1,000	004	008	012	016	020	024	028	033	037
51	041	045	049	053	058	062	066	070	075	079
52	083	088	092	096	101	105	110	114	119	123
53	128	132	137	141	146	151	155	160	165	169
54	174	179	183	188	193	198	203	208	212	217
55	222	227	232	237	242	247	252	257	262	268
56	273	278	283	288	294	299	304	309	315	320
57	326	331	336	342	347	353	358	364	370	375
58	381	387	392	398	404	410	415	421	427	433
59	439	445	451	457	463	469	475	484	488	494
60	1,500	506	513	519	525	532	538	545	551	556
61	564	571	577	584	591	597	604	611	618	625
62	632	639	646	653	660	667	674	681	688	695
63	703	710	717	725	732	740	747	755	762	770
64	778	786	793	801	809	817	825	833	841	849
65	857	865	874	882	890	899	907	915	924	933
66	941	950	959	967	976	985	994	*003	*012	*021
67	2,030	040	049	058	067	077	086	096	106	115
68	125	135	145	155	165	175	185	195	205	215
69	226	236	247	257	268	279	289	300	311	322

a	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	333	344	356	367	378	390	401	413	425	436
71	448	460	472	484	497	509	521	534	546	559
72	571	584	597	610	623	636	650	663	676	690
73	704	717	731	745	759	774	788	802	817	831
74	846	861	876	891	906	922	937	953	968	984
75	3,000	016	032	049	065	082	098	115	132	149
76	167	184	202	219	237	255	274	292	310	329
77	348	367	386	405	425	444	464	484	505	525
78	545	566	587	608	630	651	673	695	717	739
79	762	785	808	831	854	878	902	926	950	975
80	4,000	025	051	076	102	128	155	181	208	236
81	263	291	319	348	376	405	435	465	495	525
82	556	587	618	650	682	714	747	780	814	848
83	882	917	952	988	*024	*061	*098	*135	*173	*211
84	5,250	289	329	369	410	452	494	536	579	623
85	667	711	757	803	849	897	944	993	*042	*092
86	6,143	194	246	299	353	407	463	519	576	654
87	692	752	813	874	937	*000	*065	*130	*197	*264
88	7,333	403	475	547	621	696	772	850	929	*009
89	8,091	174	259	346	434	524	615	709	804	901
90	9,000	101	204	309	417	526	638	753	870	989
91	10,11	10,33	10,36	10,49	10,63	10,77	10,90	11,05	11,20	11,35
92	11,50	11,66	11,82	11,99	12,16	12,33	12,51	12,70	12,89	13,08
93	13,29	13,49	13,71	13,93	14,15	14,38	14,63	14,87	15,13	15,39
94	15,67	15,95	16,24	16,54	16,86	17,18	17,52	17,87	18,23	18,61
95	19,00	19,41	19,83	20,28	20,74	21,22	21,73	22,26	22,81	23,39
96	24,00	24,64	25,32	26,03	26,78	27,57	28,41	29,30	30,25	31,26
97	32,33	33,48	34,71	36,04	37,46	39,00	40,67	42,48	44,45	46,7
98	49,00	51,6	54,6	57,8	61,5	65,7	70,4	75,9	82,3	89,9
99	99,0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

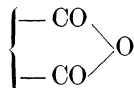
Dritter Abschnitt.

Säureanhydride.

Bei den Säureanhydriden muss man ebenso wie bei den Äthern acyclische aus zwei Molekülen Säure hervorgehende:



und cyclische aus Orthodikarbonsäuren abgeleitete:

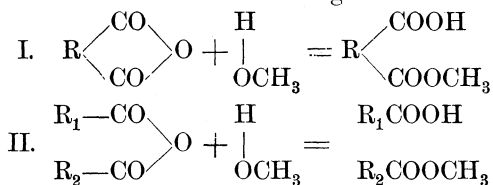


unterscheiden ¹⁾.

Primär zeigen diese beiden Gruppen dieselben (Additions-) Reaktionen. Sekundär können bei den cyclischen Säureanhydriden durch Abspaltung von Wasser, Alkohol etc. Kondensationen eintreten, welche den acyclischen Anhydriden nicht eigentümlich sind. Auch sind, wenn der Brückensauerstoff der Ringsprengung widerstrebt, Substitutionen, sowohl eines Ketonals auch des Brückensauerstoffs möglich.

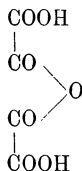
1. Additionsreaktionen der Säureanhydride.

Mit Alkoholen ²⁾ reagieren die Säureanhydride derart, dass ein Molekül Alkohol addiert und sonach entweder ein saurer Ester oder gleiche Mengen freie Monokarbonsäure und Ester gebildet werden:



Bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol bildet sich im ersteren Falle stets etwas Neutralester. Die Reaktion tritt meist schon sofort beim

¹⁾ Anhydride von je einer Karboxylgruppe aus zwei Molekülen Orthodikarbonsäure etwa der Form:



sind auch denkbar, aber noch nicht mit Sicherheit beobachtet.

²⁾ Brühl, J. pr. (2) 47, 299 (1893). — B. 26, 285 (1893). — Wegscheider, M. 23, 401 (1902). — Wegscheider u. Piesen, M. 23, 401 (1902). — Wegscheider u. Lipschitz, M. 21, 805 (1900). — M. 23, 359 (1902). — Walker, Soc. 61, 1089 (1892). — B. 26, 285 (1893). — Cazeneuve, C. r. 116, 148 (1893). — Siehe auch Anm. 2 auf pag. 395.

Auflösen der Anhydride in dem betreffenden Alkohol ein: indes lassen sich resistenteren Anhydride unverändert aus kochendem Alkohol umkristallisieren, andauerndes Kochen führt indes in allen Fällen, wo nicht durch besondere Verhältnisse übergrosse Stabilität des Ringes vorhanden ist (Pyrocinchonsäureanhydrid), zum Ziele.

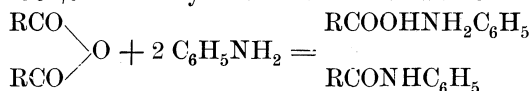
Bei unsymmetrischen Säuren wird dabei vorwiegend das stärkere ¹⁾ Karboxyl esterifiziert ²⁾, in geringerer Menge kann der isomere saure Ester entstehen.

Mit Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol erhält man ebenfalls glatte Aufspaltung der Anhydride ²⁾ ³⁾, bei unsymmetrischen Säuren indes in der Regel ein Gemisch der beiden möglichen sauren Ester (Wegscheider).

Mit Ammoniak und Aminen bilden sich Säureamide und Aminosäuren, letztere können unter Ringschluss in Säureimide (Anile etc.) übergehen.

Quantitative Bestimmung acyklischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasilijew⁴⁾.

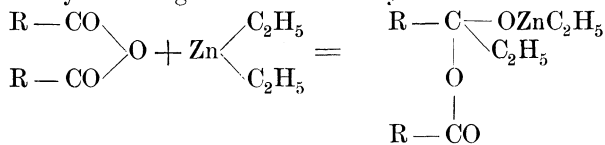
Das betreffende Anhydrid wird nach dem Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel mit einer gewogenen Anilinmenge versetzt. Es werden genau 50% des Anhydrids in Anilid verwandelt:



In dem nebenbei gebildeten Anilinsalze lässt sich die Säure mittelst Barythydrat titrieren. Man kann auf diese Art z. B. Essigsäureanhydrid neben freier Essigsäure bestimmen.

2. Verhalten gegen Zinkäthyl.⁵⁾

Säureanhydride reagieren mit Zinkäthyl nach der Gleichung:



¹⁾ Nach Kahn das sterisch nicht behinderte Karboxyl B. **35**, 3875 (1902).

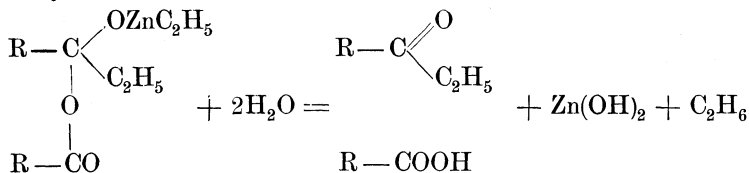
²⁾ Wegscheider, M. **16**, 144 (1895). — M. **18**, 418 (1897). — M. **20**, 692 (1899). — **23**, 360 (1902). — Hoogewerff u. Van Dorp, Rec. **12**, 23 (1893). — **15**, 329 (1896). — **16**, 329 (1897). — Gräbe u. Leonhard, Ann. **290**, 225 (1896). — Neelmeier, Inaug.-Dissert. Halle **1902**. — Kahn, B. **35**, 3857 (1902).

³⁾ Wislicenus u. Zelinsky, B. **20**, 1010 (1887). — Brühl u. Braunschweig, B. **26**, 286 (1893).

⁴⁾ Z. Russ. **21**, 192 (1889).

⁵⁾ Saytzeff, Z. f. Ch. (1870), 107. — Granichstädten u. Werner, M. **22**, 316 (1901).

Beim Zersetzen mit Wasser zerfällt dieses Additionsprodukt in gleiche Teile Äthylketon und Säure:



das daneben entstehende Äthan kann aufgefangen und gemessen werden.

3. Einwirkung von Hydroxylamin.

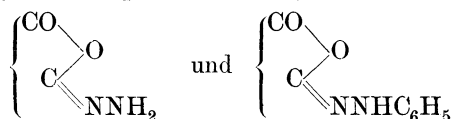
Bei der Einwirkung von Säureanhydriden der Fettreihe auf salzsaures Hydroxylamin entstehen Hydroxamsäuren (Miolatti)¹⁾.

Wenn man 1 Molekül fein gepulvertes und trockenes salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr 2 Molekülen Säureanhydrid am Rückflusskühler kocht, so löst sich das salzsaure Salz in dem Anhydrid allmählich auf, während Salzsäure in grosser Menge entweicht. Hat die Entwicklung derselben aufgehört (was nach ungefähr einer halben Stunde eintritt), so verdünnt man die erkaltete Lösung mit Wasser, neutralisiert sie mit Alkalikarbonat und versetzt sie mit überschüssigem Kupferacetat. Es fällt alsdann in reichlicher Menge das basische Kupfersalz der Hydroxamsäure als grasgrünes Pulver aus. Das trockene Kupfersalz wird weiter nach C. Hoffmann in absolutem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure.

Auch in der aromatischen Reihe wirkt Hydroxylamin in derselben Weise ein, wenn man das Anhydrid in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt (Lach²⁾).

4. Einwirkung von Hydrazinhydrat

führt zur Bildung von Hydraziden³⁾ und analog wirkt Phenylhydrazin und zwar erhält man in der Fettreihe vorwiegend oder ausschliesslich die durch Benzaldehyd leicht spaltbaren α -Hydrazide:

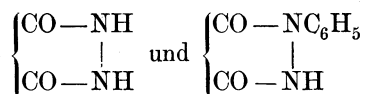


1) B. 25, 699 (1892). — Errera, Gazz. 25 (2), 25 (1895).

2) B. 16, 1781 (1883).

3) Hötte, J. pr. 35, 265 (1887). — Försterling, J. pr. 51, 371 (1895). — Davidis, J. pr. 54, 66 (1896).

während in der aromatischen Reihe ausschliesslich die stabilen β -Hydrazide:



gebildet werden.

5. Phtaleinreaktion.

Die Anhydride von Dikarbonsäuren geben beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine, gelb, rot oder braun gefärbte Substanzen, die sich in Alkalien mit intensiver grüner oder blauer Fluorescenz lösen.

Um die Reaktion anzustellen, schmilzt man ein wenig Anhydrid mit der mehrfachen Menge Resorcin zusammen und nimmt das Reaktionsprodukt in verdünnter Lauge auf. Die Reaktion gelingt besonders leicht, wenn man dem Resorcin ein Körnchen Chlorzink zusetzt.

Diese Reaktion ist indessen nicht sehr verlässlich, denn wie wiederholt, u. a. von Damm und Schreiner¹⁾, beobachtet wurde, zeigen auch andere Substanzen, wie Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Oxamid, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker etc., die Reaktion. Ja das Resorcin selbst wird durch Erhitzen mit ZnCl_2 auf 140° in einen in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz und orange-roter Farbe löslichen Körper verwandelt.

Vierter Abschnitt.

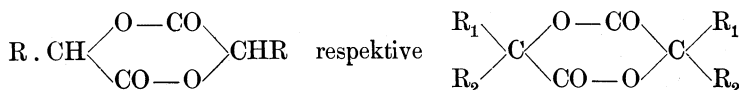
Oxysäuren.

Die Oxysäuren zeigen, abgesehen von den durch die Eigentümlichkeiten der OH- und COOH-Gruppen bedingten Hydroxyl- und Karboxylreaktionen überhaupt, je nach der relativen Stellung dieser beiden Reste innerhalb des Moleküls ein verschiedenes Verhalten.

1. Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren.

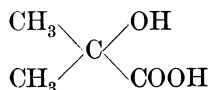
A. α -Oxysäuren $\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$.

a) Beim Erhitzen zerfallen die primären und sekundären α -Oxysäuren in Wasser und Laktide, das sind Anhydride der Form



während die tertiären Säuren, wie z. B. die Oxyisobuttersäure

¹⁾ B. 15, 556 (1882).



unzersetzt sublimieren¹⁾.

β) Beim Kochen mit Bleisuperoxyd (oder Braunstein) werden die meisten α-Oxysäuren zu dem um ein C ärmeren Aldehyd und Kohlensäure oxydiert²⁾. Eine Ausnahme bildet die α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure, welche von diesem Reagens kaum angegriffen wird.

Bei der Oxydation bildet sich, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, welches gewöhnlich unlöslich ist und nicht mehr recht von Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muss daher eine andere stärkere Säure hinzusetzen, als welche Phosphorsäure sich besonders eignet.

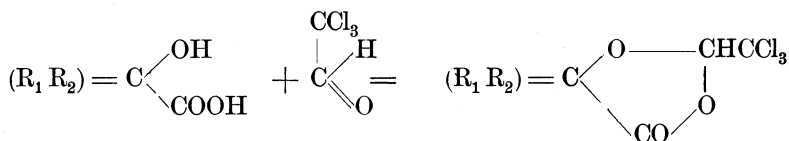
So wurden z. B. 60 gr dioxysebacinsäures Baryum mit 98 gr Bleisuperoxyd (2¹/₂ Mol.) und der zur Bindung von Blei und Baryum nötigen Menge 25 %iger Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet eine starke Kohlensäureentwicklung statt und das übergehende Wasser gibt mit salzsaurem Hydroxylamin sofort eine Ausscheidung von schwerlöslichen Krystallen des entstandenen Dioxims.

γ) Beim Kochen mit konz. Salzsäure zerfallen die Säuren C_nH_{2n}O₃ leicht in Ameisensäure und Aldehyde (Ketone) C_nH_{2n}O, während nur wenig α-Halogensäure sich bildet³⁾.

δ) Zusatz von Borsäure zu einer Lösung der Säuren in wässrigem Alkohol erhöht deren elektrische Leitfähigkeit⁴⁾.

ε) Chloralidreaktion von Wallach⁵⁾.

Beim mehrstündigen Erhitzen von α-Oxysäuren oder deren Estern mit überschüssigem wasserfreien Chloral (etwa 3 Mol.) auf 100 bis 160° im Einschmelzrohr werden nach der Gleichung



Chloralide erhalten, welche durch Umkrystallisieren (aus Chloroform oder Benzol) oder durch Destillation (ev. mit Wasserdampf) gereinigt werden können.

1) Markownikow, Ann. **153**, 232 (1870).

2) Liebig, Ann. **113**, 15 (1860). — Baeyer, B. **29**, 1909 (1896). — B. **30**, 1962 (1897). — Baeyer u. Liebig, B. **31**, 2106 (1898). — Willstätter, B. **31**, 2507 (1898).

3) Erlenmeyer, B. **14**, 1319 (1881).

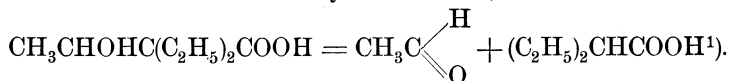
4) Magnanini, Gazz. **22** (1), 541 (1892).

5) Ann. **193**, 35 (1878). — Schiff, B. **31**, 1305 (1898). — Hausen, Diss. Bonn **1877**. — B. **9**, 546 (1876).

ζ) Über Elektrolyse von α -Oxysäure siehe Miller und Hofer, B. 27, 463 (1894). — Walker, Soc. 69, 1279 (1896).

B. β -Oxysäuren R. $\text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

α) Die primären und sekundären Säuren destillieren zum grössten Teile unzersetzt, ein kleiner Teil zerfällt bei der Destillation in Wasser und $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure, auch etwas $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure wird gebildet; tertiäre Säuren zerfallen in Aldehyd und Säure; z. B.:



β) Beim Kochen mit konz. Salzsäure etc. tritt Zerfall in Wasser und ungesättigte Säuren ein²⁾, welche sich dann mit HCl zu Halogen-säuren verbinden, wobei das Chlor der Hauptsache nach in die β -Stellung, in manchen Fällen zum kleineren Teile in die α -Stellung geht³⁾. Tertiäre Säuren werden hiebei (durch rauchende Brom- oder Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte) im Sinne der unter α) angeführten Gleichung gespalten.

γ) Beim Kochen mit 10⁰/oiger Natronlauge entstehen $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren in nahezu gleicher Menge⁴⁾.

C. γ -Oxysäuren R. $\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diese Säuren sind in freiem Zustande sehr unbeständig und gehen schon in der Kälte sehr leicht unter Wasserabspaltung in γ -Laktone über. Sie liefern krystallisierbare, sehr beständige Silbersalze⁵⁾.

D. ε -Oxysäuren etc. bieten weniger Interesse.

2. Reaktionen der aromatischen Oxysäuren.

A. o-Oxysäuren.

α) Die Orthooxysäuren sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in kaltem Chloroform⁶⁾ und zeigen eine intensive (violettrote bis blaue) Eisenchloridreaktion.

β) Die Chloralidreaktion (pag. 398) lässt sich bei denselben, wenn auch nicht so leicht wie bei den aliphatischen α -Oxysäuren, ebenfalls ausführen.

γ) Mit Phosphorpentachlorid⁷⁾ reagieren diese Säuren unter Bildung eines Esters des Orthophosphorsäurechlorids nach den Gleichungen:

1) Ebenso bei der Einwirkung von Phosgen in Pyridinlösung: Einhorn u. Mettler. B. 35, 3639 (1902).

2) Burton, Am. 3, 395 (1881). — Schnapp, Ann. 201, 65 (1880).

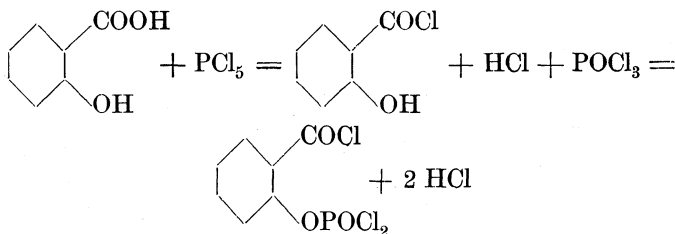
3) Erlenmeyer, B. 14, 1318 (1881).

4) Fittig, Ann. 208, 116 (1881).

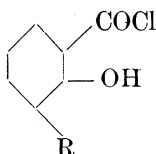
5) Fittig, Ann. 283, 60 (1894).

6) Wegscheider und Bittner, M. 21, 650 (1900).

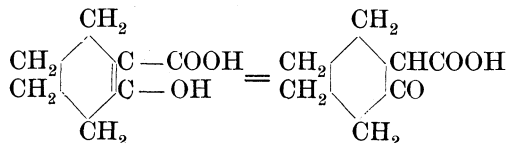
7) Anschütz, Ann. 228, 308 (1885). — 239, 314, 333 (1887). — B. 30, 221 (1897).



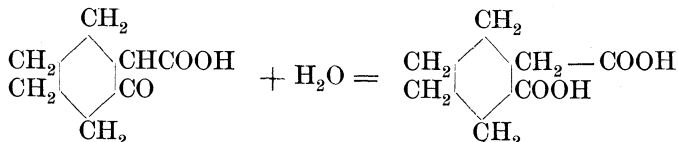
Jene Salicylsäuren indessen, bei denen auch die zweite Orthostellung zur Hydroxylgruppe substituiert ist (selbst durch Methyl), geben in normaler Weise Karbonsäurechloride



δ) Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Methode von Ladenburg) liefern die Orthosäuren zweibasische Säuren der Pimelinsäurereihe, indem zuerst entstehende Tetrahydrosäure sich in 1.3-Ketonsäure umlagert:



die dann analog der „Säurespaltung“ des Acetessigesters hydrolytisch aufgespalten wird¹⁾:



ε) Bei der Einwirkung von Phosgen (weniger gut Phosphoroxychlorid) in Pyridinlösung entstehen neben amorphen Reaktionsprodukten kristallisierte dimolekulare cyclische Anhydride. Letztere sind in Soda und kalter Lauge unlöslich und gehen erst beim Erwärmen mit ätzenden Laugen in die zugehörigen Säuren über. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung³⁾ erhält man höher

¹⁾ Einhorn, Ann. **286**, 257 (1895). — **295**, 173 (1897).

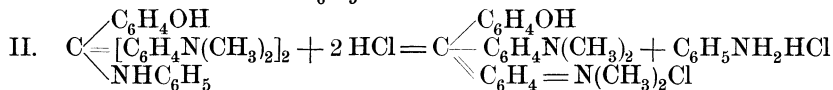
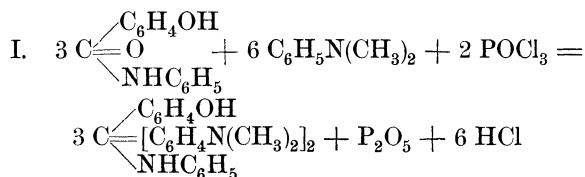
²⁾ Einhorn u. Pfeifer, B. **34**, 2951 (1901). — Einhorn u. Mettler, B. **35**, 3644 (1902).

³⁾ Schiff, Ann. **163**, 220 (1872). — Goldschmiedt, M. **4**, 121 (1883). — Anschutz, Ann. **273**, 73, 94 (1893). — D. R. P. 68 960. — Schroeter, Ann. **273**, 97 (1893). — D. R. P. 69 708. — B. **26**, R. 651, 912 (1893). — Einhorn u. Pfeifer, B. **34**, 2951 (1901).

molekulare Anhydride, von denen das in Chloroform lösliche und mit Krystallchloroform ausfallende Tetrasalicylid von Interesse ist.

ζ) Nur die o-Oxybenzoesäureester liefern mit Hydroxylamin Hydroxamsäuren (Jeanrenaud¹). Indessen versagt diese Reaktion auch bei der β-Naphtol-β-karbonsäure.

η) Reaktion von Nölting²). Während die m- und p-Oxysäureanilide mit Dimethylamin und Phosphoroxychlorid Auramine, resp. durch Verseifung der letzteren Dialkylaminobenzophenone liefern³), werden die o-Oxysäureanilide nach dem Schema

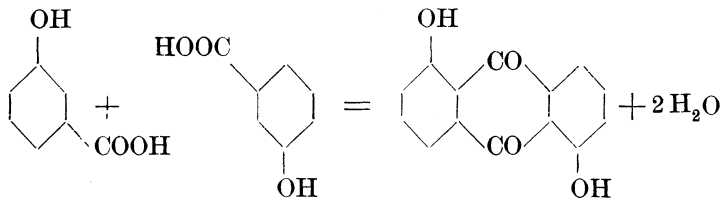


in grüne Farbstoffe der Malachitgrünreihe verwandelt.

Z. B. werden gleiche Gewichtsmengen o-Oxynaphtoesäureanilid, Dimethylanilin und POCl₃ vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der entstandene grüne Farbstoff wird durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure löslich gemacht. Er färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle gelbstichig grün.

B. m-Oxysäuren.

α) Während die o- und p-Oxysäuren beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Basen relativ leicht unter CO₂-Abspaltung in Phenole übergehen⁴), werden die m-Oxysäuren durch konz. Schwefelsäure nach dem Schema:



in Oxyanthrachinone übergeführt (Liebermann und Kostanecki⁵).

1) B. **22**, 1273 (1889).

2) B. **30**, 2589 (1897).

3) D. R. P. 41751.

4) Graebe, Ann. **139**, 143 (1866). — Limpricht, B. **22**, 2907 (1889). — Graebe u. Eichengrün, Ann. **269**, 325 (1892). — Cazeneuve, Bull. (3) **15**, 75 (1896). — Vaubel, J. pr. (2), **53**, 556 (1896). — Siehe auch pag. 367.

5) B. **18**, 2142 (1885). — Heller, B. **28**, 313 (1895).

Über eine analoge Kondensation mit Chloral siehe Fritsch, Ann. **296**, 344 (1897).

β) Bei der Reduktion nach Ladenburg werden glatt Oxyhexamethylenkarbonsäuren gebildet¹⁾. Reduktion in saurer Lösung: Velden, J. pr. (2) **15**, 165 (1876).

γ) Über die Eisenchloridreaktion siehe pag. 302.

C. p-Oxysäuren.

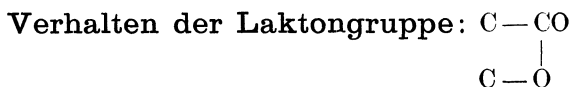
α) In Chloroform sind die p-Oxysäuren vollkommen unlöslich und sind auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

β) Eisenchloridreaktion siehe pag. 302.

γ) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Paraoxysäuren, welche nicht in Orthostellung zum Hydroxyl einen negativen Substituenten tragen, vollkommen indifferent²⁾.

Neutralisationswärme der Oxysäuren: Berthelot und Werner, Ann. ch. phys. (6) **7**, 146 (1886). — Leitfähigkeit und Acidität: Ostwald, J. pr. (2) **32**, 344 (1885). — Z. phys. **3**, 247 (1889). — Koral, J. pr. (2) **34**, 109 (1886). — Engel, Ann. ch. phys. (6) **8**, 573 (1886).

Fünfter Abschnitt.



Die Laktone sind innere (cyklische) Ester von Oxysäuren; sie zeigen dementsprechend zwei Gruppen von Reaktionen:

1. Umwandlungen, die von Ringsprengung begleitet sind,
2. Substitutionen im Laktonringe.

1. Verhalten gegen Alkalien.

Je nach der Festigkeit der Bindung des Brückensauerstoffs werden die Laktone mehr oder weniger leicht zu Salzen der entsprechenden Oxysäuren verseift. Die Tendenz, in Oxysäuren überzugehen, ist von verschiedenen Faktoren bedingt, und zwar hauptsächlich von der Spannung im Ringe (δ -Laktone öffnen sich im allgemeinen leichter als γ -Laktone), ferner von der Stärke der Carboxylgruppe und dem Charakter des Hydroxyls der Oxysäure.

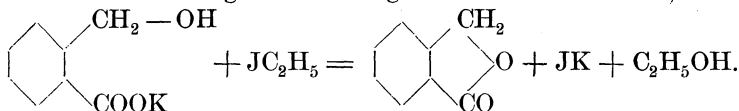
Die Laktone der Fettreibe, die den Fettsäureestern an die Seite zu stellen sind, zeigen ein ganz entsprechendes Verhalten: sie werden leicht

¹⁾ Einhorn, Ann. **291**, 297 (1896).

²⁾ Hans Meyer, M. **22**, 415 (1901).

und vollständig durch Alkalien verseift¹⁾ und schon langsam beim Stehen mit Wasser gespalten²⁾. Auch hierin zeigt sich der Parallelismus mit den Fettsäureestern, indem die Neigung zur Wasseraufnahme mit der Löslichkeit in Wasser zunimmt.

Die aromatischen Laktone sind weit stabiler, gemäss dem stärker ausgeprägten Säurecharakter der entsprechenden Stammsubstanzen: während man die Fettsäurelaktone durch Verseifen mit überschüssigem Alkali³⁾ und Zurücktitrieren quantitativ bestimmen kann¹⁾, ist dies bei den aromatischen Laktonen in der Regel nicht möglich. Während man aus dem Silbersalz der γ -Oxybuttersäure mit Jodmethyl den Ester derselben erhalten kann⁴⁾, entsteht aus dem (Kalium-) Salz der Benzylalkohol-karbonsäure bei analoger Behandlung ausschliesslich Phtalid⁵⁾

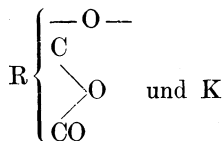


Untersuchungen über die Schnelligkeit der Laktonbildung aus den Oxyssäuren: Hjelt, B. **24**, 1236 (1891). — B. **25**, 3174 (1892). — B. **27**, 3331 (1894). — Ch. Ztg. **18**, 3 (1894). — B. **29**, 1855, 1861 (1896). — Henry, Z. phys. **10**, 96 (1892).

Das Hauptergebnis dieser Arbeiten ist, dass alle Momente, welche überhaupt dem Ringschlusse günstig sind, die Stabilität der Laktone erhöhen⁶⁾, namentlich „dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxyssäuren begünstigen“.

Es müssen auch für die Laktone, als innere Ester, dieselben Betrachtungen Geltung haben, welche Emil Fischer⁷⁾ im Vereine mit Van't Hoff über den Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amidn und Estern durch Alkalien angestellt hat.

Ein hydroxylyhaltiges Lakton wird in seiner alkalischen Lösung in die Ionen



1) Benedikt, M. **11**, 71 (1890).

2) Fittig u. Christ, Ann. **268**, 110 (1892).

3) In Bikarbonatlösung sind die Laktone meist, aber nicht ausnahmslos, unlöslich.

4) Neugebauer, Ann. **227**, 102 (1885).

5) Hjelt, B. **25**, 524 (1892).

6) Siehe auch Bischoff, B. **23**, 620 (1890).

7) B. **31**, 3277 (1898).

zerfallen, von denen das erstere elektronegativen, das letztere elektropositiven Charakter besitzt. Es ist klar, dass dann zwischen diesem negativen Reste und dem gleichfalls negativen Hydroxyl zugesetzter Kalilauge eine elektrische Abstossung statthat, welche die chemische Wechselwirkung zu erschweren geeignet ist¹⁾.

Es hat auch andererseits E. Hjelt gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Laktonbildung bei zweibasischen γ -Oxysäuren darauf hingewiesen²⁾, dass bei diesen Säuren die Laktonbildung viel schneller von statten geht, als bei den einbasischen Oxysäuren: „Eintritt von Karboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung“.

Dem entsprechend liefern Laktonsäuren beim Titrieren in der Kälte den der freien Karboxylgruppe entsprechenden Wert, bei Siedehitze wird die Laktongruppe partiell aufgespalten³⁾.

Während die Laktone der Fettreihe durch Kochen mit Sodalösung zu Salzen der Oxysäuren aufgespalten werden, welche Salze gegen kochendes Wasser beständig sind, werden die Derivate des Phtalids nur durch freies Ätzkali, gewöhnlich sogar nur durch alkoholisches Kali in die entsprechenden Salze übergeführt, die indessen so wenig beständig sind, dass bei ihnen sowohl beim längeren Stehen in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur⁴⁾, als auch rasch beim Kochen⁵⁾, sowie beim Einleiten von Kohlensäure⁶⁾ unter Abscheidung freien Alkalis Laktonisierung eintritt.

2. Laktone als Pseudosäuren⁷⁾.

Gewisse Laktone bieten die Kriterien der von Hantzsch als Pseudosäuren bezeichneten Substanzen.

Sie reagieren, in alkoholischer oder wässerig-alkoholischer Lösung, gegen Lakmus und Helianthin vollkommen neutral; versetzt man aber ihre Lösungen mit Kalilauge, so verschwindet nach einiger Zeit die anfangs alkalische Reaktion, erscheint von neuem auf wiederholten Kalizusatz, verschwindet wieder beim Stehen der Lösung u. s. f., bis endlich, wenn die einem Molekül KOH entsprechende Kalimenge zugesetzt ist, auch nach vielen Stunden die alkalische Reaktion selbst beim Erhitzen nicht mehr verschwindet. (Langsames oder zeitliches Neutralisationsphänomen.)

1) Hans Meyer, M. 20, 338 (1899).

2) B. 25, 3174 (1892).

3) v. Baeyer u. Villiger, B. 30, 1958 (1897). — Hans Meyer, M. 19, 712 (1898)

4) Haller u. Guyot, C. r. 116, 481 (1893).

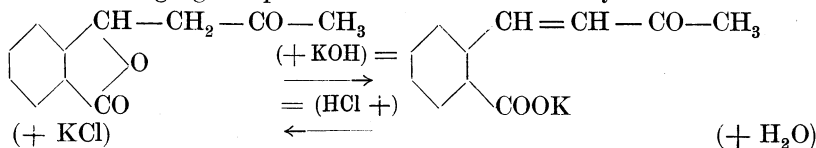
5) Guyot, Bull. (3) 17, 971 (1897).

6) J. Herzig u. Hans Meyer, M. 17, 429 (1896).

7) Über Pseudosäuren überhaupt siehe das Register.

Dabei gehen die farblosen Laktone in die gelb gefärbten Salze ungesättigter Säuren über. (Änderung der Konstitution bei der Salzbildung. Farbenänderung.) Fulda¹⁾ beschreibt als solche Pseudosäuren das Phtalidimethylketon, Mekonindimethylketon, Phtalidmethylphenylketon und Mekoninmethylphenylketon.

Die gelben Salze der ungesättigten Säuren zeigen nun bei Säurezusatz wieder „abnorme Neutralisationsphänome“, indem jede zugesetzte Säuremenge ($1/10$ HCl) erst nach längerem Stehen verschwindet — wobei ein entsprechender Teil der farblosen Pseudosäure ausfällt — bis endlich, nach Zusatz von einem Molekül Salzsäure, selbst nach Tagen die saure Reaktion bestehen bleibt, während die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat. Der Vorgang entspricht z. B. beim Phtalidimethylketon dem Schema:



3. Verhalten der Laktone gegen Ammoniak.

(Hans Meyer)²⁾.

Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung findet entweder

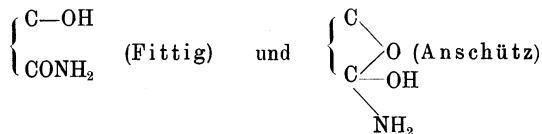
1. überhaupt keine Einwirkung auf das Lakton statt,
2. oder es entsteht ein Oxysäureamid³⁾, welches leicht das Lakton regeneriert, oder
3. das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht durch blosses Umkrystallisieren, Erwärmen oder Digerieren mit Alkalien oder Säuren unter Wasserabspaltung in ein Imid (Laktam) über.

Das Verhalten der einzelnen Laktone gegen Ammoniak ist einzig und allein vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der zugehörigen Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig, und zwar tritt Imidin-

1) M. 20, 702 (1899).

2) M. 20, 717 (1899).

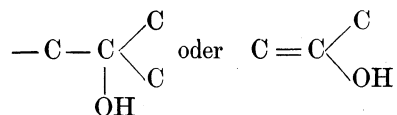
3) Die Konstitution dieser Oxysäureamide, für welche die Formeln



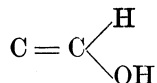
diskutiert werden, ist jetzt von G. Cramer (B. 31, 2813 [1898]) als der ersteren Formel entsprechend erwiesen worden.

bildung mit wässrigem oder alkoholischem oder sonstwie gelöstem NH_3 ein (und zwar bei β -, γ - und δ -Laktonen):

1. Wenn das Hydroxyl tertiär ist:

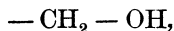


2. Wenn dasselbe sekundär und ungesättigt ist:

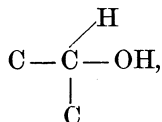


Die Reaktion führt hingegen bloss zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn

3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:



4. oder einem gesättigten sekundären Alkohol:



oder endlich

5. Phenolcharakter besitzt.

Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls eine Reaktion erzwungen werden, analog wie im Orthonitrophenol¹⁾ schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur direkte Substitution des Hydroxyls durch den Ammoniakrest stattfindet.

Lässt man bei Abwesenheit von Wasser Ammoniak auf hoch erhitzte aromatische Laktone (300°) einwirken, so tritt direkt Ersatz des einen Sauerstoffatoms durch die NH-Gruppe ein²⁾.

4. Verhalten der Laktone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat.

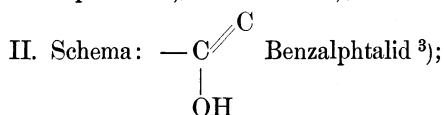
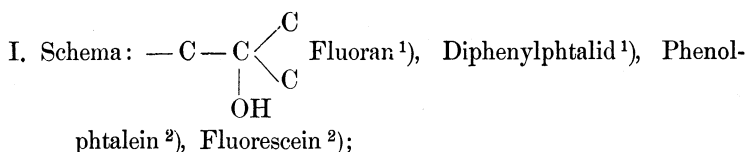
Analoge Regelmässigkeiten, wie bei der Einwirkung von Ammoniak, zeigen sich auch hier.

Es tritt sonach: 1. Kondensation unter Wasserabspaltung ein:

Wenn das Hydroxyl der zugehörigen Oxysäure tertiär ist:

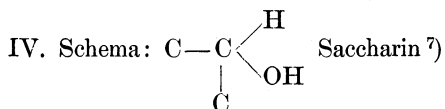
1) B. 19, 1751 (1886).

2) Graebe, B. 17, 2598 (1884).

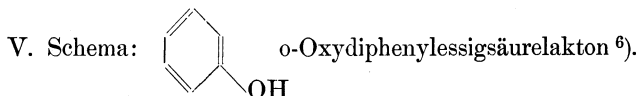


2. Es tritt Aufspaltung des Laktonringes und Addition der Base unter Bildung eines Oxyssäurehydrazides ein, wenn das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:

III. Schema: $\text{—CH}_2\text{—OH}$: Valerolakton⁴⁾, Phtalid^{4) 5) 6)}
oder einem gesättigten sekundären Alkohol:



oder endlich Phenolcharakter besitzt:



Die von Wedel⁶⁾ studierten Derivate des nicht substituierten Hydrazins werden — ebenso wie die Phenylhydrazide — von Alkalien leicht verseift. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung und Essigsäureanhydrid regeneriert das Lakton. Mit Aldehyden (Benzaldehyd, Phtalaldehydsäure) geben diese Körper Kondensationsprodukte (Reaktion von Curtius und Struve⁸⁾).

5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine:

G. Cramer, B. **31**, 2814 (1898).

6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Laktone:

Hans Meyer, M. **19**, 715 (1898), siehe auch p. 375.

1) R. Meyer u. Saul, B. **26**, 1273 (1893).

2) Gattermann u. Ganzert, B. **32**, 1133 (1899).

3) Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).

4) Wislicenus, B. **20**, 401 (1887).

5) R. Meyer u. Saul a. a. O.

6) Wedel, Dissertation Freiburg, pag. 63 (1900). — B. **33**, 766 (1900).

7) E. Fischer u. Passmore, B. **22**, 2733 (1889).

8) J. pr. (2) **50**, 301 (1893).

7. Einwirkung von Hydroxylamin.

Im allgemeinen wirkt Hydroxylamin auf Laktone nicht ein¹⁾. Vgl. indessen Hans Meyer, M. **18**, 407 (1897).

8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Laktone:

Bredt, B. **19**, 514 (1886).

G. Kramer, B. **31**, 2813 (1898).

9. Aufspaltung durch nascierenden Wasserstoff:

E. Fischer, B. **22**, 2204 (1889).

¹⁾ Lach, B. **16**, 1782 (1883).

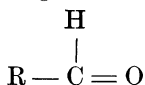
Drittes Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Karbonylgruppe.

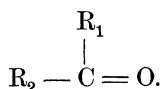
Erster Abschnitt.

Qualitativer Nachweis der Karbonylgruppe.

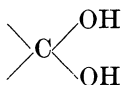
Die Karbonylgruppe bildet den charakteristischen Bestandteil von zwei Gruppen von Substanzen, den Aldehyden, bei denen die C:O-Gruppe einerseits an Wasserstoff gebunden ist:



und den Ketonen, bei denen beide Kohlenstoffvalenzen an organische Reste gebunden sind:



Die Reaktionen der Karbonylgruppe sind hauptsächlich durch ihren ungesättigten Charakter bedingt; die Aldehyde und Ketone addieren dementsprechend verschiedene Arten von Substanzen, die man von den durch die Hydratform der Aldehyde und Ketone gebildeten Glykolen

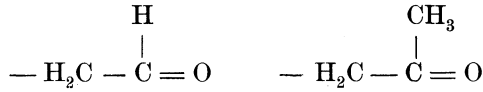


ableiten kann¹⁾.

Diese Glykole sind als solche nur dann beständig, wenn mit der CO-Gruppe mindestens ein sehr saurer Rest verbunden ist (Chloralhydrat, Mesoxalsäure).

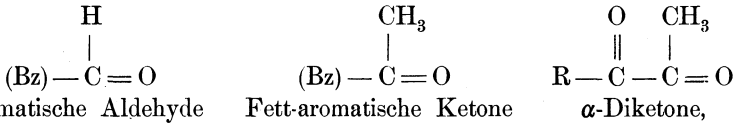
¹⁾ In manchen Fällen auch von vierwertigem Sauerstoff.

Der Charakter der mit der CO-Gruppe verbundenen Radikale bestimmt überhaupt das Verhalten der ersteren gegen Reagentien. Man kann daher die karbonylhaltigen Substanzen einteilen in solche, die zwei elektropositive Reste besitzen:



Aldehyde und Ketone der Fettreihe,

solche, die einen positiven und einen negativen Rest tragen:

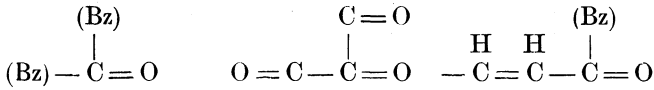


Aromatische Aldehyde

Fett-aromatische Ketone

α -Diketone,

und endlich solche, welche nur mit sauren Resten verbunden sind:



Aromatische Ketone

Triketone

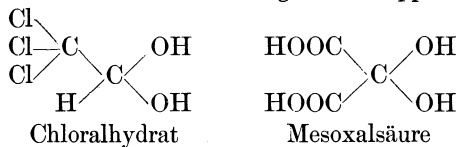
Ungesättigte Ketone.

Soweit die Reaktionen dieser Substanzen durch das elektrochemische Verhalten der Komponenten bestimmt sind, zeigen sich infolgedessen Unterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen, und man kann daher spezifische Aldehydreaktionen u. s. w. beobachten.

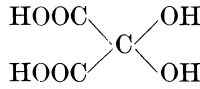
1. Reaktionen, welche der C : O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind.

a) Acetalbildung.

Während, wie schon erwähnt, Glykole, welche beide Hydroxylgruppen am selben C-Atom enthalten, nur dann beständig sind, wenn neben letzteren sich noch eine stark negative Gruppe befindet:



Chloralhydrat

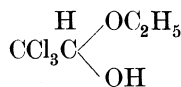


Mesoxalsäure

sind die entsprechenden Alkyläther (Acetale) sehr stabile Substanzen.

Darstellung von Acetalen: E. Fischer und Giebe, B. **30**, 3053 (1897), B. **31**, 645 (1898), Claisen, B. **31**, 1011 (1898), E. Fischer und Haffa B. **31**, 1989 (1898).

Als halbseitiges Acetal ist das Chloralalkoholat

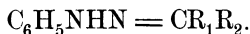


aufzufassen.

Derartige Substanzen können nach der Zeisel'schen Methode (pag. 488) analysiert werden¹⁾.

b) Darstellung von Phenylhydrazonen (E. Fischer)²⁾.

Karbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Hydrazonen der Formel



Doppelhydrazone mit benachbarten Hydrazingruppen heissen Osazone, sonst Dihydrazone.

Die Reaktion erfolgt in der Regel am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung, oft schon in der Kälte, fast immer in kurzer Zeit beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur, oft auch am besten beim Stehen mit konzentrierter Essigsäure in der Kälte (Overton)³⁾.

Nach E. Fischer²⁾ wird die Substanz in Wasser gelöst resp. suspendiert, oder wird eine alkoholische Lösung mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, das mit der anderthalbfachen Menge kristallisierten essigsäuren Natrons in 8 bis 10 Teilen Wasser gelöst wurde, oder man benutzt eine Mischung aus gleichen Vol. 50%iger Essigsäure verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser, die für jeden Versuch frisch bereitet wird.

Bei kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl Tropfen Base und 50%ige Essigsäure.

Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen vorher durch Natronlauge oder Soda neutralisiert werden. Aldehyde und α -Diketone⁴⁾, nicht aber die einfachen Ketone, reagieren auch mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andere ölige Produkte erzeugt. Sie muss durch Harnstoff zerstört werden.

Besonders empfindliche Hydrazone werden auch schon durch überschüssiges Phenylhydrazin angegriffen⁵⁾.

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrtümern Anlass geben (Anderlini)⁶⁾.

Nach einigem Stehen oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuscheiden. In letzterem Falle wird es aus Wasser, Alkohol oder Benzol gereinigt. Für

1) Schmidinger, M. **21**, 36 (1900).

2) B. **16**, 661 Anm., 2241 (1883). — B. **17**, 572 (1884). — B. **22**, 90 Anm. (1889).

3) B. **26**, 20 (1893). Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls auf seiner Wasserentziehung und der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben.

4) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901).

5) B. **35**, 1166 (1902).

6) B. **24**, 1993 Anm. (1891).

viele Fälle empfiehlt es sich, die Hydrazone (Osazone) zu ihrer Reinigung in Pyridin zu lösen und durch Benzol, Ligroin oder Äther zu fällen. (Neuberg¹⁾). Zur Extraktion von Hydrazonen aus komplexen Mischungen ist Essigäther sehr empfehlenswert. (Tanret²⁾).

Manchmal empfiehlt es sich, den zu untersuchenden Körper mit Phenylhydrazinbase ohne Verdünnungsmittel zu erhitzen³⁾, selbst unter Druck⁴⁾, wenn keine Gefahr der Hydrazidbildung vorliegt.

Man giesst danach in Wasser und presst das ausgeschiedene Hydrazon ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, um den Überschuss an Phenylhydrazin zu entfernen, und krystallisiert um.

Oder man wäscht das Reaktionsprodukt mit Glycerin und verdrängt das letztere mit Wasser⁵⁾.

Die Ketone der Fettreihe reagieren auch leicht in ätherischer Lösung. Das gebildete Wasser entfernt man durch frisch geglühte Pottasche.

In Ketophenolen und Ketoalkoholen empfiehlt es sich, die Hydroxylgruppen zu acetylieren, Säuren gelangen als Ester oder nach Bamberger⁶⁾ als Natronsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensieren (Elbers⁷⁾).

Über die Darstellung von Hydrazonen aus Oximen siehe das Register.

Auch das Karbonyl mancher Laktone und Säureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagieren⁸⁾, ein Verhalten, welches diese Verbindungen gegen Hydroxylamin nicht zeigen⁹⁾.

Dagegen¹⁰⁾ sind manche Chinone teils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagieren nur mit einem Molekül Phenylhydrazin, wie die Naphtochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydierend auf das Reagens unter Bildung von Benzol (Benzochinon, Toluchinon etc). Auch ortho-disubstituierte Ketone reagieren oft nicht mit Phenylhydrazin (Baum¹¹⁾, V. Meyer¹²⁾).

1) B. **32**, 3384 (1899).

2) Bull. (3) **27**, 392 (1902).

3) Ciamician u. Silber, B. **24**, 2985 (1891). — Baeyer, B. **27**, 813 (1894).

4) M. **14**, 395 (1893).

5) Thoms, B. **29**, 2988 (1896).

6) B. **19**, 1430 (1886).

7) Ann. **227**, 353 (1885).

8) R. Meyer u. E. Saul, B. **26**, 1271 (1893). — Hemmelmayr, M. **13**, 667 (1892). — Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).

9) V. Meyer u. Münchmeyer, B. **19**, 1706 (1886). — Hötte, J. pr. Ch. (2) **33**, 99 (1886).

10) Siehe pag. 469.

11) B. **28**, 3209 (1895).

12) B. **29**, 830, 836 (1896).

Durch einen eigentümlichen Oxydationsvorgang hingegen, wobei aus einem Teile des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehen, werden aus den Oxyketonen und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet (E. Fischer und Tafel¹).

Über Reinigung des käuflichen Phenylhydrazins siehe B. Overton²).

Schmelzpunktsbestimmung von Phenylhydrazonen³). Der Schmelzpunkt dieser Derivate wird im allgemeinen je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden hoch gefunden. Vergleichbare Werte erhält man nur dann, wenn die Schnelligkeit der Temperatursteigerung angegeben wird. Am zweckmässigsten ist es, nach einem Vorversuche die Heizflüssigkeit auf eine wenig unter dem Schmelzpunkte befindliche Temperatur zu bringen und dann erst die Substanz einzuführen und den Versuch zu beendigen. Der Schmelzpunktsangabe ist stets auch die Badtemperatur beizufügen.

Phenylhydrazinsulfosäure bildet mit aromatischen Aldehyden ausschliesslich Additionsprodukte⁴).

c) Darstellung substituierter Hydrazone.

In vielen Fällen sind substituierte Hydrazone, welche besonders gut krystallisierende Derivate liefern, zum Nachweise der CO-Gruppe empfehlenswert. Es kommen hier hauptsächlich die folgenden Substanzen in Betracht:

Parabromphenylhydrazin,
 Meta- und Paranitrophenylhydrazin,
 Methylphenylhydrazin,
 Benzylphenylhydrazin,
 Diphenylhydrazin,
 Naphtylphenylhydrazin.

Parabromphenylhydrazin.

Dieses Reagens ist namentlich zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Ribose, Arabinose) sehr geeignet (E. Fischer⁵).

Von Tiemann und Krüger⁶) ist dasselbe speziell zur Darstellung des Ionon- und Ironhydrazons benutzt worden.

Das p-Bromphenylhydrazin wird in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gebracht, wobei Temperaturerhöhung durch Kochen zu vermeiden ist, zur Hintanhaltung der Bildung von Acet-p-Bromphenylhydrazin⁷).

1) B. **20**, 3386 (1887).

2) B. **26**, 19 (1893).

3) Siehe pag. 46.

4) Biltz, Maué und Sieden, B. **35**, 2000 (1902).

5) B. **24**, 4221 Anm. (1891).

6) B. **28**, 1755 (1895).

7) B. **26**, 2190 (1893).

Zum Umkrystallisieren der gebildeten Hydrazone wird zweckmässig etwas verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroin (bei Luftabschluss) verwendet. Die anderen Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rotfärbung.

Neuberg¹⁾ empfiehlt, die ursprüngliche Fischer'sche Vorschrift der Hydrazonbereitung anzuwenden. Das p-Bromphenylhydrazon der Glukuronsäure erhielt er folgendermassen:

Fügt man zu 250 cm³ wässriger Glukuronsäurelösung eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 gr salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 6 gr Natriumacetat, so trübt sich die Flüssigkeit, wird aber beim Erwärmen im Wasserbade wieder klar. Nach 5—10 Minuten beginnt die Ausscheidung hellgelber Nadeln. Man entfernt das Wasserbad und erhält beim Abkühlen eine reichliche Krystallmenge. Man saugt dieselbe ab, erhitzt das klare Filtrat von neuem im Wasserbad bis zur Krystallabscheidung, lässt erkalten, saugt ab u. s. w. Durch 4—5 malige Wiederholung dieser Operation gelingt es in 2—3 Stunden, fast die gesamte Glukuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die verschiedenen, auf einem Filter gesammelten Niederschläge der Hydrazinverbindung wäscht man an der Saugpumpe (am besten auf einer Porzellannutsche mit grosser Oberfläche) gründlich mit warmem Wasser und dann mit absolutem Alkohol, bis dieser ganz schwach gelb gefärbt abläuft. Hierdurch entfernt man eine anhaftende dunkle Substanz und erhält die Verbindung als leuchtend hellgelbe Krystallmasse²⁾.

Darstellung von Parabromphenylhydrazin (Michaelis).

20 gr Phenylhydrazin werden in 200 gr Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmässig verteilt.

Man kühlt nun auf 0° ab und lässt unter starkem Schütteln in 10 bis 15 Minuten 22.5 gr Brom eintropfen. Nach 24 stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und zersetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Äther extrahiert und nach dem Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, zu dessen Reduktion man 60 gr Zinnchlorid einträgt. Den entstandenen Niederschlag versetzt man — nach dem Absaugen und Waschen mit starker Säure — mit Wasser und überschüssigem Alkali und reinigt die Base, wie oben angegeben.

¹⁾ B. **32**, 2395 (1899).

²⁾ Andere p-Bromphenylhydrazone: B. **28**, 2191, 2491 (1895). — B. **33**, 2996 (1900). — B. **33**, 3229 (1900). — Z. physiol. **29**, 256 (1900).

Ausbeute 80 0/0.

Das p-Bromphenylhydrazin ist möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gut schliessenden, gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmässig durch Kohlensäure oder Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren.

Gut krystallisierte und ausreichend trockene Präparate halten sich jahrelang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodalösung hinzuzusetzen.

Reines p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109 0,

Acet-p-Bromphenylhydrazin bei 167 0 (Tiemann und Krüger).

Metanitrophenylhydrazin¹⁾.

Darstellung. 10 gr m-Nitroanilin werden durch Erwärmen in 100 gr konzentrierter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitroanilin teilweise aus. Diese Lösung wird bei niederer Temperatur mit 5 gr Natriumnitrit — gelöst in 35 gr Wasser — diazotiert. Die braun gewordene Flüssigkeit lässt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehen, bis das auskrystallisierte salzsaure Nitranilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 gr Zinnchlorür, in dem gleichen Gewichte konzentrierter Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben; die Temperatur soll dabei nicht viel über 0 0 steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Jeder Tropfen der Zinnchlorürlösung bringt eine rötliche Ausscheidung hervor.

Nach beendigter Reduktion wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, in viel heissem Wasser gelöst und durch die warme, braune Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure m-Nitrophenylhydrazin in losen, kurzen, durchsichtigen, gelb gefärbten Tafeln aus.

Die Base gewinnt man aus dem salzsauren m-Nitrophenylhydrazin, indem man dasselbe mit Natriumacetat zersetzt. Aus Alkohol krystallisiert, bildet sie feine, kanariengelbe, faserige Nadelchen vom Schmelzpunkt 93 0.

Wichtiger als dieses, nur gelegentlich¹⁾ verwendete Produkt, ist das namentlich von Bamberger empfohlene

Paranitrophenylhydrazin.

Darstellung²⁾: 10 gr p-Nitroanilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 gr Salzsäure (37 0/0), etwas Eis und 6 gr Natriumnitrit in 10 gr Wasser diazotiert; die eventuell filtrierte Lösung wird, nachdem sie mittelst gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 cm³ verdünnt ist, langsam

¹⁾ Bischler u. Brodsky, B. 22, 2809 (1889).

²⁾ B. 29, 1834 (1896).

und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfitlauge (50 cm³), zu welcher noch 10 gr festes Kaliumkarbonat zuvor hinzugefügt sind, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Krystallbrei des Salzes NO₂.C₆H₄NSO₃KNHSO₃K verwandelt. Dasselbe wird scharf abgenutzt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, filterfeucht in einer Schale mit 40 cm³ Salzsäure (37 0/0) + 40 cm³ Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in konz. wässriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schlusse mit Natriumacetat versetzt; die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein. Aus der Mutterlauge erhält man durch Neutralisieren noch weitere Mengen von Hydrazin.

Zum Nachweise von Aldehyden und Ketonen¹⁾ fügt man in der Regel die wässrige Lösung des Chlorhydrates der wenn möglich ebenfalls wässrigen Lösung des Untersuchungsobjektes hinzu; ist dieses Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer, essigsaurer etc. Lösung zur Anwendung.

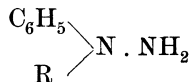
Das Paranitrophenylhydrazin liefert Derivate, die sich nicht nur durch grosse Beständigkeit und ausserordentliches Krystallisationsvermögen, sondern auch durch bequeme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen. Zur Reinigung empfiehlt sich Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Äther²⁾.

Manche p-Nitrophenylhydrazone sind so stark sauer, dass sie sich in wässrigen Ätzlaugen auflösen; derartige Salzlösungen sind immer gefärbt (tiefrot oder tiefblau). Die Färbung tritt namentlich bei Alkoholzusatz hervor³⁾.

Dagegen sind die Phenylhydrazone vieler Oxyaldehyde in Kalilauge unlöslich⁴⁾.

as-Methylphenylhydrazin.

Für die Erkennung und Isolierung der Ketosen, welche sonst mangels charakteristischer Reaktionen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, sind die sekundären asymmetrischen Hydrazine vom Typus



speziell das Methylphenylhydrazin nach den Untersuchungen von Neu-

¹⁾ Bamberger, B. **32**, 1804 (1899). — Hyde, B. **32**, 1810 (1899). — Feist, B. **33**, 2098 (1900). — Wohl u. Neuberg, B. **33**, 3095 (1900). — Bamberger u. Grob, B. **34**, 546 Anm. (1901).

²⁾ Neuberg, B. **32**, 3385 Anm. (1899).

³⁾ Bamberger u. Djierdjian, B. **33**, 536 (1900). — Blumenthal u. Neuberg, Deutsche med. Woch. **1901**, Nr. 1.

⁴⁾ Anselmino, B. **35**, 4099 (1902).

berg¹⁾ vorzüglich geeignet. Es geben nämlich nur die Ketozucker mit dieser Hydrazinbase ein Methylphenylosazon, während die Aldosen und Aminozucker vom Typus des Chitosamins dazu nicht befähigt sind. Die beiden letzteren liefern damit ausschliesslich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt bzw. unterschieden werden können.

Bei den Zuckern nimmt die Beständigkeit der Osazone mit der Grösse des neben der Phenylgruppe im Hydrazin vorhandenen Radikals ab, während nach Lobry de Bruyn und Ekenstein²⁾ die Schwerlöslichkeit der Hydrazone mit der Grösse des Substituenten zu steigen pflegt.

Man wird daher zur Darstellung der Osazone das Methyl-, für Hydrazone das Benzyl- und Diphenylhydrazin vorziehen.

Beispielsweise werden zur Darstellung des d-Fructose-Methylphenylosazons 1,8 gr Lävulose in 10 cm³ gelöst, 4 gr Methylphenylhydrazin und soviel Alkohol zugesetzt, dass eine klare Lösung entsteht. Nach Zusatz von 4 cm³ Essigsäure von 50 % färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Man erwärmt noch 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade und lässt dann das Osazon auskrystallisieren. Zur Reinigung benutzt man 10%igen Alkohol und dann ein Gemisch von Chloroform und Petroläther.

Darstellung des Methylphenylhydrazins³⁾.

Ein Gemisch von 5 Teilen käuflichen Methylphenylnitrosamins und 10 Teilen Eisessig wird in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren in ein Gemenge von 35 Teilen Wasser und 20 Teilen Zinkstaub eingetragen, wobei man die Temperatur der Flüssigkeit durch successiven Zusatz von 45 Teilen Eis auf 10 bis 20° hält. Nachdem das Gemisch unter öfterem Umrühren noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wird bis nahe zum Sieden erhitzt, nach einiger Zeit heiss filtriert und der zurückbleibende Zinkstaub mehrmals mit warmer stark verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Die Base wird am besten in der Wärme durch einen grossen Überschuss sehr konzentrierter Natronlauge abgeschieden und in Äther aufgenommen. Das so erhaltene Rohöl wird mit der berechneten Menge 40%iger Schwefelsäure versetzt, auf 0° abgekühlt und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt. Die abgeschiedene Krystallmasse wird mit Alkohol gewaschen, abgepresst und aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das so gereinigte Sulfat wird durch konzentrierte

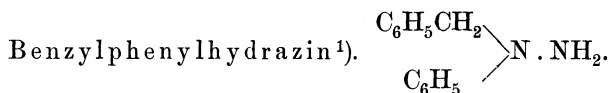
1) B. **35**, 959, 2626 (1902). — E. Fischer, B. **22**, 91 (1889).

2) Rec. **15**, 225 (1896).

3) E. Fischer, Ann. **190**, 153 (1877). — **236**, 198 (1886).

Lauge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base, am besten im Vakuum, destilliert.

Siedepunkt bei 35 mm 131° (corr.), bei Atmosphärendruck 227° C.



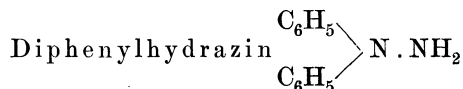
Dasselbe ist namentlich für die Isolierung von Zuckern wertvoll, da es sehr schwerlösliche Hydrazone bildet.

Darstellung^{1) 2)}: Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Benzylchlorid werden unter Kühlung gemischt und dann mehrere Stunden lang auf 115 – 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wärmt man auf dem Wasserbade wieder an und setzt Wasser zu. Das salzsaure Phenylhydrazin geht in Lösung, während das α -Benzylphenylhydrazin als schweres Öl völlig ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung nimmt man mit Äther auf, trennt die wässrige Schicht ab, wäscht den Äther mit destilliertem Wasser und schüttelt dann mit verdünnter Salzsäure, in welcher das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins sich löst, während die Verunreinigungen in dem Äther bleiben. Die Lösung des Chlorhydrates wird auf dem Wasserbade eingedampft und das Salz durch konzentrierte Salzsäure in Form weisser Nadeln gefällt. Smp. 166 – 167° .

Die freie Base, durch Ätzkali abgeschieden, bildet ein schweres, schwach bräunlich gefärbtes Öl, das sich selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillieren lässt.

Zur Darstellung von Hydrazonen arbeitet man am besten in neutraler alkoholischer Lösung.

So krystallisiert z. B. das 1-Xylosebenzylphenylhydrazon aus, wenn man 3 gr Xylose, in 5 cm^3 Wasser gelöst, mit einer Lösung von 4 gr Benzylphenylhydrazin in 20 cm^3 absol. Alkohol mischt und nach gelindem Erwärmen mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Nach einigen Stunden ist die ganze Masse zu einem Brei seidenglänzender weisser Nadeln erstarrt.



ist auch hauptsächlich in der Zuckerreihe mit Vorteil verwendet worden³⁾.

1) Minnuni, Gazz. **22** (2), 219 (1892).

2) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, Rec. **15**, 97, 227 (1896). — Ruff u. Ollendorf, B. **32**, 3235 (1899). — Hilger u. Rothenfusser, B. **35**, 1843 (1902). — Neuberg, B. **35**, 962 (1902).

3) B. **33**, 2245 (1900).

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin verbindet sich das weniger basische Diphenylhydrazin in der Kälte erst nach längerem Stehen mit den gewöhnlichen Zuckerarten, liefert dann aber beständige, in Wasser schwer lösliche und schön krystallisierende Hydrazone. Rascher erfolgt die Reaktion beim Erwärmen. Da die Base sowohl in Wasser, als auch in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich ist, so benutzt man alkoholische Lösungen.

Darstellung¹⁾: Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen käuflichen Diphenylamins in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1.19) werden allmählich 35 Teile salpetrigsaures Natron (28 % N_2O_3 enthaltend) in konzentrierter wässriger Lösung (2 : 3) unter gutem Umschütteln eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs dunkelgrün, gegen Ende der Operation meist dunkelbraun und scheidet neben Chlor-natrium reichliche Mengen des Nitrosamins in blätterigen Krystallen ab. Durch starke Abkühlung und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des letzteren ziemlich vollständig ausgefällt, während die dunkelgefärbten öligen, vorzüglich von Verunreinigungen des Diphenylamins herstammenden, Nebenprodukte grösstenteils in Lösung bleiben. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, welche nach Entfernung des beigemengten Kochsalzes durch Waschen mit Wasser aus fast reinem Nitrosamin besteht.

Zur vollständigen Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin (Siedepunkt 70 bis 100°), worin dasselbe in der Wärme ausserordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Zur Umwandlung in die Hydrazinbase wird die Lösung des Nitrosamins in der 5 fachen Menge Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und allmählich Eisessig in kleinen Mengen zugegeben, wobei gut gekühlt werden muss. Die Reaktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigentümliche grünblaue Färbung zeigt. Die heiss vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wird auf $\frac{1}{4}$ ihres Volums eingedampft und mit einem grossen Überschusse von rauchender Salzsäure allmählich unter Abkühlen und Umrühren versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird zur Trennung von zurückbleibendem Diphenylamin dreimal in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure gefällt und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisiert, worauf es vollkommen farblose feine Nadeln bildet. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base erstarrt nach mehrtägigem Stehen in der Kälte, oder wird durch Vakuumdestillation in krystallisierbare Form gebracht. (Siedepunkt gegen 220° bei 40–50 mm.) Die schwach violett gefärbten Krystalle werden mit etwas Ligroin gewaschen

¹⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 174 (1878). — Stahel, Ann. **258**, 242 (1891). — Overton, B. **26**, 19 (1893).

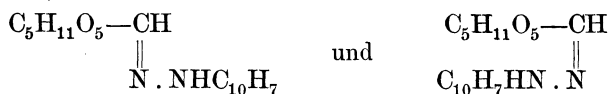
und dann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Farblose Tafeln, Smp. 34.5°. —

β -Naphthylhydrazin.

Darstellung¹⁾. 50 gr β -Naphthylamin werden mit der gleichen Menge starker Salzsäure sehr fein zerrieben, dann mit 400 gr Salzsäure (spez. Gew. 1.10) in eine Flasche gespült, gut abgekühlt und langsam unter energischem Schütteln mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wird nun sofort unter lebhaftem Rühren in eine kalte salzsaure Lösung von 250 gr krystallisiertem Zinnchlorid eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag grösstenteils gelöst und die Flüssigkeit fast farblos geworden ist.

Aus der abgekühlten Lösung scheidet sich das salzsaure Hydrazin nahezu vollständig als schwach gefärbter Krystallbrei ab. Man krystallisiert aus Wasser um und fällt aus der heissen Lösung die freie Base mittelst Lauge. Aus Wasser erhält man dann das Hydrazin in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124–125°. — Das Naphthylhydrazin ebenso wie seine Derivate, ist lichtempfindlich, namentlich in feuchtem Zustande²⁾. An der Luft oxydiert es sich langsam unter Rotfärbung. Beständiger sind das Chlorhydrat und das Oxalat.

Die β -Naphthylhydrazone der Zuckerarten²⁾³⁾ zeichnen sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus, doch ist zu bemerken, dass man je nach der Darstellungsweise (verdünnt essigsaure oder schwach alkalisch-alkoholische Lösung) verschiedene Produkte erhalten kann, wahrscheinlich entstehen Stereoisomere nach den Formeln:



Im Allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung die Naphthylhydrazone der labileren Form (grössere Löslichkeit, niedrigerer Schmelzpunkt, leichtere Zersetzlichkeit durch Licht und höhere Temperatur.) Es empfiehlt sich daher gewöhnlich, statt vom salzsauren Salze auszugehen, das mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt, mit der konzentrierten wässrigen Lösung des Zuckers zur Reaktion gebracht wird, (Ekenstein und Lobry de Bruyn) etwa nach dem folgenden, für die Darstellung von Galaktose-, Dextrose- und Arabinose- β -Naphthylhydrazon ausgearbeiteten Verfahren vorzugehen²⁾.

¹⁾ E. Fischer, Ann. **232**, 242 (1886). — Hanuš, Z. Unters. Nahrungsm. **3**, 351 (1900).

²⁾ Hilger u. Rothenfusser, B. **35**, 1841 Anm. (1902). — B. **35**, 4444 (1902).

³⁾ Van Ekenstein u. Lobry de Bruyn, Rec. **15**, 97, 225 (1896). — B. **35**, 3082 (1902).

1.0 gr Zucker wird in 1 cm³ Wasser unter Erwärmung gelöst, und andererseits 1.0 gr freies β -Naphthylhydrazin in 20—40 cm³ Alkohol von 96 0/0. Beide Lösungen werden warm zusammengossen, filtriert und bis zur Abscheidung des Hydrazons in verschlossener Flasche unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Das Hydrazon wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Zur Analyse der Naphthylhydrazone dient ihre Spaltbarkeit vermittelt Formaldehyd oder Benzaldehyd.

Man erwärmt mit Benzaldehyd und Salzsäure und wägt das gebildete Benzaldehydnaphthylhydrazon.

Über Isomerie bei Hydrazonen siehe noch: B **24**, 35, 27 (1891), — **26**, 9, 18 (1893), — **29**, 793, Ref. 863 (1896), — **30**, 1240 (1897), — **31**, 1249 (1898), — **34**, 2001 (1901), — Am **16**, 107 (1894), — C. r. **135**, 630 (1902). — Ferner: B. **25**, 1939 (1892). — **28**, 64 (1895) [Osazone].

Über Dibromphenylhydrazin, symm. Tribromphenylhydrazin, Tetra-bromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod- sowie m-Dijodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe A. Neufeld¹⁾.

Über 2.4-Dinitrophenylhydrazone und Pikrilhydrazone: Attilio Purgotti²⁾.

Als Lösungsmittel für schwer lösliche Hydrazone und Osazone³⁾ haben sich neben Eisessig und Ligroin hauptsächlich Pyridin und Toluol, ferner Mischungen von Methyl-(Amyl)-alkohol mit Chloroform und Benzol, bewährt.

Über Spaltung der Hydrazone:

Mittelst Salzsäure: E. Fischer, B. **22**, 3218 (1889).

„ Benzaldehyd: Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, Ann. **288**, 144 (1895). — B. **35**, 2000 (1902).

„ Formaldehyd: Ruff und Ollendorff, B. **32**, 3234 (1899), vgl. Neuberg, B. **33**, 2245 (1900).

d) Darstellung von Oximen (V. Meyer⁴⁾).

Zur Bildung von Oximen wird das Hydroxylamin entweder als

Freie Base, oder als

Chlorhydrat, als

Hydroxylaminmonosulfosaures Kali oder als

Zinkchloridbhydroxylamin

verwendet.

¹⁾ Ann. **248**, 93 (1888).

²⁾ Gaz. **24** (I), 554 (1894).

³⁾ Neuberg, B. **32**, 3384 (1899). — Hilger u. Rothenfusser, B. **35**, 4444 (1902).

⁴⁾ V. Meyer u. Janny, B. **15**, 1324, 1525 (1882). — Janny, B. **15**, 2778 (1882). — B. **16**, 170 (1883).

Zur Darstellung von Aldoximen lässt man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumkarbonat ($1/2$ Mol.) in der Kälte einwirken.

Manchmal erweist es sich auch als zweckmässig, von dem betreffenden Aldehydammoniak auszugehen. So stellt man nach Dunstan und Dymond¹⁾ Acetaldoxim dar, indem man die der Gleichung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}, \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{NOH}$ entsprechenden Mengen der Materialien trocken zusammen verreibt. Dabei verflüssigt sich die Masse zum Teile. Man extrahiert das entstandene Oxim mittelst Äther, trocknet und fraktioniert. Das Destillat erstarrt in der Kälte zu langen, bei $46,5^{\circ}$ schmelzenden Nadeln.

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wässrig-alkoholischer Lösung.

Man lässt 12 Stunden, eventuell länger (bis zu 8 Tagen) stehen, schüttelt mit Äther aus, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximiert man in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche²⁾.

Bei Darstellung der Oxime der Zuckerarten, welche in Wasser so leicht löslich sind, dass sie bei Verwendung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Ätznatron nicht von den anorganischen Salzen getrennt werden können, wird die Substanz in der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin aufgelöst. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert das Aldoxim aus³⁾.

Die alkoholische Hydroxylaminlösung bereitet man nach Volhard⁴⁾, indem man die berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Kalihydrat mit wenig Wasser anrührt und mit absolutem Alkohol übergiesst, dann vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert. Die so erhaltene Hydroxylaminlösung färbt sich stets ein wenig gelb, was sich nach Tiemann vermeiden lässt, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet⁵⁾.

Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht.

Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wässriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, schliesst auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre ein und erhitzt 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 180° ⁶⁾.

1) Soc. **61**, 473 (1892). — **65**, 209 (1894).

2) Petraczek, B. **15**, 2783 (1882).

3) Wohl, B. **24**, 994 (1891).

4) Ann. **253**, 206 (1889).

5) B. **24**, 994 (1891). — Siehe auch pag. 448.

6) Homolka, B. **19**, 1084 (1886). — Schunck u. Marchlewski, B. **27**, 3464 (1894).

Dabei kann man aber statt der Oxime deren Umlagerungsprodukte (Amide) erhalten¹⁾.

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vorteile, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Karbonylverbindung einwirken zu lassen (Auwers²⁾).

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, dass auf 1 Mol. der in Alkohol gelösten Substanz $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mol. der salzsauren Base und $4\frac{1}{2}$ bis 6 Mol. Ätzkali zur Anwendung kommen. Die Reaktion pflegt dann bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, in wenigen Stunden beendet zu sein.

Statt durch Soda oder Ätzkali kann man die Neutralisation der Salzsäure auch durch andere Basen bewirken; so mischte Schiff³⁾ äquivalente Mengen von Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wässerigen Lösung der berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Äther das entstandene Oxim vom Anilinchlorhydrat getrennt.

Unanwendbar ist die Methode von Auwers bei der Darstellung von Dioximen, welche unter dem Einflusse von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximierung am Platze sein.

Chinon z. B. wird von alkalischer Hydroxylaminlösung lediglich zu Hydrochinon reduziert, gibt aber in wässriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Salzsäure ein Dioxim (Nietzki und Kehrman⁴⁾).

Phenylglyoxylsäure hingegen ist sowohl in alkalischer, als auch neutraler und saurer Lösung der Oximierung zugänglich⁵⁾.

Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bamberger⁶⁾ zur neutralen Alkalisalzlösung der Ketonsäure salzsaures Hydroxylamin; die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, namentlich beim Erwärmen. Ist die betreffende Ketonsäure in Wasser unlöslich, so fügt man noch ein weiteres Molekül Lauge hinzu, um das lösliche Alkalisalz zu erhalten. (Mylius⁷⁾).

Garelli⁸⁾ empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin, wegen eventueller Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methyläther zu oximieren.

1) B. **24**, 2386, 2388, 4051 (1891). — B. **26**, 1261 (1893).

2) B. **22**, 609 (1889).

3) B. **23**, 2731 (1895).

4) B. **20**, 614 (1887).

5) Seelig 370.

6) B. **19**, 1430 (1886).

7) Mylius, B. **19**, 2007 (1886).

8) Gazz. **21**, 2, 173 (1891).

In alkoholisch-ätherischer Lösung unter Kochen am Rückflusskühler wird nach Beckmann und Pleissner¹⁾ das Pulegonoxim gewonnen, ebenso das Dioxyacetoxim²⁾.

Mittelst hydroxylaminsulfosauren Kalis, des „Reduziersalzes“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik, hat Kostanecki³⁾ Oximierung in wässrig-alkalischer Lösung durchgeführt.

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im status nascens zur Einwirkung gelangt⁴⁾. Es besitzt übrigens den Vorteil grosser Wohlfeilheit.

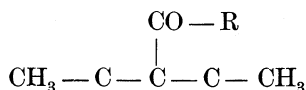
Von Crismer⁵⁾ wird das Zinkchloridbhydroxylamin ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{OH}$), namentlich auch zur Darstellung von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Chlorzink und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert.

Zur Darstellung dieses Körpers⁶⁾ wird in eine kochende, alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Teile), Zinkoxyd (5 Teile) eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers einige Minuten im Kochen erhalten.

Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Es ist wenig löslich in reinem Wasser und Alkohol, leicht in Flüssigkeiten, welche salzsaures Hydroxylamin enthalten.

Nach Kehrman⁷⁾, sowie Herzig und Zeisel⁸⁾ wird unter Umständen durch mehrfache Substitution der Orthowasserstoffe durch Halogen oder Alkyl die Ersetzbarkeit des Karbonylsauerstoffs durch den Hydroxylaminrest aufgehoben oder erschwert und zwar nicht bloss bei o-⁹⁾ und p-Chinonen, sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer¹⁰⁾

1) Ann. **262**, 6 (1891).

2) Piloty u. Ruff, B. **30**, 1663 (1897).

3) B. **22**, 1344 (1889).

4) Raschig, Ann. **241**, 187 (1887).

5) Bull. (3) **3**, 114 (1890).

6) B. **23**, R. 223 (1890).

7) B. **21**, 3315 (1888).

8) B. **21**, 3494 (1888).

9) Vgl. dagegen B. **22**, 1344 (1889).

10) B. **29**, 830, 836, 2564 (1896); vgl. Feit u. Davies, B. **24**, 3546 (1891).
 — Biginelli, Gazz. **24**, 1, 437 (1894). — Claus, J. pr. (2), **45**, 383 (1892).
 — Baum, B. **28**, 3209 (1895). — Harries u. Hübner, Ann. **296**, 301 (1897).
 — Siehe übrigens Dittrich u. V. Meyer, Ann. **264**, 166 (1891).

und Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig¹⁾ der Oximierung nicht zugänglich, und wo dennoch eine Reaktion erzwungen wird, erhält man an Stelle der Oxime die Produkte der Beckmann'schen Umlagerung²⁾.

Über einen anderen merkwürdigen Fall sterischer Behinderung der Oximbildung siehe Börnstein, B. **34**, 4349 (1901).

Gibt es sonach Carbonylgruppen, welche durch Oximierung nicht nachweisbar sind, so kann andererseits gelegentlich Karboxylkarbonyl von Säuren³⁾, Säureamiden⁴⁾ oder Estern⁵⁾ infolge Bildung von Hydroxamsäuren zu Irrtümern Anlass geben. Ebenso kann unter Umständen Oxyd- und Laktonsauerstoff reagieren.

Oxime aus Thioverbindungen.

Manche Ketone, welche nicht direkt mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen sind, liefern Oxime, wenn man sie vorher in ihre Thioverbindungen verwandelt.

So gelangte Tiemann⁶⁾ mit Hilfe des Thiokumarins zum Kumaroxim, während Kumin selbst von Hydroxylamin nicht angegriffen wird.

Während Rosindon auf die Base nicht einwirkt, kann man nach dieser Methode⁷⁾ leicht zum Rosindonoxim gelangen.

Graebe und Röder⁸⁾ erhielten ebenfalls das Oxim (und das Phenylhydrazon) des Xanthon im Umwege über das Xanthion.

Dagegen lässt dieses Verfahren bei den N-Alkylpyridonen⁹⁾ im Stich. Ketonreaktionen des γ -Lutidons: J. pr. (2) **64**, 496 (1902).

Doppelverbindungen der Oxime.

Viele Ketoxime besitzen die Fähigkeit, sich mit den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Verbindungen zu vereinigen. Oft lassen sich für die Zusammensetzung derartiger Doppelverbindungen gar keine rationellen Formeln finden, so dass man annehmen muss, dass je nach Temperatur und Konzentration verschiedene Körper (nach Art der Hydrate) entstehen, die dann in Mischung vorliegen.

Als solche Substanzen, die Verbindungen mit Ketoximen eingehen, sind zu erwähnen: Wasser (Wallach¹⁰⁾, Goldschmidt¹¹⁾), Blausäure

1) Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig, B. **32**, 1744 (1899).

2) Smith, B. **24**, 4058 (1891). — Auwers u. Meyenburg, Davies u. Feith, B. **24**, 2388 (1891). — Thorp, B. **26**, 1261 (1893).

3) Nef, Ann. **258**, 282 (1890).

4) C. Hoffmann, B. **22**, 2854 (1889).

5) Jeanrenaud, B. **22**, 1273 (1889).

6) B. **19**, 1662 (1886).

7) Dilthey, Dissertation, Erlangen (1900).

8) B. **32**, 1688 (1899).

9) Gutbier, B. **33**, 3358 (1900).

10) Ann. **279**, 386 (1894).

11) B. **23**, 2748 (1890). — B. **24**, 2808, 2814 (1891). — B. **25**, 2573 (1892).

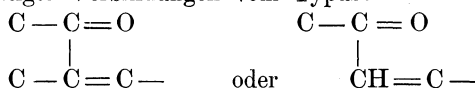
(Miller)¹⁾, Phenylisocyanat (Goldschmidt)²⁾, Jodnatrium (Goldschmidt)³⁾, Alkohol, Benzol (V. Meyer, Auwers⁴⁾, Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig^{5) 6) 7)}, Glycerin^{5) 6)}, Äthylenglykol^{5) 6)}, Tetrachlorkohlenstoff⁵⁾, Chinolin⁵⁾, Malonsäureester⁵⁾, Acetessigester⁵⁾, Äthyläther⁵⁾, Amylalkohol⁵⁾, Valeriansäure⁵⁾, Äthylenbromid⁵⁾, Nitrobenzol⁵⁾, Essigsäure^{5) 6)}, Anilin⁵⁾, Pyridin^{5) 6)}, Aceton^{5) 6)}, Methylalkohol⁵⁾, Chloroform⁵⁾.

Namentlich die Oxime der Tetrapyronverbindungen zeigen diese Eigentümlichkeit.

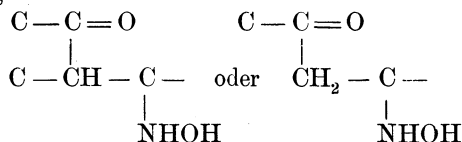
Die Doppelverbindungen der Oxime mit hoch siedenden organischen Lösungsmitteln schmelzen niedriger als die entsprechenden Oxime, die anderen zeigen den Schmelzpunkt der reinen Oxime⁶⁾.

Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin.

α β -Ungesättigte Verbindungen vom Typus:



reagieren mit Hydroxylamin derart, dass sich die Base zunächst an die doppelte Bindung addiert:



und erst überschüssiges Hydroxylamin greift auch die Carbonylgruppe unter Bildung der sogen. Oxaminoxime an^{8) 9)}. Die primär gebildeten Additionsprodukte geben dann weiter noch oft unter Ringschluss cyclische Anhydride (Isoxazole⁸⁾).

1) B. **26**, 1545 (1893).

2) B. **22**, 3101 (1889). — B. **23**, 2163 (1890).

3) B. **23**, 2748 (1890). — B. **24**, 2808, 2814 (1891). — B. **25**, 2573 (1892).

4) B. **22**, 540, 710 (1889).

5) Petrenko-Kritschenko, B. **33**, 744 (1900).

6) Petrenko-Kritschenko u. Kasanezky, B. **33**, 854 (1900).

7) Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig, B. **32**, 1744 (1899).

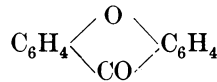
8) J. Bishop Tingle, Am. **19**, 408 (1897).

9) Wallach, Ann. **277**, 125 (1893). — Tiemann, B. **30**, 251 (1897). — Harries u. Lehmann, B. **30**, 231, 2726 (1897). — Minnuni, Gaz. **27**, (II), 263 (1897). — Harries u. Gley, B. **31**, 1808 (1898). — Harries u. Jablonski, B. **31**, 1371 (1898). — Harries u. Röder, B. **31**, 1809 (1898). — Bredt u. Rübel, Ann. **299**, 160 (1898). — Knoevenagel u. Goldsmith, B. **31**, 2465 (1898). — Harries, B. **31**, 2896 (1898). — Harries, B. **32**, 1315 (1899). — Knoevenagel, Ann. **303**, 224 (1899). — Harries u. Matffus, B. **32**, 1940, 1345 (1899). — Tiemann u. Tigges, B. **33**, 2960 (1900).

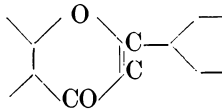
Terpenketone, welche eine $\alpha\beta$ -Doppelbindung in der Seitenkette enthalten, lagern nur ein Mol. Hydroxylamin an, unter Bildung von Oxaminoketonen. Bei der Oxydation einer wässrigen Lösung von Oxaminoketonen und Oxaminoximen durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd, liefern jene Substanzen, bei denen sich die Hydroxylamingruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom angelagert hat, farblose Dioxime, während diejenigen, bei welchen Anlagerung an ein tertiäres Kohlenstoffatom eingetreten war, eine dunkelblaue Lösung liefern. (Bildung eines wahren Nitrosokörpers.)

Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin.

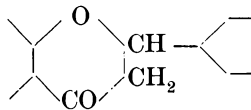
Weder das Xanthon



noch das Euxanthon reagieren mit Hydroxylamin (und Phenylhydrazin)¹⁾ und ebenso verhalten sich die Flavonderivate²⁾



Während es nun Graebe gelungen ist, das Xanthon im Umwege über das Xanthon zu oximieren³⁾, konnte Kostanecki⁴⁾ zeigen, dass diese merkwürdige Passivität des γ -Pyronringes aufgehoben wird, sobald der Pyronring in einen Dihydro- γ -Pyronring übergeht, wie ihn die von Kostanecki, Levi und Tambor⁴⁾ und von Kostanecki und Oderfeld⁵⁾ dargestellten Flavonone



enthalten. Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung der Flavonone mit salzsaurem Hydroxylamin geht die Oximbildung langsam von statten, setzt man noch die molekulare Menge Natriumcarbonat hinzu, so werden bereits nach kurzem Erhitzen die Flavonone quantitativ in ihre Oxime übergeführt.

1) V. Meyer u. Spiegler, B. **17**, 808 (1884).

2) Kostanecki, B. **32**, 1483 (1900).

3) Siehe pag. 425.

4) B. **32**, 330 (1899).

5) B. **32**, 1928 (1899).

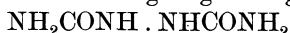
e) Darstellung von Semikarbazonen (Baeyer, Thiele¹).

Die Darstellung der gut krystallisierenden Semikarbazidderivate leistet namentlich in der Terpenreihe gute Dienste, in welcher Gruppe die Phenylhydrazone meist schlecht krystallisieren und leicht zersetzlich sind und auch die Oxime oft nicht in festem Zustande erhalten werden können.

Darstellung der Semikarbazid-Salze.

1. Semikarbazid-Chlorhydrat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.a) Aus Hydrazinsulfat (J. Thiele und O. Stange²).

Je 13 gr Hydrazinsulfat werden in 100 cm³ Wasser gelöst, mit 5.5 gr trockener Soda neutralisiert, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Überschusse von Kaliumcyanat (8.8 gr) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge Hydrazodikarbonamid,



ab, die sich durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen.

20 gr des so erhaltenen Benzalsemikarbazids werden mit 40 gr rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, dass eben alle feste Substanz in der Wärme gelöst wird. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Benzaldehyds wird in der Wärme wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht scheidet beim Erkalten den grössten Teil des salzsauren Semikarbazids in kleinen Nadelchen ab, welche durch Krystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht in schönen Prismen vom Zersetzungspunkte 173° erhalten werden.

Die Mutterlauge wird zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser durch Fällen mit Benzaldehyd wieder auf Benzalverbindung verarbeitet.

b) Aus Nitroharnstoff (Thiele und Heuser³).

225 gr rohen Nitroharnstoffs werden mit 1700 cm³ konzentrierter Salzsäure und etwas Eis angerührt. Man trägt das Gemisch in kleinen Portionen (namentlich anfangs) unter gutem Rühren in einen Brei von Eis mit überschüssigem Zinkstaub ein, indem man darauf achtet, dass die Temperatur stets auf ca. 0° gehalten wird.

Die Reduktion wird zweckmässig in einem emaillierten Blechtopfe vorgenommen, der durch eine Kältemischung gekühlt wird.

Wenn aller Nitroharnstoff eingetragen ist, lässt man noch kurze Zeit stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 gr essigsaurem Natron und gibt schliesslich 100 gr Aceton zu. Nach mehrstündigem Stehen in Eis oder besser Kältemischung scheidet sich Acetonsmikarbazon-Chlorzink als krystallinischer Niederschlag ab, der mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen wird. Ausbeute 40—55%.

¹) B. 27, 1918 (1894).

²) B. 28, 32 (1895).

³) Ann. 288, 312 (1895).

Je 200 gr Zinkverbindung werden mit 350 cm³ konzentrierter Ammoniaklösung digeriert und nach einigem Stehen das Zink abfiltriert.

Der Rückstand ist Acetonsemikarbazon, das nach der oben gegebenen Vorschrift auf Semikarbazidsalze zu verarbeiten ist.

Manche Ketone setzen sich mit dem salzsauren Semikarbazid wenig glatt um und geben chlorhaltige Reaktionsprodukte. In solchen Fällen verwendet man schwefelsaures Salz.

Darstellung des schwefelsauren Semikarbazids (Tiemann und Krüger)¹⁾.

Das nach Thiele dargestellte Filtrat von Hydrazodikarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskristallisierende Acetonsemikarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol gewaschen.

Darstellung von freiem Semikarbazid.

a) Nach Curtius und Heidenreich²⁾.

Zur Darstellung des Semikarbazids erhitzt man molekulare Mengen von Harnstoff und Hydrazinhydrat während 20 Stunden im Rohre auf 100°. Die Röhren zeigen beim Öffnen sehr geringen Druck und enthalten eine Krystallmasse, welche dem Harnstoff sehr ähnlich sieht; man spült ihren Inhalt mit Wasser in eine Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Den zähflüssigen Rückstand bringt man in einen Exsiccator über Schwefelsäure, wo derselbe bald zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; diese wird zur Entfernung des noch anhaftenden Hydrazinhydrates auf einen Tonteller gebracht und, nachdem sie vollkommen trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkristallisiert; hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazodikarbonamid ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Semikarbazid in farblosen sechsseitigen Prismen, welche bei 96° schmelzen.

b) Nach Alexander und Wilhelm Herzfeld³⁾.

Zur Darstellung des freien Semikarbazids wird gebrannter Marmor zu einem dicken Kalkbrei gelöscht und in geringen Mengen mit der berechneten Menge Semikarbazidsulfat in einer Reibschale so verrührt, dass das letztere anfangs immer im Überschusse zugegen ist, die Paste in einem Kolben längere Zeit mit starkem Alkohol geschüttelt, dann vom Gips abfiltriert und der Alkohol abgedampft.

1) B. 28, 1754 (1895).

2) B. 27, 55 (1894). — J. pr. (2) 52, 465 (1895).

3) Z. Ver. Rübenzuck.-Indust. (1895), 853.

c) Nach Bräuer¹⁾.

Semikarbazidchlorhydrat wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Natrium in absolut alkoholischer Lösung versetzt, und nach dem Erkalten vom Kochsalz filtriert.

d) Nach Thiele und Stange verwendet man zum Abstumpfen der Säure Magnesiumkarbonat²⁾.

Darstellung der Semikarbazone.

Das salzsaure Semikarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliacetat und dem betreffenden Aldehyd oder Keton versetzt und dann acetonefreier Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt.

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4 bis 5 Tagen (Baeyer).

Zelinski³⁾ empfiehlt (zur Untersuchung cyclischer Ketone) eine Lösung von 1 Teil Semikarbazidchlorhydrat und 1 Teil Kaliumacetat in 3 Teilen Wasser. Dieses Reagens wird in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln beginnt alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semikarbazone, eventuell leitet man die Abscheidung durch Zufügen einiger Tropfen acetonefreien Methylalkohols ein. — Die erhaltenen Verbindungen werden meist aus Methylalkohol umkrystallisiert.

d-Kamphersemikarbazon wird erhalten⁴⁾, indem man 12 gr Semikarbazidchlorhydrat und 15 gr Natriumacetat in 20 cm³ Wasser löst und damit die Auflösung von 15 gr d-Kampher in 20 cm³ Eisessig vermischt. Eine eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Das gebildete Semikarbazon wird mit Wasser gefällt.

Jononsemikarbazon kann nur mittelst schwefelsauren Semikarbazids erhalten werden.

Man trägt zu seiner Darstellung gepulvertes Semikarbazidsulfat in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält.

Man lässt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Semikarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsauerm Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die jononhaltige Flüssigkeit hinzu und lässt drei Tage stehen.

1) B. **31**, 2199 (1898).

2) Ann. **283**, 27 (1894).

3) B. **30**, 1541 (1897).

4) Tiemann, B. **28**, 2192 (1895).

5) Tiemann u. Krüger, B. **28**, 1754 (1895).

Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dann ausgeäthert und die Ätherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit.

Den Ätherrückstand behandelt man mit Ligroin, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisiert das so gereinigte Jononsemikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

In manchen Fällen ist auch Erwärmen auf dem Wasserbade nötig, so namentlich bei den Zuckerarten¹⁾ und Chinonen⁴⁾. In diesen Fällen wird dann auch meist eine alkoholische Lösung von freiem Semikarbazid benutzt. Für die Chinone wird das in wenig Wasser gelöste Chlorhydrat verwendet. Mit freiem Semikarbazid ohne Lösungsmittel haben übrigens auch Curtius und Heidenreich²⁾ und A. und W. Herzfeld³⁾ gearbeitet.

Spalten kann man die Semikarbazone mittelst Benzaldehyd (Herzfeld³⁾⁴⁾, verdünnter Schwefelsäure⁵⁾ oder Phtalsäureanhydrid⁷⁾.

Beim Kochen mit Anilin gehen die Semikarbazone in Phenylkarbaminsäurehydrazone über: Borsche, B. **34**, 4299 (1901).

Semikarbazid und ungesättigte Ketone: Harries u. Kaiser, B. **32**, 1338 (1899).

f) Darstellung der Thiosemikarbazone⁶⁾.

Die Verbindungen des Thiosemikarbazids mit Aldehyden und Ketonen $RR_1C:NNHCSNH_2$ besitzen die wertvolle Eigenschaft, mit einer Reihe von Schwermetallen unlösliche Salze zu bilden. Man braucht daher die Thiosemikarbazone — sie mögen fest oder flüssig sein — selbst nicht zu isolieren, sondern fällt sie aus ihren Lösungen mit Silbernitrat Kupferacetat oder Mercuriacetat.

Die Quecksilbersalze sind meist krystallinisch und in heissem Wasser löslich, daher auch umkrystallisierbar; die Kupfer- und Silbersalze dagegen sind amorph und in Wasser, Alkohol und Äther gänzlich unlöslich.

Besonders empfehlenswert ist die Abscheidung der Thiosemikarbazone als Silberverbindungen: $RR_1C:N.N:C(SAg)NH_2$ oder $RR_1C:N.(NAg)CSNH_2$.

Da das Thiosemikarbazid selbst mit Schwermetallen Doppelverbindungen eingeht, so muss ein Überschuss dieser Substanz vor der Fällung

¹⁾ W. Herzfeld, Z. Ver. Rübenz.-Ind. (1897), 604. — Bräuer, B. **31**, 2199 (1899). — Glykuronsäure: Giemsa: B. **33**, 2297 (1900).

²⁾ J. pr. **52**, 465 (1895).

³⁾ C. (1895) II, 1039.

⁴⁾ Thiele, Ann. **302**, 329 (1898).

⁵⁾ Semmler, B. **35**, 2047 (1902).

⁶⁾ Freund u. Irmgart, B. **28**, 306, 948 (1895). — Schander, Dissertation Berlin 1894, pag. 38, — Freund u. Schander, B. **35**, 2602 (1902). — Neuberger u. Neimann, B. **35**, 2049 (1902). — Neuberger u. Blumenthal, Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie **2**, Heft 5 (1902).

⁷⁾ Tiemann u. Schmidt, B. **33**, 3721 (1900).

entfernt werden. Dies gelingt leicht, da das Reagens in Alkohol schwer und in anderen organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, während die Thiosemikarbazone von diesen Solventien meist leicht aufgenommen werden. Je nach der Löslichkeit der Thiosemikarbazone in Wasser oder organischen Lösungsmitteln ist wässriges oder alkoholisches Silbernitrat zu verwenden.

Die Silbersalze sind weisse, oft käsige Niederschläge, die sich, möglichst vor Licht geschützt, über konz. Schwefelsäure unzersetzt trocknen lassen.

Die Silberbestimmung kann entweder durch energisches Glühen und Schmelzen¹⁾ oder nach Volhard durch Titration erfolgen; in letzterem Falle muss die Substanz im Erlenmeyer-Kölbchen mit etwas rauchender Salpetersäure bis zur Lösung erhitzt werden. Entfernung von etwa ungelöstem Schwefel ist überflüssig.

Die Abscheidung der Thiosemikarbazone führt man aus, indem man das Silbersalz in wässriger, alkoholischer oder ätherischer Suspension (je nach der Löslichkeit des freien Thiosemikarbazons) mit Schwefelwasserstoff zerlegt oder mit einer nach der Volhard'schen Titration berechneten Menge Salzsäure schüttelt und das Filtrat eindampft.

Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemikarbazone oder ihrer Silbersalze direkt mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet man zweckmässig Phtalsäureanhydrid zur Zerlegung²⁾.

Die Silbersalzmethode ist allgemeinsten Anwendung fähig, nur die Zuckerarten geben keine schwerlöslichen Salze, bilden aber dafür oftmals sehr schön krystallisierende Thiosemikarbazone.

Beispiel der Darstellung eines Thiosemikarbazons.

3 gr Valeraldehyd werden in 20 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, wässrigen Lösung von 3.3 gr Thiosemikarbazid versetzt. Engt man nach 24 stündigem Stehen auf dem Wasserbade ein, so scheidet sich in dem Masse, wie der Alkohol verdampft, das gesuchte Produkt krystallinisch ab. Es wird aus 50 ⁰/₁₀ igem Alkohol oder aus Äther umkrystallisiert.

Das Silbersalz wird dann aus der alkoholischen Lösung des Thiosemikarbazons mit alkoholischem Silbernitrat gefällt; beim Umrühren setzt es sich leicht in weissen Flocken ab, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet, den erwarteten Silbergehalt zeigen.

1) Siehe pag. 222 und Salkowski, B. 26, 2497 (1893).

2) Siehe pag. 431.

Darstellung des Thiosemikarbazids¹⁾.

50 gr des käuflichen Hydrazinsulfates $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (1 Mol.) werden mit 200 cm³ Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 gr ($1/2$ Mol.) festes calciniertes Kaliumkarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ und schwefelsaures Kalium. Man fügt jetzt 40 gr (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskrystallisierten Kaliumsulfats 200—300 cm³ heissen Alkohol hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsäure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren sehr stark eingekocht, bis die sirupöse Masse lebhaft Blasen aufzuwerfen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaktion durch Zusatz von kaltem Wasser mässigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Krystallen des Thiosemikarbazids. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanats vorhanden sind, wiederum zum Sirup eingekocht. Durch 5—6 malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrats gelingt es, circa 25 gr rohen Thiosemikarbazids, d. h. 70% der theoretischen Ausbeute, zu erhalten.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist die Base vollkommen rein. Schmelzpunkt 183°.

g) Darstellung von Amidoguanidinderivaten der Ketone.

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge von Alkohol zugefügt.

Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet.

Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahiert die flüssige Base mit Äther. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene Öl wird in heissem Wasser suspendiert und mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnig krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Dieser Niederschlag wird je nach seiner Löslichkeit aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Auch die Nitrate der Amidoguanidinverbindungen sind meist schwerlöslich und gut krystallisiert (Thiele und Bihan²⁾).

1) Freund u. Schander, B. 29, 2500 (1896). — Schander, Dissert. Berlin 1896, pag. 17.

2) Ann. 302, 302 (1898). — Baeyer, B. 27, 1919 (1896).

Über Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten siehe Wolff und Herzfeld¹⁾ und Wolff²⁾; mit Chinonen Thiele³⁾.

Darstellung von Amidoguanidinsalzen (Thiele⁴⁾).

208 gr Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 gr Zinkstaub und soviel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht.

In diesen trägt man unter Umrühren 124 gr käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet.

Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig langsam auf 70° steigen.

Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an, welche von einem Zwischenprodukte herrührt.

Man erhält bei 40 bis 45°, bis eine filtrierte Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge keine Rotfärbung mehr zeigt. Zum Schlusse tritt gewöhnlich Gasentwicklung ein und steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtriert ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit hinreichend Salzsäure, um die Essigsäure auszutreiben und dampft auf dem Wasserbade auf einen halben Liter ein.

In die schwach essigsäure Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten eine konzentrierte Lösung von Bikarbonat, der man etwas Chlorammonium zugesetzt hat.

Man lässt 24 Stunden stehen und wäscht das ausgeschiedene Amidoguanidinbikarbonat $\text{CN}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ mit kaltem Wasser.

Aus diesem Salze sind leicht alle anderen darzustellen.

Schmelzpunkt des Bikarbonates: 172° unter Zers., Smp. des Chlorhydrates: 163°.

h) Benzhydrazid und Nitrobenzhydrazide.

Diese, von Curtius und seinen Schülern⁵⁾ dargestellten Verbindungen geben mit Aldehyden und (etwas schwerer) mit Ketonen gut kristallisierende, schwer lösliche Kondensationsprodukte, die sich namentlich zur Abscheidung der Aldehyde (Ketone) aus grossen Mengen Lösungsmitteln eignen. Sie leisten auch in der Zuckergruppe gute Dienste⁶⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1895, 743.

²⁾ B. 27, 971 (1894) und B. 28, 2613 (1895).

³⁾ Ann. 302, 312 (1898).

⁴⁾ Ann. 270, 23 (1892). — Ann. 302, 332 (1898).

⁵⁾ J. pr. (2) 50, 275 (1894). — 51, 165 (1895). — 51, 353 (1895). — B. 28, 522 (1895).

⁶⁾ Radenhausen, Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. 1894, 768. — Wolff, B. 28, 161 (1895).

Darstellung von Benzhydrazid¹⁾.

Benzamid wird mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat und 3 Teilen Wasser am Rückflusskühler gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Die nach dem Abkühlen erstarrte Masse wird in einer Reibschale sorgfältig zerkleinert, abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei etwas Dibenzoylhydrazin zurückbleibt. Silberglänzende, farblose Tafeln. Smp. 112.5°.

o-, m- und p-Nitrobenzhydrazid

werden aus den entsprechenden Nitrobenzoesäuremethylestern erhalten²⁾, indem man zu den Estern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat hinzufügt und die Mischung am Rückflusskühler zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Krystallbrei auf Tontellern getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert.

Orthonitrobenzhydrazid Smp. 123° — Metanitrobenzhydrazid Smp. 152° — Paranitrobenzhydrazid Smp. 210°.

Benzhydrazid und die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Aldehyden schon beim Schütteln der wässrigen oder alkoholischen Lösungen in der Kälte. Die Ketone reagieren meist erst in der Wärme, manchmal (Diketone) erst unter Druck. α -Ketonsäuren reagieren sehr energisch, während die Resultate mit β - und γ -Ketonsäuren nicht befriedigend sind.

i) Semioxamazid $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}_2$

wird von Kerp und Unger³⁾ für Identifizierungen — namentlich von Aldehyden — empfohlen, wo infolge der Bildung stereoisomerer Semikarbazone Unsicherheit eintreten könnte.

Mit den Aldehyden reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semikarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind in Wasser unlöslich und werden bereit, indem man zu einer etwa 30° warmen gesättigten Lösung des Hydrazids die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzufügt und schüttelt. Der Aldehyd verschwindet binnen wenigen Minuten und das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus.

Über Verwendung des Semioxamazids zur Pentosanbestimmung siehe pag. 486.

1) Struve, Dissertation Kiel (1891), — J. pr. (2) 50, 295 (1894).

2) Trachmann, Dissertation Kiel (1893). — J. pr. (2) 51, 165 (1895).

3) B. 30, 585 (1897).

4) Wallach, B. 28, 1955 (1895).

Darstellung des Semioxamazids.

Man bereitet sich zunächst eine wässrig-alkoholische Hydrazinlösung, indem man zu 9 gr Ätzkali und 100 gr Wasser 10 gr feingepulvertes Hydrazinsulfat und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 gr Oxamaethan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamaethan in Lösung gegangen ist (ca. eine Stunde). Man lässt dann erkalten und krystallisiert das ausgeschiedene Azid aus siedendem Wasser um. Smp. 220—221° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht in Säuren und Alkalien.

k) Paraamidodimethylanilin

haben Arthur Calm¹⁾, Nuth²⁾ und Naar³⁾ mit Aldehyden kondensiert.

Um die Reaktion auszuführen, mischt man Aldehyd und Amidobase entweder für sich oder in alkoholischer Lösung miteinander.

Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus.

Vogtherr⁴⁾ hat später diese Reaktion bei Ketonen studiert und auch hier Kondensationen ausführen können. Eine Einwirkung findet indessen nur statt, wenn man der Mischung molekularer Mengen Base und Keton einige Tropfen Kalilauge zufügt, oder wenn man die Komponenten zusammenschmilzt und längere Zeit über freier Flamme zum beginnenden Sieden erhitzt.

l) Farbenreaktionen der Karbonylverbindungen.

1. Nitroprussidnatrium (Reagens von Legal).

Fügt man zu einer Aldehyd- oder Ketonlösung 0.5 bis 1 cm³ einer frisch bereiteten 0.3 bis 0.5 %igen Nitroprussidnatriumlösung und macht dann mit wenig Kalilauge vom spez. Gew. 1.14 schwach alkalisch, so nimmt die Lösung bei Aldehyden eine Färbung an, welche aber beim längeren Stehen oder Ansäuern abgeschwächt wird und schliesslich verschwindet, besser gesagt vergilbt⁵⁾.

Kondensationsprodukte jedoch scheinen Ausnahmen zu bilden, da die organischen Säuren die Farbenreaktionen kaum beeinträchtigen, während

1) B. **17**, 2938 (1884).

2) B. **18**, 573 (1885).

3) B. **25**, 635 (1892).

4) B. **24**, 244 (1891).

5) Béla von Bittó, Ann. **267**, 372 (1892). — Ann. **269**, 377 (1892). — Denigès, Bull. (3), **15**, 1058 (1896). — Bull. (3), **17**, 381 (1897).

Mineralsäuren, mit Ausnahme der Metaphosphorsäure, die Färbung nur abschwächen. Die auftretenden Färbungen sind bei den Ketonen gewöhnlich charakteristischer und lebhafter als bei den Aldehyden; sie werden aber beim Stehen oder Ansäuern mit Mineralsäuren schwächer, bis sie schliesslich verschwinden, während sie beim Ansäuern mit organischen, zur Fett- und aromatischen Reihe gehörigen Säuren, oder mit Metaphosphorsäure einen Umschlag in der Farbe, z. B. von intensivem Rot ins Indigo-blaue u. s. f., erleiden.

Säuren jedoch, die schon für sich mit Alkali gefärbt werden, können selbstverständlich zum Ansäuern der mit Nitroprussidnatriumlösung versetzten und alkalisch gemachten Aldehyd- oder Ketonlösung nicht verwendet werden.

Auch Ketonsäuren und deren Abkömmlinge geben die Reaktion; jedoch bei weitem nicht so charakteristisch wie die Ketone.

Als Lösungsmittel benutzt man dort, wo es nur irgend angeht, destilliertes Wasser, sonst aber absoluten Alkohol oder Äther; es ist wohl zu bemerken, dass man letztere vor dem Gebrauche reinigen muss, da sie in dem Zustande, wie sie im Handel zu bekommen sind, gewöhnlich schon Aldehyd als Verunreinigung enthalten.

Benutzt man Äther als Lösungsmittel, so beschränkt sich die Färbung gewöhnlich auf die zugefügte wässrige Lösung der Reagentien; die ätherische Lösung bleibt ungefärbt. Da man aber nach der Vorschrift nicht mehr als $\frac{1}{2}$ bis 1 cm^3 Nitroprussidnatriumlösung zu nehmen hat, so ist es gut, noch soviel destilliertes Wasser hinzuzufügen, dass die ganze wässrige Schichte 3 bis 4 cm^3 beträgt, um dadurch die Reaktion deutlicher zu machen.

Die Reaktion tritt bei der Fettreihe angehörigen Aldehyden und Ketonen immer ein, wenn die Aldehyd- oder Ketongruppe unmittelbar wenigstens mit einer nur aus C und H bestehenden Gruppe verbunden ist. Diese aber kann ihrerseits der Reaktion unbeschadet wieder an ein substituiertes Kohlenwasserstoffradikal gebunden sein.

Ist mit aromatischen Radikalen keine andere Gruppe als CHO oder CO verbunden, so tritt keine Reaktion ein. Sobald aber auch noch andere, der Fettreihe angehörige Kohlenwasserstoffradikale vorhanden sind, so fällt die Reaktion positiv aus (z. B. $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}$). Orthoaldehydsäuren (Opionsäure¹⁾) zeigen dagegen keine Färbung. Diese tritt aber ein, wenn mit dem aromatischen Radikal eine längere, die CHO- oder CO-Gruppe enthaltende Seitenkette verbunden ist (z. B.: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$), wobei eine Substitution in der mit der Gruppe CHO oder CO unmittelbar verbundenen Kohlenwasserstoffgruppe bezüglich des Ausfalls der Re-

¹⁾ Wegscheider, M. 17, 111 (1896).

aktion dieselbe Rolle spielt, wie bei den einfachen, der Fettreihe angehörigen Körpern¹⁾.

In manchen Fällen lässt sich das Ätzkali bei der Bittó'schen Reaktion durch Dimethylamin²⁾ oder Piperidin³⁾ oder überhaupt sekundäre aliphatische Amine ersetzen.

2. Reaktion mit Metadiaminen⁴⁾.

Man stellt sich eine beliebige, am besten 0.5—1.0 %ige wässrige oder alkoholische Lösung eines salzsauren Meta-Diamines her und giesst einige Kubikcentimeter dieser Lösung zur alkoholischen resp. wässrigen Lösung der zu prüfenden Substanz.

In einigen Minuten tritt hierauf die mit intensiver grünlicher Fluoreszenz verbundene Reaktion ein und erreicht in höchstens zwei Stunden den Höhepunkt ihrer Intensität. Bei all den Verbindungen, die sich in Wasser lösen, gebrauche man wässrige Lösungen, ja sogar bei den in Wasser nicht löslichen Aldehyden und Ketonen ist es besser, eine wässrige Lösung der Salze der Meta-Diamine zu benutzen, was keine Schwierigkeiten bietet, da diese geringe Menge Wassers nie ausreicht, um etwa die Aldehyde oder Ketone aus der alkoholischen Lösung auszuschleiden. Die erhaltene Farbenreaktion erlischt beim Alkalisieren und die Flüssigkeit wird farblos. Durch Zufügen von Säuren tritt indes die Reaktion abermals auf. Zusatz von Mineralsäuren schwächt die Farbenreaktion ab, während die Metaphosphorsäure dieselbe überhaupt nicht beeinflusst.

Die Reaktion tritt mit den Salzen der Meta-Diamine immer ein, wenn die Formyl- resp. Karbonylgruppe nicht mit einer vollständig substituierten Kohlenwasserstoffgruppe verbunden ist. Die partielle Substitution beeinflusst, wie es scheint, die Reaktion überhaupt nicht; die Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds und Glyoxals beweist hingegen, dass die Formylgruppe nicht unbedingt an ein Alkyl gebunden sein muss, damit die Reaktion eintrete.

Bei den aromatischen Aldehyden tritt die Reaktion — ohne Rücksicht darauf, ob die Formylgruppe unmittelbar oder durch die Vermittelung eines Fettalkyls — an einen Benzolrest gebunden ist, immer ein. Die gemischten Ketone und Ketonensäuren reagieren hingegen überhaupt nicht.

1) Z. anal. **36**, 369 (1897). Auch andere Nitrokörper (m-Dinitrobenzol, m-Dinitrotoluol, α - und β -Dinitronaphtalin) zeigen ähnliche, aber weniger charakteristische Reaktionen. — Andererseits geben auch andere Körper, welche die Gruppe CO—CH₂ enthalten (Hydantoin, Thiohydantoin, Methylhydantoin, Kreatinin) mit Nitroprussidnatrium eine ähnliche Färbung. Weyl, B. **11**, 2155 (1878). — Guareschi, Annali di Chimica V. Ser. **4**, 1887 (1892). — Über die Indolreaktion Bittó, Ann. **269**, 382 (1892).

2) Rimini, Annali Farmacoterap. e Chim. (1898), 249.

3) Lewin, B. **32**, 3388 (1899).

4) Béla von Bittó, Z. anal. **36**, 370 (1897).

Dem salzsauren Meta-Phenylendiamin ähnlich verhalten sich das salzsaure Meta-Toluyldiamin, sowie andere Diamine analoger Konstitution.

Hingegen tritt bei Anwendung von o- oder p-Diaminverbindungen bloss eine Färbung ein ohne Fluoreszenz.

3. Bildung von Bromnitrosokörpern¹⁾.

Um die Bildung des Bromnitrosokörpers als Reaktion auf Ketone zu verwenden, versetzt man die zu prüfende Lösung, welche möglichst neutral sein soll, im Reagensglase mit je einem Tropfen einer ca. 10%igen Hydroxylaminchlorhydratlösung und einer ca. 5%igen Natronlauge. Nach Zugabe eines grösseren Tropfens Pyridin und Überlagerung einer dünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln solange Bromwasser zugegeben, bis der Äther sich deutlich gelb, bezw. grün gefärbt hat. Man fügt nunmehr einen cm^3 Wasserstoffsperoxydlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Brom-Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflusst. Eine bleibende Blaufärbung des Äthers zeigt also an, dass die Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat, und dass die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andere, die Ketongruppe enthaltende Verbindung enthielt.

Acetessigester und Oxalessigester geben die Reaktion, während sie bei Acetophenon und Kampher ausbleibt.

Über den Einfluss von Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone: Posner, B. **35**, 2343 (1902).

Über die Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure siehe pag. 440.

2. Reaktionen, welche speziell den Aldehyden eigentümlich sind.

I. Reduktionswirkungen.

Die Aldehyde sind sehr leicht oxydable Körper, und üben daher verschiedene Reduktionswirkungen aus, durch die sie charakterisiert werden können.

a) Über Sauerstoffaktivierung durch Aldehyde siehe B. **10** 321 (1887). — B. **29** 1454 (1896).

b) Silberspiegelreaktion. (Tollens²⁾. Darstellung des Reagens Man löst 3 gr salpetersaures Silber in 30 gr Wasser und andererseits 3 gr Ätznatron in 30 gr Wasser. Diese Lösungen hebt man gesondert auf, die Silberlösung in einer Glasstöpselflasche und im Dunkeln. Zum Gebrauche mischt man gleiche Volumina der Flüssigkeiten in einer sorgfältig gereinigten Epruvette und tropft langsam Ammoniak vom spez. Gew. 0.923 hinzu, bis das Silberoxyd eben gelöst ist.

¹⁾ Piloty, B. **35**, 3099 (1902). — Stock, Inaug.-Dissertation, Berlin 1899 — Blumenthal u. Neuberg, Deutsche med. Woch. **1901**, Nr. 1.

²⁾ B. **14**, 1950 (1881). — B. **15**, 1635, 1828 (1882).

Es ist dringend davor zu warnen, Silberlösung, Natron und Ammoniak ad libitum zu mischen, oder das Reagens eindunsten zu lassen, weil sonst infolge von Knallsilberbildung ohne äussere Veranlassung Explosionen eintreten können, wie dies mehrfach beobachtet wurde ¹⁾.

Setzt man zu mässig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen des Tollens'schen Reagens, so entsteht ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel, dessen Bildung man durch sehr gelindes Erwärmen beschleunigen kann ²⁾. Besser ist es aber, die Silberabscheidung allmählich in der Kälte vor sich gehen zu lassen. Wesentlich für das gute Gelingen der Reaktion ist die vollständige Sauberkeit der benutzten Eproutetten.

Übrigens geben nicht nur Aldehyde die Silberspiegelreaktion, sondern auch manche aromatische Amine, Alkaloide und mehrwertige Phenole: Tombeck, Ann. chim. phys. (7) **21**, 383 (1900). — Morgan u. Micklethwait, Soc. Ind. **21**, 1373 (1902). — Siehe auch pag. 509.

c) Reduktion der Fehling'schen Lösung. Die Aldehyde der Fettreihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde ³⁾ reduzieren alkalische Kupferlösungen sehr lebhaft.

II. Farbenreaktionen.

a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure.

Eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von reinem Rosanilin wird durch Aldehyde intensiv rot bis rotviolett gefärbt ⁴⁾ ⁵⁾.

Nach Schiff stellt man sich das Reagens durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine 0.025 %ige Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, dar. In verschlossenen Flaschen lässt sie sich lange unverändert aufbewahren. Das Reagens ist um so empfindlicher, je geringer der Überschuss an SO₂ ist.

Guyon ⁶⁾ gibt das folgende Rezept für ein sehr empfindliches Reagens:

20 cm³ Natriumbisulfidlösung von 30° Bé werden in einen Liter $\frac{1}{10}$ %iger Fuchsinlösung gegossen, und nach einer Stunde, wenn die Entfärbung nahezu vollendet ist, 10 cm³ konzentrierte Salzsäure zugefügt. Man lässt die Lösung vor dem Gebrauche einige Tage in verschlossener Flasche stehen, wobei die Empfindlichkeit noch zunimmt.

¹⁾ Salkowski, B. **15**, 1738 (1882).

²⁾ Immerhin läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen.

³⁾ Tollens, B. **15**, 1950 (1882).

⁴⁾ Schiff, Ann. **140**, 131 (1866). — C. r. **64**, 482 (1867). — Caro u. V. Meyer, B. **13**, 2343 Anm. (1880). — Schmidt, B. **14**, 1848 (1881).

⁵⁾ Villiers u. Fayolle, C. r. **119**, 75 (1894). — Bull. (3), **11**, 691 (1894).

⁶⁾ C. r. **105**, 1182 (1887).

Wenige Tropfen des Aldehyds werden mit 1—2 cm³ Reagens in verschlossener Eprouvette geschüttelt, feste Substanzen fein gepulvert damit übergossen¹⁾. Die Reaktion tritt in kurzer Zeit ein.

Über Ausnahmen siehe Z. anal. **36**, 375 (1897).

Reines Aceton reagiert ebenso wenig wie die anderen Ketone²⁾. (Vgl. dagegen Bittó, Z. anal. Ch. **36**, 375 (1897), wonach Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon und Methylonylketon reagieren würden.)

b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure. (E. Fischer und Penzoldt³⁾).

Man löst reine, kristallisierte Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und lässt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10 bis 20 Minuten eine rotviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Färbung. Beim Bittermandelöl ist dieselbe noch in der Verdünnung von 1 : 3000 mit voller Sicherheit zu erkennen.

Die Probe ist viel empfindlicher, als die Reaktion mit Fuchsin-Schwefligsäure.

Sie trifft bei allen Aldehyden, welche in alkalischen Lösungen beständig sind, zu.

Aceton und Acetessigester liefern unter den gleichen Bedingungen eine dunkelrote Färbung, ohne den charakteristischen violetten Ton.

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzkatechin, wenn man dafür sorgt, dass dieselben nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, die bekannten Azofarbstoffe zu bilden.

Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsin-Schwefligsäure indifferent ist.

c) Alkoholische Pyrrollösung ist nach Ant. Ihl⁴⁾ bei Gegenwart von Salzsäure ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, welche meist schon in der Kälte, sicher beim Erwärmen, intensive Rotfärbung liefern.

III. Additionsreaktionen der Aldehyde.

1. Verhalten gegen Bisulfite.

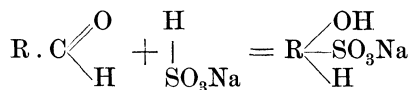
Mit sauren schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden vereinigen sich die Aldehyde nach der Gleichung:

¹⁾ B. **32**, 2397 (1899). — B. **16**, 657 (1883).

²⁾ Villiers u. Fayolle, C. r. **119**, 75 (1894). — Bull. (3) **11**, 691 (1894).

³⁾ B. **16**, 657 (1883).

⁴⁾ Ch. Ztg. **14**, 1571 (1890).



zu krystallinischen Salzen von Oxysulfonsäuren, welche namentlich in überschüssiger Bisulfitlösung schwer löslich sind, und sich dadurch zur Erkennung, Abscheidung und Reinigung der Aldehyde eignen. Durch verdünnte Säuren und Soda, besser Baryt, werden die Bisulfitverbindungen leicht rückwärts gespalten¹⁾.

In gleicher Weise addieren die Aldehyde die Bisulfite von Ammoniak, primären Basen und Amidosäuren.

Andererseits zeigen auch Ketone, welche mindestens ein an die Karbonylgruppe gebundenes Methyl besitzen, diese Additionsfähigkeit²⁾.

Auch manche andere Substanzen, welche überhaupt keine aldehydischen Eigenschaften besitzen, können sich mit Alkalibisulfit verbinden, so namentlich ungesättigte Verbindungen, doch sind die so entstehenden Hydrosulfosäuren nur zum Teile wieder so leicht spaltbar, wie die entsprechenden Additionsprodukte der Aldehyde³⁾. Auch Indol gibt eine Natriumdisulfitverbindung⁴⁾ und ebenso die Azoverbindungen.

Zur Ausführung der Reaktion wird die betreffende Carbonylverbindung entweder direkt, oder in wenig Alkohol gelöst mit konzentrierter Bisulfitlösung (Sp. Gew. 1.33) geschüttelt⁵⁾, wobei gewöhnlich Erwärmung eintritt.

Über den Nachweis von Aldehyden (und Ketonen) auf Grund der Beschleunigung, welche die Entwicklung des Bildes einer belichteten photographischen Platte nach Zusatz der Carbonylverbindung zu dem aus wässriger Bisulfit-Pyrogallol (Hydrochinon)-Lösung bestehenden Entwickler erfährt, siehe Lumière und Seyewetz, Bull. (3) 19, 134 (1898).

Auf das Verhalten der Aldehyde gegen Alkalibisulfit hat Ripper⁶⁾ eine Methode zur massanalytischen Bestimmung derselben gegründet.

1) Bertagnini, Ann. 85, 179, 268 (1853). — Redtenbacher, Ann. 65, 40 (1848). — Bunte, Ann. 170, 311 (1873). — Grimme, Ann. 157, 262 (1871).

2) Bei den Ketonen ist die Fähigkeit, Oxysulfonsäuren zu bilden, indessen nicht allgemein. Siehe Limpricht, Ann. 94, 246 (1856). — Grimm, Ann. 157, 262 (1871). — Popoff, Ann. 186, 286 (1877). — Schramm, B. 16, 1683 (1883).

3) Valet, Ann. 154, 63 (1870). — Credener, Dissert. Tübingen 1869. — Messel, Ann. 157, 15 (1871). — Wieland, Ann. 157, 34 (1871). — Müller, B. 6, 1442 (1873). — Rosenthal, Ann. 233, 37 (1886). — Marckwald und Frahe, B. 31, 1864 (1898). — Haubner, M. 12, 1053 (1891). — Haymann, M. 9, 1055 (1888). — Hofmann, Ann. 201, 81 (1880). — Pinner, B. 15, 592 (1882). — Looft, B. 15, 1538 (1882). — Ann. 271, 377 (1892). — Tiemann, B. 31, 842, 851, 3297 (1898). — Labbé, Bull. (3) 21, 756 (1899).

4) Hesse, B. 32, 2612 (1899).

5) Limpricht, Ann. 93, 238 (1856).

6) M. 21, 1079 (1900).

Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper.

Versetzt man nämlich eine wässrige Aldehydlösung mit einer überschüssigen Menge Alkalidisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandener Aldehyd an das Alkalidisulfit gebunden sein. Dieses angelagerte saure, schweflige Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesamten in der Alkalidisulfitlösung enthaltenen schwefligen Säure und der gebundenen schwefligen Säure ein Mass für die Menge des zu bestimmenden Aldehydes.

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprozentige, womöglich wässrige Lösung hergestellt. 25 cm³ dieser Aldehydlösung werden in einem ca. 150 cm³ fassenden Kölbchen zu 50 cm³ der Lösung des sauren, schweflige sauren Kalis, welche 12 gr KHSO₃ im Liter enthält, fliessen gelassen. Das Kölbchen stellt man dann für ca. 1/4 Stunde gut verkorkt bei Seite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 cm³ der Alkalidisulfitlösung mit Hilfe einer 1/10-Normaljodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben 1/10-Normaljodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und zweiten Falle ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure respektive den Gehalt an Aldehyd in 25 cm³ der Aldehydlösung. Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen: M = das Molekulargewicht des betreffenden Aldehyds und J = die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht (also die Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter Jodlösung für die gebundene schweflige Säure multipliziert mit dem Titerwert der Jodlösung), und zwar nach der Formel:

$$A = \frac{J \times \frac{M}{2}}{126.53} = \frac{J \times M}{253.06}$$

Konzentriertere Lösungen vom Kaliumdisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil bei der Titration mit Jod die in grösserer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure störend wirkt.

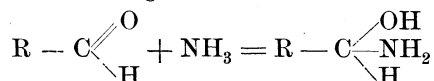
Diese Methode wird in allen Fällen brauchbare Resultate liefern, wo die Aldehyde entweder wasserlöslich sind oder aber mit Hilfe von wenig Alkohol in Lösung gebracht werden können. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass schon in einer relativ schwachen alkoholischen Lösung (z. B. von mehr als 5 0/0) die Jodstärkereaktion ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über 1/2 0/0 Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatze auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmässigsten mit Kaliumbijdodid vorgenommen, welches den Vorzug besitzt, dass seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titer bewahren. Ebenso benützt man zur Titration nur Jodlösungen, welche grosse Mengen Jodkalium enthalten, indem zu einer $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung auf 12 gr Jod rund 35 gr Jodkalium pro Liter verwendet werden.

Ein ganz ähnliches Verfahren gibt Rocques¹⁾ an.

2. Bildung von Aldehydammoniak²⁾.

Wenn man Aldehyde der Fettreihe, deren COH-Gruppe an ein primäres Alkoholradikal gebunden ist, in ätherischer Lösung mit gasförmigem NH_3 behandelt, oder in konzentriertes wässriges Ammoniak einträgt, so bilden sich nach der Gleichung



Aminoalkohole.

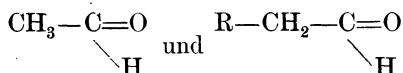
Dagegen bilden die sekundären und ungesättigten Aldehyde komplizierte, aus mehreren Molekülen Aldehyd unter Wasseraustritt entstehende stickstoffhaltige Kondensationsprodukte.

Bei den aromatischen Aldehyden bilden sich aus 2 Mol. NH_3 mit 3 Mol. Aldehyd unter Austritt von 3 Mol. Wasser die sog. Hydramide.

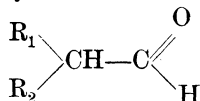
3. Aldolkondensation³⁾.

Nach Lieben kann man die Aldehyde in drei Gruppen teilen:

1. Solche, in denen die $\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$ Gruppe an einen primären Rest gebunden ist:



2. Sekundäre Aldehyde

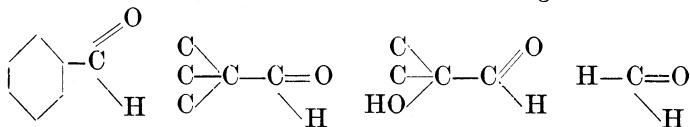


¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. (6), 8, 9 (1900). — Ch. News 79, 119 (1900).

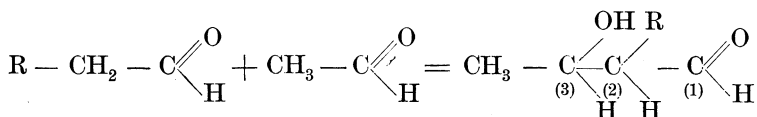
²⁾ Liebig, Ann. 14, 133 (1835). — Waage, M. 4, 709 (1883). — Lipp, Ann. 205, 1 (1880). — 211, 357 (1882). — Strecker, Ann. 130, 218 (1864). — Erlenmeyer u. Siegel, Ann. 176, 343 (1875).

³⁾ Lieben, M. 22, 289 (1901), — vgl. Lieben, M. 4, 11 (1883).

3. Aldehyde, welche die COH-Gruppe entweder an tertiären Kohlenstoff, oder an C und OH, oder an Wasserstoff gebunden enthalten:



Die Aldehyde der Gruppe 1 geben Aldole (mit Aldehyden aller Gruppen) und bei energischerer Einwirkung des Kondensationsmittels ungesättigte Aldehyde:



indem sich das in (2) befindliche H mit dem in 3 befindlichen OH als Wasser abspaltet. Die Aldehyde der zweiten Gruppe besitzen in (2) keinen Wasserstoff; sie können wohl Aldole, aber keine ungesättigten Aldehyde bilden.

Die Aldehyde der dritten Gruppe können unter einander weder Aldole noch ungesättigte Aldehyde bilden, wohl aber mit Aldehyden der beiden anderen Gruppen, und die ungesättigten Aldehyde mit solchen der ersten Gruppe zu Aldolen zusammentreten. (Perkin'sche Reaktion.)

Für diese Gruppe charakteristisch ist die Reaktion von Cannizzaro¹⁾ (siehe weiter unten). Die Bildung der Aldole erfolgt in der Weise, dass ein Wasserstoff, welcher an das der COH-Gruppe benachbarte C-Atom des einen Aldehydmoleküls gebunden war an den Aldehydsauerstoff des zweiten Aldehydmoleküls geht, während sich gleichzeitig die freiwerdenden C-Valenzen der beiden Aldehyde gegenseitig absättigen.

Als kondensirendes Agens für die Aldolbildung (bei 8—15°) verwendet man Kaliumkarbonat-Lösung; für die ungesättigten Aldehyde entweder auch Kaliumkarbonat, welches bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur andauernd einwirkt, oder Natriumacetatlösung (bei 90—150°), ferner Kalilauge, verdünnte Säuren oder saure Salze. Auch einfaches Erhitzen der Aldole führt zur Wasserabspaltung. Kaliumverbindungen wirken energischer und rascher als die entsprechenden Natriumverbindungen²⁾.

Die Reaktion von Cannizzaro³⁾. Aldehyde, welche in direkter Bindung keinen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff besitzen (Gruppe 3 nach

1) Nach Lieben (M. 22, 298 Anm.) sind übrigens wahrscheinlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch die anderen Gruppen von Aldehyden der Reaktion von Cannizzaro zugänglich.

2) Michael u. Kopp, Am. 5, 182 (1884).

3) Cannizzaro, Ann. 88, 129 (1853). — Kraut, Ann. 92, 67 (1854). — Vgl. Wöhler u. Liebig, Ann. 3, 249 (1832). — 22, 1 (1837). — R. Meyer, B. 14, 2394 (1881). — Claisen, B. 20, 646 (1887).

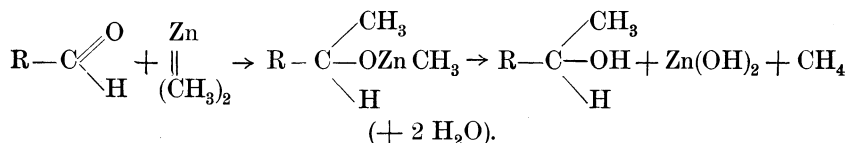
der Lieben'schen Einteilung) werden durch Alkalien derart angegriffen, dass gleiche Mengen Alkohol und Säure gebildet werden.

Aromatische Aldehyde schüttelt man mit einer Lösung von 3 Teilen KOH in 2 Teilen Wasser und lässt die gebildete Emulsion mehrere Stunden stehen. Das Kalisalz der gebildeten Säure krystallisiert aus, der entstandene Alkohol wird ausgeäthert oder mit Wasserdampf übergetrieben und von anhaftendem Aldehyd mit Bisulfidlösung befreit.

Bei den Aldehyden der Fettreihe u. s. w. ist im allgemeinen (Formaldehyd, Furaldehyd¹⁾ und Bromisobutyraldehyd²⁾, Formisobutyraldol³⁾ etc.) der Reaktionsverlauf der gleiche. Einzelne Aldehyde indes (Isobutyraldehyd⁵⁾ liefern neben der entsprechenden Säure den Alkohol des zugehörigen Aldols, also ein Glycol⁴⁾. — Zur Erklärung dieser Reaktionen siehe Claisen, B. **20**, 646, (1887). — Kohn, M. **19**, 16 (1898). — Franke, M. **21**, 1122 (1900). — Lieben, M. **22**, 298 (1901). — Raikow und Raschtanow, Öst. Ch. Ztg. **5**, 169 (1902).

4. Verhalten gegen Zinkalkyl⁶⁾.

Mit Zinkmethyl und Zinkäthyl reagieren alle Aldehyde derart, dass ein Molekül Zinkalkyl addiert wird. Auf Zusatz von Wasser entstehen daraus sekundäre Alkohole:



Die höheren Zinkalkyle bewirken Reduktion der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen⁷⁾. Bei den chlorierten Aldehyden erfolgt diese Reduktion schon durch Zinkäthyl⁸⁾.

¹⁾ Wessely, M. **21**, 216 (1900). — **22**, 66 (1901).

²⁾ Schiff, Ann. **239**, 374 (1887). — **261**, 254 (1891). — Wissel u. Tollens, Ann. **272**, 291 (1893).

³⁾ Franke, M. **21**, 1122 (1900).

⁴⁾ Fossek, M. **4**, 663 (1883).

⁵⁾ Übrigens gibt nach Lederer, M. **22**, 536 (1901) der Isobutyraldehyd beim Erwärmen mit wässriger Barytlösung unter Druck quantitativ die Cannizzaro'sche Reaktion.

Andererseits zeigen die drei Oxybenzaldehyde die Reaktion nicht, und bei den Nitrobenzaldehyden ist der Reaktionsverlauf ein anormaler. Raikow und Raschtanow, Öst. Ch. Ztg. **5**, 169 (1902). — J. Maier, B. **34**, 4132 (1901).

⁶⁾ Wagner, Ann. **181**, 261 (1876). — B. **14**, 2556 (1881). — B. **10**, 714 (1877). — Z. Russ. **1884** (1), 283.

⁷⁾ Wagner, Z. Russ. **1884** (1), 283.

⁸⁾ Garzarolli-Thurnlackh, Ann. **210**, 63 (1881). — Ber. **14**, 2759 (1881). — Ann. **213**, 369 (1882). — Ann. **223**, 149 (1883). — Ann. **223**, 166 (1883). — B. **15**, 2619 (1882).

Zur Ausführung der Reaktion kann man nach Granichstädten und Werner¹⁾ folgendermassen verfahren:

Ein weithalsiger Kolben ist einerseits mit einem Kühler verbunden, dessen Fortsetzung ein absteigendes Rohr zum Auffangen des Gases in einer pneumatischen Wanne bildet. Ferner führt ein Rohr in den Kolben, um den Apparat mit Kohlensäure, die vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird, füllen zu können. Zur Eintragung des Zinkäthyls, welches in Röhrchen eingeschmolzen gewogen wird, dient ein Vorstoss, in welchen das Röhrchen mittelst eines Korkes luftdicht eingesetzt wird. Die vorher angefeilte Spitze desselben reicht in eine Drahtschlinge, die durch einen seitlichen Rohransatz geführt wird. Durch Anziehen des herausragenden Drahtendes gelingt es, die Rohrspitze abzureissen und so das Zinkäthyl in den geschlossenen und mit Kohlensäure gefüllten Apparat einzuführen. Der Kork mit der entleerten Röhre wird rasch durch einen anderen mit gebogenem Tropftrichter ersetzt, durch welchen man zuerst die in Reaktion zu bringende Flüssigkeit und später das zur Zersetzung des additionellen Zwischenproduktes notwendige Wasser eintropfen lässt.

Das Ende der Reaktion wird gewöhnlich daran erkannt, dass beim Einblasen von Luft in den Kolben keine Nebel mehr bemerkt werden können, doch ist es besser, nach dem Eintreten dieses Momentes den Kolben noch einige Zeit lang stehen zu lassen und dann erst die Zersetzung vorzunehmen. Zu dem durch kaltes Wasser abzukühlenden Reaktionsprodukte muss entweder viel Wasser mit einem Male zugesetzt werden, oder das Reaktionsprodukt muss allmählich in kaltes Wasser gegossen werden. Letzteres ist zu empfehlen, wenn das Reaktionsprodukt nicht ganz dickflüssig ist.

Das Verhalten der Aldehyde zu den Zinkalkylen ist ganz besonders charakteristisch, denn dasselbe ist eine für alle Aldehyde ganz allgemeine eigentümliche Reaktion, die weder den isomeren Oxyden der zweiwertigen Radikale²⁾, noch den Ketonen zukommt. (Wagner.)

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, im Verlaufe von Tagen, selbst Wochen, so dass man gut tut, durch geeignetes Anwärmen den Vorgang zu beschleunigen.

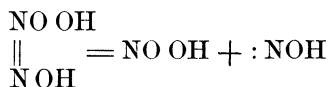
5. Reaktion von Angeli und Rimini³⁾. (Nitroxylreaktion).

Die Salze der sogenannten Nitrohydroxylaminsäure zerfallen leicht in salpetrige Säure und den Rest NOH (Nitroxyl):

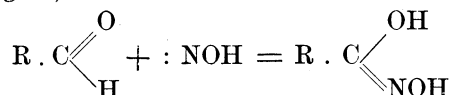
¹⁾ M. 22, 316 (1901).

²⁾ Siehe pag. 509.

³⁾ Angeli, Gazz. 26, II, 17 (1896). — Angeli u. Angelico, Gazz. 30, I, 593 (1900). — Atti R., Acad. dei Lincei (5), 9, II, 44 (1900). — vgl. Angeli, Ch. Ztg. 20, 176 (1896), Atti R., Acad. Linc. (5), 5, 120 (1896). — Ber. 29, 1884 (1896). — Gazz. 27, II, 357 (1897). — Angelico u. Fanara, Gazz. 31 (II), 15 (1901). — Rimini, Gazz. 31, (II), 84 (1901).

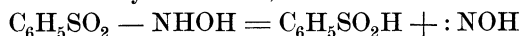


der bei Gegenwart von Aldehyden unter Bildung einer Hydroxamsäure addiert wird (Angeli):



Die Reaktion verläuft quantitativ und die entstandenen Hydroxamsäuren sind leicht mittelst der Eisenreaktion nachzuweisen, aber die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure wirkt in saurer Lösung zerstörend auf die Reaktionsprodukte.

Man verwendet daher zweckmässig zur Ausführung der Nitroxylreaktion die von Piloty¹⁾ entdeckte Benzsulfohydroxamsäure, welche in gleicher Weise auf Aldehyde einwirkt, indem sie nach der Gleichung:



in Nitroxyl und Benzolsulfinsäure zerfällt. (Rimini.)

Darstellung der Benzsulfohydroxamsäure¹⁾.

Zur Darstellung dieser Substanz bereitet man sich eine Hydroxylaminlösung, nach der Vorschrift von Wohl²⁾, indem man 130 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 45 cm³ Wasser heiss löst und dazu eine Lösung von 42.5 gr Natrium in 600 cm³ absolutem Alkohol bevor dieselbe erkaltet ist, in langsamem Strom einfließen lässt, so dass kein Aufkochen eintritt, und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtriert. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 cm³ Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 gr Benzsulfochlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt. Ausser salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzsulfoensaures Hydroxylamin und Benzsulfohydroxamsäure. Zur Isolierung der letzteren wird der weisse Krystallbrei dreimal mit je 200 cm³ absoluten Äthers durchgerührt und filtriert. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine farblose, blättrig-krystallinische Masse zurück, welcher meist ein scharfer Geruch anhaftet. Denselben verdankt die Substanz geringen Mengen einer Verunreinigung, von welcher sie leicht durch Waschen mit Chloroform auf dem Tonteller befreit werden kann. Einmal aus Wasser umkrystallisiert ist die Substanz völlig rein. Die Ausbeute beträgt auf Benzsulfochlorid bezogen ca. 75 % der Theorie.

1) B. 29, 1559 (1896).

2) Wohl, B. 26, 730 (1893).

Die Säure krystallisiert aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind, oder in kompakten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Beim Stehen der wässerigen Lösung tritt unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulfhydroxamsäure Zersetzung ein, während die trockene Substanz völlig haltbar ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, in warmem, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Toluol, Benzol, Chloroform etc. Ihr Geruch ist recht schwach und erinnert an denjenigen der aromatischen Merkaptane. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

Ausführung der Reaktion.

Man löst in einem Kochkölbchen ein Molekül Aldehyd in wenig reinem Alkohol, fügt zwei Moleküle Kalilauge (doppelt normal) hinzu und trägt unter Schütteln ein Molekül Piloty'scher Säure ein. Es darf dabei keine Gasentwicklung stattfinden. Wenn klare Lösung eingetreten ist, fügt man noch ein Molekül Kalilauge hinzu. Man lässt eine halbe Stunde stehen, destilliert den Alkohol ab, lässt erkalten und neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, filtriert und fällt die gebildete Hydroxamsäure mit Kupferacetat.

Das blaue oder grüne Kupfersalz $R - \overset{\text{NO}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \text{Cu}$ wird gut mit

Wasser und Aceton oder Äther gewaschen, in wenig Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis das Salz fast vollständig zersetzt (gelöst) ist. Dann filtriert man und schüttelt wiederholt mit Äther aus. Die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Hydroxamsäure wird am besten durch Lösen in Aceton und Schütteln mit Tierkohle gereinigt.

In vielen Fällen kann man, ohne das Kupfersalz abscheiden zu müssen, aus dem Reaktionsprodukte durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (Indikator: Methylorange) die Hydroxamsäure nahezu rein ausfällen.

Die Hydroxamsäuren werden in saurer und neutraler Lösung durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt.

Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonal zeigen die Nitroxylreaktion nicht¹⁾.

IV. Kondensationsreaktionen.

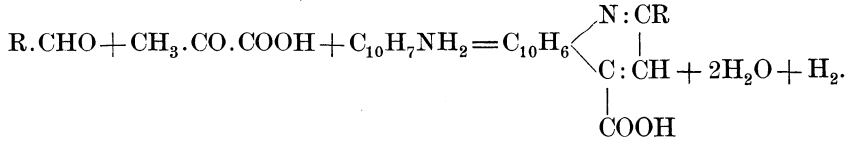
a) Die Doebner'sche Reaktion²⁾.

Wenn irgend ein Aldehyd (1 Mol.) mit Brenztraubensäure (1 Mol.) und β -Naphthylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zu-

¹⁾ Angeli, Privatmitteilung an Ciamician u. Silber, B. **35**, 1996 (1902).

²⁾ B. **27**, 352 (1894).

sammentrifft, so findet stets Bildung von α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäure statt, entsprechend der Gleichung:



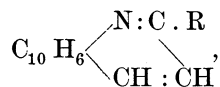
Die Reaktion geht schon in der Kälte, besonders in ätherischer Lösung, vor sich, wird aber durch Wärmezufuhr beschleunigt. Es ist zweckmässig folgende Vorschrift zu befolgen:

Brenztraubensäure und der betreffende Aldehyd (je 1 Mol.) mit einem geringen Überschusse des letzteren — beziehungsweise eine hinreichende Menge des auf einen Aldehyd zu prüfenden Öles — werden in absolutem Alkohol gelöst, zu der Mischung wird β -Naphtylamin (1 Mol.), ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, und die Mischung etwa 3 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erhitzt.

Nach dem Erkalten scheidet sich die α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäure, welche das in dem Aldehyd, (R)CHO, vorhandene Radikal enthält, in krystallinischem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Äther gereinigt. Nur in wenigen Fällen erwies es sich als erforderlich die Säure durch Lösen in Ammoniak von indifferenten Nebenprodukten zu trennen und aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung wieder durch Neutralisieren mit einer Säure abzuscheiden.

Die α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in heissem Weingeist, und lassen sich daraus leicht umkrystallisieren. Besonders gut krystallisieren sie aus einer heissen Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure als salzsaure Salze aus; letztere besitzen meist eine citronengelbe bis orangegelbe Farbe und geben beim Kochen mit Wasser und auch beim Erhitzen auf etwa 120° ihre Salzsäure ab.

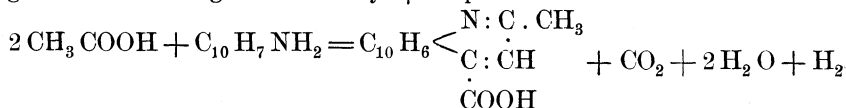
Die Schmelzpunkte der α -Alkyl- β -naphtocinchoninsäuren liegen meist zwischen 200 und 300° und sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch. Ein weiteres Kennzeichen bilden die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure entstehenden α -Alkyl- β -naphtochinoline



welche grösstenteils gut krystallisieren und durch die Bildung gelbroter Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen ölige Beschaffenheit.

Bei Ausführung der erwähnten Reaktion ist zu berücksichtigen, dass bei Abwesenheit von Aldehyden die Brenztraubensäure allein unter partieller

Spaltung in Acetaldehyd und Kohlensäure mit dem β -Naphthylamin reagiert unter Bildung der α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure:



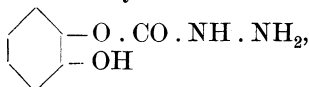
Letztere Säure krystallisiert mit einem Mol. Krystallwasser¹⁾, das schon bei längerem Stehen im Exsiccator abgegeben wird, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 310° und geht beim Erhitzen in β -Naphtochinaldin, Smp. 82°, $\text{C}_{10} \text{H}_6$ $\left\langle \begin{array}{l} \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH} : \text{CH} \end{array} \right.$, über. Sind aber andere Aldehyde als Acetal-

dehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl- β -naphthocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehen dann ausschliesslich die Säuren, welche das in dem betreffenden Aldehyde enthaltene Alkoholradikal in α -Stellung enthalten.

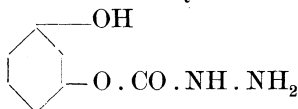
Die genannte Reaktion ist ausschliesslich den Aldehyden eigentümlich, und tritt nicht bei den anderen Körpergruppen, die ebenfalls die Carbonylgruppe enthalten — den Ketonen, Laktone und den Anhydriden zweibasischer Säuren — ein. Wird z. B. ein Keton mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin in Reaktion gebracht, so wirken allein die beiden letzteren Reagentien unter Bildung der α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure aufeinander ein^{1) 2)}.

B. Die Reaktion von Einhorn³⁾.

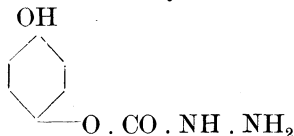
Brenzkatechinkohlensäurehydrazid



Smp. 164—165°, Resorcinkohlensäurehydrazid



Smp. 160° und Hydrochinonkohlensäurehydrazid



1) Wegscheider, M. 17, 114 (1896).

2) Andererseits kann es vorkommen, dass eine sehr reaktive Aldehydsäure direkt und ausschliesslich mit dem β -Naphthylamin reagiert: Liebermann, B. 29, 174 (1896).

3) Ann. 300, 135 (1898). — Ann. 317, 190 (1901).

Smp. 174° sind nach Einhorn spezifische Aldehydreagentien, welche gegenüber ähnlichen Verbindungen die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien zu lösen und mit Säuren wieder unzersetzt auszufallen.

Darstellung der Kohlensäurehydrazide.

a) Brenzkatechinkohlensäurehydrazid. Man schüttelt eine gut gekühlte, wässrige Lösung von 73.8 gr Brenzkatechin und 53.3 gr Ätznatron mit einer 66 gr Phosgen enthaltenden, etwa 20%igen Phosgen-Toluollösung durch, wobei sich sofort etwa 47 gr Brenzkatechinkarbonat abscheiden, die man abfiltriert, während beim Destillieren der Toluollösung noch weitere 25 gr gewonnen werden.

Zu einer alkoholischen Lösung von je 5 gr Karbonat fügt man die 1.9 gr Base entsprechende Menge der nach Curtius und Schultz¹⁾ erhältlichen bei 105—117° destillierenden wässrigen Hydrazinlösung, nach dem Versetzen mit Alkohol, unter Köhlen in einer Kältemischung. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt schliesslich zu einem Krystallbrei, den man absaugt, und mit absolutem Alkohol auskocht.

Es hinterbleibt dann reines Hydrazid, das aus sehr verdünntem Alkohol in weissen Nadeln krystallisiert. Smp. 165°.

b) Resorcinkohlensäurehydrazid. In eine mit Eis gekühlte Auflösung von 30 gr Resorcin in 250 gr Pyridin trägt man unter häufigem Umschütteln 25 gr Phosgen ein, wobei sich eine gelatinöse gelb-rötliche Masse abscheidet, die man nach etwa einer halben Stunde in Wasser schüttet, und so das Resorcinkarbonat als amorphes, feines, weisses Pulver erhält, das man abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und Wasser wäscht und dann auf Ton trocknet.

Zehn Teile gut getrocknetes und gepulvertes Karbonat suspendiert man in absolutem Alkohol und fügt unter Eiskühlung eine konzentrierte alkoholische Lösung von vier Teilen Hydrazinhydrat hinzu. Die anfangs heftige Reaktion wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt und die Masse, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, schnell unter Eiskühlung zur Krystallisation gebracht. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge erhält man weitere Mengen des Hydrazids. Weisse Nadeln (aus verdünntem Alkohol) Smp. 160°.

c) Hydrochinonkohlensäurehydrazid. Das Karbonat wird genau so, wie beim Resorcin angegeben, bereitet, als unlösliches rotgelbes Pulver erhalten. Je 5 gr desselben werden mit Benzol durchtränkt, mit einer alkoholischen Lösung von 2 gr Hydrazin versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann kocht man die Reaktionsmasse mit viel Alkohol aus, der unangegriffenes Karbonat ungelöst lässt, und erhält so das Hydrazid als krystallinisches, weisses Pulver vom Smp. 168°.

¹⁾ J. pr. (2) 42, 522 (1890).

Darstellung der Kondensationsprodukte mit Aldehyden.

Dieselben werden leicht erhalten, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Hydrazidlösung die molekulare Menge Aldehyd gibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, oder, falls alsdann keine Fällung eintritt, stark eindampft.

Unter gleichen Versuchsbedingungen reagieren Ketone durchaus nicht mit den Kohlensäurehydraziden, wendet man indessen Kondensationsmittel (Eisessig, Chlorzink) an, so lässt sich mit gewissen Arylmethylketonen eine Reaktion erzwingen.

C. Weitere Aldehydreaktionen.

Einwirkung von Phosphortrichlorid (Bildung von Oxyphosphinsäuren) siehe Fossek B. **17**, 204 (1884), — M. **5**, 627 (1884), — M. **7**, 20 (1886).

Reaktion mit Resorcin (Michaël und Ryder¹). Einige Tropfen der flüssigen Substanz, oder eine konzentrierte alkoholische Lösung derselben werden mit einer alkoholischen Lösung von Resorcin und einer Spur Salzsäure versetzt und ein Minute lang gekocht

Wenn man nun das Produkt in Wasser giesst und ein Niederschlag entsteht, so enthält die untersuchte Substanz die Aldehydgruppe.

Die Resorcinlösung soll aus einem Teile Resorcin und zwei Teilen absolutem Alkohol bestehen, denen man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure zufügt.

Oftmals tritt die Reaktion schon beim Stehen in der Kälte ein, und es scheidet sich auch ohne Wasserzusatz ein Harz aus.

Bei der Opiansäure²) versagt die Reaktion.

Zweiter Abschnitt.

Quantitative Bestimmung der Karbonylgruppe.

1. Methode von Hugo Strache³).

Diese Methode beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone und der quantitativen Ermittlung des Überschusses der Base durch Oxydation des Hydrazins mit

¹) B. **19**, 1389 (1886). — Am. **9**, 134 (1887). — Vergl. Michael, Am. **5**, 338 (1883). — Baeyer, B. **5**, 338 (1872). — Michaël u. Comey, Am. **5**, 349 (1883).

²) Wegscheider, M. **17**, 113 (1896).

³) M. **12**, 524 (1891). — M. **13**, 299 (1892). — Benedikt u. Strache, M. **14**, 270 (1893). — Jolles, Öst. Apoth.-Ztg. **30**, 198 (1892). — Kitt, Ch. Ztg. **22** 338 (1898).

siedender Fehling'scher Lösung, welche allen Stickstoff, auch aus etwa mit gebildeten Hydraziden, freimacht, das entstandene Hydrazon aber nicht angreift: $C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O$.

Die Fehling'sche Lösung wird durch Mischen gleicher Volume einer Kupfervitriollösung, welche 70 gr $CuSO_4 + 5 aq$ im Liter enthält, mit alkalischer Seignettesalzlösung (350 gr Seignettesalz und 260 gr KOH im Liter) hergestellt.

Man hält ausserdem eine 10%ige Lösung von essigsaurem Natron und eine circa 5%ige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorrätig.

Ausführung des Versuches.

Die zu untersuchende Substanz (0.1 bis 0.5 gr) wird in einem mit Marke versehenen 100 cm^3 -Kolben mit einer genau abgemessenen Menge der Hydrazinlösung und deren $1\frac{1}{2}$ fachen Menge essigsauren Natrons

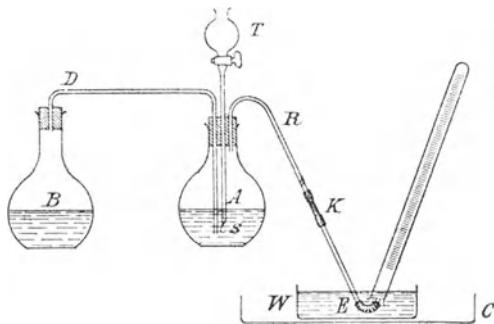


Fig. 146.

und Wasser auf etwa 50 cm^3 gebracht und eine Viertel- bis halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 cm^3 der Flüssigkeit heraus und bringt dieselbe in den Hahntrichter des weiter unten beschriebenen Apparates (Fig. 146).

Die Menge des Hydrazinsalzes, welches man in einer Bürette abmisst, ist womöglich so zu wählen, dass 15 bis 30 cm^3 Stickstoff entwickelt werden.

200 cm^3 der Fehling'schen Lösung werden nun in einem etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter fassenden Kolben A zum Sieden erhitzt und aus dem Kolben B ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte, lästige Stossen zu vermeiden.

Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre entweicht, wird dasselbe, dessen unterer Teil mit dem oberen durch den kurzen Kaut-

schukschlauch K verbunden ist, unter Wasser in die Wanne W gebracht. Das umgebogene Ende E des Glasrohres ist mit einem Kautschukschlauche überzogen.

Man setzt das Kochen fort, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist.

Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre D und R nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, in absehbarer Zeit die Luft vollkommen zu verdrängen; wenn daher in einer aufgesetzten Messröhre die aufsteigenden Blasen bis auf einen verschwindend kleinen Rest kondensiert werden, ermittelt man den Wirkungswert der Phenylhydrazinlösung für den Apparat und legt den so gefundenen Wert statt des theoretischen der Rechnung zu Grunde.

Titerstellung der Phenylhydrazinlösung.

Da 1 gr salzsaures Phenylhydrazin rund 155 cm^3 Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 cm^3 der 5%igen Lösung, die auf 100 cm^3 mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlösung versetzt werden etc., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin haltende Lösung durch den Tropftrichter T, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt worden ist, eingelassen werden.

Das Trichterrohr ist am unteren Ende S ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden.

War die einflussende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser ausgespült.

Bei genügend starkem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs bis auf die wieder nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen so rasch, dass die ganze Operation nur zwei bis drei Minuten beansprucht.

Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne nehmen zu können, deren Inhalt sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, verdrängt man nach dem Herausheben des Rohres R das Wasser der Wanne durch zugeschüttetes, kaltes. Die flache Tasse C nimmt das überlaufende, warme Wasser auf.

Nach Beendigung der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, eventuell noch ein zweiter und dritter durchgeführt.

200 cm^3 Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 cm^3 Stickstoff freizumachen, also bequem für drei bis vier Karbonylbestimmungen.

In dem Messrohre, auf dessen Wassersäule ein Tröpfchen des durch die Reaktion gebildeten Benzols schwimmt, lässt man nun noch mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und liest nach einiger Zeit in üblicher Weise ab.

Die Reduktion des Volums auf 0° und 760 mm geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die Tension des Wasserdampfes, entsprechend folgender Tabelle:

Temperatur	Tension Benzol + Wasser
15° C.	72,7 mm
16	76,8
17	80,9
18	85,2
19	89,3
20	93,7
21	98,8
22	103,9
23	109,1
24	114,3
25	119,7.

Wegen der hohen Tension des Benzoldampfes und der immerhin nicht absoluten Genauigkeit obiger zum Teil durch Interpolation aus den Regnault'schen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache¹⁾, das Benzol vor der Messung zu eliminieren. Man bringt zu diesem Zwecke in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder (siehe Fig. 147), welcher nahezu dieselbe Höhe hat, wie das Messrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Centimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist mittelst eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Messröhre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man lässt nun etwa 200 cm³ Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahle herausspritzt, die Benzoldämpfe

¹⁾ M. 14, 273 (1893).

aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Messrohr verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 cm³ Wasser und hebt das Messrohr aus dem engen Cylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

Aus dem auf 0° und 760 mm reduzierten Volumen V₀ berechnet sich der Gehalt an Karbonsauerstoff nach der Gleichung:

$$O = (g \cdot V - 2 V_0) \cdot 0.0012562 \cdot \frac{16}{28.02} \cdot \frac{100}{s} \text{ o/o}$$

$$O = (g \cdot V - 2 V_0) \cdot \frac{0.0718}{s} \text{ o/o,}$$

wenn

- g das Gewicht des angewandten Hydrazinsalzes,
- V das Volum des von 1 gr dieses Salzes entwickelten Stickstoffs (theoretisch 154.63 cm³) und
- s das Gewicht der angewandten Substanz bedeutet.

Wenn das gebildete Hydrazon in Wasser oder verdünntem Alkohol unlöslich ist, muss man, wo Gefahr vorliegt, dass sich ein Teil des Phenylhydrazins als Hydrazid etc. ausgeschieden hat, das beim Pipettieren der Flüssigkeit zurückbleiben würde, die Digestion in alkoholischer Lösung vornehmen.

Da alsdann der Druck der Flüssigkeitssäule im Tropftrichter nicht genügend stark ist, um die Lösung in den Kolben gelangen zu lassen, setzt man auf die Öffnung des Trichters mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens ein gebogenes Glasröhrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschhahn trägt, und bläst, während man den Glashahn vorsichtig öffnet, ein wenig der Flüssigkeit in den Kolben. Da der sich nun plötzlich entwickelnde Alkoholdampf zu einem Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, eventuell selbst zu einer Explosion Anlass geben kann, wenn man das Zufliessenlassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, andererseits namentlich Ketone bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht immer quantitativ mit der Base reagieren, empfiehlt es sich, den Versuch mit reinem, frisch ausgekochtem Amylalkohol vorzunehmen, der ein ausgezeichnetes Lösungsmittel von genügend hohem Siedepunkte bildet.

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angeben, mit Äthylalkohol und Wasser zu entfernen.

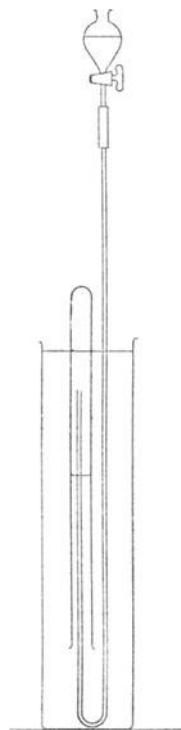


Fig. 147.

Nach Riegler¹⁾ kann man bei Zimmertemperatur arbeiten, wenn man an Stelle der Fehling'schen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15 0/0 iger Kupfersulfatlösung und 15 0/0 iger Natronlauge verwendet.

Man nimmt alsdann die Bestimmung im Knop-Wagner'schen Azotometer²⁾ vor.

2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lord Kipanidze³⁾.

Diese Methode gestattet, auf Grund der Beobachtung, dass die Oxime in verdünnten Lösungen sich nicht mit Säuren verbinden, den bei der Oximierung zurückbleibenden Überschuss von Hydroxylamin zu titrieren.

Der alkoholischen Lösung der carbonylhaltigen Substanz wird eine frisch bereitete Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin mit einem Äquivalent Baryt zugesetzt.

Die Bestimmungen werden so ausgeführt, dass beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten eine etwa 50 0/0 ige Alkohollösung von ungefähr centinormaler Konzentration erhalten wird.

Als Indikator dient Methylorange.

3. Jodometrische Methoden von E. v. Meyer⁴⁾.

Diese bequeme Methode (siehe das Register) lässt sich nicht anwenden, wenn die Hydrazone nach der meist geübten Weise unter Benutzung von essigsäurem Natron dargestellt wurden (Strache⁵⁾), ist aber gut verwendbar, wenn man neben dem Hydrazon nur freies oder salzsaures Phenylhydrazin in der Lösung hat⁶⁾.

4. Verfahren von Hanuš⁷⁾.

Dieses Verfahren, das speziell für die Bestimmung von Vanillin ausgearbeitet ist, beruht auf der quantitativen Fällung der carbonylhaltigen Substanz mittelst β -Naphthylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin.

Auf 1 Teil Substanz werden 2—3 Teile Hydrazin genommen, die Fällung bei etwa 50° ausgeführt, nach 4—5 Stunden auf einen Goochtiigel filtriert, mit heissem Wasser gewaschen und bei 90—100° getrocknet.

Für derartige quantitative Fällungen eignet sich auch m-Nitrobenzhydrazid⁸⁾.

1) Z. anal. **40**, 94 (1901).

2) Siehe pag. 378.

3) B. **34**, 1702 (1901). — Siehe auch Grimaldi, C. **1903**, I, 97.

4) J. pr. (2), **36**, 115 (1887).

5) M. **12**, 526 (1891).

6) Petrenko-Kritschenko u. Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901).

7) Z. Unters. Nahrungs- u. Genussm. **3**, 531 (1900).

8) Curtius u. Reinke, Ber. d. d. botan. Ges. **15**, 201 (1897).

Über Titration von Aldehyden durch Oxydation mittelst Wasserstoffsperoxyd siehe Blank und Finkenbeiner B. **31**, 2979 (1898).

Über eine weitere Bestimmungsmethode von Oximen und Hydrazonen siehe das Register.

Dritter Abschnitt.

Nachweis von der Karbonylgruppe benachbarten Methylen-(Methyl-)gruppen.

Verbindungen der Formeln: $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$
 $\text{R. CO}-\text{CH}_2-$
 $\text{R. CO}-\text{CH}_3$

1. Reaktion mit Benzaldehyd ¹⁾ ²⁾.

Bei der Kondensation von Ketonen mit Benzaldehyd (vermittelt verdünnter Lauge; mit Natriumäthylat oder Salzsäure) können nur in solche Methyl- und Methylengruppen, welche mit dem Karbonyl direkt verbunden sind, Aldehydreste eintreten; die Anzahl der in ein Keton einföhrbaren Aldehydradikale entspricht daher der Zahl der an Karbonyl gebundenen CH_3 und CH_2 Gruppen. Diese Regel gilt sowohl für Ketone mit offener Kette, als auch für cyklische Ketone; auch für ungesättigte Verbindungen.

Die Reaktionsprodukte sind entweder reine Benzylidenderivate, bezw. Dibenzylidenverbindungen, oder es tritt Ringschluss zu Hydropyronen ein, auch können beiderlei Produkte nebeneinander entstehen.

Auch bei diesen Kondensationen können sich sterische Behinderungen geltend machen; so verläuft die Reaktion beim Dipropylketon sehr träge ³⁾

¹⁾ Claisen, B. **14**, 345, 2488 (1881). — Claisen u. Claparède, B. **14** 349, 2460, 2472 (1881). — Schmidt, B. **14**, 1460 (1881). — Baeyer u. Drewson, B. **15**, 2856 (1882). — Claisen, Ann. **218**, 121, 129, 145, 170 (1883), — **223** 137 (1884). — Japp u. Klingemann, B. **21**, 2934 (1888). — Rügheimer, B. **24**, 2186 (1891). — Haller, C. r. **113**, 22 (1891). — B. **25**, 2421 (1892). — Knoevenagel u. Weissgerber, B. **26**, 436, 441 (1893). — Klages u. Knoevenagel, B. **26**, 447 (1893). — Ann. **280**, 36 (1894). — Rügheimer u. Kronthal, B. **28**, 1321 (1895). — Scholtz, B. **28**, 1730 (1895). — Kostaneck u. Rossbach, B. **29**, 1488, 1495, 1893 (1896). — Vorländer u. Hobohm, B. **29**, 1836 (1896). — Petrenko-Kritschenko u. Arzibascheff, B. **29**, 2051 (1896). — Petrenko-Kritschenko u. Stanischewsky, B. **29**, 944 (1896) — Wallach, B. **29**, 1600 (1896). — Wallach, B. **29**, 2955 (1896). — Petrenko-Kritschenko u. Ploleikoff, B. **30**, 2801 (1897). — Hobohm, Inaug. Diss. Halle (1897). — Vorländer, B. **30**, 2261 (1897). — Willstätter, B. **30** 731 (1897). — B. **30**, 2681 (1897). — Miller u. Rohde, B. **33**, 1070 (1900). — Sorge, B. **35**, 1065 (1902).

²⁾ Siehe auch Anm. 1 auf pag. 460.

³⁾ Hobohm, Inaug.-Diss. pag. 9, 11 (1897).

In Ketonen der Form $R-CH_2-CO-CH_3$ ist bei der Kondensation mit Kalilauge die CH_3 -Gruppe reaktionsfähiger als die Methylen-Gruppe, und addiert daher das erste zur Reaktion kommende Benzaldehyd-molekül; wenn dann die CH_3 -Gruppe substituiert ist, wird auch die CH_2 -Gruppe der Umsetzung mit Aldehyd fähig¹⁾.

Bei der Kondensation mit gasförmiger Salzsäure liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: es reagiert zuerst die dem Karbonyl benachbarte Methylen-Gruppe. Doch scheint alsdann der Eintritt eines weiteren Benzylidenrestes (in die Methyl-Gruppe) nicht mehr ausführbar²⁾.

2. Reaktion mit Furfurol³⁾.

Dieselbe erfolgt nach denselben Regeln, wie für die Kondensation mit Benzaldehyd angegeben. Als wasserentziehendes Mittel wird am besten Natriumäthylat verwendet, gelingt in anderen Fällen aber auch mit 50% iger wässriger Lauge.

So überschichtet Willstätter 4.9 gr alkoholfreies Natriumäthylat, (2 Mol.) mit 50 cm³ wasserfreiem Äther und fügt unter sorgfältigem Kühlen und Umschütteln langsam die Lösung von 5 gr Tropinon (1 Mol.) und 7 gr Furfurol (2 Mol.) in 50 cm³ Äther hinzu. Alsbald findet die Einwirkung statt; am Boden der sich anfänglich rötlich, dann braun und schliesslich grün färbenden Flüssigkeit setzt sich ein dunkel gefärbtes, krystallinisches Reaktionsprodukt ab. Zur Isolierung fügt man Wasser hinzu und hebt die braungelbe, ätherische Schicht ab, welche einen kleinen Teil der entstandenen Verbindung gelöst enthält. Die Hauptmenge befindet sich ungelöst in der tiefvioletten wässrig alkalischen Flüssigkeit. Ausbeute 7.5 gr Difuraltropinon.

3. Reaktion mit Oxalester⁴⁾.

Die Natriumalkylat-Additionsprodukte von Säureestern wirken nur auf Ketone der Formeln: $R.CO.CH_3$, $R.CO.CH_2R$ und niemals auf solche der Formel

¹⁾ Goldschmiedt u. Knöpfer, M. 18, 437 (1897). — 19, 406 (1898). — 20, 734 (1899). — Willstätter, 31, 1588 (1898). — Goldschmiedt und Krzmař, M. 22, 659 (1901). — Harries u. Müller, B. 35, 966 (1902). — Harries u. Bromberger, B. 35, 3088 (1902).

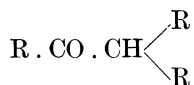
²⁾ Beim Phenoxyacetone verläuft die Reaktion sowohl beim Kondensieren mit Alkalien als auch mit Säuren unter Bildung der Verbindung



— Stoermer u. Wehle, B. 35, 3549 (1902).

³⁾ Claisen u. Ponder, Ann. 223, 136 (1884). — Vorländer und Hobohm, B. 29, 1836 (1896). — Willstätter, B. 30, 2785 (1897).

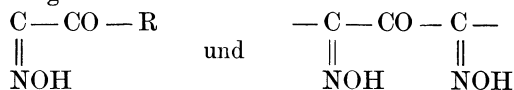
⁴⁾ Claisen u. Stylos, B. 20, 2188 (1887). — 21, 114 (1888). — Claisen, B. 24, 111 (1891). — Willstätter, B. 30, 2684 (1897). — Wislicenus, B. 33, 771 (1900). — Claisen u. Ewan, B. 27, 1353 (1894). — Ann. 284, 245 (1895). — Tingle, Inaug.-Diss. München (1889). — Thiele, B. 33, 66 (1900).



ein, und zwar tritt in eine Methyl- (Methylen-) Gruppe nur je ein Säureradikal ein. Unerlässlich zu einem guten Gelingen der Kondensation ist vollständige Trockenheit der Reagentien. Die Einführung des zweiten Oxalsäurerestes in ein Keton mit zwei CH_2 -Gruppen erfolgt weit schwieriger, als die erstmalige Kondensation.

4. Einwirkung von salpetriger Säure ¹⁾.

Dieselbe führt nur zur Bildung von Isonitroso-, beziehungsweise Diisonitrosoverbindungen



Diese Oxime pflegen leicht krystallisierende Benzoylderivate zu geben

Am besten erhält man im allgemeinen diese Isonitrosoverbindungen, indem man das Keton mit Amylnitrit (und Eisessig) vermischt und gasförmige Salzsäure, Natriumalkoholat oder trockenes Natriumäthylat einwirken lässt.

5. Reaktion mit Diazobenzol:

Willstätter, B. **30**, 2688 (1897), woselbst auch weitere Literaturangaben. V. Meyer-Jacobson, Lehrb. **II**, 328 ff.

6. Ketone der Form $— \text{C} : \text{C} \cdot \text{COCH}_3$

werden bei der Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron unter Abspaltung von Chloroform zu den Säuren $\text{C} : \text{C} \cdot \text{COOH}$ oxydiert ²⁾.

Vierter Abschnitt.

Verhalten der Diketone.

Die Diketone zeigen in vielen Fällen verschiedene Reaktionen, je nach der relativen Lage der beiden CO-Gruppen einerseits, und je nach dem, ob die Karbonylgruppen einer offenen Kette oder einem Ringe an gehören andererseits.

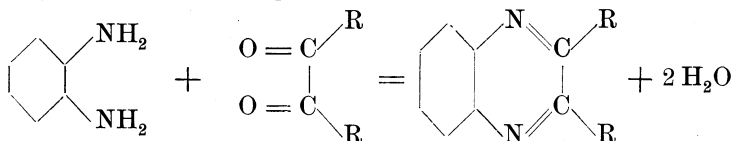
¹⁾ Claisen u. Manasse, B. **20**, 656, 2194 (1887). — B. **22**, 526 (1889) — Ann. **274**, 71 (1893). — Willstätter, B. **30**, 2701 (1897). — Ponzio u. de Gaspari, J. pr. **58**, 392 (1898). — Ponzio, Gazz. **29**, I, 276 (1897). — Pechmann u. Wehsarg, B. **19**, 2465 (1886). — **21**, 2990 (1888).

²⁾ D. R. P. 21162. — Einhorn u. Grabfield, Ann. **243**, 363 (1888). — Stoermer u. Wehle, B. **35**, 3551 (1902). — Diehl u. Einhorn B. **18**, 2328 2331 (1885). — Siehe indessen Harries B. **29**, 386 (1896). — Ann. **296**, 295 (1897)

1. Verhalten der α -Diketone oder 1,2-Diketone.

a) Chinoxalinbildung.

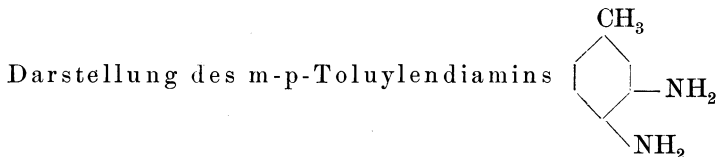
Die α -Diketone verbinden sich mit o-Phenylendiaminen (o-Naphtylendiaminen) nach der Gleichung:



zu Chinoxalinen (Hinsberg¹).

Man verwendet als Reagens am besten das leicht zugängliche m-p-Diamidotoluol. Die sich bildenden Chinoxalinbasen sind meistens schwer löslich und haben sehr charakteristische Eigenschaften: gelb bis rot gefärbte Salze, Sublimierbarkeit etc.

Die Reaktion erfolgt in (wässriger, alkoholischer oder essigsaurer) Lösung bei einer unter 100° liegenden Temperatur, sehr oft schon bei Zimmertemperatur.



100 gr Paracettoluid werden in Portionen von 1 bis 1.5 gr in 400 gr Salpetersäure (1.45) eingetragen, wobei man durch Kühlen die Temperatur auf 30—40° hält. Die rotbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, das in Form gelber Flocken ausgeschiedene m-Nitro-p-Acettoluid einmal aus Wasser umkrystallisiert (Schmelzpunkt 94—95°), in möglichst wenig Alkohol gelöst und siedend mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kalilauge versetzt. Die Verseifung vollzieht sich unter starker Erwärmung und man erhält das Nitrotoluidin sofort rein in hellroten Nadeln, Schmelzpunkt 116°²).

Das fein gepulverte Nitrotoluidin wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und nach und nach die doppelte Menge Zinnspäne zugesetzt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte, verdünnte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit pulverisiertem Ätzkalk innig gemengt und im Verbrennungsrohre geglüht. Man erhitzt zunächst nur schwach, um das meiste Wasser auszutreiben, und dann stärker, so dass die Base über-

¹) Ann. **237**, 327 (1887). -- Körner, B. **17**, R. 519 (1884). — M. u. J. II. 859, 956, 966, II, 330.

²) Gattermann, B. **18**, 1483 (1885).

destilliert. Das erhaltene Toluylendiamin bildet weisse Schuppen, Schmelzpunkt 88,5, Siedepunkt 265°. — Die völlig trockene Base ist recht beständig.

b) Glyoxalinbildung¹⁾.

Mit Aldehyden und Ammoniak, und ähnlich²⁾ mit primären Aminen der Formel $R \cdot CH_2 \cdot NH_2$, lassen sich 1.2-Diketone zu Glyoxalinen (Lophinen) kondensieren.

c) Einwirkung von Hydroxylamin.

Mit Hydroxylamin werden sowohl Monoxime (Isonitrosoketone) als auch Dioxime (Glyoxime) erhalten.

Während die α -Diketone der Fettreihe gelbe Flüssigkeiten sind, bilden die Isonitrosoketone farblose Krystalle, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösen (Pseudosäuren). Die Glyoxime dagegen, welche ebenfalls farblos sind, geben auch farblose Alkalisalze³⁾.

Reduktion der Isonitrosoketone: Treadwell, B. **14**, 1461 (1881). — Braune, B. **22**, 559 (1889). — Spaltung der Isonitrosoketone in Diketone und Hydroxylamin:

α) Durch Kochen mit 15%iger Schwefelsäure:

v. Pechmann, B. **20**, 3213 (1887).

Otte und v. Pechmann, B. **22**, 2115 (1889).

β) Durch Erwärmen mit Amylnitrit:

Manasse, B. **21**, 2176 (1888).

γ) Durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Kochen der so gebildeten Imidosulfosäuren mit verdünnten Säuren:

v. Pechmann, B. **20**, 3163 (1887).

d) Einwirkung von Phenylhydrazin.

Die Dihydrazone der α -Diketone werden als Osazone bezeichnet.

Nach v. Pechmann⁴⁾ verfährt man zur Nachweise eines α -Diketons mittelst der „Osazonreaktion“ folgendermassen. Das zu prüfende Material wird mit einem Tropfen Alkohol benetzt und mit etwas Eisenchlorid gelinde erwärmt; schüttelt man nach dem Erkalten mit Äther, so nimmt derselbe bei Gegenwart eines Osazons eine rote bis braunrote Färbung an.

Nur diejenigen Osazone, welche sich von rein aliphatischen oder gemischten fettaromatischen Diketonen ableiten, geben die Reaktion. Da-

¹⁾ Radziszewski, B. **15**, 2706 (1882). — Pechmann, B. **21**, 1415 (1888).

²⁾ Japp u. Davidson, Soc. **67**, 32 (1895).

³⁾ Schramm, B. **16**, 150 (1883). — Scholl, B. **23**, 3498 (1890).

⁴⁾ B. **21**, 2752 (1888). — Wislicenus u. Schwanhäuser, Ann. **297**, 110 (1897).

gegen versagt dieselbe beim Benzilosazon, beim Tartrazin, bei der Osazon-acetylglyoxylsäure und der Osazondioxyweinsäure. Ist demnach die Reaktion auch keiner allgemeinen Anwendung fähig, so wird doch immer dann, wenn sie überhaupt eintritt, auf die Anwesenheit eines Osazons geschlossen werden dürfen.

e) Einwirkung von Alkalien

auf α -Diketone, welche mit der Diketogruppe verbundene Methylengruppen enthalten (Chinonbildung):

v. Pechmann, B. **21**, 1417 (1888), 1522, 2115 (1889).

v. Pechmann und Wedekind, B. **28**, 1845 (1895).

Einwirkung auf aromatische α -Diketone. Nach Bamberger¹⁾ zeigen die aromatischen Orthodiketone mit Kalilauge eine (violette) Farbenreaktion. Man löst eine Spur des zu untersuchenden Körpers in Alkohol und fügt zu der heißen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu hindern sucht; es tritt eine dunkelrote bis violett-schwarze Farbe auf, die bei den Ringketonen (Phenanthrenchinon, Retenchinon, Dibromretenchinon, Chrysochinon etc.) beim Schütteln mit Luft wieder verschwindet, beim Erwärmen nach Zusatz frischen Alkalis wieder erscheint.

Die für das Benzil selbst schon von Laurent²⁾ aufgefundene Reaktion beruht bei den nicht cyklischen Diketonen wahrscheinlich auf einer Art Chinhydronbildung, sie gelingt bei reinem Benzil nur bei energischerer Einwirkung des Kalis, wodurch Bildung des erforderlichen Benzoin ermöglicht wird (Scholl).

Sicherer gelingt daher die Reaktion, wenn man dem betr. Diketon entweder von Anfang an eine Spur Benzoin zufügt, oder nach Liebermann und Homeyer³⁾ die Substanz in überschüssigem absolutem Alkohol löst, $\frac{1}{4}$ der Substanz an Stangenkali zusetzt und einkocht.

Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen die Orthostellung der beiden CO-Gruppen zu betrachten, da die zu prüfende Substanz möglicherweise durch die Einwirkung alkoholischen Kalis spontan unter Sprengung der Orthobindung der Karbonyle zersetzt werden kann. (Bamberger⁴⁾).

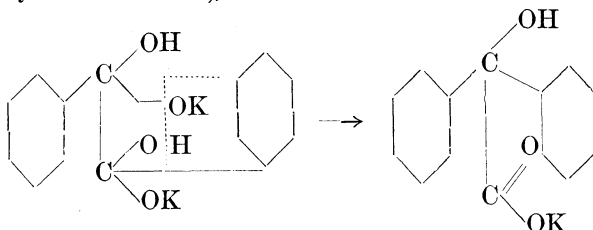
1) B. **18**, 865 (1885). — Scholl, B. **32**, 1809 (1899).

2) Ann. **17**, 91 (1836).

3) B. **12**, 1975 (1879). — Bamberger, B. **17**, 455 (1884). — Graebe u. Jouillard, B. **21**, 2003 (1888).

4) B. **18**, 866 (1885).

Durch weitere Einwirkung des Alkalis gehen die α -Diketone in substituierte Glykolsäuren über¹⁾, nach dem Schema:



Weitere Erklärungsversuche dieser Reaktion: Nef, Ann. **298**, 372 (1897). — Montagne, Rec. **21**, 9 (1902).

f) Verhalten gegen Semikarbazid: Thiele, Ann. **283**, 37 (1894). — Posner, B. **34**, 3973 (1901). — Biltz und Arnd, B. **35**, 344 (1902). — Diels, B. **35**, 347 (1902).

2. Verhalten der β -Diketone oder 1.3-Diketone.

a) Bildung von Metallverbindungen²⁾³⁾. Durch die Nachbarschaft der beiden CO-Gruppen erlangt die „entokarbonyle“ Methylene-Gruppe gesättigter 1.3 Diketone die Fähigkeit Metallverbindungen zu bilden, unter denen namentlich die schwerlöslichen Kupfersalze charakteristisch sind, und sich namentlich auch durch ihre konstanten Schmelzpunkte (die mit steigendem Mol.-Gew. immer niedriger werden) auszeichnen.

Dieselben werden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Bei jenen 1.3 Diketonen, in welchen die entokarbonyle Methylene-Gruppe durch einen Alkylrest substituiert ist, zeigt sich die Säurenatur soweit herabgesetzt, dass die Substanzen nicht mehr imstande sind Kupferacetat zu zersetzen. Indessen geben sie gewöhnlich noch mit ammoniakalischem Kupferoxyd eine Fällung³⁾.

Eintritt von Schwefel in die Methylene-Gruppe lässt die Vertretbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms durch Metalle fortbestehen (Vaillant⁴⁾).

¹⁾ Liebig, Ann. **25**, 25 (1838). — Liebermann u. Homeyer, B. **12**, 1975 (1879). — Boesler, B. **14**, 327 (1881). — Bredt u. Jagelki, Richter-Anschütz II, 345. — Hoogewerf und van Dorp, Rec. **9**, 225 (1890). — Graebe u. Jouillard, B. **21**, 2000 (1888). — Ann. **247**, 214 (1888). — Klimont, Diss. Heidelberg (1891). — Marx, Ann. **263**, 255 (1891).

²⁾ Combes, C. r. **105**, 868 (1887). — **108**, 405 (1889). — Ann. chim. (6) **12**, 199 (1887). — Bull. (2) **48**, 474 (1887). — **50**, 145 (1888). — C. r. **119**, 1221, (1894). — Gach, M. **21**, 99 (1900). — Fette, Inaug.-Diss. München (Höfling) (1894). — Urbain u. Debierne, C. r. **129**, 302 (1899). — Urbain, Bull. (3) **15** 349 (1896).

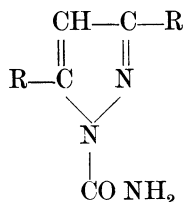
³⁾ Claisen u. Ehrhardt, B. **22**, 1015—1018 (1889). — Claisen, Ann. **277**, 170 (1893).

⁴⁾ Bull. (3) **15**, 514 (1896). — **19**, 246 (1898).

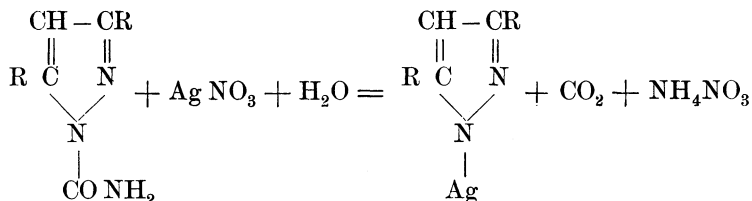
Ringförmige β -Diketone (Hydrierte Resorcine) Vorländer, A. **294**, 253 (1897). — Leitfähigkeit von Acetylaceton: Schilling-Vorländer, Ann. **308**, 199 (1899).

b) Verhalten gegen Semikarbazid¹⁾.

Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen der β -Diketone mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von einem Molekül Semikarbazidchlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat bilden sich Kondensationsprodukte vom Typus



Diese Produkte geben, in siedendem Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat versetzt nach der Gleichung:

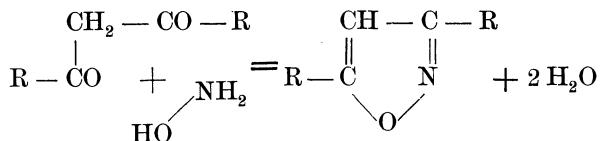


die Silbersalze von durch Abspaltung der CONH_2 -Gruppe entstehenden Pyrazolen.

Fettaromatische und aromatische β -Diketone reagieren mit Semikarbazid erst in der Wärme. Aus Benzoylacetophenon entsteht dabei direkt das entsprechende Pyrazol.

c) Verhalten gegen Hydroxylamin²⁾.

Die gesättigten β -Diketone liefern mit einem Molekül Hydroxylamin Oximanhydride, die sogen. Isoxazole, nach dem Schema



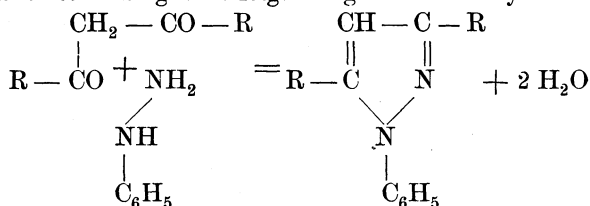
¹⁾ Posner, B. **34**, 3975 (1901).

²⁾ Zedel, B. **21**, 2178 (1888). — Claisen, B. **24**, 3900 (1891). — Dunstan u. Dymond, Soc. **59**, 428 (1891). — Combes, Bull. (2) **50**, 145 (1888).

Nur bei den cyklischen β -Diketonen sind sowohl Mono- als auch Dioxime erhältlich¹⁾.

d) Verhalten gegen Phenylhydrazin²⁾.

Mit diesem Reagens erfolgt Ringschluss zu Pyrazolen:



wenn man die Komponenten miteinander erwärmt. Da diese Phenylpyrazole leicht in Pyrazoline verwandelbar sind, hat man in der Einwirkung von Phenylhydrazin auf 1.3 Diketone ein bequemes Mittel zur Erkennung derselben.

Ausführung der Pyrazolreaktion³⁾.

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagierglase in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen. Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, sammelt die entstandene Pyrazolinbase durch Ausäthern und verdunstet den Äther. Eine Spur⁴⁾ der Base wird in ziemlich starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Natriumdichromatlösung zugefügt, worauf eine fuchsinrote bis blaue Färbung auftritt.

Über das Verhalten der β -Diketone gegen Benzaldehyd, Oxalessigester, Diazobenzol etc. siehe pag. 459 ff. und Vorländer, Ann. **294**, 192 (1897).

3. Verhalten der γ -Diketone oder 1.4-Diketone.

Die 1.4-Diketone sind charakterisiert durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furans, Pyrrols und Thiophens übergehen⁵⁾.

Am einfachsten gestaltet sich demnach der Nachweis von 1.4-Diketonen auf folgende Weise⁶⁾:

1) Vorländer, Ann. **294**, 192 (1897).

2) Combes, Bull. **50**, 145 (1888). — Knorr, B. **20**, 1104 (1887). — Kohlrusch, Ann. **253**, 15 (1889). — Posner, B. **34**, 3973 (1901).

3) Knorr, B. **26**, 101 (1893).

4) Oxydiert man die Pyrazoline in konzentrierteren Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Ansehen.

5) Paal, B. **18**, 58, 367, 994, 2251 (1885). — **19**, 551 (1886). — Knorr, B. **17**, 2756 (1884). — **18**, 300, 1558 (1885). — Paal u. Schneider, B. **19**, 558 (1886). — Lederer u. Paal, B. **18**, 2591 (1885). — Kapf u. Paal, B. **21**, 1486, 3055 (1888).

6) Knorr, B. **19**, 46 (1886). — Ann. **236**, 295 (1886).

Man löst eine kleine Probe der zu prüfenden Substanz in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht das Gemisch etwa eine halbe Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf, während man einen Fichtenspan einführt. Eine intensive Rötung des Spans zeigt die Anwesenheit eines 1.4-Diketones in der Lösung an.

Verhalten der 1.4-Diketone gegen Phenylhydrazin: Gray, Soc. **79**, 682 (1901). — Smith u. Mc. Coy, B. **35**, 2102 (1902). — Combes, Bull. (2) **50**, 145 (1888). — Dunstan u. Dy-
mond, Soc. **59**, 428 (1891). — Posner, B. **34**, 3973 (1901).

Isatinreaktion: V. Meyer, B. **16**, 2974 (1883).

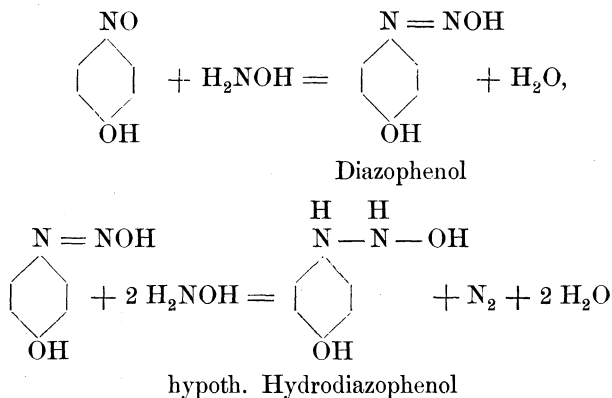
4. Verhalten der 1.4-Chinone.

Die cyclischen 1.4-Diketone der Benzolreihe (Parachinone) zeigen in einigen Punkten gegenüber den gesättigten: 1.4-Diketonen der Fettreihe u. s. f. ein abweichendes Verhalten.

a) Verhalten gegen Hydroxylamin.

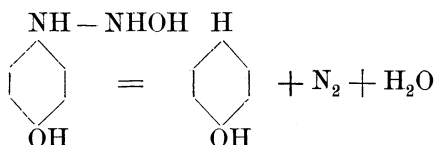
In alkalischer Lösung reduziert Hydroxylamin die Chinone glatt zu Hydrochinonen¹⁾, während mit salzsaurem Hydroxylamin Monoxime¹⁾, welche durch weiteres Oximieren in saurer Lösung in Dioxime²⁾ übergeführt werden können, erhältlich sind.

Gegen alkalische Hydroxylaminlösung reagieren die Parachinonmonoxime als wahre Nitrosophenole, welche nach dem Schema:



¹⁾ Heinr. Goldschmidt, B. **17**, 213 (1884). — H. Goldschmidt u. Schmid, B. **17**, 2060 (1884). — **18**, 568 (1885). — Bridge, Ann. **277**, 90, 95 (1893). — Kehrman, B. **22**, 3266 (1889).

²⁾ Nietzki u. Kehrman, B. **20**, 613 (1887). — Nietzki u. Guiterman, B. **21**, 428 (1888). — O. Fischer u. Hepp, B. **21**, 685 (1888).

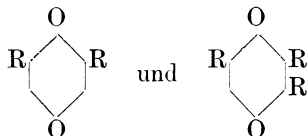


in der Hauptsache Phenole und Stickstoff liefern¹⁾.

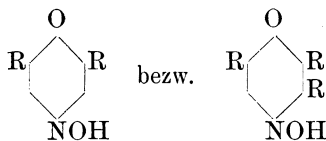
Die Chinondioxime werden in alkalischer Lösung durch Ferricyan-
kalium zu p-Dinitrosokörpern²⁾ oxydiert, ebenso durch Salpetersäure, die
indes oft auch bis zu p-Dinitrosokörpern³⁾ führt. Die Dinitrosokörper lassen
sich durch Kochen mit wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat wieder zu
Chinondioximen reduzieren.

Sterische Behinderungen der Oximierung von Chinonen⁴⁾.

Chinone der Formeln:



geben nur Monoxime:



aber keine Dioxime; tetrasubstituierte Chinone reagieren überhaupt nicht
mit Hydroxylamin.

b) Verhalten gegen Phenylhydrazin⁵⁾.

Die p-Chinone der Benzolreihe wirken oxydierend auf Phenylhydrazin,
das in Benzol verwandelt wird⁶⁾, dagegen geben die Naphtochinone Mono-

¹⁾ Kehrman u. Messinger, B. **23**, 2820 (1890).

²⁾ Hinski, B. **19**, 349 (1886). — Nietzki u. Kehrman, B. **20**, 615 (1887). — Mehre, B. **21**, 734 (1888).

³⁾ Kehrman, B. **21**, 3319 (1888).

⁴⁾ Kehrman, B. **21**, 3315 (1888). — **23**, 3557. — J. pr. (2) **39**, 319, 592 (1889). — **40**, 457 (1889). — **42**, 134 (1890). — B. **27**, 217 (1894). — Nietzki u. Schneider, B. **27**, 1431 (1894).

⁵⁾ Auffassung der Chinonoxime als Pseudosäuren: Farmer u. Hantzsch, B. **32**, 3101 (1899).

„ „ Chinonhydrazone als Pseudosäuren: Farmer u. Hantzsch, B. **32**, 3089 (1899).

⁶⁾ Zincke, B. **18**, 786 Anm. (1885). — Sekundäre aromatische Hydrazine werden zu Tetrazonen oxydiert. Mac Pherson, B. **28**, 2415 (1895).

phenylhydrazone¹⁾, während Anthrachinon sich gegen Phenylhydrazin indifferent verhält. (Sterische Behinderung.)

Acetyl- und Benzoyl-phenylhydrazin reagieren auch mit den p-Chinonen der Benzolreihe unter Bildung von Monohydrazonen²⁾.

c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink:

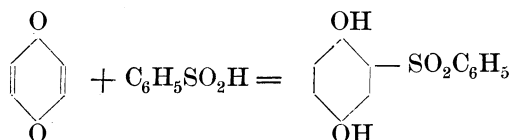
Knoevenagel und Bückel, B. **34**, 3993 (1901).

d) Verhalten gegen Amidoguanidin und Semikarbazid³⁾.

Durch diese Reagentien werden sowohl Mono- als auch Diderivate erhalten. α -Naphtochinon gibt indes nur schwierig das Bisamidoguanidin-derivat und verbindet sich nur mit einem Molekül Semikarbazid.

e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure⁴⁾.

Benzolsulfinsäure wirkt auf Körper von parachinoider Struktur nach dem Schema:



d. h. es findet Reduktion statt und gleichzeitig tritt die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ in den aromatischen Kern. Die Reaktion ist eine allgemeine und lässt sich auf alle Benzochinone, deren Wasserstoff nicht ganz substituiert ist, anwenden.

Die entstehenden Dioxydiphenylsulfone geben gut kristallisierende Benzoylderivate.

f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs.

Viele Chinone, vor allem die Benzochinone, werden durch Jodwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:



reduziert.

Das frei werdende Jod kann titrimetrisch bestimmt werden.

Valeur⁵⁾ verfährt zu diesem Behufe folgendermassen.

1) Zincke u. Bindewald, B. **17**, 3026 (1884).

2) Mc. Pherson, B. **28**, 2414 (1895). — Am. **22**, 364 (1899).

3) Thiele u. Barlow, Ann. **303**, 311 (1898).

4) Hinsberg, B. **27**, 3259 (1894). — **28**, 1315 (1895). — Hinsberg und Himmelschein, B. **29**, 2019 (1896).

5) C. r. **129**, 252 (1899).

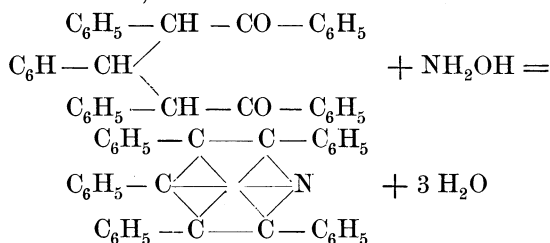
Man wägt von dem Chinon soviel ab, dass die Menge des zu erwartenden Jodes 0.2 bis 0.5 gr beträgt (gewöhnlich ca. 0.2 gr Chinon) und löst dasselbe in wenig 95 0/0igem Alkohol. Andererseits werden 20 cm³ konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volum Alkohol von 95 0/0 (unter Kühlung) vermischt. Dann fügt man zur Salzsäure noch 20 cm³ 10 0/0 iger Jodkaliumlösung und giesst diese Mischung sofort zur alkoholischen Chinonlösung. Das in Freiheit gesetzte Jod wird nunmehr mit 1/10 Thiosulfatlösung titriert.

Das Verfahren wurde am Benzochinon, 3.5-Dichlorchinon, Toluochinon und Thymochinon versucht; es gestattet auch die Chinone, die sich in lockeren Doppelverbindungen befinden (Chinhydrone, Phenochinone) zu titrieren.

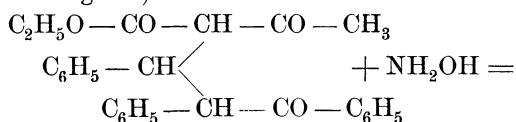
5. Verhalten der 1.5-Diketone¹⁾.

Über die Reaktionen dieser Körperklasse siehe namentlich die citierten Arbeiten von Knoevenagel und Stobbe. Nach dem Verhalten der 1.5-Diketone gegen Hydroxylamin kann man vier Typen derselben unterscheiden.

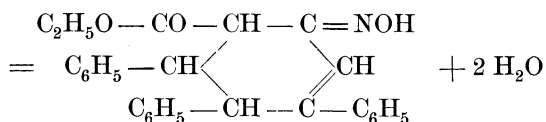
a) Ein Molekül Hydroxylamin wirkt auf ein Molekül Keton unter Austritt von drei Molekülen Wasser und Bildung von Pyridinderivaten (Typus des Benzamarons).



b) Ein Molekül Hydroxylamin wirkt auf ein Molekül Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Ringschluss (Typus: Desoxybenzoinbenzalacetessigester)

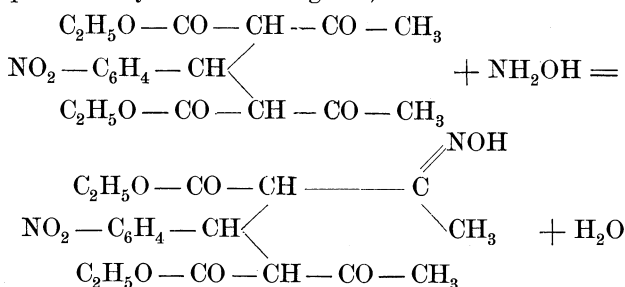


¹⁾ Hantzsch, B. 18, 2579 (1885). — Knoevenagel, B. 26, 440, 1085 (1893). — Zinin, Z. f. Ch. (1871), 127. — Japp u. Klingemann, B. 21, 2934 (1888). — Knoevenagel u. Weissgerber, B. 21, 1357 (1888). — 26, 437 (1893). — Klingemann, B. 26, 818 (1893). — Ann. 275, 50 (1893). — Engelmann, Ann. 231, 67 (1885). — Buchner u. Curtius, B. 18, 2371 (1885). — Paal u. Knes, B. 19, 3144 (1886). — Paal u. Hoermann, B. 22, 3225 (1889). — Knoevenagel, Ann. 281, 25 (1894). — 288, 321 (1895). — 297, 113 (1897). — 303, 223 (1898). — Stobbe, B. 35, 1445 (1902).



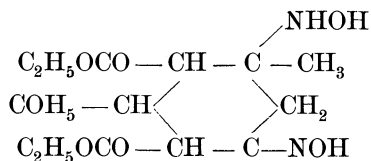
Diese Reaktion tritt bei jenen 1.5-Diketonen ein, die an sechster Stelle dem einen CO gegenüber eine CH_3 -Gruppe besitzen. Ebenso reagieren Äthyliden-, Valeryliden-, Önanthyliden-, Kuminylden-, Methylsilyliden-, Piperonyliden- und Furfurylidenbisacetessigester.

c) Ein Molekül Hydroxylamin wirkt auf ein Molekül Keton unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bildung eines normalen Oxims (m- und p-Nitrobenzylidenbisacetessigester)



d) Zwei Moleküle Hydroxylamin wirken auf ein Molekül Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und unter Bildung ringförmiger Gebilde, welche einerseits die Isonitrosogruppe, andererseits die Gruppe NHOH enthalten (Benzyliden- und Anisylidenbisacetessigester).

Z. B. erhält das Produkt aus Benzylidenbisacetessigester die Formel:



6. 1.6- und 1.7-Diketone.

Kipping und Perkin, Soc. **55**, 330 (1889). — **57**, 13, 29 (1890). — **59**, 214 (1891).

Marshall und Perkin, Soc. **57**, 241 (1890).

Kipping und Mackenzie, Soc. **59**, 587 (1891).

Kipping, Soc. **63**, 111 (1893).

Fünfter Abschnitt.

Reaktionen der Ketonsäuren.

Die relative Lage der Carbonyl- und der Karboxylgruppe in den Ketonsäuren bedingt ein verschiedenartiges Verhalten der einzelnen Klassen dieser Verbindungen.

1. α -Ketonsäuren R.CO.CO₂H.

a) Die α -Ketonsäuren sind in freiem Zustande ziemlich beständige, nahezu unzersetzt siedende Substanzen, die leicht verseifbare Ester liefern. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 150° werden sie in Aldehyd und Kohlensäure gespalten¹⁾.



b) Ebenso verhalten sie sich bei der Perkin'schen Reaktion wie Aldehyde, indem sie beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die um ein Kohlenstoffatom reichere $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure übergehen²⁾:



c) Mit Dimethylanilin und Chlorzink tritt infolge derselben Aldehydbildung Kondensation zu Leukobasen der Malachitgrünreihe ein^{2) 3)}.

Erwärmt man z. B. Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink unter Zusatz von etwas Wasser, so entsteht Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und analog wird aus Thionylglyoxylsäure Thiophengrün erhalten. Diese Reaktion (Bildung eines grünen Farbstoffs mit Chlorzink und Dimethylanilin) ist indessen auch vielen Anhydriden, Laktonen und Dikarbonsäuren mit orthoständigen Karboxylgruppen eigentümlich⁴⁾.

Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und Schwefelsäure auf 120°, so tritt unter Rotfärbung der Masse stürmische Kohlensäureentwicklung ein. Durch Wasser wird aus der erkalteten Masse Benzaurin gefällt.

Ganz analog verhalten sich Brenztraubensäure und Isatin.

d) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Brenztraubensäure und ihre aliphatischen Derivate (Di- und Tribrom-, sowie Trimethylbrenztraubensäure) vollkommen indifferent, während Benzoylameisensäure in Benzoylchlorid und Phtalonsäure in Phtalsäureanhydrid verwandelt wird. (Hans Meyer). —

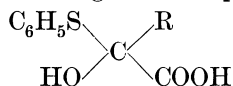
1) Beilstein u. Wiegand, B. 17, 841 (1884).

2) Homolka, B. 18, 987 (1885). — B. 19, 1089 (1896).

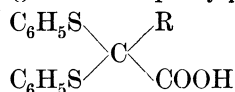
3) Peter, B. 18, 539 (1885).

4) Bamberger u. Philip, B. 19, 1998 (1886). — Hans Meyer, M. 18, 401 (1897).

e) Mit Phenylmerkaptan¹⁾ wie mit Merkaptanen überhaupt²⁾ entstehen unter starker Erwärmung Additionsprodukte



die leicht zersetzlich sind und durch Einwirkung von trockener Salzsäure³⁾ oder auch durch mehrstündiges Erhitzen in die gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständigen α -Dithiophenylpropionsäuren:



übergehen.

2. β -Ketonsäuren, R . CO . CH₂COOH.

a) Dieselben sind in freiem Zustande äusserst unbeständig, bilden aber sehr stabile Ester.

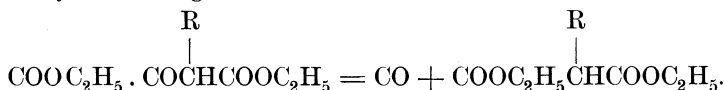
Die β -Ketonsäureester werden durch Säuren und Alkalien nach zwei verschiedenen Richtungen gespalten⁴⁾.

1. Säurespaltung: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 + 2 \text{KOH} = \text{R} \cdot \text{COOK} + \text{CH}_3\text{COOK} + \text{CH}_3\text{OH}$.

2. Ketonspaltung: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{R} \cdot \text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$.

Beide Reaktionen verlaufen gewöhnlich nebeneinander. Bei Verwendung von sehr verdünnter Kalilauge oder Barytwasser, und beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Teil Säure mit 2 Teilen Wasser) findet im wesentlichen Ketonspaltung statt, während durch sehr konzentrierte alkoholische Lauge hauptsächlich Säurespaltung bewirkt wird.

Der Oxalessigester und seine Homologen und übrigen Derivate sind noch einer dritten Spaltung, der Kohlenoxydspaltung fähig⁵⁾. Bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur spalten diese Derivate Kohlenoxyd ab und gehen in die betreffenden Malonsäureester über:



Wenn auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe substituiert ist, bleibt die Reaktion aus.

1) Escales u. Baumann, B. **19**, 1787 (1886).

2) Baumann, B. **18**, 262 (1885).

3) Baumann, B. **18**, 883 (1885).

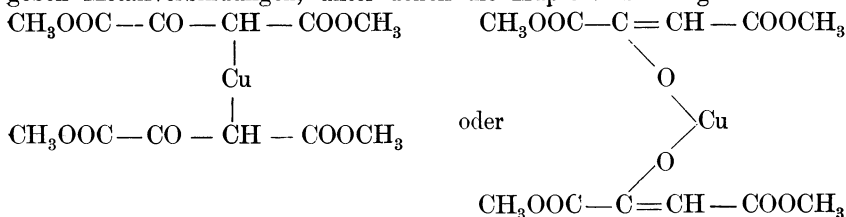
4) Wislicenus, Ann. **190**, 257 (1877). — Ann. **246**, 326 (1888).

5) Wislicenus, B. **27**, 792, 1091 (1894). — B. **28**, 811 (1895). — B. **31**, 194 (1898). — B. **35**, 906 (1902). — Ann. **297**, 111 (1897).

In den meisten Fällen ist die CO-Abspaltung eine quantitative, so dass man diese Reaktion zur Analyse der betr. manchmal schwer zu reinigenden Ester verwerten kann. Die betr. Substanz wird im Kohlen säurestrome auf 200⁰ erhitzt und ein Azotometer, mit Kalilauge beschickt, vorgelegt. Das entwickelte Kohlenoxydgas wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert, und durch Erwärmen wieder aus letzterer entwickelt.

Aus dem geschilderten Verhalten des Oxalessigesters geht hervor, dass man zu dessen Destillation ein derartiges Vakuum verwenden muss, dass der Siedepunkt des Esters stark unter 200⁰ herabgedrückt wird.

b) Die β -Ketonsäureester sind in verdünnten Alkalien löslich und geben Metallverbindungen, unter denen die Kupferverbindungen:



die wichtigsten sind.

Diese Kupfersalze pflegen aus organischen Lösungsmitteln (Benzol etc.) gut zu krystallisieren. Über Analyse derselben siehe pag. 204.

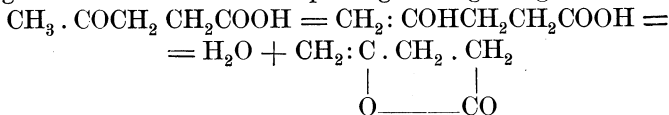
c) Über die Reaktionen der Methylengruppe der β -Ketonsäuren siehe pag. 459 ff.

d) Mit Phenylmerkaptan entstehen ¹⁾ keine Additionsprodukte. Mischt man einen β -Ketonsäureester mit 2 Mol. Phenylmerkaptan und leitet trockene Salzsäure ein, so entsteht unter Wasseraustritt ein β -Dithiophenylbuttersäureester, der gegen Säuren beständig ist, von Alkalien aber leicht unter Abspaltung eines Merkaptanmoleküls zerlegt wird.

e) Über die Pyrazolreaktion siehe pag. 467.

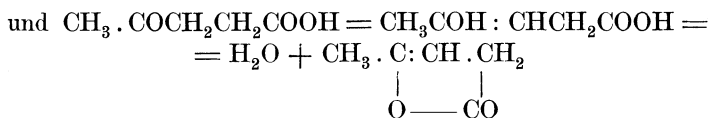
3. γ -Ketonsäuren, R. CO . CH₂CH₂COOH.

α) Die γ -Ketonsäuren sind im freien Zustande beständig und unzersetzt destillierbar. Ihre Ester sind in Wasser löslich. Längere Zeit zum Sieden erhitzt gehen sie unter Wasserabspaltung in ungesättigte Laktone über ²⁾.

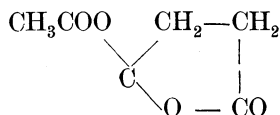


¹⁾ Escales u. Baumann, B. 19, 1787 (1886). — Bongartz, Inaug.-Diss. Erlangen 1887. — B. 21, 478 (1888).

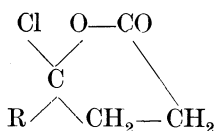
²⁾ Wolff, Ann. 229, 249 (1885). — Thorne, B. 18, 2263 (1885). — Bischoff, B. 23, 621 (1890).



β) Durch Essigsäureanhydrid werden die γ -Ketonsäuren in gut krystallisierende Acetylderivate übergeführt, denen wahrscheinlich die Konstitution



von Oxylaktonderivaten zukommt¹⁾. Mit Acetylchlorid entstehen die Chloride:

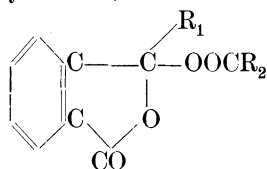


γ) Gegen Phenylmerkaptan verhalten sie sich ähnlich wie die β -Ketonsäuren (siehe pag. 475), die betr. Mercaptolverbindungen sind indessen gegen Alkalien beständig, während sie durch Säuren in ihre Komponenten gespalten werden²⁾.

δ) Über die Pyrrolreaktion siehe pag. 467.



α) Die aromatischen o-Ketonsäuren verhalten sich wie ungesättigte γ -Ketonsäuren, indem sie vielfach als Oxylaktone reagieren. So liefern sie mit Säureanhydriden Acylderivate, denen die Formel:



zugeschrieben werden muss³⁾.

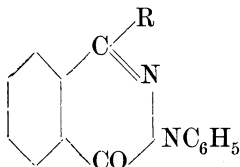
1) Bredt, Ann. **236**, 225 (1886). — **256**, 314 (1890). — Autenrieth, B. **20**, 3191 (1887). — Magnanini, B. **21**, 1523 (1888).

2) Escales u. Baumann, B. **19**, 1796 (1886).

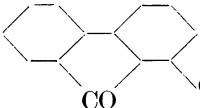
3) Pechmann, B. **14**, 1865 (1881). — Guyot, Bull. (2) **17**, 939 (1872). — Haller u. Guyot, C. r. **119**, 139 (1894). — Anschütz, Ann. **254**, 152 (1889). — Gabriel, B. **14**, 921 (1881). — B. **29**, 1437 (1896). — Hans Meyer, M. **20**, 346 (1899).

β) Mit der Oxy-laktonformel steht auch in Übereinstimmung, dass sie sich nur in alkalischer Lösung oximieren lassen¹⁾.

An Stelle der Oxime werden Oximanhydride²⁾, an Stelle der Hydrazone³⁾ Phenyllaktazame:



erhalten.

Die Fluorenonmethylsäure (1)  bildet in-

des⁴⁾ ein normales Oxim und Hydrazon, und zwar ersteres auch in saurer Lösung. Offenbar sind hierfür sterische Behinderungen der Ringbildung ausschlaggebend.

Sechster Abschnitt.

Reaktionen der Zuckerarten und Kohlehydrate.

1. Allgemeine Reaktionen.

a) Verhalten gegen polarisiertes Licht.

E. Fischer, B. **23**, 371 (1890).

Landolt, Opt. Drehvermögen, **2. Aufl.** 229 ff. (1898).

Brown, Morris und Millar, Soc. **71**, 84 (1897).

Lowry, Soc. **75**, 212 (1899).

b) Verhalten gegen verdünnte Säuren⁵⁾.

Beim andauernden Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (sp. Gew. 1.1) werden die Zuckerarten und Kohlehydrate (mit Ausnahme von Inosit, Isosaccharin, Methylenitan und Karminzucker)

¹⁾ Thorp, B. **26**, 1261 (1893). — Hantzsch u. Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Hans Meyer, M. **20**, 353 (1899).

²⁾ Hantzsch u. Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Thorp, B. **26**, 1795 (1893).

³⁾ Roser, B. **18**, 802 (1885).

⁴⁾ Goldschmiedt, M. **23**, 890 (1902).

⁵⁾ Wehmer, u. Tollens Ann. **243**, 333 (1888). — Berthelot u. André, Ann. chim. phys. (7), **11**, 150 (1897).

unter Bildung von Lävulinsäure zersetzt. Dieser Zersetzung geht bei Polyosen eine Hydrolyse in Monosen voran.

c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure.

Bildung von Salpetrigsäureestern beim Behandeln der Zucker mit Nitriersäure bei 0°:

Will und Lenze, B. **31**, 68 (1898).

Im allgemeinen werden beim Übergießen von 1 Teil eines Zuckers mit 4 Teilen roher Salpetersäure¹⁾ entweder Zuckersäure oder Schleimsäure gebildet (Milchzucker liefert beide Säuren). Im ersteren Falle bleibt die Flüssigkeit klar, während die schwerlösliche Schleimsäure sich als sandiges Pulver abscheidet.

Es gehen:

Schleimsäure:	Zuckersäure:
Milchzucker	Milchzucker
Galaktose	Rohrzucker
Dulcit	Glykose
Melitose	Raffinose
Gummi arabicum	Trehalose
Pflanzenschleim.	Meletriose
	Dextrin
	Stärke.

Zur quantitativen Bestimmung der Schleimsäure dampft man 5 gr Zucker mit 60 cm³ Salpetersäure (sp. Gew. 1.15) auf dem Wasserbade zu einem Drittel des Volums ein, rührt den Rückstand mit 10 cm³ Wasser an, lässt 24 Stunden stehen, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht mit 25 cm³ Wasser nach.

d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure.

Lorin, Bull. (2) **25**, 398, 517 (1876). — **27**, 548 (1877). — B. **27**, 2030 (1894).

e) Verhalten gegen Hefe (Gärung).

Siehe namentlich:

E. Fischer, Z. physiol. **26**, 60 (1898).

Emmerling, B. **30**, 454 (1897) (Schimmelpilzgärung).

Buchner, B. **30**, 117, 2670 (1897). — **31**, 568 (1898).

Buchner und Rapp, B. **31**, 1090, 1531 (1898). — **32**, 2091 (1899).

Albert und Buchner, B. **32**, 266, 971 (1899).

¹⁾ Tollens, Ann. **227**, 223 (1886). — **232**, 186 (1886).

Stavenhagen, B. **30**, 2422, 2963 (1897).

Marie von Manassein, B. **30**, 3061 (1897).

Schunk, B. **31**, 309 (1898).

Will, C. **1898 II**, 439.

Lange, C. **1898 II**, 548.

Abeles, B. **31**, 2261 (1898). (Alkoholische Gärung ohne Hefezellen).

Über quantitative Bestimmung der Zuckerarten mittelst Gärung:

Vaubel, Bd. **II**, pag. 504 ff.

f) Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.

Eine grosse Anzahl von Zuckerarten vermag Fehling'sche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul zu reduzieren, und man kann die betreffenden Monosaccharide auf Grund konventioneller Bestimmungsverfahren mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen.

Nähere Angaben über diese Reaktion siehe Vaubel, Quantit. Bestimm. organ. Verbindungen, Bd. **II**, pag. 422 ff., und Lippmann, Chemie der Zuckerarten, pag. 288 ff. — Willecke, Diss. München 1900.

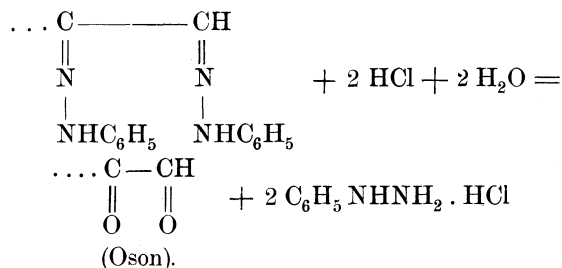
g) Reaktionen der Aldehyd- (Keton-) Gruppe in den Zuckerarten.

α) Verhalten gegen Phenylhydrazin¹⁾.

Das hauptsächlichste über Hydrazon- und Osazonbildung ist schon pag. 411 ff. gesagt worden.

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Isolierung des Zuckers aus komplexen Gemischen möglich macht.

Um die Osazone wieder in Zuckerarten zurückzuverwandeln, führt man die Derivate der Monosaccharide durch ganz kurzes, gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Osone^{2) 3)} — hydroxylierte Ketoaldehyde — über:



1) E. Fischer, B. **17**, 579 (1884). — **20**, 833 (1887).

2) E. Fischer, B. **23**, 2119 (1890).

3) E. Fischer, B. **21**, 2631 (1888). — **22**, 87 (1889).

Die Osone können als Bleiverbindungen isoliert werden und liefern bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Ketosen, die also auch dann erhalten werden, wenn der ursprüngliche Zucker eine Aldose war. Mit den aromatischen Orthodiaminen vereinigen sich die Osone zu schön krystallisierenden Chinoxalderivaten¹⁾.

Die Osazone der Disaccharide werden weit besser mittelst Benzaldehyd gespalten²⁾, der ja auch zur Spaltung der Hydrazone³⁾ sich besonders bewährt hat.

Z. B. wird 1 Teil Phenylmaltosazon in 80–100 Teilen kochenden Wassers gelöst und mit 0.8 Teilen reinem Benzaldehyd versetzt, wobei man durch kräftiges Schütteln, bei grösseren Substanzmengen durch einen Rührer, für Emulsionierung sorgt. Je nach dem Grade der Verteilung dauert die Operation bei Quantitäten bis zu 20 gr Osazon 20–30 Minuten. Nach dem Erkalten wird das Benzaldehydphenylhydrazon, dessen Menge nahezu der Theorie entspricht, abfiltriert und die Mutterlauge zur Entfernung des Benzaldehyds mehrmals ausgeäthert, mit Tierkohle entfärbt und im Vakuum zur Syrupdicke eingedampft.

Die Methode ist auch bei in Wasser oder wässrigem Alkohol löslichen Osazonen von Monosen (Arabinose, Xylose etc.) anwendbar.

Umwandlung der Osazone in Osamine und Überführung der letzteren in Ketone:

E. Fischer, B. **19**, 1920 (1886). — B. **23**, 2120 (1890).

E. Fischer und Tafel, B. **20**, 2566 (1887).

Maquenne⁴⁾ hat zur Charakterisierung der wichtigsten Zuckerarten vorgeschlagen, die Osazonbildung unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen. Man erhält alsdann, — wenn man 1 gr Zucker eine Stunde lang mit 100 cm³ Wasser und 5 cm³ einer Lösung, welche 40 gr Phenylhydrazin und 40 gr Eisessig in 100 cm³ enthält, auf 100° erhitzt — an bei 110° getrocknetem Hydrazon:

		Bemerkungen:
Aus Sorbose	0.82 gr	Nach 12 Minuten Trübung
„ Lävulose	0.70 „	Niederschlag nach 5 Minuten
„ Xylose	0.40 „	„ „ 13 „
„ Glukose (wasserfrei)	0.30 „	„ „ 8 „
„ Arabinose	0.27 „	Trübung nach 30 „
„ Galaktose	0.23 „	Niederschlag nach 30 „
„ Rhamnose	0.15 „	„ „ 25 „
„ Laktose	0.11 „	Fällt erst nach dem Erkalten
„ Maltose	0.11 „	„ „ „ „ „

1) E. Fischer, B. **23**, 2121 (1890).

2) E. Fischer u. Frankland Armstrong, B. **35**, 3141 (1902).

3) Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, Ann. **288**, 144 (1895).

4) C. r. **112**, 799 (1891).

Zur Untersuchung der Polysaccharide vergleicht man das Gewicht der Osazone, welches aus den Spaltungsprodukten der Polybiose resultiert, mit dem Gewichte einer Mischung bekannter Glykosen unter denselben Bedingungen. So liefert z. B. 1 gr Saccharose nach der Inversion 0.71 gr, und andererseits ein Gemisch der entsprechenden Mengen (0.526 gr) Glukose und Lävulose 0.73 gr Osazone.

Über die Osazonreaktion von Pechmann siehe pag. 463.

Die Ketohexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trockenem Äther innerhalb höchstens einer Stunde eine intensive Purpurfärbung, welche von der Bildung von ω -Brommethyl-Furfurol herrührt.

Aldohexosen geben erst bei längerem Stehen eine, weit weniger intensive, Rotfärbung¹⁾.

Reaktion von Seliwanoff²⁾. Ketosen und Zuckerarten, welche Ketosen abzuspalten vermögen, geben beim Erwärmen mit der halben Gewichtsmenge Resorcin, etwas Wasser und konz. Salzsäure eine tiefrote Färbung; weiter eine Fällung eines braunroten Farbstoffes, der sich in Alkohol wieder mit tieferer Farbe löst.

Reaktion von Molisch³⁾. Wird eine Zucker-, Kohlehydrat- oder Glykosid-Lösung ($\frac{1}{2}$ —1 cm³) mit zwei Tropfen alkoholischer 15 bis 20 % iger α -Naphthollösung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschusse hinzugefügt, so entsteht entweder sofort, oder (bei Polybiosen) nach kurzem Erwärmen, beim Schütteln eine tiefviolette Färbung⁴⁾, beim nachherigen Hinzufügen von Wasser ein blauvioletter Niederschlag, welcher sich in Alkalien, Alkohol und Äther mit gelber Farbe auflöst. Es ist zu beachten, dass manche Substanzen (Eugenol, Anethol, Salicylsäureester) mit Schwefelsäure allein eine ähnliche Färbung zeigen.

Verwendet man an Stelle von α -Naphthol Thymol, so entsteht eine zinnober-rubin-karminrote Färbung und bei darauffolgender Verdünnung mit Wasser ein karminroter flockiger Niederschlag.

Neitzel⁵⁾ empfiehlt an Stelle des α -Naphthols Kampher zu verwenden, welcher den Vorteil habe, gegen kleine Nitritmengen unempfindlich zu sein. Leuken⁶⁾ hat an Stelle von Thymol mit Vorteil Menthol verwendet.

Neuberg⁷⁾ hat die Vorschrift von Molisch für die Untersuchung von Monosacchariden und Biosen etwas modifiziert.

1) Fenton u. Gostling, Soc. **73**, 556 (1898). — **75**, 423 (1899).

2) B. **20**, 181 (1887). — Conrady, Apoth.-Ztg. **9**, 984 (1894). — Neuberg, Z. physiol. **31**, 565 (1901).

3) M. **7**, 198 (1886). — Udránszky, Z. physiol. **12**, 358 (1888).

4) Spuren von salpetriger Säure beeinträchtigen die Reaktion.

5) Deutsche Zuckerindustrie **17**, 441 (1895).

6) Apotheker-Ztg. **1**, 246 (1886).

7) Z. physiol. **31**, 565 (1901).

$\frac{1}{2}$ cm³ der verdünnten wässrigen Kohlehydratlösung wird mit einem Tropfen kalt gesättigter alkoholischer α -Naphthollösung versetzt und vorsichtig mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet; an der Berührungsstelle beider Schichten tritt alsbald ein violetter Ring auf. Sind Spuren von salpetriger Säure zugegen, so entsteht gleichzeitig ein hellgrüner Saum. Mischt man die Schichten durch Schütteln unter Kühlung, so nimmt die Flüssigkeit einen roten bis blauvioletten Farbenton an und zeigt vor dem Spektroskope eine Totalabsorption des blauen und violetten Teils, sowie einen schmalen Streifen zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und E, der sehr bald verschwindet.

Zu mikrochemischen Untersuchungen, speziell zur Unterscheidung von in Pflanzenteilen fertig gebildetem Zucker von anderen Kohlehydraten, bringt Molisch auf das betreffende Präparat 1 Tropfen der alkoholischen α -Naphthol- resp. Thymollösung und dann 2 bis 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Unter diesen Umständen treten nur bei Anwesenheit fertig gebildeten Zuckers (resp. des Inulins) die Reaktionen sogleich ein, da die Inversion der anderen Kohlehydrate sich nur langsam vollzieht. Wenn Zucker neben in Wasser unlöslichen Kohlehydraten vorhanden ist, so lässt sich eine Unterscheidung in der Weise bewirken, dass man ein Präparat direkt und eines nach dem Behandeln mit Wasser mit den Reagentien zusammenbringt.

Weitere Beiträge zur Kenntnis dieser Reaktion siehe:

Molisch, Dingl. **261**, 135 (1886).

Seegen, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1886**, 785, 801,
Ch. Ztg. **10**, Rep. 257 (1886).

Leuken, a. a. O.

Eitner und Meerkatz, Der Gerber **22**, 243 (1887).

Molisch, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1887**, 34, 49.

Fresenius, Z. anal. **26**, 258, 369, 402 (1887).

Ihl, Ch. Ztg. **11**, 19 (1887).

Tollens, Ch. Ztg. **11**, 78 (1887).

Nickel, Inaug.-Dissertation Jena **1888**.

Udránsky und Baumann, B. **21**, 2744 (1888).

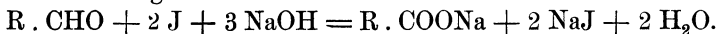
Zum Nachweise von Aldosen oder Aldose liefernden Zuckerarten versetzt man nach E. Fischer und Jennings¹⁾ 2 cm³ der verdünnten wässrigen Lösung mit 0.2 gr Resorcin und leitet unter Kühlung Salzsäure-Gas bis zur Sättigung ein. Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit einigen Tropfen Fehling'scher Lösung, wobei eine charakteristische rotviolette Färbung auftritt.

1) B. **27**, 1360 (1894).

Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn¹⁾.

Diese Methode basiert auf der von demselben Autor gemachten Beobachtung²⁾, dass die Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung zur quantitativen Bestimmung mancher Aldehyde verwendet werden kann.

Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Oxydation der Aldosen nach der Gleichung:



An Stelle von freiem Alkali verwendet man indessen besser ein basisch reagierendes Salz, am besten Borax.

Darstellung der Boraxjodlösung.

Dieselbe soll so stark sein, dass in 25 cm³ 1 gr Borax und soviel Jod enthalten ist, dass nach dem Ansäuern 30 bis 33 cm³ $\frac{1}{10}$ normal Thiosulfat zur Entfärbung benötigt werden. Man löst zuerst den Borax in einem Teile des Wassers unter Erwärmen auf und fügt nach dem Erkalten die entsprechende Menge konzentrierter Jod-Jodkaliumlösung zu, um schliesslich das Ganze mit Wasser zu dem bestimmten Volumen aufzufüllen.

Ausführung des Versuches.

Ca. 0.15 gr Aldose in 75 cm³ Wasser gelöst werden mit 25 cm³ Boraxjod in eine enghalsige Flasche, welche einen hohen Glasstopfen und umgelegten, nach innen geneigten Rand besitzt, hineinpipettiert. Der Stopfen wird mittelst Kupferdrähten fest aufgedrückt, in die Rinne zwecks besseren Verschlusses Wasser gebracht und das Ganze 18 Stunden lang im Thermostaten auf 25 ° C. erhalten. Dann wird die Flasche herausgenommen und nach Zusatz von 1.5 cm³ Salzsäure von 1.126 spez. Gew. der Rest des Jods bestimmt.

Für jeden cm³ $\frac{1}{10}$ normal Jodlösung, der nach dem Versuche weniger gefunden wird, hat man 9 mgr Glukose in Rechnung zu bringen.

Ketosen erleiden unter gleichen Bedingungen nur sehr geringe Oxydation (2 bis 5 ‰). Man kann daher auch in Mischungen von Aldosen und Ketosen die ersteren bestimmen.

Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glykuronsäuren.

a) Phloroglucinprobe³⁾. Zu einigen Kubikcentimetern rauchender Salzsäure fügt man soviel verdünnte, wässrige Zuckerlösung, dass

1) Z. anal. **36**, 349 (1897).

2) Z. anal. **36**, 19 (1897).

3) Tollens u. Schüler, B. **22**, 1046 (1889). — **29**, 1202 (1896). — Ann. **254**, 329 (1889). — **260**, 304 (1890). — Salkowski, Centr. f. d. med. W. **1892**, Nr. 32. — Neuberg, Z. physiol. **31**, 565 (1901).

der Salzsäuregehalt der Flüssigkeit ungefähr gleich dem einer Säure von 18 0/0 ist, und setzt so viel Phloroglucin zu, das in der Wärme etwas ungelöst bleibt. Beim Erhitzen tritt bald eine kirschrote Färbung auf und allmählich scheidet sich ein dunkler Farbstoff ab. Nach dem Erkalten schüttelt man diesen am besten mit Amylalkohol aus; die rote amyalkoholische Lösung zeigt vor dem Spektroskope einen Absorptionstreifen in der Mitte zwischen D und E.

b) Orcinprobe von Tollens¹⁾. Beim Erwärmen der Zuckerlösung mit etwas Orcin und soviel Salzsäure, dass der Gehalt derselben in der Flüssigkeit ungefähr 18 0/0 beträgt, treten nacheinander erst Rot-, dann Violett- und schliesslich Blaugrünfärbung auf, und bald beginnt die Abscheidung blaugrüner Flocken, welche sich in Amylalkohol zu einer blaugrünen Flüssigkeit lösen, die einen Absorptionstreifen zwischen C und D zeigt, derart, dass ein Teil des Gelb noch sichtbar bleibt.

Über das Verhalten der gepaarten Glykuronsäuren im Harne bei der Orcin- und Phloroglucinprobe siehe: Salkowski, *Z. physiol.* **27**, 514, 517 (1899). — Blumenthal, *Ztschr. klin. Mediz.* **37**, Heft 5 u. 7 (1899). — P. Mayer, *Berlin. klin. Wochensch.* 1900, Nr. 1. — Mayer und Neuberg, *Z. physiol.* **29**, 265 (1900).

Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane²⁾.

Pentosen und Pentosane, das sind komplexe Kohlehydrate, welche bei der Hydrolyse Pentosen liefern, können durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt werden, das durch Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid oder Barbitursäure gebunden wird.

Methylpentosane³⁾ liefern in gleicher Weise Methylfurfurol.

Übrigens scheinen auch Hexosane bei der Destillation mit 12 0/0iger Salzsäure kleine Mengen von Furfurol zu liefern⁴⁾.

Die bewährteste Vorschrift (von Flint und Tollens) für die Furfurolarstellung ist folgende: In einen Kolben von 250—350 cm³ Inhalt

¹⁾ *Ann.* **260**, 395 (1890). — Neuberg, *Z. physiol.* **31**, 566 (1901).

²⁾ Allen u. Tollens, *Ann.* **260**, 289 (1890). — B. **23**, 137 (1890). — Stone, *Am.* **13**, 74 (1891). — B. **24**, 3019 (1891). — Günther u. Tollens, B. **24**, 3577 (1891). — *Z. anal.* **30**, 520 (1891). — Flint u. Tollens, *Landwirtsch. Vers.* **42**, 381 (1893). — Tollens u. Mann, *Z. ang.* **1896**, 34, 93. — Krug, *Journ. anal. appl. chemistry* **7**, 68 (1893). — Hotter, *Ch. Ztg.* **17**, 1743 (1893). — **18**, 1098 (1894). — De Chalmot, *Am.* **15**, 21 (1893). — **16**, 218, 589 (1894). — Councler, *Ch. Ztg.* **18**, 966 (1894). — **21**, 1 (1897). — Welbel u. Zeisel, *M.* **16**, 283 (1895). — Tollens u. Krüger, *Z. ang.* **1896**, 40. — Stift, *Öst.-ung. Zeitschr. f. Zuckerind.* **27**, 20 (1898). — Salkowski, *Z. physiol.* **27**, 514 (1899). — Kröber, *Journ. Landw.* **48**, 357 (1901). — Grünhut, *Z. anal.* **40**, 542 (1901).

³⁾ Votocek, *B.* **32**, 1195 (1899). — *Ztsch. Zuck.-Ind. in Böh.* **23**, 229 (1899). — Widtsoe u. Tollens, B. **33**, 132, 143 (1900).

⁴⁾ De Chalmot, *Am.* **15**, 21 (1893). — Warnier, *Rec.* **17**, 377 (1897).

bringt man meist 5 gr Substanz, bei an Pentosen sehr reichen Substanzen entsprechend weniger. Man übergiesst mit 100 cm³ 12 0/0 iger Salzsäure (Spez. Gew. 1.06) und erhitzt auf einem Dreifusse in einem emaillierten eisernen Schälchen in einem Bade aus Rose's Metall. Der Kolben trägt einen Gummistöpsel, durch welchen eine Hahnpipette bis etwas unter den Hals des Kolbens und das Destillationsrohr bis eben unter den Stöpsel reichen. Das nicht zu enge Destillationsrohr ist unterhalb der Biegung zu einer Kugel erweitert und trägt einen Liebig'schen Kühler.

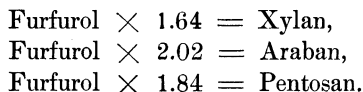
Man erhitzt das Metallbad so, dass in 10 bis 15 Minuten 30 cm³ überdestillieren, was der Fall ist, wenn es etwa 160⁰ warm ist. Das Destillat wird in kleinen Cylindern mit Marke bei 30 cm³ aufgefangen. Sobald der Cylinder bis zur Marke gefüllt ist, wird er in ein Becherglas mit Marke bei 400 cm³ entleert, durch die Hahnpipette 30 cm³ frische Salzsäure in den Kolben gebracht und weiter destilliert, bis ein Tropfen des Destillates, welchen man auf mit einem Tropfen einer Lösung von Anilin in wenig 50 0/0 iger Essigsäure befeuchtetes Papier fallen lässt, keine Rotfärbung mehr gibt. Den im Becherglase vereinigten Destillaten setzt man die doppelte Menge des erwarteten Furfurols — an Diresorcin freiem — Phloroglucin zu, das man zuvor in etwas Salzsäure vom spez. Gew. 1.06 gelöst hat. Dann gibt man soviel der genannten Salzsäure zu, bis das Volumen 400 cm³ beträgt, rührt gut um und lässt bis zum folgenden Tage stehen, filtriert dann durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 150 cm³ Wasser nach, trocknet 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt im Filterwägeglase.

Die Berechnung des gewogenen Phloroglucids auf Furfurol geschieht mittelst Division durch einen empirisch ermittelten Divisor, dessen Höhe mit der Phloroglucidmenge wechselt.

Erhaltenes Phloroglucid:	0.2	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30	0.32	0.34
Divisor:	1.820	1.839	1.856	1.871	1.884	1.895	1.904	1.911
	0.36	0.38	0.40	0.45	0.50	0.60 und mehr		
	1.916	1.919	1.920	1.927	1.930	1.931		

Die so ermittelte Furfurolmenge ist noch auf die entsprechende Pentosanmenge umzurechnen. Weiss man, um welche Zuckerart es sich handelt, so berechnet man auf Arabinose oder Xylose, beziehungsweise auf deren Muttersubstanzen, Araban und Xylan. Sonst führt man die Berechnung mit einem mittleren Faktor aus und gibt das Resultat als „Pentose“ beziehungsweise „Pentosan“ an. Die entsprechende Pentosenmenge verhält

sich zur Pentosanmenge wie 1:0.88, entsprechend den Formeln $C_5H_{10}O_5$ bzw. $C_5H_8O_4$.

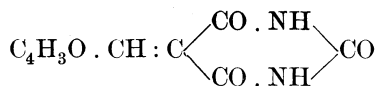


Der Umstand¹⁾, dass das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Furfurol — eine schwarze, harzige Masse — weder einladende äussere Eigenschaften besitzt, noch völlig unlöslich ist, weshalb die oben angeführten empirisch ermittelten Korrekturen angebracht werden müssen, lässt die Auffindung eines geeigneteren Fällungsmittels für das Furfurol wünschenswert erscheinen.

Als solche dürfte sich das Semioxamazid empfehlen, welches Kerp und Unger²⁾ für diesen Zweck in Vorschlag gebracht haben.

Zur Fällung des Furfurols aus seiner wässrigen Lösung wendet man eine 30—40° warme frisch bereitete Azidlösung an und lässt das Reaktionsgemisch zur völligen Abscheidung des Kondensationsproduktes einige Stunden stehen; die Substanz wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und die Waschwässer mit den organischen Lösungsmitteln in einer samt dem Filter gewogenen Platinschale zur Trockne eingedunstet, der Rückstand ebenso wie die auf dem Filter befindliche Hauptmenge bis zur Gewichtskonstanz (etwa 20 Minuten) bei 110° getrocknet³⁾ und alles zusammen gewogen.

Vielleicht ist auch für diesen Zweck das von Conrad und Reinbach⁴⁾ dargestellte Kondensationsprodukt zwischen Furfurol und Barbitursäure:



ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver, besonders geeignet (Jäger und Unger⁵⁾).

1) Siehe auch Fraps, Am. 25, 201 (1901).

2) Siehe pag. 435.

3) Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da schon bei der angegebenen Temperatur die Substanz zu sublimieren beginnt.

4) B. 34, 1339 (1901).

5) B. 35, 4443 (1902).

Viertes Kapitel.

Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt.

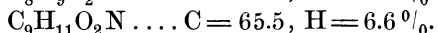
Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und der Äthoxylgruppe.

Da bei der allgemein angewandten quantitativen Bestimmungsmethode der Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach Zeisel¹⁾ es unentschieden bleibt, ob die vorliegende Substanz Methyl oder Äthyl enthält, ist es häufig notwendig, eine qualitative Untersuchung vorzunehmen.

Nach Beckmann²⁾ erhitzt man zu diesem Zwecke die Substanz mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohre einige Stunden auf 150° und destilliert das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrom. Das übergelassene Öl erstarrt zu einem bei 47° schmelzenden Körper, dem Methylphenylurethan, oder zu dem bei 51° schmelzenden Phenyläthylurethan.

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemische von Äther und Petroläther gereinigt und durch die Analyse identifiziert.



Feist³⁾ legt bei der Bestimmung im Zeisel'schen Apparate alkoholische Dimethylanilinlösung statt Silbernitrat vor und konstatiert, wenn Methyl abgespalten wurde die Bildung des bei 211—212° schmelzenden

¹⁾ pag. 488.

²⁾ Ann. 292, 9, 13 (1896).

³⁾ B. 33, 2094 (1900).

Trimethylphenyliumjodids. — Das Dimethyläthylphenyliumjodid¹⁾ schmilzt bei 124,5—126°.

Man kann auch, falls grössere Substanzmengen zur Verfügung stehen, das Jódalkyl in Substanz isolieren, indem man beim Zeisel'schen Apparate ein gut gekühltes Fraktionierkölbchen vorlegt und den Siedepunkt des in geeigneter Weise getrockneten Produktes bestimmt²⁾.

Jodmethyl siedet bei 42—43°, Jodäthyl bei 72°. —

Gewöhnlich lassen sich übrigens Äther oder Ester mit Alkali oder Schwefelsäure verseifen und der gebildete Alkohol mittelst der Liebenschen Jodoformreaktion³⁾ prüfen.

V. Meyer empfiehlt⁴⁾, die betr. Jodalkyle in die Nitrolsäuren überzuführen. Methylnitrolsäure: Smpkt. 64°, Äthylnitrolsäure: Smpkt. 81—82°. Siehe auch noch Decker B. **35**, 3073 (1902).

2. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe.

a) Methode von S. Zeisel⁵⁾.

Diese überaus elegante und unbedingt zuverlässige Methode beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der CH₃O-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der durch Umsetzung des Jodmethyls mit alkoholischer Silbernitratlösung erhaltenen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat, beziehungsweise dem aus der Doppelverbindung mit Wasser entstehenden Jodsilber.

Sie liefert immer quantitativ richtige Ergebnisse (Fehlergrenze etwa ± 0.5% des Gesamtmethoxylgehaltes), wenn nicht die Substanz durch Umlagerung unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure während der Reaktion selbst teilweise in eine C-methylierte Verbindung übergeht⁶⁾ oder einer anderen anormalen Reaktion unterliegt⁷⁾. Auch Oximäther lassen sich nach diesem Verfahren analysieren⁸⁾.

In manchen, seltenen Fällen scheint übrigens auch an Stickstoff gebundenes Alkyl schon durch siedende Jodwasserstoffsäure abgespalten werden zu können: Busch, B. **35**, 1565 (1902). — Andererseits kann bei stickstoffhaltigen Substanzen während der Reaktion Alkyl an den

¹⁾ Claus und Howitz, B. **17**, 1325 (1884).

²⁾ Z. B. Fromm u. Emster, B. **35**, 4355 (1902).

³⁾ Ann. Suppl. **7**, 218, 377 (1870).

⁴⁾ M. u. J. I, 159.

⁵⁾ M. **6**, 989 (1885). — M. **7**, 406 (1886). — Bericht über den III. intern. Kongress f. angew. Chemie, Bd. II, 63 (1898).

⁶⁾ Goldschmiedt u. Hemmelmayr, M. **15**, 325 (1894). — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Herzig u. Hauser, M. **21**, 872 (1900), vergl. Moldauer, M. **17**, 470 (1896). —

⁷⁾ Hesse, B. **30**, 1985 (1897). — Bistrzycki u. Herbst, B. **35**, 3140 (1902).

⁸⁾ Kaufler, B. **35**, 753 (1902).

Stickstoff wandern, und kann dann nur nach der Herzig-Meyer'schen Methode bestimmt werden. Decker B. **35**, 3221 (1902). —

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen Zeisel'schen Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa 40 bis 50° gespeisten Rückflusskühler K (Fig. 148), an dem ein Kölbchen A von 30—35 cm³ Inhalt mittelst Korkstopfen befestigt ist, an dessen Halse in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lötstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlensäure angelötet ist.

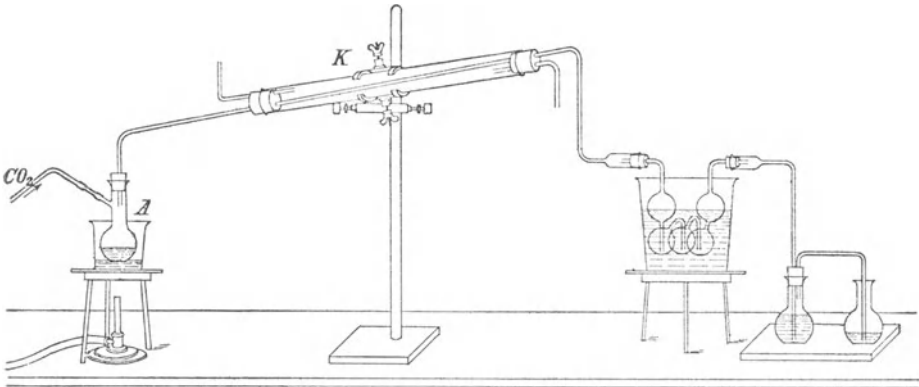


Fig. 148.

Das obere Ende des Kühlrohres ist erweitert, um vermittelt eines einfach gebohrten Korkes einen Geissler'schen Kaliapparat ansetzen zu lassen. Der Kaliapparat ist mit Wasser gefüllt, in welchem $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ gr amorphen roten Phosphors suspendiert worden sind. Er steht während des Versuches in einem auf ca. 50—60° zu haltenden Wasserbade und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist vermittelt Kork ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angesetzt.

Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines ca. 80 cm³ fassenden Kölbchens, in welchem 50 cm³ alkoholischer Silbernitratlösung enthalten sind, und geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korkes, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingefügt ist. Der kürzere Schenkel desselben mündet unterhalb des Korkes, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kölbchens, das mit 25 cm³ Silbernitratlösung beschickt ist.

Man kann auch einfacher ein Destillierkölbchen nehmen, dessen abgebogenes Ansatzrohr in das zweite Kölbchen taucht. In der Regel braucht man übrigens das zweite Kölbchen gar nicht.

Modifikationen des Apparates¹⁾ haben Benedikt und Grüssner²⁾ angegeben, welche einen Kugelapparat verwenden, der zugleich als Rückflusskühler und Waschapparat dient, sowie Leo Ehmann³⁾, welcher

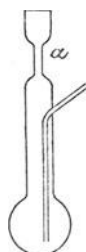


Fig. 149.

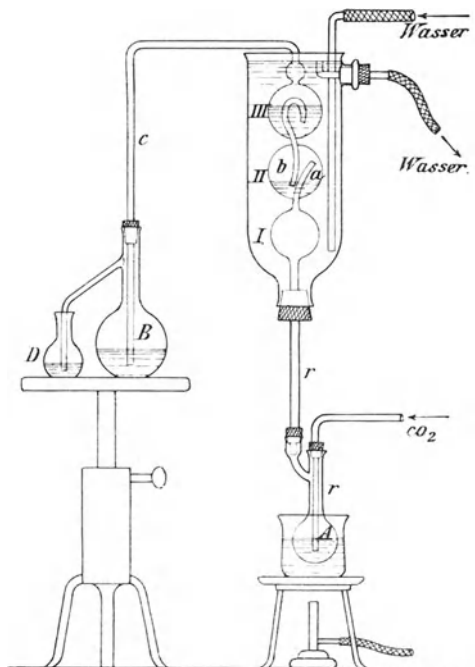


Fig. 150.

auch einen praktischen Apparat zum Erhitzen und Zuleiten des Kühlerwassers beschreibt⁴⁾.

Ein Siedekölbchen, welches die direkte Einwirkung der heißen Jodwasserstoffsäure auf den Kork verhindert, haben Benedikt⁵⁾ und M. Bamberger⁶⁾ konstruiert (Fig. 149).

Der vielfach benutzte Benedikt'sche Apparat (Fig. 150), dessen Einrichtung aus der Zeichnung verständlich ist, wird in Stand gesetzt, indem man mittelst eines an das Rohr *r* angesetzten Schlauches durch *c*

1) Siehe auch Ann. **272**, 290 Anm. (1893). In manchen Fällen kann man nur mit dem Apparate von Herzig und Hans Meyer (pag. 569) auskommen. Moldauer, M. **17**, 466 (1896). — Weidel u. Pollak, M. **21**, 25 (1900).

2) Ch. Ztg. **13**, 872 (1889).

3) Ch. Ztg. **14**, 1767 (1890).

4) Ch. Ztg. **15**, 221 (1891). — Siehe auch pag. 499.

5) Ch. Ztg. **13**, 872 (1889).

6) M. **15**, 505 (1894).

etwa 0.5 gr fein zerriebenen roten Phosphor und soviel Wasser in die Kugel II saugt, dass dieselbe halb gefüllt ist. Man lässt dann noch wiederholt reines Wasser in c aufsteigen und wieder herausfließen um das Rohr zu reinigen. Hewitt und Moore¹⁾ geben übrigens an — was wohl noch an einem reichhaltigeren Materiale zu kontrollieren wäre — dass man ganz ohne den Kaliapparat, bezw. die Benedikt'sche Waschvorrichtung auskommen kann, wenn man auf das Reaktionskölbchen einen Kolonnenaufsatz steckt und unter Benutzung des Thermometers, das nicht mehr als 25° anzeigen darf, destilliert.

Benutzt man für die Silbernitratlösung nur ein Kölbchen (B) — was fast immer genügt, so setzt man noch an c einen kleinen geraden Vorstoss an, der nach Beendigung der Operation abgenommen wird und leicht gereinigt werden kann. Sonst muss das innen noch haftende Jodsilber mit einer Federfahne herausgeputzt werden.

Zu Beginn der Operation gibt man in das Kühlgefäss K etwas kaltes Wasser, das bis etwa zu $\frac{3}{4}$ der Höhe von I reicht; gegen Schluss der Bestimmung füllt man dann mit etwa 90° heissem Wasser bis zur halben Höhe von III auf.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist diese Methode nicht anwendbar²⁾ und ebenso wenig darf die Jodwasserstoffsäure vermittelt Schwefelwasserstoffs bereitet sein, da sie dann nicht gut von flüchtigen Schwefelverbindungen zu befreien ist, welche Anlass zur Bildung von Mercaptan und Schwefelsilber geben würden³⁾.

Hat eine Jodwasserstoffsäure bei einer blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkölbchen ergeben, so muss man die Säure, welche ein spezifisches Gewicht von 1.7 bis 1.72 haben soll, durch Destillation reinigen⁴⁾, wobei man das erste und das letzte Viertel des Destillates verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt.

Die Silbernitratlösung wird durch Lösen von je zwei Teilen des geschmolzenen Salzes in je fünf Teilen Wasser und Zusatz von je 45 cm³ absoluten Alkohols bereitet. Man bewahrt die Lösung im Dunkeln auf und giesst vor dem Versuche die nötige Menge durch ein Filter in das Kölbchen, und setzt ihr schliesslich einen Tropfen reiner Salpetersäure zu⁵⁾.

1) Soc. 81, 321 (1902).

2) Über die Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe pag. 497.

3) Eine brauchbare, mittelst Phosphor bereitete „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen“ wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht.

4) Kochen am Rückflusskühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht zum Ziele. — Die flüchtige Substanz, welche bei Blindversuchen einen Niederschlag veranlasst, ist wahrscheinlich Jodcyan. Roser und Howard, B 19, 1596 (1896).

5) Zeisel, Ber. üb. d. III. intern. Kongress f. ang. Chemie, Wien 1898, pag. 66.

1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen.

Zur Ausführung des Versuches wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schluss geprüft, die Silberlösung eingefüllt, das Kochkölbchen mit 0.2 bis 0.3 gr Substanz und 10 cm³ Jodwasserstoffsäure beschickt, an den Apparat wieder angefügt und im Glycerinbade bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa drei Blasen in zwei Sekunden — durch den Apparat streicht und das Wasserbad, in welchem der Kaliapparat hängt, eventuell auch der Kühler, erwärmt werden¹⁾.

In das Kochkölbchen bringt man auch, falls man nicht die Bamberger'sche Modifikation benutzt, zur Vermeidung von Siedeverzug einige erbsengrosse Tonstückchen.

Nach etwa 10 bis 15 Minuten, vom Beginn des Siedens der Jodwasserstoffsäure gerechnet, beginnt die Silberlösung sich zu trüben und bald wird der Kolbeninhalt undurchsichtig von der Ausscheidung der weissen Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat.

Der Inhalt des zweiten Kölbchens bleibt fast immer klar und nur bei sehr methoxyreichen Substanzen und raschem Gange des Kohlen säurestromes — wobei es auch (durch mitdestilliertes Wasser) zu Gelbfärbung des Inhaltes im ersten Kölbchen kommen kann — zeigt sich manchmal eine schwache Trübung in demselben.

Das Ende des Versuches ist sehr scharf daran zu erkennen, dass die Flüssigkeit sich vollkommen über dem nunmehr krystallinischen Niederschlage klärt.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt eine bis höchstens zwei Stunden.

Nun werden die beiden Vorlegekölbchen samt Zuleitungsrohr vom Geissler'schen Apparate abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der fünffachen Menge Wassers verdünnt und, falls nach mehreren Minuten keine Trübung entsteht, weiter nicht berücksichtigt, sonst mit dem Inhalte des ersten Kölbchens vereinigt und auf etwa 500 cm³ mit Wasser verdünnt.

Von den Glasröhren wird der anhaftende Niederschlag mit Federfahne und Spritzflasche entfernt und in das Becherglas gespült.

Dieser Teil des Niederschlages ist gewöhnlich (durch Phosphorsilber?) dunkel gefärbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluss ist.

Der Inhalt des Becherglases wird nun auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure

¹⁾ In die Waschflasche des Kohlen säureapparates gibt man verdünnte wässrige Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalte des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören.

wieder aufgefüllt, bis zum völligen Absitzen des gelben Jodsilberniederschlages digeriert und dann in üblicher Weise das Jodsilber bestimmt.

2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen.

Hat man flüchtige Substanzen zu analysieren, so gelangt man auch gewöhnlich zum Ziele, wenn man zu Beginn des Versuches kaltes Wasser durch den Rückflusskühler schickt und den Kohlensäurestrom langsam gehen lässt.

Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel¹⁾ folgendes Verfahren angegeben: 0.1 bis 0.3 gr Substanz werden in einem leicht zerbrechlichen, zugeschmolzenen Glaskügelchen abgewogen.

Um das Zertrümmern desselben zu erleichtern, schliesst man ein etwa 2 cm langes, scharfkantiges Stückchen Glasrohr mit in die Einschmelzröhre ein, in der die Umsetzung der Substanz mit 10 cm³ Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 durch zweistündiges Erhitzen auf 130° bewirkt wird.

Die Röhre soll eine Länge von 30 bis 35 cm und 1.2 bis 1.5 cm innere Weite besitzen. Das eine Ende des Rohres geht in einen durch Anlöten eines cylindrischen Glasrohres hergestellten Fortsatz von 10 cm Länge und 1—2 mm innerer Weite aus, das andere Ende desselben ist derart zu einer Kapillare ausgezogen, dass ein Kautschukschlauch gut schliessend darüber gezogen werden kann.

Die beiden Spitzen der Röhre sollen, wenn auch nicht zu fein, so doch so beschaffen sein, dass sie leicht abgebrochen werden können, wenn man sie — nach dem Erhitzen — anfeilt.

Nachdem man durch Schütteln des Rohres das Glaskügelchen zerbrochen und danach das Rohr wie angegeben erhitzt hat, wird das letztere beiderseits angefeilt und mit dem angelöteten Ende in einen dreifach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückflusskühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korkes steckt ein zweifach gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (|), durch dessen Drehung die über seinen unteren, horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohres leicht abgebrochen werden kann.

Ist so das Rohr zuerst unten geöffnet worden, so wird durch seitliches Klopfen mit dem Finger, dann durch vorsichtiges Erhitzen der oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, welcher zu dem bereits in richtigem Gange befindlichen Kohlensäureapparate führt.

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauches abgebrochen.

1) M. 7, 406 (1886).

Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der unteren Spitze ein Teil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen, wie bei der Analyse nicht flüchtiger Methoxylverbindungen.

Die Methode ist auch bei chlor-¹⁾ (Zeisel) und bromhaltigen (G. Pum²⁾) sowie Nitroverbindungen anwendbar, nicht bei schwefelhaltigen (Zeisel³⁾, Benedikt und Bamberger⁴⁾).

Bei der Analyse von Nitrokörpern und überhaupt bei Substanzen, welche aus der Lösung viel Jod abscheiden, empfiehlt es sich, auch in das Siedekölbchen etwas roten Phosphor zu geben⁴⁾.

Der Geissler'sche Apparat muss nach je 4 bis 5 Bestimmungen frisch gefüllt werden.

Da manche Substanzen unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung verzögert oder teilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich unter Umständen, der Jodwasserstoffsäure 6 bis 8 Volumprocente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzig⁵⁾ beim Methyl- und Acetyläthylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte.

In manchen Fällen ist auch ein viel grösserer Essigsäureanhydridzusatz von Vorteil. So hat Wolf im Prager Univ.-Labor. gefunden, dass der Brassidinsäuremethylester, der nach dem üblichen Verfahren bloss ungefähr die Hälfte (4.5%) des theoretischen Methoxylgehaltes finden lässt, recht befriedigende Resultate liefert, wenn man zur Verseifung eine Mischung gleicher Mengen (je 10 cm³) Jodwasserstoffsäure und Anhydrid verwendet. Ähnliche Erfahrungen machten Goldschmiedt und Knöpfer⁶⁾ bei einem aus Chlorbenzylidibenzylketon erhaltenen Ester C₂₂H₁₉O(OCH₃). Baeyer und Villiger empfehlen einen Zusatz von Eisessig⁷⁾.

In manchen Fällen ist auch Zusatz von amorphem Phosphor anzuraten. (Siehe weiter oben.)

Substanzen, welche unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzen, geben leicht zur Verstopfung des Kohlensäure-Zuleitungsrohres Anlass.

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol⁸⁾ kann nach der Zeisel'schen Methode mit befriedigendem Resultate erfolgen.

1) Manchmal liefern indessen stark chlorhaltige Substanzen unbefriedigende Resultate. Decker u. Solonina, B. 35, 3223 (1902).

2) M. 14, 498 (1893).

3) M. 7, 409 (1886).

4) M. 12, 1 (1891).

5) M. 9, 544 (1898). — Siehe auch Pomeranz, M. 12, 383 (1891).

6) M. 20, 743 Anm. (1899).

7) B. 35, 1199 (1902).

8) J. Herzig u. Hans Meyer, M. 17, 437 (1896).

Goldschmiedt schlägt zu diesem Zwecke folgende Versuchsanordnung vor¹⁾. Ein U-förmig gebogenes Röhrchen, zur Aufnahme der gewogenen Substanz, wird an ein Bamberger'sches Glaskölbchen derart angeschmolzen, dass das in das Kölbchen geleitete Kohlendioxyd zuerst durch das Röhrchen streichen muss, welches in einem Flüssigkeitsbade auf 105—110° erhitzt wird. Der Gasstrom führt dann den entweichenden Alkohol in die siedende Jodwasserstoffsäure. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Methylalkohols versieht man das Kölbchen mit einem Aufsätze, wie ihn J. Herzig und Hans Meyer für die Bestimmung des Methyls am Stickstoff empfohlen haben²⁾ und beschickt diesen gleich bei Beginn der Operation mit so viel Jodwasserstoffsäure, dass die aus dem Kölbchen entweichenden Dämpfe durch die Flüssigkeit glucksen müssen. Nach beendigter Operation lässt man die Jodwasserstoffsäure aus dem Aufsätze in das Kölbchen zurückfliessen, erhitzt wiederum und so noch ein drittes Mal.

b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor³⁾.

Gregor verwendet nach einem Vorschlage von Glücksmann zum Füllen des Kaliapparates statt Phosphor eine Kaliumkarbonat haltige Arsenigsäurelösung (je 1 Teil Kaliumkarbonat und Säure auf 10 Teile Wasser). Dies hat den Nachteil, dass man den Apparat nach jeder Bestimmung frisch füllen muss — während man bei der Anwendung von Phosphor 5—6 Bestimmungen hintereinander machen kann — und beseitigt nur den „Schönheitsfehler“, dass das Jodsilber sich ein wenig geschwärzt zeigt, wenn man nicht ganz sorgfältig gereinigten Phosphor anwendet.

Übrigens fand Moll van Charante⁴⁾ der die Gregor'sche Methode nachprüfte, dass man mit Kaliumkarbonat und Arsenigsäure immer ein Defizit an Methoxyl erhält (bis zu 30% des Methoxylgehaltes), das sich durch eine Zersetzung des Jodmethyls durch das Kaliumarsenit erklärt was nach den Arbeiten von Klinger und Kreuz⁵⁾ beziehungsweise Rüdorf⁶⁾ erklärlich ist. — Dagegen erhält man nach Pšibram⁷⁾ richtige Zahlen, wenn man die Arsenitlösung verdünnter anwendet, als der Gregor'schen Vorschrift entspricht.

Die zweite Modifikation besteht in der Verwendung einer salpetersauren Silbernitratlösung, und Titration des nicht gefällten Silbers nach Volhard.

1) M. 19, 325 (1898).

2) M. 15, 613 (1894). — Siehe pag. 495.

3) M. 19, 116 (1898).

4) Rec. 21, 38 (1903).

5) Ann. 249, 147 (1888).

6) B. 20, 2668 (1887).

7) Privatmitteilung.

17 gr AgNO_3 werden in 30 cm^3 Wasser gelöst und diese Lösung mit absolutem Alkohol auf einen Liter verdünnt. Diese Lösung wird mit $\frac{1}{10}$ normaler Rhodankaliumlösung gestellt. Für jede Analyse werden von der Silberlösung 50 cm^3 in das erste und 25 cm^3 in das zweite Kölbchen gebracht und mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt beider Kölbchen in einen 250 cc fassenden Messkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß abfiltriert. Je 50 oder 100 cm^3 werden dann mit reiner Salpetersäure und Ferrisulfatlösung versetzt und nach Volhard¹⁾ titriert.

Berechnung der Methoxylbestimmung.

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

13.20 Gewichtsteilen CH_3O und
6.38 „ CH_3

Faktorentabelle.

CH_3O

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1320	2640	3960	5280	6600	7920	9240	10560	11880

CH_3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
638	1276	1914	2552	3190	3828	4466	5104	5742

3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe.

Die Bestimmung wird nach Zeisel²⁾ genau so vorgenommen, wie oben beim Methoxyl angegeben wurde, nur ist die Temperatur im Rückflusskühler bei etwa 80° zu halten.

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

19.21 Gewichtsteilen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ oder
12.34 „ C_2H_5 .

¹⁾ J. pr. (2) 9, 217 (1874). — Ann. 190, 1 (1877).

²⁾ M. 7, 406 (1886).

Faktorentabelle.



1	2	3	4	5	6	7	8	9
1921	3842	5763	7684	9605	11526	13447	15368	17289



1	2	3	4	5	6	7	8	9
1234	2468	3702	4936	6170	7404	8638	9872	11106

4. Methoxyl(Äthoxyl-)bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen.

Die Zeisel'sche Methode ist für schwefelhaltige Substanzen nicht wohl anwendbar, weil der durch die reduzierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure entstehende Schwefelwasserstoff zur Bildung von Schwefelsilber und von Merkaptan Veranlassung gibt, wodurch ein beträchtliches Minus an Methoxyl bedingt wird. Qualitativ ist indessen die Methode trotzdem auch dann noch brauchbar, wie dies u. a. Lindsey und Tollens¹⁾ gezeigt haben.

Für Karbonsäureester schwefelhaltiger Substanzen und für Sulfosäureester, überhaupt für Substanzen, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge abspaltbar sind, hat Kaufler²⁾ eine passende Modifikation des Zeisel'schen Verfahrens angegeben.

Methoxylbestimmung nach Kaufler.

Der Apparat besteht aus einem kleinen, circa 15 cm³ fassenden Fraktionierkölbchen (Verseifungskölbchen) mit rechtwinkelig gebogenem Ansatzrohre. In dieses Kölbchen kommt die Substanz und die zur Verseifung dienende Lauge. Das Ansatzrohr ragt in ein U-Rohr, welches mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr schliesst sich das Absorptionsgefäß an, wozu ein Winkler'scher Absorptionsapparat gewählt werden kann, der einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz trägt, welcher so dimensioniert sein soll, dass er mehr als das doppelte der Jodwasserstoffsäure fasst, die in den Windungen des Apparates enthalten ist. Diese Vorrichtung wird mit dem Zeisel'schen Apparate verbunden.

1) Ann. **267**, 359 (1892).

2) M. **22**, 1105 (1901).

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlensäurestrome ausführen, sondern der Apparat wird an die Pumpe angeschaltet und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt; aus diesem Grunde dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fraktionierkolben, dessen Rohr in einen kleineren, ebenfalls mit Silbernitratlösung gefüllten Fraktionierkolben taucht, der mittelst seines Ansatzrohres an die Pumpe angeschlossen wird. Selbstverständlich muss die Luft zur Befreiung von Säuren zunächst durch eine Waschflasche mit Alkali und dann zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet werden.

Die Ausführung geschieht wie folgt:

Nachdem man sich überzeugt hat, dass durch alle Teile des Apparates ein gleichmässiger Luftstrom geht, wird in den Verseifungskolben mittelst eines Wägeröhrchens die Substanz eingebracht und 3 bis 6 cm³ wässriger Kalilauge (sp. Gew. 1.27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit der für diesen Zweck gebräuchlichen Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 1.7) gefüllte Winklerapparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das U-Rohr mit den Kupfersulfatbimssteinen durch ein Becherglas mit Wasser auf 80 bis 90° erwärmt wird. Der Verseifungskolben wird in einem Öl- oder Glycerinbade langsam erhitzt, so dass ein schwaches Sieden stattfindet und dies so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig oder fest ist. Hierauf nimmt man das Ölbad ab, lässt unter fortwährendem Durchsaugen von Luft erkalten und füllt nun wieder etwas Lauge nach, die auf gleiche Weise abdestilliert wird. Sobald dies eingetreten ist, wird die Kältemischung fortgenommen, der Winklerapparat abgetrocknet und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur belassen (circa 1/2 Stunde). Nachdem nunmehr angenommen werden kann, dass sämtlicher Alkohol durch den kontinuierlichen Luftstrom hinübertransportiert ist, beginnt man das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure. Um ein zu heftiges Stossen und Spritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bloss die unterste Windung des Winklerapparates in ein Öl- oder Glycerinbad eintauchen zu lassen, welches langsam auf 140 bis 150° erwärmt wird. Um ein Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstromes etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl hinüberdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbad des Winklerapparates ab und lässt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure noch eine Zeitlang den Luftstrom durchstreichen. Nimmt man die Vorlage zu früh ab, so geschieht es meistens, dass die überhitzte Jodwasserstoffsäure plötzlich aufkocht und in das U-Rohr mit den Bimssteinstücken geschleudert wird.

Bis zu diesem Zeitpunkte dauert die Bestimmung 3–4 Stunden; das weitere Verfahren ist dasselbe wie bei einer gewöhnlichen Methoxybestimmung. Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hintereinander gebraucht werden.

Die Methode steht an Genauigkeit nicht viel hinter der Zeisel'schen zurück.

Auch sei bemerkt, dass man im stande ist, nach diesem Verfahren in Kombination mit der Methoxylbestimmung von Zeisel Methyl am Karboxyl von Methyl in ätherartiger Bindung zu differenzieren, was bei der Untersuchung von Ätherestern Anwendung finden kann.

5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde.

Wie Nencki und Zaleski¹⁾ bei der Analyse des Acethäminomonoamyläthers gezeigt haben, lässt sich selbst die Bestimmung des Amyljodids im Zeisel'schen Apparate durchführen²⁾.

Für die Bestimmung des (Iso-) Propylrestes haben Zeisel und Fanto³⁾ einen zweckmässigen Apparat konstruiert, der auch für Methoxyl- oder Äthoxybestimmungen sehr geeignet ist.

Derselbe besteht, wie aus der in Fig. 151 in $\frac{1}{5}$ -Naturgrösse gegebenen Skizze ersichtlich ist, aus folgenden Teilen: a Kochkölbchen von circa 40 cm³ Inhalt mit nahe am Kolbenhalse durch Verdickung des Glases stark verengtem Seitenrohre für die Zuführung von Kohlendioxyd; b Lauwasserkühler, welcher mittelst seines unteren Schlauchansatzes mit dem gebogenen Rohre der Ehm ann'schen⁴⁾ Erwärmungsvorrichtung g und mittelst des zweiten Ansatzes mit der anderen Mündung derselben in Verbindung gebracht wird; c Blasenähler, welcher etwa zu einem Drittel mit einer dünnen Aufschlammung von reinem roten Phosphor in Wasser oder mit Kaliumarsenitlösung⁵⁾ gefüllt wird und bis über den Rand seines zu einem Schliffe ausgebildeten Halses in das in einem Becherglase befindliche, durch eine untergestellte Flamme lau zu haltende Wasser taucht; d Einleitungsrohr; e und f Erlenmeyer-Kölbchen von schmäler Form, das grössere mit einer Marke für 45 cm³, das andere mit einer solchen für 5 cm³ versehen, beide so dimensioniert, dass sich die Marken etwa in ihrer halben Höhe befinden. Die Stücke a, b, c, d sind durch feine Schliffe derart zusammengefügt, dass die Ränder der Hälse von a und d die Schliffflächen genügend überragen, um etwas Wasser zur Vervollkommnung des dichten Schlusses aufnehmen zu können. Zur Dichtung bei g genügt ein guter Kork, da das Durchleiten des Gases durch die Silberlösung der kleinen Vorlage f ohnehin bloss eine Vorsichts-

1) Z. physiol. **30**, 408 (1900).

2) Auch die von Benedikt und Bamberger M. **11**, 262 (1890) bestimmte „Methylzahl“ des Holzgummis ist nach Zeisel (Bericht üb. d. III. Congress f. ang. Chemie, Wien 1898, Bd. II, pag. 67) wahrscheinlich auf Amyljodid zu beziehen.

3) Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Öst. **1902**, 729.

4) Benedikt u. Bamberger, Ch. Ztg. **1891**, I, pag. 221. Käuflich bei W. J. Rohrbeck's Nachflg. Wien, Kärnthnerstrasse 59.

5) Siehe pag. 495.

massregel ist, welche sich bei gut geleiteten Operationen als überflüssig erwiesen hat. Behufs Sicherung des Schlusses an den Schliffstellen sind an den in der Zeichnung ersichtlichen Stellen Glashörnchen als Ansätze für elastische Nickel- oder Messingdrahtspiralen angebracht. Die Feder-sicherung zwischen dem Kühlerende und c ist in der, einen Längsschnitt

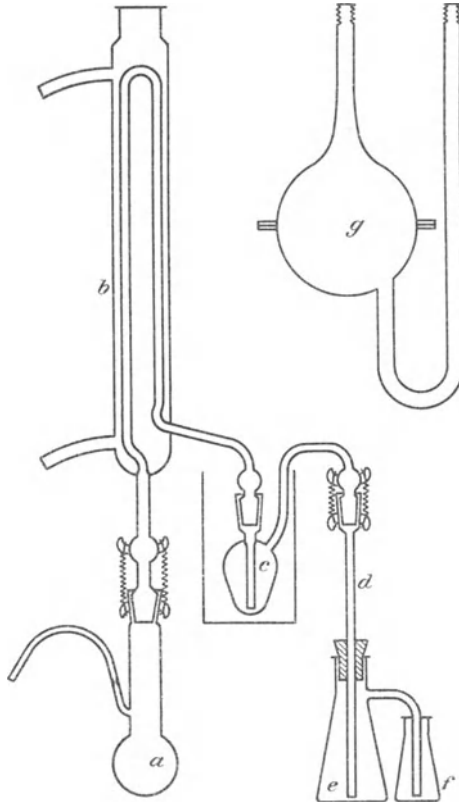


Fig. 151.

darstellenden, Zeichnung weggeblieben, da ihre Medianebene mit denen der beiden anderen Sicherungen einen rechten Winkel bildet. Der Apparat muss selbstverständlich, bevor er in Gebrauch genommen wird, auf Dichtigkeit geprüft werden ¹⁾.

Ausführung der Operation. Der Kühler wird mit dem Ehmann'schen Heizkörper verbunden und von oben mit so viel Wasser beschickt, dass auch die oberste Biegung des Kühlrohres davon bedeckt

¹⁾ Zu beziehen von Paul Haak, Wien IX., Garelligasse 4.

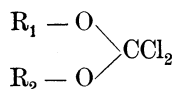
ist. Dann sind auch der Heizkörper und dessen Verbindungen mit dem Kühler mit Wasser gefüllt. Für die richtige Zirkulation des aus dem Heizgefäße kommenden warmen Wassers ist es wichtig, etwaige Luftblasen aus den Kautschukschläuchen herauszuquetschen. Unter den Heizapparat stellt man eine Flamme und reguliert sie so, dass das Wasser während der ganzen Operation im Kühler $70^0 \pm 10^0$ C. zeigt. Eine zweite Flamme bringt man unter dem mit Wasser gefüllten Bechergläse an, innerhalb dessen sich der Blasenähler befindet. Das Wasser soll hier ungefähr die gleiche Temperatur annehmen, wie das im Kühler zirkulierende. Die beiden Vorlagen werden mit klarer Silberlösung bis zur Marke gefüllt, und im übrigen wie bei der Methoxylbestimmung vorgegangen.

Zweiter Abschnitt.

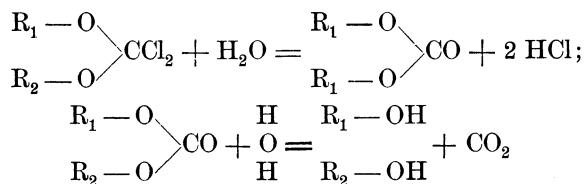
Methylenoxydgruppe.**1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe** $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

1. Methylenäther werden durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure unter Kohleabscheidung zersetzt, ihre Gegenwart ist daher bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ohne Einfluss¹⁾.

2. Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid gehen die Methylenäther in Dichloride



über, die beim Kochen mit Wasser nach dem Schema:



unter Kohlensäureentwicklung zerfallen²⁾.

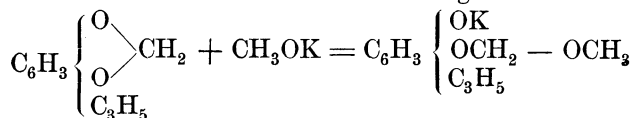
¹⁾ Ciamician u. Silber, B. **21**, 2132 (1888). — **24**, 2984 (1891). — B. **25**, 1470 (1892). — Semmler, B. **24**, 3819 (1891). — Vergl. Pomeranz, M. **8**, 467 (1887).

²⁾ Fittig u. Remsen, Ann. **159**, 148 (1871). — Wegscheider, M. **14**, 382 (1893). — Königs u. Wolff, B. **29**, 2191 (1896).

Diese Reaktion, die im allgemeinen sehr glatt verläuft, könnte zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Methylenoxydgruppe ausgearbeitet werden.

3. Alkalien verseifen im allgemeinen die Oxymethylengruppe leichter als die Methoxygruppe. So erhält man nach Ciamician und Silber durch 4—5 stündiges Erhitzen von Apiolsäure mit der dreifachen Menge Kalilauge und der vierfachen Menge Alkohol auf 180° Dimethylapionol. Piperonylsäure liefert Protokatechusäure.

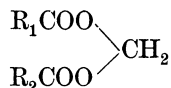
In einzelnen Fällen ist aber die Aufspaltung nur eine partielle. Das alkoholische Kali wirkt dabei wie Kaliummethylat und man erhält beispielsweise aus Isosafrol nach der Gleichung:



ein methoxylhaltiges Phenol.

4. Die von Weber und Tollens aufgefundenene²⁾, von Tollens und Clowes ausgearbeitete Phloroglucin-Reaktion, welche als quantitative angeführt ist (siehe die folgende Seite), haben die Entdecker hauptsächlich für die Methylen-derivate der Zuckergruppe ausgearbeitet. Ob dieselbe — vielleicht in etwas modifizierter Form — auch in der aromatischen Reihe Anwendung finden kann, ist noch nicht erprobt. Sie versagt in dieser Ausführungsweise bei den Methylenäthern aus Zuckersäure und Weinsäure. (Siehe pag. 504).

5. In den von Descudé dargestellten³⁾ Methylenverbindungen der Form:



(Methylenestern) lässt sich die Anwesenheit der Methylen-Gruppe leicht dadurch konstatieren, dass man einige Centigramme der Substanz mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und hierauf mit einem Tropfen Wasser versetzt, worauf lebhaftere Entwicklung von Formaldehyd zu konstatieren ist.

2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe.

(Methode von Clowes und Tollens⁴⁾).

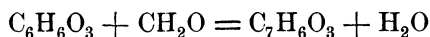
Die Methode ist auf der Beobachtung fundiert, dass der durch Mineralsäuren aus dem betr. Methylenäther abgespaltene Formaldehyd mit gleichzeitig vorhandenem Phloroglucin nach der Gleichung:

1) B. **22**, 2482 (1889). — Ciamician u. Silber, B. **25**, 1473 (1892).

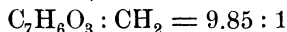
2) Ann. **299**, 318 (1898).

3) C. r. **134**, 718 (1902).

4) B. **32**, 2841 (1899). — Weber und Tollens, Ann. **298**, 318 (1898). — Lobry de Bruyn u. Van Eckenstein, Rec. **20**, 331 (1901). — Rec. **21**, 310 (1902).



Formaldehyd-Phloroglucid bildet, welches nach der Proportion:



auf Methylen umgerechnet wird.

a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen.

Darstellung der Phloroglucinlösung. 10 gr dioresorcinfreies Phloroglucin werden mit 450 cm³ Wasser und 450 cm³ Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 erwärmt und nach dem Erkalten von etwaigen Verunreinigungen abgesaugt.

Die zu untersuchende Substanz (0.1 bis 0.2 gr) wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Kölbchen mit 5 cm³ Wasser und 30 cm³ Phloroglucinlösung 2 Stunden lang auf 70–80° erwärmt. Tritt nicht nach wenigen Minuten schon Trübung ein, so wird durch kurzes Kochen über freier Flamme die Reaktion eingeleitet, die dann jedenfalls auf dem Wasserbade vollendet wird. Nach 12stündigem Stehen wird das ausgeschiedene gelbe Phloroglucid in einem mit Asbest versehenem bei 100° getrocknetem und gewogenem Goochtiiegel abgesogen, mit 60 cm³ Wasser nachgewaschen, 4 Stunden bei 100° getrocknet und nach einer Stunde im verschlossenen Wägegläschen gewogen.

Division durch 4.6 gibt die Menge an Formaldehyd CH₂O,

Division durch 9.85 das Methylen CH₂.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Phloroglucid (ohne das Waschwasser) versetzt man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt wieder. Wenn jetzt noch Phloroglucid ausfällt, ist die Salzsäuremischung für die Zerlegung des Methylenderivates nicht ausreichend stark gewesen. In derartigen Fällen wendet man das

b) Verfahren für resistenterere Methylenäther an.

3 gr Phloroglucin werden mit 100 gr konzentrierter Schwefelsäure und 100 bis 150 gr Wasser gelöst. Das nach einstündigem Stehen erhaltene Filtrat genügt für 10 Bestimmungen. Man verfährt wie oben angegeben, nur wird das Erhitzen auf 80° drei Stunden lang fortgesetzt. Eventuell muss noch vor dem Erhitzen ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure (10 cm³) erfolgen.

Nach dem Wägen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht, wodurch das Phloroglucid verbrannt wird. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt im Wägeglase.

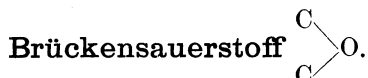
Prüfung des Phloroglucins auf Diorescingehalt. Nach Herzig und Zeisel¹⁾ werden einige Milligramme der Probe mit ca. 1 cm³

1) M. 11, 422 (1890). — Zeisel, Z. anal. 40, 554 (1901).

konzentrierter Schwefelsäure übergossen, 1—2 cm³ Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5—10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt. Reines Phloroglucin zeigt unter diesen Umständen eine gelbe bis gelbbraune Färbung: der geringste Diresorcingehalt hingegen gibt sich durch das Auftreten einer Violettfärbung zu erkennen, die auf Zusatz von Alkali (oder sehr viel Wasser) verschwindet.

Bei den Methylderivaten der Zuckersäure und Weinsäure, versagt diese Reaktion, es gelingt aber die quantitative Methylenoxydbestimmung beim Ersatze des Phloroglucins durch Resorcin¹⁾. Man dampft den Methylenäther mit einem geringen Überschusse von in konzentrierter Salzsäure gelöstem Resorcin zur Trockne. Das unlösliche Formalresorcin wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Dritter Abschnitt.



Substanzen, welche zwei organische Reste, die durch Sauerstoff verbunden sind, enthalten (Äther, Alkylenoxyde etc.) können als Anhydride von Glykolen oder von zwei Molekülen einwertiger Alkohole betrachtet werden.

Dementsprechend gehen sie mehr oder weniger leicht durch Aufspaltung in die ihnen zu grunde liegenden hydroxyhaltigen Substanzen über und zeigen in ihren Additionsreaktionen nur Verkettungen, die durch Sauerstoff (und event. Stickstoffbindung), nicht aber durch Kohlenstoffbindungen erfolgen²⁾.

1. Aufspaltung der acyklischen Äther.

1. Durch Jodwasserstoffsäure werden die Äther mit acyklischen Radikalen zum Teile schon bei 0° in ein Molekül Alkohol und ein Molekül Jodid gespalten (Silva³⁾, Lippert⁴⁾). Wird ein gemischter Äther durch einen Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radikalen.

Bei den zwei- und dreiwertigen Äthern findet die Spaltung in dem Sinne statt, dass das Halogen sich stets mit den einwertigen Radikalen verbindet.

1) Lobry de Bruyn u. Van Ekenstein, Rec. **21**, 314 (1902).

2) Roithner, M. **15**, 665 (1894).

3) Ann. chim. phys. (5) **7**, 429 (1878).

4) Ann. **276**, 148 (1892).

5) Hoffmeister, Ann. **159**, 201 (1871).

Die Zersetzung der Äther ist dann eine leichte und quantitative, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Radikalen gering ist, in dem Masse aber, wie jene zunimmt, wird auch die Zersetzung schwerer und unvollkommener. Auch bei den zweiwertigen Äthern kann deutlich die zunehmende Unvollkommenheit der Zersetzung mit dem Anwachsen der Radikale wahrgenommen werden.

Die dreibasischen Orthoameisensäureäther werden leichter zersetzt als jene. Der dreibasische Triäthylglycerinäther dagegen wird durch den Jodwasserstoff nur schwer zerlegt.

Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Äther ein, dessen Radikale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit demjenigen Radikal, welches sich von dem normalen Kohlenwasserstoffe ableiten lässt. Lassen sich beide Radikale von demselben Kohlenwasserstoffe ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an dasjenige, welches die primäre Struktur besitzt.

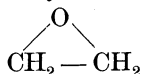
Der Propylisopropyläther macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen nicht an das primäre Radikal Propyl, sondern an das sekundäre Isopropyl tritt.

Fettaromatische Oxyde sind die Phenoläther, die bei 127° von siedender Jodwasserstoffsäure gespalten werden. Der rein aromatische Phenyläther $C_6H_5-O-C_6H_5$ dagegen wird auch bei 250° nicht angegriffen.

2. Aufspaltung durch Schwefelsäure. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die acyclischen Äther in Ätherschwefelsäuren verwandelt. Von sehr verdünnter (1—2%iger) Schwefelsäure werden Äther mit primären Radikalen bei 150° nicht angegriffen, die sekundären, tertiären und ungesättigten Äther aber in Alkohole gespalten (E l t e k o w ¹⁾). Bei höherer Temperatur (180°) werden indessen alle aliphatischen Äther gespalten ²⁾. Aus fettaromatischen und aromatischen Äthern entstehen mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren, verdünnte Säure wirkt nicht ein.

2. Aufspaltung der cyclischen Äther (Alkylenoxyde etc.).

Die grössere oder geringere Stabilität des Ringes der cyclischen Äther ist in erster Linie von der Spannung abhängig. Dementsprechend werden die Derivate des Äthylenoxyds:



ausserordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser aufgespalten. Ebenso werden Säuren direkt addiert ³⁾ und es entstehen Ester der Glykole:

¹⁾ B. 10, 1902 (1877).

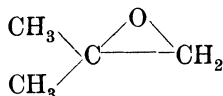
²⁾ Erlenmeyer u. Tscheppe, Z. f. Ch. 1868, 343.

³⁾ Ann. 116, 249 (1861).

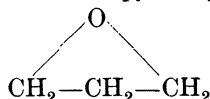


Daneben bilden die Alkylenoxyde durch Polymerisation Polyglykole und deren Ester.

Besonders leicht verbinden sich diejenigen Alkylenoxyde schon in der Kälte mit Wasser, welche ein tertiär gebundenes C-Atom enthalten, z. B. Isobutylenoxyd¹⁾

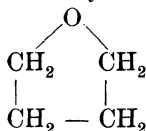


Die Derivate des normalen Propylenoxyds

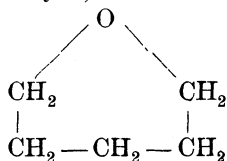


sind viel beständiger gegen Wasser und Säuren²⁾. So ist das β -Epichlorhydrin im Gegensatz zum α -Epichlorhydrin gegen angesäuertes kochendes Wasser beständig³⁾.

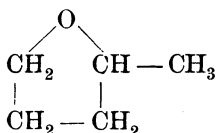
Noch resistenter sind Tetramethylenoxyd⁴⁾



welches sich bei 150° noch nicht mit Wasser verbindet, Tetramethyloxeton⁵⁾ und Pentamethylenoxyd⁶⁾



sowie γ -Pentylenoxyd⁷⁾



welche bei 200° gegen Wasser beständig sind.

1) Eltekow, Z. russ. **14**, 368 (1882).

2) Franke, M. **17**, 89 (1896). -- Pogorzelsky, Z. russ. **30**, 977 (1898).

3) Bigot, Ann. chim. phys. (6) **22**, 468 (1891).

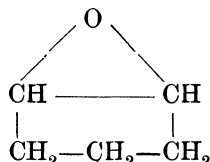
4) Demjanow, Z. russ. **24**, 349 (1892).

5) Ström, J. pr. (2) **48**, 216 (1893).

6) Demjanow, Z. russ. **22**, 389 (1890).

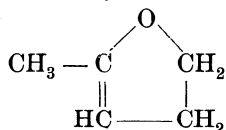
7) Lipp, B. **22**, 2571 (1889).

Durch Brom- und Jodwasserstoff werden in diesen 4–6 gliedrigen Ringen durch Substitution an Stelle des Sauerstoffs zwei Halogenatome eingeführt^{1) 2)}. Dagegen addiert das Cyklopentenoxyd³⁾

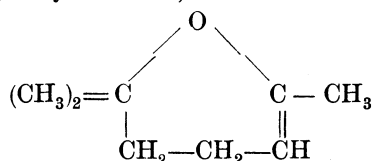


welches die Kombination eines Dreier- und eines Sechseringes enthält, mit grösster Leichtigkeit Salzsäure und Wasser.

Ähnlich wie das Cyklopentenoxyd verhalten sich die partiell hydrierten Alkylenoxyde, wie das Dihydromethylfuran⁴⁾



welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbindet, und das Trimethyldehydrohexon⁵⁾



das sich mit verdünnter Salzsäure zu 2-Chlor-2-Methylheptanon-6 verbindet.

Ebenso leicht werden auch die substituierten Furane, wie das Dimethylfuran⁶⁾, das Sylvan⁷⁾, die Furacrylsäure⁸⁾ und deren Derivate⁹⁾ z. B. das Furalaceton¹⁰⁾ durch wässrige oder besser durch alkoholische Salzsäure gespalten.

Übrigens kann durch methylalkoholische Salzsäure auch das Furan selbst zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds gespalten werden¹¹⁾. (Harries.)

1) Lipp, B. **22**, 2571 (1889).

2) Wassiliew, Z. russ. **30**, 977 (1898).

3) Meiser, B. **32**, 2052 (1899).

4) Lipp, B. **22**, 1196 (1889).

5) Verley, Bull. (3) **17**, 188 (1897).

6) Paal u. Dietrich, B. **20**, 1085 (1887). — E. Fischer u. Lagcosk, B. **22**, 101 (1889). — Ann. **258**, 230 (1890).

7) Harries, B. **31**, 39 (1898).

8) Marckwald, B. **20**, 2811 (1887). — **21**, 1398 (1888).

9) Kehrler u. Hofacker, Ann. **294**, 165 (1897). — Kehrler, B. **31**, 1263 (1901).

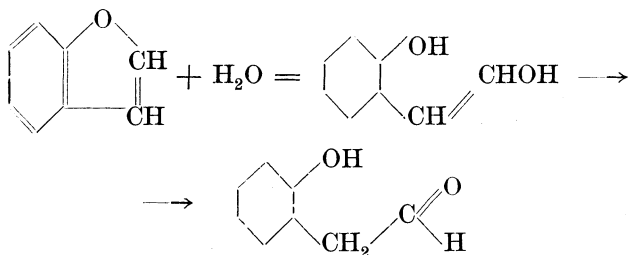
10) Kehrler u. Iglar, B. **32**, 1176 (1899).

11) Vgl. B. **31**, 46 (1898). — Ch. Ztg. **24**, 857 (1900).

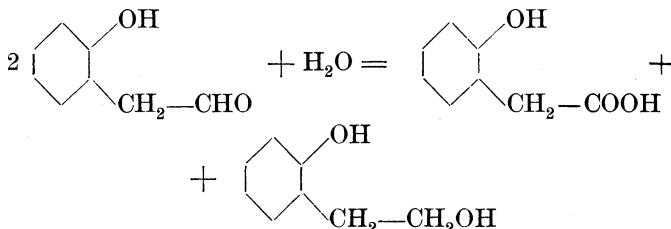
Das Diphenylenoxyd dagegen wird selbst von Jodwasserstoffsäure bei 250° nicht angegriffen¹⁾. Ebensovienig gelingt es das Cumaron durch Säuren zu spalten.

Während so die verschiedenen Gruppen cyclischer Äther durch saure Agentien mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Glykole gespalten werden — die dann ihrerseits sich in Ketonalkohole, Aldehydalkohole oder Dialdehyde umlagern können — zeigen dieselben gegen Alkalien zum Teil ein durchaus verschiedenes Verhalten, indem gerade die durch Säuren angreifbaren Substanzen gegen Alkali resistent sind, (aliphatische oder halbaliphatische Verbindungen), während die mehr negativen Charakter besitzenden Substanzen durch Kali Ringsprengung erleiden.

So wird nach Störmer und Grälert das 1-Chlorcumaron²⁾ nach Störmer und Kahlert das Cumaron selbst³⁾ durch alkoholisches Kali nach dem Schema:



gespalten. Der durch Umlagerung entstehende Aldehyd erleidet die Reaktion von Cannizzaro:



Das Tetrahydrobiphenylenoxyd wird durch schmelzendes Kali in o-Oxybiphenyl verwandelt⁴⁾, das Diphenylenoxyd selbst nach Krämer und Weissgerber, allerdings nicht leicht, zu o-o-Biphenol aufgespalten⁵⁾.

Man vermischt zu diesem Zwecke das Diphenylenoxyd mit der fünf-fachen Menge Phenanthren und erhitzt mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Ätzkali auf $280-300^{\circ}$. Über Spaltung der Phenoläther durch Kali siehe p. 309.

1) Hoffmeister, Ann. **159**, 212 (1868).

2) Ann. **313**, 79 (1900).

3) B. **34**, 1806 (1901).

4) Hönigschmid, M. **22**, 561 (1901).

5) B. **34**, 1662 (1901).

3. Additionsreaktionen der Alkylenoxyde.

Dieselben sind teils durch die Fähigkeit des Brückensauerstoffs, vierwertig aufzutreten, bedingt: diese Reaktionen bieten vom analytischen Standpunkte geringes Interesse; teils beruhen sie auf der Fähigkeit gewisser Äther, leicht aufgespalten zu werden: diese Reaktionen sind daher grossenteils Reaktionen der entstehenden alkoholischen Hydroxyle, zum Teil ähneln auch die Erscheinungen den Aldehydreaktionen. So vermögen die Alkylenoxyde sich mit Bisulfit zu verbinden, Ammoniak, Blausäure und Phenylhydrazin anzulagern etc. Auch sind sie zum Teile (durch Kalilauge) leicht polymerisierbar und reduzieren die Tollens'sche Silberlösung, geben Acetate etc.

4. Zur Unterscheidung dieser Oxyde von den Aldehyden

dienen folgende Reaktionen.

1. Verhalten gegen Nitroparaffine. Mit Aldehyden reagieren die Nitroparaffine unter Bildung von Alkoholen mit der Kohlenstoffkette

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{NO}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{OH} \quad (\text{Henry}^1). \quad \text{Äthylenoxyde reagieren dagegen nicht mit} \\ | \quad | \\ \text{Nitroparaffinen}^2). \end{array}$$

2. Gegen Hydroxylamin sind sie ebenfalls indifferent⁴⁾⁶⁾ und auch Phenylhydrazin wird nur addiert³⁾, aber es tritt keine Kondensation unter Wasserabspaltung ein.

3. Zinkäthyl reagiert mit den Alkylenoxyden durchaus nicht⁵⁾. Man wird etwa ähnlich wie Löwy und Winterstein verfahren⁶⁾, welche einen negativen Versuch folgendermassen beschreiben:

2 gr der Substanz wurden in eine Röhre gebracht und hierauf in einem Strome trockener Kohlensäure rasch 3 gr Zinkäthyl hinzugefügt. Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlensäure gefüllten Rückflusskühler angeschlossen, der seinerseits durch ein gebogenes Glasrohr, das in Quecksilber taucht, gegen die äussere Luft abgesperrt war. Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerem Stehen in Zimmertemperatur weder eine Erwärmung, noch sonst irgend eine Veränderung. Es wurde hierauf im Wasserbade durch zwei Stunden und da auch jetzt keine Reaktion eintrat, im Ölbad durch weitere zwei Stunden

¹⁾ Bull. Ac. roy. Belg. (3) 29, 834 (1895). — 33, 117 (1897).

²⁾ Henry, Bull. Ac. roy. Belg. (3) 33, 412 (1897).

³⁾ Roithner, M. 15, 665 (1894).

⁴⁾ Demjanow, Z. russ. 22, 389 (1890).

⁵⁾ Kaschirsky u. Pawlinoff, B. 17, 1968 (1884). — Fischer und Winter, M. 21, 311 (1900). — Granichstädten u. Werner, M. 22, 315 (1901).

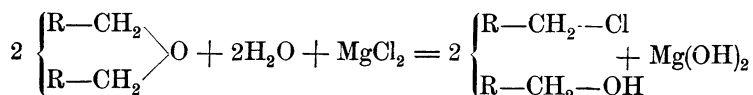
⁶⁾ M. 22, 406 (1901).

auf 180° erhitzt, ohne dass eine sichtbare Veränderung bemerkbar wurde. Um sich von dem Ausbleiben einer Reaktion zu überzeugen, entfernte man den Quecksilberverschluss und befestigte am oberen Ende des Kühlers einen doppelt gebohrten Kautschukstöpsel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebogenen Glasrohre andererseits. Das Glasrohr führte zu einem mit Wasser gefüllten, volumetrisch eingeteilten Glasballon, der mit der Öffnung nach abwärts unter Wasser tauchte. Hierauf wurde aus dem Tropftrichter langsam Wasser zufließen gelassen. Es fand unter starker Erwärmung und Zinkhydroxydabscheidung eine heftige Entwicklung von Äthan statt, welches, im Volumeter unter Wasser aufgefangen, ein Volumen von 2150 cm³ erfüllte, was unter Berücksichtigung des Barometerstandes, sowie der Temperatur und Tension des Wasserdampfes fast quantitativ dem verwendeten Zinkäthyl entspricht, welches somit nicht in Reaktion getreten war. Der Inhalt der Rohres wird nun in Salzsäure gelöst, mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt getrocknet und nach Abdunsten des Äthers destilliert. Bei 140° wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zurückerhalten.

5. Verhalten gegen Magnesiumchlorid¹⁾.

Die Alkylenoxyde kann man als Pseudobasen betrachten. An sich neutral gehen sie bei Gegenwart von Säuren unter Änderung ihrer Konstitution in die ebenfalls neutralen Glykoläther über. Die „basischen“ Eigenschaften treten namentlich auch bei der Einwirkung auf Salzlösungen hervor.

Mischt man die Alkylenoxyde mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung so scheidet sich, langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen Magnesia aus:



Wird ein Äthylenoxyd im Wasserbade mit einer Eisenchloridlösung erwärmt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Unter denselben Umständen fällt es Tonerde aus Alaunlösung und basisch-schwefelsaures Kupfer aus einer Kupfervitriollösung.

¹⁾ Wurtz, C. r. **50**, 1195 (1860). — Ann. **116**, 249 (1860). — Eltekow Z. russ. **14**, 394 (1882). — Przibyttek, B. **18**, 1352 (1885). — Bigot, Ann. Chim. Phys. (6) **22**, 447 (1891). — Meiser, B. **32**, 2052 (1899).

Fünftes Kapitel.

Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen.
— Ammoniumbasen. — Nitrilgruppe. — An den
Stickstoff gebundenes Alkyl. — Betaingruppe. —
Säureamide. — Säureimide.

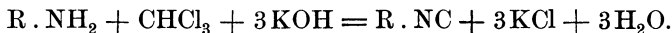
Erster Abschnitt.

Primäre Amingruppe C—NH₂.

A. Qualitative Reaktionen.

1. Isonitril- (Karbylam-) Reaktion¹⁾.

Einige Centigramme der Base werden in Alkohol gelöst, die Lösung in einer Epruvette mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung vermischt und alsdann nach Zusatz weniger Tropfen Chloroform gelinde erwärmt. Bald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt.



Die Reaktion wird nur von primären Aminen geliefert und scheint ganz allgemeine Geltung zu besitzen²⁾. Einige Säureamide zeigen übrigens, wenn auch viel schwächer, dieselbe Reaktion³⁾.

¹⁾ A. W. Hofmann, B. 3, 767 (1870).

²⁾ Vgl. indessen Freund, M. 17, 397 (1896). — Auch gewisse Aminophenole scheinen die Reaktion nicht zu zeigen. (Hans Meyer.)

³⁾ B. 28, 158 (1895).

3. Einwirkung von Thionylchlorid¹⁾.

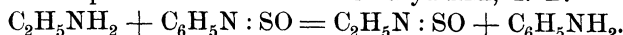
Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisiert, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen. Die Thionylamine haben demnach eine ähnliche Bedeutung für die primären Amine wie die Nitroverbindungen für die sekundären.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorids auf die Amine der verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen und auf in dem Kohlenwasserstoffradikale verschieden substituierte Amine ergaben sich folgende allgemeine Resultate:

a) Die primären Amine der aliphatischen Reihe setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid glatt nach der Gleichung um:

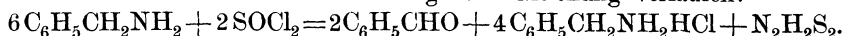
$$\text{SOCl}_2 + 3 \text{Alk. NH}_2 = \text{Alk. N : SO} + 2 \text{Alk. NH}_3 \text{Cl.}$$

Auf das salzsaure Salz dieser Amine wirkt Thionylchlorid nicht ein. Die aliphatischen Thionylamine entstehen ferner leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischenamins mit Thionylanilin, z. B.



Diese Thionylamine bilden unzersetzt siedende, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeiten, welche schon von Wasser zu Amin und Schwefeldioxyd zersetzt werden.

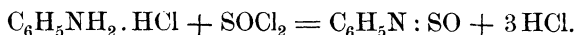
b) Das Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ bildet mit Thionylchlorid nicht ein Thionylamin, sondern Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin neben einer noch nicht erforschten schwefelhaltigen Verbindung; am einfachsten könnte die Reaktion hierbei nach folgender Gleichung verlaufen:



Die so gebildete Verbindung $\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2$ (Nitril der Thioschwefelsäure) wird aber ohne Zweifel sofort weiter verändert.

Eine entsprechende, noch glattere Umsetzung erfolgt mit Thionylanilin.

c) Die Amine der aromatischen Reihe setzen sich sowohl als solche, wie auch als salzsaure Salze mit Thionylchlorid äusserst leicht um²⁾, z. B.:

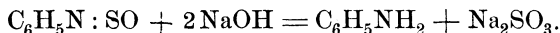


Diese Umsetzung erfolgt, wenn das salzsaure Salz mit Benzol übergossen und dann mit der berechneten Menge Thionylchlorid im Wasserbade erhitzt wird. Ohne Zusatz von Benzol entstehen dagegen blaue, schwerlösliche Farbstoffe. Die einfachen aromatischen Thionylamine sind gelbgefärbte Flüssigkeiten, die sich entweder unter gewöhnlichem oder (bei

¹⁾ Michaëlis, A., 274, 179 (1893).

²⁾ Man prüft, ob die Thionylaminreaktion eingetreten ist, indem man mit Lauge erhitzt, worauf der Geruch der Base eintritt, während nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Schwefeldioxyd sich bemerkbar macht.

den höheren Gliedern) unter vermindertem Drucke unzersetzt destillieren lassen. Sie werden sämtlich durch Alkali leicht und unter Erwärmung in primäres Amin und schwefligsaures Salz übergeführt, z. B.:



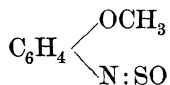
Gegen Wasser sind sie um so beständiger, je mehr Methylgruppen der aromatische Rest enthält. Das Thionylanilin wird z. B. von Wasser beim Schütteln oder Erhitzen leicht zersetzt; das Thionylamin



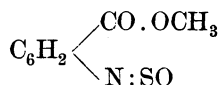
ist dagegen fast unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig.

Auch das α - und β -Naphthylamin bilden mit Thionylchlorid leicht Thionylamine; das α -Thionyl-naphthylamin ist gegen Wasser viel beständiger als die β -Verbindung.

d) Substituiert man in den aromatischen Aminen Wasserstoff durch die elektronegativen Radikale Chlor, Brom, Jod, Fluor oder die Nitrogruppe, so entstehen ebenso leicht wie mit den einfachen Aminen Thionylamine, die zum Teile fest sind und schön krystallisieren. Substituiert man jedoch Wasserstoff durch Hydroxyl oder Karboxyl, so bilden die entstehenden Amidophenole, beziehungsweise Amidobenzoesäuren keine Thionylverbindungen. Sobald man jedoch den Wasserstoff des Hydroxyls oder Karboxyls durch ein Alkyl ersetzt, wirkt das Thionylchlorid aufs leichteste normal ein. Es lässt sich also ein Thionylanisidin

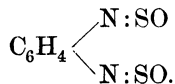


und ein Thionylamidobenzoesäuremethylester

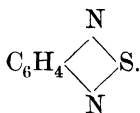


leicht erhalten.

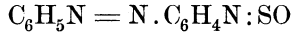
e) p- und m-Phenylendiamin bilden schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel



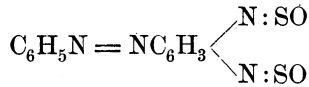
Dieselben sind fest und werden schon durch Wasser in Phenylendiamin und Schwefeldioxyd zersetzt. o-Phenylendiamin bildet mit Thionylchlorid sowohl wie mit Thionylanilin das Piazthiol



f) Benzidin, Tolidin, Amidostilben bilden leicht Thionylamine. Dasselbe ist der Fall mit dem Amidoazobenzol und dem Diamidoazobenzol (Chrysoidin), indem die ziemlich beständigen Verbindungen



beziehungsweise



entstehen.

Durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch Zusatz von wenig Wasser werden die Thionylamine in Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd übergeführt. Im allgemeinen existieren je zwei solcher Verbindungen, von denen die eine aus 1 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2 , die andere aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2 besteht. Bei den aromatischen Aminen ist die erstere Verbindung unbeständig und geht unter Abgabe von SO_2 leicht in die zweite über. Bei den aliphatischen Aminen kann man namentlich bei den Anfangsgliedern nur die erstere Art leicht erhalten, die höheren Glieder bilden beide Verbindungsarten.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Thionylamins (bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) Benzaldehyd oder einen anderen aromatischen Aldehyd, so scheiden sich unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schön krystallisierende Verbindungen aus, die durch Vereinigung der Sulfite mit den Aldehyden entstehen¹⁾.

4. Acylierung der Aminbasen.

Zur Charakterisierung und Bestimmung der primären und sekundären Amine können dieselben Acylierungsmethoden verwendet werden wie für die Hydroxylderivate (pag. 323 ff.). Die Besonderheiten der Amingruppe, namentlich ihre grössere Reaktionsfähigkeit lassen indes hier noch einige weitere Methoden der Acylierung zu.

A. Acetylierungsmethoden.

Acetylierung mittelst Acetylchlorid²⁾ wird nicht sehr häufig vorgenommen. Mit Essigsäureanhydrid³⁾ kann man Basen auch in wässriger Lösung acetylieren. Die zu acetylierende Base wird in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure gelöst oder suspendiert oder der Lösung ihres Chlorhydrates Natriumacetat zugesetzt und unter Kühlen und Schütteln Essigsäureanhydrid zugefügt.

1) Vgl. Schiff, Ann. **140**, 130 (1866). — **210**, 128 (1880).

2) Siehe pag. 325. — Über Diacetylieren mit Acetylchlorid siehe pag. 517.

3) Hinsberg, B. **19**, 1253 (1886). — Pinnow u. Wegner, B. **30**, 1112 (1897). — Pinnow, B. **33**, 417 (1900).

In manchen Fällen (Anilin) lassen sich auf diese Art sogar die Chlorhydrate der Basen — unter Freiwerden von Salzsäure — acetylieren. Bei Polyaminen der Benzolreihe wird von zwei benachbarten Amingruppen nur eine acetyliert. Vgl. B. **27**, 93 (1894).

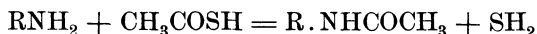
Aminosulfosäuren lassen sich nur in alkalischer Lösung, bezw. als Alkalisalze acetylieren¹⁾.

Mit selbst stark verdünnter (30—50%iger) Essigsäure²⁾ gelingt die Acetylierung der primären aromatischen Amine beim Erhitzen unter Druck auf 150—160°.

Chloracetylchlorid und Bromacetylbromid finden ebenfalls gelegentlich Verwendung³⁾.

Acetylierung mittelst Thioessigsäure⁴⁾.

Nach Pawlewsky eignet sich die Thioessigsäure ganz besonders zur Acetylierung aromatischer primärer und sekundärer Amine und Aminosäuren, welche meist momentan und bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:



glatt von statten geht und direkt nahezu analysenreine Produkte liefert. Nach Eibner⁵⁾ addieren gewisse sekundäre (und tertiäre) Aminverbindungen Thioessigsäure unter Bildung von substituierten Aminomerkaptanen.

Darstellung der Thioessigsäure⁶⁾.

1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit 1/2 Gewichtsteil nicht zu kleiner Glasscherben gemischt und mit 1 Teil Eisessig in einem Glasgefäße, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetze vorsichtig angewärmt. Wenn die Temperatur der Dämpfe auf etwa 103° gestiegen ist, bricht man die Operation ab. Das gelbe Destillat wird nochmals rektifiziert und das zwischen etwa 92 und 97° Übergehende als reine Thioessigsäure angesehen.

Diacetylierung.

Während im allgemeinen durch die Einwirkung von Acetylierungsmitteln nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome von primären Aminen substituiert wird:

1) D. R. P. 92796. — Nietzki, B. **17**, 707 (1884).

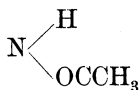
2) D. R. P. 98070.

3) D. R. P. 71159. — B. **31**, 2790 (1898).

4) Pawlewski, B. **31**, 661 (1898). — **35**, 110 (1902). — Bamberger, B. **35**, 713 (1902).

5) B. **34**, 657 (1901).

6) Kekulé u. Linnemann, Ann. **123**, 278 (1862). — Tarugi, Gazz. **25**, I. 271 (1895). — Schiff, B. **28**, 1205 (1895).



gelingt es in manchen Fällen, sowohl mittelst Acetylchlorid¹⁾ als auch mittelst Essigsäureanhydrid²⁾ Diacetylierung zu erzielen.

Dabei spielt die Konstitution der betreffenden Substanzen eine wesentliche Rolle, insoferne als namentlich orthosubstituierte Arylamine (gleichgültig, ob der Substituent positiven oder negativen Charakter besitzt) der Diacetylierung zugänglich sind.

Acetylierung von Salzen und Doppelsalzen: Dieselbe wird ganz ebenso ausgeführt wie die Acetylierung der freien Basen. Beispiele hierfür: Nietzki, B. **16**, 468 (1883). — Wolff, B. **27**, 972 (1894). — Cohn, B. **33**, 1567 (1900). — D. R. P. 71159.

Auch lässt sich in manchen Fällen Acetylierung mittelst Essigäther erzielen. So gibt Anilin beim Erhitzen mit Essigsäureester auf 200 bis 220° Acetanilid, während bei gleicher Behandlung von Anilinchlorhydrat mit dem Ester Alkylanilin entsteht³⁾.

Nichtacetylierbare Amine sind ebenfalls beobachtet worden.

So lässt sich das o-Nitrobenzylorthonitroanilin auf keinerlei Weise acetylieren⁴⁾ und ebenso wenig das p-Nitrobenzylorthonitroanilin⁵⁾ und die Imidogruppe des o-Oxybenzylorthonitroanilins⁶⁾. In diesen Fällen ist wohl sterische Reaktionsbehinderung anzunehmen.

Unverseifbare Acetylgruppen: Pschorr, B. **31**, 1289, 1291 (1898).

B. Benzoylierungsmethoden⁷⁾.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid führt bei empfindlichen Aminen leicht zur Verharzung. Wo ein Arbeiten nach der Lossen-Baumann'schen Methode sich auch nicht ausführen lässt, kann man nach Etard und Vila⁸⁾ eine wässrige Lösung der Substanz mit kristallisiertem Baryhydrat mischen, so dass letzteres, wenn nun nach

1) Kay, B. **26**, 2853 (1893).

2) Remmers, B. **7**, 350 (1874). — Ulfers u. Janson, B. **27**, 93 (1894). — D. R. P. 75611. — Pechmann u. Obermiller, B. **34**, 665 (1901). — Sudborough, Proc. **17**, 45. — Tassinari, Ch. Ztg. **24**, 548 (1900).

3) Hjelt, Finska Vetensk. Soc. Öfversigt **29**, 1 (1887). — Niementowski, B. **30**, 3071 (1897). — Wenner, Inaug.-Dissert., Basel **1902**, 10.

4) Paal u. Kromschröder, J. pr. (2), **54**, 265 (1896).

5) Paal u. Benker, B. **32**, 1251 (1899).

6) Paal u. Härtel, B. **32**, 2057 (1899).

7) Siehe pag. 343 ff.

8) C. r. **135**, 699 (1902). — Biehringer u. Busch, B. **36**, 139 (1903) verwenden gelöschten Kalk.

und nach Benzoylchlorid zugesetzt wird, durch die bei der Lösung entstehende Temperaturniedrigung eine allzu lebhaftere Reaktion verhindert.

Benzoesäureanhydrid empfiehlt sich namentlich in solchen Fällen, wo eine flüssige Base zur Verwendung gelangt, in welcher das Anhydrid sich lösen kann¹⁾. Manchmal ist Erhitzen auf 200° im Einschlußrohre notwendig²⁾.

Starke Basen können auch mittelst Benzoesäureester acyliert werden, indem analog der Umsetzung des Esters mit Ammoniak eine Säureimidbildung eintritt³⁾.

So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Monoalkyl-Fluorindine, beim Kochen mit Benzoeäther mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren lässt.

Nicht benzoylierbare Amine. Die Fälle ^{2) 3)}, wo eine Substanz der Benzoylierung unzugänglich ist, sind relativ selten. Wahrscheinlich ist auch hier sterische Behinderung für die Reaktionsunfähigkeit verantwortlich.

Schmelzpunkte der benzoylierten Aminsäuren. Die Schmelzpunkte mancher Benzoylderivate, wie des Benzoylornithins⁴⁾ und des inaktiven Benzoyllysins⁵⁾ zeigen keine bestimmten Werte. (Siehe hierzu E. Fischer a. a. O.)

Phenylsulfochlorid⁶⁾. (Hinsberg⁷⁾).

Auf tertiäre Amine ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung. Auf sekundäre Amine reagiert dasselbe unter Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen. Mit primären Aminbasen, sowohl der Fettreihe, als auch der aromatischen Reihe reagiert Phenylsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in der im Überschusse vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält.

Auf dieses verschiedene Verhalten lässt sich nun der einfache Nachweis für die Konstitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Centigramme) mit mässig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid (1¹/₂—2fache theoretische

1) Bichler, B. **26**, 1385 (1893). — Curtius, B. **17**, 1663 (1884).

2) Likiernik, Z. physiol. **15**, 418 (1891).

3) Kehrman u. Bürgin, B. **29**, 1248 (1896).

4) B. **11**, 408 (1878). — **34**, 463 (1901). — Z. physiol. **26**, 6 (1898).

5) E. Fischer u. Weigert, B. **35**, 3777 (1902).

6) Toluolsulfochlorid: B. **23**, 3198 (1890). — Z. russ. **29**, 405 (1897).

7) B. **23**, 2962 (1890). — B. **33**, 3526 (1900).

Menge). Nach 2—3 Minuten langem Schütteln ist die grösste Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaktion unverändert geblieben; sekundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester kristallisierter Form, ausfallen lässt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, sekundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches Gemisch in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaktion sofort im Dampfstrom übergetrieben werden, nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisiert worden ist. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die einfachsten Phenylsulfonamide z. B. $C_6H_5SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ ebenfalls, wenn auch nur in geringem Masse, mit Wasserdampf flüchtig sind. Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der sekundären Base von dem alkalischen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schliesslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reaktionsprodukt zunächst mit Äther ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extrakte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit lässt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohre auf $150-160^{\circ}$ wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regeneriert.

Die Reaktion wurde bisher geprüft bei den Aminbasen der Fettreihe, ferner beim Anilin und seinen Homologen, Phenyldiamin und ähnlichen Substanzen, schliesslich bei den Naphtylaminen und den Alkyl-naphtylaminen. Sie ergab stets ein positives Resultat.

Dagegen versagt die Reaktion bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Säureradikale oder einer anderen stark negativen Gruppe verbunden sind, also bei den Säureamiden und den Halogen- und Nitroderivaten der Aminbasen.

Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagieren glatt mit Phenylsulfochlorid¹⁾. Auch Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge.

Nach Solonina²⁾ entstehen beim Schütteln einiger primärer Amine mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid und Natronlauge — und zwar wenn letzteres Reagens in geringem, ersteres in grossem Überschusse angewendet wird — neben den normalen Monobenzolsulfonamiden kleine Mengen anormaler Dibenzolsulfonamide, welche in Alkali unlöslich sind und daher die Anwesenheit sekundärer Basen vortäuschen können. Als Basen, welche geneigt erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagieren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, n-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, m-Xylidin, n-Heptylamin an; von Bamberger³⁾ wurde *as*-Methylphenylhydrazin hinzugefügt.

Die hier in Frage kommenden Basen geben indes beim Schütteln mit viel konzentrierter Kalilauge (15 cm³ 25%iger Kalilauge auf 1 gr Base) und Benzolsulfochlorid (1¹/₂–2 Mol. Gew.) entweder gar keine oder nur ganz geringe Mengen alkaliunlöslichen Produktes und weiter gehen anormal gebildete Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25 bis 30%iger) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfamide über (Marckwald). Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode basiert jedoch auf dem Umstande, dass die Benzolsulfamide der primären fetten, sowie der hydrierten cyklischen Basen etwa von C₇ an, in überschüssiger Lauge unlösliche durch Wasser zerlegbare Alkalisalze geben.

Die Methode verliert durch dieses Verhalten offenbar an praktischem Werte, denn die eben definierten Alkalisalze müssen, da sie nicht ohne weiteres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysiert werden; eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation. In solchen Fällen bedient man sich nach Hinsberg des β -Anthrachinonsulfochlorids.

Das dabei eingeschlagene Verfahren ist folgendes:

Etwa 0.1 gr der zu prüfenden Base (oder eines Salzes) werden mit 5 cm³ 5%iger Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit trägt man 1¹/₂ Mol. Gew. fein verteilten Anthrachinonsulfochlorids (am besten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser erhalten) ein, sorgt durch Verreiben mit einem Glasstabe für möglichst gleichmässige

¹⁾ Einwirkung auf aliphatische Aminsäuren: Ihrfeld, B. **22**, R. 692 (1889). — Hedin, B. **23**, 3197 (1890). — E. Fischer, B. **33**, 2380 (1900). — B. **34**, 448 (1901).

²⁾ Z. russ. **29**, 405 (1897). — **31**, 640 (1899). — Marckwald, B. **32**, 3512 (1899). — B. **33**, 765 (1900). — Duden, B. **33**, 477 (1900). — Willstätter u. Lessing, B. **33**, 557 (1900).

³⁾ B. **32**, 1804 (1899).

Verteilung des sich leicht zusammenballenden Chlorides in der Flüssigkeit und schüttelt dann 2—3 Minuten lang kräftig durch. Darauf erhitzt man vorsichtig zum Sieden, um das überschüssig zugesetzte Chlorid in anthrachinonsulfosaures Natrium umzuwandeln, kühlt auf Zimmertemperatur ab, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und filtriert das gebildete Anthrachinonsulfamid ab. Dasselbe wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewandten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ein Teil (etwa 0.05 gr) des direkt oder durch Krystallisation erhaltenen Produktes wird, eventuell noch feucht, in der eben zureichenden Menge heissen Alkohols gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Kubikcentimeter 25 %iger Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein sekundäres Amin zur Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusätze von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfamid zum Teile krystallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zu grunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbrot. Zuweilen tritt beim Erwärmen der primären und sekundären Anthrachinonsulfamide mit der alkoholischen Kalilauge eine himbeerrote Färbung auf, welche indes beim Umschütteln verschwindet und somit die wesentlichen Färbungen nicht stört. Die Methode ermöglicht also die Unterscheidung der primären und sekundären Basen durch eine Farbenreaktion; die tertiären Basen reagieren nicht mit dem Anthrachinonsulfchlorid.

Die Anthrachinonsulfchloridmethode wird wesentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfchlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyklischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an. Sie eignet sich nur zum Nachweise, nicht zu einer quantitativen Trennung dieser Amine. Auch zu einer Kontrolle der mit Benzolsulfchlorid erhaltenen Resultate lässt sie sich verwerten.

Übrigens ist ihre Anwendbarkeit, wie selbstverständlich, ebenfalls beschränkt. So sind gefärbte Basen, Aminsäuren und schwach basische Substanzen, wie Diphenylamin — mit letzterem reagiert Anthrachinonsulfchlorid nur schwierig — ausgeschlossen.

Darstellung von β -Anthrachinonsulfchlorid¹⁾. Technisches anthrachinonsulfosaures Natron wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und ein Gemisch gleicher Moleküle davon und Phosphorpentachlorid am aufsteigenden Kühler im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig; dann wird sie noch 3—4 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Man destilliert hierauf das entstandene Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende gelbe Masse mit

1) Houll, B. 13, 692 (1880).

Wasser aus und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um. Schwach gelbe Blättchen, Smp. 193°.

β -Naphthalinsulfochlorid¹⁾.

Von ausserordentlicher Bedeutung für die Isolierung der Oxyaminsäuren und der komplizierteren Verbindungen vom Typus des Glycylglycins ist das Naphthalinsulfochlorid, dessen Derivate sich durch Schwerlöslichkeit, gutes Krystallisationsvermögen und konstante Schmelzpunkte auszeichnen.

Die Wechselwirkung zwischen Chlorid und Aminosäure vollzieht sich am besten unter folgenden Bedingungen. Zwei Mol. Gew. Chlorid werden in Äther gelöst, dazu fügt man die Lösung der Aminosäure in der für ein Molekül berechneten Menge Normalnatronlauge und schüttelt mit Hilfe einer Maschine bei gewöhnlicher Temperatur. In Intervallen von ein bis anderthalb Stunden fügt man dann noch dreimal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Der Überschuss des Chlorids ist erfahrungsgemäss für die Ausbeute vorteilhaft. Da es nicht vollständig verbraucht wird, so ist zum Schlusse die wässrige Flüssigkeit noch alkalisch. Sie wird von der ätherischen Schichte getrennt, filtriert, und, wenn nötig, nach der Klärung mit Tierkohle, mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die schwerlösliche Naphthalinsulfoverbindung aus.

Zur Darstellung des β -Naphthalinsulfochlorids²⁾ werden auf ein Molekül naphthalinsulfonsaures Natrium 1¹/₂ Mol. Phosphorpentachlorid angewendet, und zur Vollendung der Reaktion gelinde erwärmt, nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser eingetragen und das darin Unlösliche, nachdem es durch Auswaschen hinreichend gereinigt und an der Luft getrocknet worden ist, aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 76°, nach dem Destillieren bei 0.3 mm Druck 78°.

Phenylisocyanat³⁾

gelangt auf Aminosäuren nach Art der Lossen'schen Methode in Anwendung⁴⁾.

Äquimolekulare Mengen der betreffenden Aminosäure und festen Ätznatrons werden in Wasser gelöst, und zwar verwendet man zweckmässig auf einen Teil Säure 8—10 Teile Wasser. Hierauf gibt man die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylisocyanat hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches, eventuell unter Kühlung.

1) E. Fischer u. Bergell, B. **35**, 3779 (1902).

2) Otto, Rössing u. Tröger, J. pr. (2) **47**, 95 (1893). — Krafft u. Roos, B. **25**, 2255 (1892).

3) Siehe pag. 365.

4) Paal, B. **27**, 976 (1894).

Nach beendeter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendiert, welcher aber nur bei Anwendung eines Überschusses von Ätzkali in grösserer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung wird die Ureidosäure frei von Nebenprodukten und in quantitativer Ausbeute durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure gefällt.

Auch Uramil lässt sich in gleicher Weise zu einer Phenylpseudo-harnsäure kombinieren und ebenso reagieren die Amidophenole leicht in alkalischer Lösung.

Allerdings bleibt die Reaktion hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffes stehen, sondern es wird auch bei einem Teile des Produktes die phenolische Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen¹⁾.

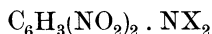
Ebenso liefern die Peptone in wässrig-alkalischer Lösung Phenylureidopeptone²⁾.

So löste Herzog³⁾ 1.46 gr Lysinchlorid in Wasser und titrierte mit Normalkalilauge. Um schwach alkalische Reaktion zu erzielen, waren 6.5 cm³ nötig; dann wurden noch 15 cm³ Kali hinzugefügt und die Lösung mit 2.38 gr Phenylisocyanat geschüttelt. Nach 4—5 Stunden wurde Salzsäure zugesetzt und das Reaktionsprodukt ausgefällt. Die so entstandene Ureidosäure verliert beim kurzen Kochen mit 30%iger Salzsäure ein Molekül Wasser und geht in ein Hydantoin über.

Zur Darstellung der Verbindung aus Phenylisocyanat und Oxy-pyrrolidin- α -karbonsäure⁴⁾ wird eine 10%ige wässrige Lösung der Oxyamino-säure mit der für 1¹/₄ Mol. berechneten Menge Natronlauge versetzt und dann bei 0° Phenylisocyanat unter starkem Schütteln zugetropft, bis die Abscheidung von Diphenylharnstoff beginnt. Das Filtrat scheidet beim schwachen Übersättigen mit Salzsäure das Reaktionsprodukt ab. Durch Verdampfen der Mutterlauge wird eine zweite Krystallisation erhalten.

α -Dinitrobenzol hat Van Romburgh⁵⁾ zur Charakterisierung kleiner Mengen von primären und sekundären Basen empfohlen.

Man löst etwas Bromdinitrobenzol in heissem Alkohol und fügt die alkoholische Aminlösung hinzu. Nach dem Erkalten, eventuell nach Wasserzusatz fallen die gelben Krystalle des gebildeten Produktes:



aus. Ammoniak reagiert nicht mit diesem Reagens. Kocht man die erhaltenen Produkte — sofern das Amin der Fettreihe angehörte — mit

1) E. Fischer, B. **33**, 1701 (1900).

2) Paal, B. **27**, 975 Anm. (1894).

3) Z. physiol. **34**, 525 (1902). — E. Fischer u. Weipert, B. **35**, 3777 (1902).

4) E. Fischer, B. **35**, 2663 (1902).

5) Rec. **4**, 189 (1885). — Schöpff, B. **22**, 900 (1889).

rauchender Salpetersäure, so erhält man charakteristische Trinitronitramine der Formel $C_6H_2(NO_2)_3NXNO_2$.

Dinitrochlorbenzol haben Nietzki und Ernst¹⁾ angewendet. Man arbeitet in alkoholischer Lösung unter Zusatz äquivalenter Mengen von Natriumacetat.

Auch mit Pikrylchlorid²⁾ entstehen schwerlösliche Verbindungen. Da das Pikrylchlorid auch in kaltem Alkohol reichlich löslich ist, kann man damit die Reaktion meist schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Man lässt dasselbe entweder in alkoholischer Lösung auf das freie Amin, oder bei Gegenwart von Alkali auf das Chlorhydrat der Base einwirken.

Über die Verwertung von Pikrolonsäure zur Charakterisierung von Basen siehe pag. 538.

Über Phosphorylierung und die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf primäre aromatische Amine siehe B. **30**, 2368 (1897), B. **31**, 1094 (1898) und ferner: Autenrieth und Rudolph, B. **33**, 2099 (1900). — B. **33**, 2112 (1900). — Öst. Pat. 47/3449 (1897).

5. Verhalten gegen Metaphosphorsäure³⁾.

Die primären Aminbasen und Diamine der aromatischen und aliphatischen Reihe geben mit Metaphosphorsäure in Wasser schwer lösliche und in Alkohol unlösliche Verbindungen; hingegen bilden Imidbasen und Nitrilbasen in Wasser und in Alkohol lösliche Metaphosphate. Die Metaphosphorsäure stellt daher ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen dar; dagegen werden sekundäre und tertiäre Amine von ihr nicht gefällt. Man kann die Reaktion in folgender Weise anstellen. Die zu prüfenden Basen werden in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit konzentrierter wässriger Lösung von Metaphosphorsäure geschüttelt.

Diejenigen Basen, welche zwei Imidgruppen enthalten, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure, zum Teile ölig, gefällt.

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ist ein Überschuss des Fällungsmittels zu vermeiden. Auf diesem Verhalten der Basen beruht eine technisch verwertbare Trennungsmethode.

Die in irgend einem Lösungsmittel, z. B. Äther, Alkohol, Benzol, Wasser, enthaltenen Basen werden mit einer konzentrierten wässrig-alkoho-

1) B. **23**, 1852 (1890).

2) Turpin, Soc. **59**, 714 (1881).

3) D. R. P. **71**, 328 (1896). — Schlömann, B. **26**, 1023 (1893). — Orthophosphorsäure gibt ähnliche, aber nicht so scharfe Resultate.

lischen Lösung von Metaphosphorsäure versetzt; die primären Basen, die Diamine und die oben bezeichneten Diimide werden als Metaphosphate gefällt, während die anderen Basen in Lösung bleiben. Aus den Metaphosphaten können die Basen nach bekannten Methoden freigemacht werden.

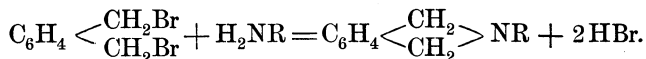
6. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium¹⁾.

Aliphatische Amine geben mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium nach Zusatz von Brenztraubensäure eine veilchenblaue Färbung, welche auf Essigsäurezusatz in Blau umschlägt und dann rasch verschwindet (Simon).

Mit Aceton und primären Aminen entsteht durch Nitroprussidnatrium eine rotviolette Färbung, sekundäre und tertiäre Amine färben höchstens orangerot (Rimini). Andere Ketone und Aldehyde geben mit primären Aminen keine Färbung.

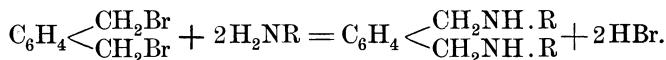
7. Verhalten gegen o-Xylylenbromid²⁾.

Primäre aliphatische Amine reagieren unter Bildung von am Stickstoff alkylierten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter.



Primäre aromatische Amine, deren Aminogruppe keinen orthoständigen Substituenten besitzt, bilden, wie die primären aliphatischen Amine, Derivate des Xylylenimins, doch zeigen diese Verbindungen keine basischen Eigenschaften.

Primäre aromatische Amine mit einem zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins:



Ein ganz ähnlicher Einfluss der Konstitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf aromatische Amine zu Tage tritt, ist von Busch bei der Untersuchung der Einwirkung von o-Amidobenzylamin auf aromatische Aldehyde beobachtet worden. J. pr. (2) 53, 414 (1896).

Primäre aromatische Amine mit zwei zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten reagieren im Gegensatze

¹⁾ Simon, C. r. 125, 536 (1898). — Rimini, Annali Farmacoterap. e Ch (1898) 193.

²⁾ Scholtz, B. 31, 414, 627, 1154, 1707 (1898).

zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit *o*-Xylylenbromid. Bei längerem Erwärmen tritt Zerstörung des Xylylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsauerm Amin ein.

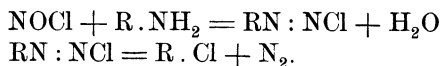
Darstellung des *o*-Xylylenbromids¹⁾. 50 gr reines Orthoxylyol werden in eine mit langem Rückflusskühler verbundene geräumige, tubulierte Retorte gebracht und vermittelt eines Ölbades die Temperatur auf 125—130° gebracht. Durch einen Tropftrichter lässt man sehr langsam 160 gr Brom einfließen. Ströme von Bromwasserstoff entweichen, aber die Flüssigkeit soll nahezu farblos bleiben und erst zu Ende der Operation schwach bräunlich gefärbt sein. Es ist notwendig, die Ölbadtemperatur nicht über 130° steigen zu lassen. Sobald die Reaktion vorüber ist, wird das rohe Dibromid in ein enges Becherglas gegossen, mit einem Uhrglase bedeckt und 24 Stunden stehen gelassen. Die erstarrte Krystallmasse wird dann auf eine Tonplatte geschmiert und so nahezu farblos und genügend rein für die Verwendung erhalten. Die Ausbeute beträgt 85—90%. Zur vollständigen Reinigung wäscht man diese Krystalle mit Chloroform und krystallisiert sie aus Chloroform oder Äther um. Schmelzpunkt 93 bis 94°.

Darstellung der Kondensationsprodukte mit Aminen. Die in Chloroform gelöste Base wird allmählich zu der Chloroformlösung des Bromids gegeben. Die Reaktion pflegt sich dann nach kurzer Zeit unter Erwärmung und Ausscheidung von bromwasserstoffsauerm Amin zu vollziehen. Man saugt ab, wäscht die Chloroformlösung mit Wasser, dampft ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol oder Aceton, bezw. reinigt durch Destillation.

Einwirkung von Trimethylenbromid und von Dibrom-1.4.pentan auf Amine: Scholtz und Friemehlt B. **32**, 848 (1899). — Scholtz B. **32**, 2251 (1899).

8. Einwirkung von Nitrosylchlorid (Solonina²⁾).

Nitrosylchlorid wirkt auf primäre Amine der Fettreihe nach den Gleichungen:



Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Alkylchlorid bilden sich noch Salze des reagierendenamins. Ungesättigte Amine geben keine eindeutigen Resultate. In geringem Masse findet auch (beim Iso- und Pseudobutylamin) Isomerisation statt, die bei den Diaminen³⁾, welche im übrigen

¹⁾ Perkin, Soc. **53**, 5 (1888).

²⁾ Z. Russ. **30**, 431 (1898).

³⁾ Solonina, Z. russ. **30**, 606 (1898).

ganz ähnlich wie die Monoamine reagieren, in grösserem Massstabe zu konstatieren ist.

Zu der in wasserfreiem Äther, Toluol oder Xylol gelösten, auf -15 bis -20° abgekühlten Base wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid unter Schütteln so lange langsam hinzugegeben, bis die Flüssigkeit gegen Lakmus sauer reagiert. Dann versetzt man mit Wasser, trennt die wässrige Schicht, welche das Chlorhydrat des Amins enthält, ab, wäscht nochmals aus, trocknet und fraktioniert dann die organische Lösung.

Die Alkylchloride können noch mit Phenolnatrium umgesetzt und so als Phenyläther charakterisiert werden²⁾, die durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden.

Darstellung von Nitrosylchlorid¹⁾. Ein Gemisch von einem Volum Salpetersäure (spez. Gew. 1.42) und vier Vol. Salzsäure (spec. Gew. 1.16) wird gelinde erwärmt und die entweichenden Gase in konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Wenn die Schwefelsäure gesättigt ist, wird sie mit Kochsalz erwärmt, wobei reines Nitrosylchlorid als gelbes Gas entbunden wird, das man in einer gewogenen Menge von gut gekühltem trockenen Äther, Toluol oder dergleichen auffängt.

9. Einwirkung von salpetriger Säure.

Auf primäre Amine der Fettreihe wirkt salpetrige Säure unter Bildung der entsprechenden Alkohole²⁾, in der aromatischen Reihe tritt entweder Bildung von Diazokörpern, oder unter anderen Versuchsbedingungen von Kohlenwasserstoff, Phenolen oder Phenoläthern ein (siehe pag. 534). Über die Einwirkung von NO_2 auf Amine der Pyridinreihe siehe pag. 536.

Wenn auch in der Regel bei den primären Aminen die Reaktion normal verläuft, so entstehen doch manchmal neben dem primären Alkohol als Neben- oder Hauptprodukt sekundäre³⁾ oder tertiäre⁴⁾ Alkohole.

Bildung von Diazosäureestern aus α -Aminofettsäureester: pag. 541.

10. Einwirkung von Zinkäthyl.

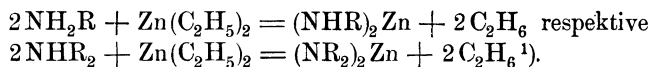
Zinkäthyl reagiert sehr energisch mit primären und sekundären Aminen. Man arbeitet mit ätherischen Lösungen unter guter Kühlung. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

1) Tilden, Soc. (2) **12**, 630 (1874). — Girard u. Pabst, Bull. (2), **30**, 531 (1878).

2) A. W. Hofmann, Ann. **75**, 362 (1850). — Linnemann, Ann. **144**, 129 (1867).

3) V. Meyer u. Forster, B. **9**, 535 (1876). — V. Meyer, Barbieri u. Forster, B. **10**, 132 (1877).

4) Freund u. Lenze, B. **24**, 2050 (1891). — Freund u. Schönfeld, B. **24**, 3350 (1891).



11. Einwirkung von Schwefeltrioxyd.

Während die aromatischen Basen hierbei Sulfonsäuren liefern, nehmen die aliphatischen Amine SO_3 auf unter Bildung von alkylierten Sulfaminsäuren; es tritt also der Schwefelsäurerest im ersteren Falle mit dem Kohlenstoff, im letzteren Falle mit dem Stickstoff in Bindung. Hierdurch können aliphatische und aromatische Amine unterschieden werden (Beilstein und Wiegand)²).

Analog wirkt Sulfurylchlorid (Behrend)³).

Überführung der primären Amine in Nitrile: Dumas u. Malagutti, Leblanc, Ann. **64**, 333 (1847). — Michaëlis und Siebert, Ann. **274**, 312 (1893).

Weitere Reaktionen der primären Amine siehe im Register.

Reaktionen der Diamine siehe pag. 544 ff.

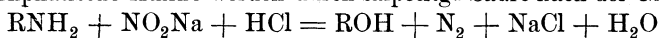
B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe.

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im allgemeinen verschiedene Methoden anzuwenden, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt.

I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen.

a) *Mittelst salpetriger Säure.*

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung:



unter Abgabe ihres Stickstoffs in Karbinolderivate verwandelt.

Den so entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst R. Sachsse und W. Kormann⁴) unternommen, welche die Entwicklung des Stickstoffs in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen, und dieses Gas dann durch Eisenvitriollösung absorbierten.

Viel bequemer ist folgendes Verfahren.

Die in verdünnter Schwefelsäure zur Neutralität gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Kork verschlossenen Kölbchen, oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Kapillare versehenen Fraktionierkölbchen, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter

¹) Frankland, Phil. Mag. I. **15** (1857). — Gal, Bull. (2) **39**, 582 (1883).

²) B. **16**, 1264 (1883).

³) Ann. **222**, 118 (1883). — Franchimont, Rec. **3**, 417 (1884).

⁴) Landw. Vers.-St. **17**, 321 (1870). — Z. anal. **14**, 380 (1875). — Siehe auch Campani, Gazz. **17**, 137 (1887).

trägt. Das seitliche Rohr des Fraktionierkölbchens führt bis nahe an den Boden eines zweiten leeren Kölbchens durch einen luftdicht schliessenden Kork. Dieses zweite Fraktionierkölbchen wird mittelst seines entsprechend gebogenen Ansatzrohres an einen Liebig'schen Kaliapparat angefügt, der mit einer 3%igen, mit etwa 1 gr Soda versetzten Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist.

Der Kaliapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, welches, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Messrohr gesteckt zu werden.

Letzteres wird zur Hälfte mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1.4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

Durch den Apparat streicht ein langsamer Strom von Kohlensäure, die man nach Fr. Blau¹⁾ völlig rein und luftfrei aus einer sehr konzentrierten Pottaschelösung vom spez. Gew. 1.45—1.5 durch Eintropfeln in 50%ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1.4) erhält.

Nachdem aus dem Apparate alle Luft vertrieben ist, setzt man das Messrohr auf und lässt aus dem Scheidetrichter etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumnitrit einfließen.

Die eintretende Stickstoffentwicklung wird eventuell durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schliesslich noch etwas verdünnte Schwefelsäure einfließen gelassen.

Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und nach aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuches mit destilliertem Wasser gefüllt.

b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen, Acylierungsverfahren,
siehe pag. 515 und 537.

II. Bestimmung aromatischer Amingruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der primären aromatischen Amingruppe dienen folgende Methoden:

1. Titration der Salze,
2. Diazotierungsmethoden:
 - a) Methode von Reverdin und De la Harpe,
 - b) Indirekte Methode,
 - c) Azoimidmethode,
 - d) Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion.
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen,
4. Acylierungsverfahren.

¹⁾ M. 13, 280 (1892).

1. Titration der Salze.

Nach Menshutkin¹⁾ lassen sich die Salze der Aminbasen mit Mineralsäuren in wässriger oder alkoholischer Lösung mit wässriger Kalilauge oder Barythydrat und Rosolsäure oder Phenolphthalein als Indikator ebenso titrieren, als ob bloss freie Säure vorhanden wäre.

Amine der Fettreihe²⁾ titriert man in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge.

Andererseits lassen sich auch viele Basen direkt mit Salzsäure titrieren, wenn man Methylorange oder Kongorot³⁾ als Indikator benutzt. Über Titration der Aminosäuren siehe pag. 362.

Titration aliphatischer Diamine: Berthelot C. r. **129**, 694 (1999).

2. Methoden, welche auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen.

a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff⁴⁾.
(Reverdin und De la Harpe⁵⁾.)

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, löst man 0.7 bis 0.8 gr in 3 cm³ Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser auf 100 cm³ unter Zusatz von etwas Eis.

Andererseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz (dem Natriumsalze der β -Naphthol- α -Disulfosäure), welche davon in einem Liter eine mit ungefähr 10 gr Naphthol äquivalente Menge enthält. Man fügt nun zu der Lösung der Base, welche auf 0^o gehalten wird, soviel Natriumnitrit, als dem Anilin entspricht, und giesst nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit einem Überschusse von Natriumkarbonat versetzte Menge von R-Salzlösung.

Der gebildete Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzollösung respektive R-Salz auf einen Überschuss des einen oder anderen dieser Körper geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, welches nötig ist, das aus der Anilininlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

¹⁾ B. **16**, 316 (1883). — E. Léger, Journ. pharm. chim. (5), **6**, 425 (1882). — v. Pechmann, B. **27**, 1693 Anm. (1894). — Müller, Bull. (3) **3**, 605 (1890). — Lunge, Dingl. **251**, 40 (1884). — Fulda, M. **23**, 919 (1902).

²⁾ Menshutkin u. Dybowski, Z. russ. **29**, 240 (1897).

³⁾ Julius, Die chemische Industrie **9**, 109 (1888). — Strache und Iritzer, M. **14**, 37 (1893). — Astruc, C. r. **129**, 1021 (1899). — Grimaldi, C. **1903**, I, 97.

⁴⁾ Dynamik der Bildung der Azofarbstoffe: H. Goldschmidt u. Merz, B. **30**, 670 (1897). — Goldschmidt u. Buss, B. **30**, 2075 (1897). — Goldschmidt u. Bürkle, B. **32**, 355 (1899). — Goldschmidt u. Keppeler, B. **33**, 893 (1900). — Goldschmidt u. Keller, B. **35**, 3534 (1902).

⁵⁾ Ch. Ztg. **13**, I, 387, 407 (1889). — B. **22**, 1004 (1889).

Die Resultate sind ein wenig zu hoch, da durch die Kochsalzlösung auch etwas R-Salz ausgefällt wird.

R. Hirsch¹⁾ hat Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Metaxyloidin und Sulfanilsäure mit Schäfer'schem Salz (naphtolsulfosaurem Natron) in der Art kombiniert, dass er zu der mit einigen Tropfen Ammoniak und Kochsalz versetzten gemessenen Naphtollösung so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette zufließen liess, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintritt.

Man lässt zweckmässigerweise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtollösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rotfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluss auf die Menge noch unverbundenen Naphtols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rotfärbung nicht mehr am Rande, sondern im Innern des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird eine leicht lösliche Verbindung gebildet, z. B. das aus Sulfanilsäure entstehende Produkt, so bringt man auf das Filtrierpapier, das zur Tüpfelprobe dient, ein Häufchen Kochsalz, auf welches man die Lösung auftropfen lässt.

Sterische Behinderung der Diazotierbarkeit bei o-Nitroanilinen: Claus und Beysen, Ann. **266**, 224 (1891).

Bei nitrierten Diaminen: Bülow, B. **29**, 2284 (1896).

b) Indirekte Methode.

Diese in der Fabrikpraxis viel geübte Methode bildet eine Umkehrung der volumetrischen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach A. G. Green und S. Rideal²⁾.

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewichte Salzsäure übergossen und mit soviel Wasser in Lösung gebracht, dass die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ Grammäquivalent der Base enthält.

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine ca. $\frac{1}{10}$ normale Nitritlösung, welche man langsam zufließen lässt, diazotiert und von Zeit zu Zeit eine Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkekleisterpapier gemacht.

An der eintretenden bleibenden Blaufärbung des Papiers wird das Ende der Titration erkannt.

Zur Titerstellung der Nitritlösung lösen L. P. Kinnicutt und J. U. Nef³⁾ das Nitrit in 300 Teilen kalten Wassers und fügen zu dieser Lösung nach und nach $\frac{1}{10}$ -Normalchamäleonlösung, bis die Flüssigkeit eine deutliche, bleibend rote Färbung zeigt.

1) B. **24**, 324 (1891).

2) Ch. News **49**, 173 (1884).

3) Am. **5**, 388 (1886). — Z. anal. **25**, 223 (1886).

Man versetzt dann mit 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hierauf sogleich mit einem Überschuss von übermangansaurem Kali. Die tiefrote Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und der Überschuss an Chamäleonlösung mit $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäure zurücktitriert.

Ebensogut kann man die Nitritlösung auf reines sulfanilsaures Natron oder Paratoluidin einstellen.

Das sulfanilsaure Natrium enthält 2 Mol. Krystallwasser.

e) Azoimidmethode. (Meldola und Hawkins¹⁾.)

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der NH_2 -Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amidgruppen in verschiedenen Kernen sich befinden, die Darstellung der Azoimide nach Griess'scher Methode²⁾ (Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoperbromide), deren hoher Stickstoffgehalt sehr geeignet ist, die Zahl der diazotierbaren Gruppen erkennen zu lassen.

Über Darstellung von Azoimiden nach Griess siehe Nöltling, Grandmougin und O. Michel³⁾, sowie Curtius und Dedichen⁴⁾.

d) Sandmeyer⁵⁾-Gattermann⁶⁾'sche Reaktion.

Die Überführung der primären Amingruppe in die Diazogruppe und Ersatz des Stickstoffs durch Chlor empfiehlt sich oft zur quantitativen Bestimmung des Amins.

Zur Darstellung der Chlorprodukte werden in der Regel die Diazoverbindungen gar nicht isoliert, sondern die Reaktion in einem Zuge durchgeführt.

Beispielsweise werden 4 gr Metanitroanilin⁷⁾ mit 7 gr konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.17) in 100 gr Wasser gelöst und mit 20 gr einer 10⁰/_o igen Kupferchlorürlösung in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2.5 gr Natriumnitrit in 20 gr Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine starke Stickstoffentwicklung und zugleich scheidet sich ein

1) Ch. News **66**, 33 (1892).

2) Ann. **137**, 65 (1886).

3) B. **25**, 3328 (1892).

4) J. pr. (2), **50**, 250 (1894).

5) B. **17**, 1633 (1884). — **23**, 1880 (1890).

6) B. **23**, 1218 (1890). — **25**, 1091, Ann. (1892).

7) B. **17**, 2650 (1884).

schweres braunes Öl ab, das durch Eis zum Erstarren gebracht wird. Man reinigt es durch Destillation.

Gewöhnlich lassen sich die gebildeten Produkte mit Wasserdampf übertreiben, sonst reinigt man sie aus Äther oder Benzol.

Mittelst dieser ursprünglichen Sandmeyer'schen Methode¹⁾ lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotierbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur Darstellung der Kupferchlorürlösung werden 25 Teile krystallisierten Kupfervitriols mit 12 Teilen wasserfreiem Kochsalz und 50 Teilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (ein Teil des gebildeten Glaubersalzes scheidet sich als Pulver ab), dann 100 Teile konzentrierte Salzsäure und 13 Teile Kupferspäne zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Pfropfen so lange gekocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Nun setzt man noch so viel konzentrierte Salzsäure zu, dass alles zusammen 203.6 Gewichtsteile ausmacht. Da vom zugesetzten Kupfer nur 6.4 Teile in Lösung gehen, hat man also im ganzen 197 Teile einer Lösung, welche $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

In einer mit Kohlensäure gefüllten verschlossenen Flasche ist die filtrierte Lösung sehr lange haltbar. (Feitler²⁾.)

Gattermann³⁾ empfiehlt, statt des Oxydulsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum Teile günstiger gestalten.

Darstellung des Kupferpulvers³⁾.

In eine kalt gesättigte Kupfervitriollösung wird durch ein feines Sieb Zinkstaub eingestreut, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach blau gefärbt ist.

Nach wiederholtem Dekantieren mit grossen Wassermengen entfernt man die letzten Spuren Zink durch Digestion mit sehr verdünnter Salzsäure, saugt das Kupferpulver ab und wäscht bis zur neutralen Reaktion mit Wasser aus.

Man hebt das Kupferpulver in Form einer feuchten Paste in einem gut schliessenden Gefässe auf.

Beispielsweise diazotiert man 3.1 gr Anilin, das mit 30 gr 40%iger Salzsäure und 15 cm³ Wasser angerührt ist, durch eine gesättigte wässrige Lösung von 2.3 gr Natriumnitrit, welches in die durch Eis auf 0° gebrachte Lösung, am besten unter Anwendung einer Turbine, rasch einfließen gelassen wird. Die Diazotierung ist in einer Minute beendet.

¹⁾ Siehe auch Erdmann, Ann. 272, 144 (1893).

²⁾ J. pr. (2) 4, 68 (1871).

³⁾ B. 23, 1218 (1890).

Die Diazolösung wird nun unter Rühren allmählich mit 4 gr Kupferpulver versetzt. Nach einer Viertel- bis halben Stunde ist die Reaktion zu Ende, was man daran erkennt, dass das fein verteilte Metall nicht mehr durch die Stickstoffblasen an die Oberfläche der Flüssigkeit geführt wird. Das entstandene Chlorbenzol wird mit Wasserdampf übergetrieben.

Da nach A. Cavazzi¹⁾ Kupferchlorid durch unterphosphorige Säure zu Chlorür reduziert wird, kann man auch den Ersatz der Amidogruppe durch Chlor unter Anwendung einer salzsauren Kupfersulfatlösung, welche mit Natriumhypophosphit versetzt wird, mit gutem Erfolge durchführen. Das Verfahren rührt von A. Angeli²⁾ her.

Tobias³⁾ verwendet Kupferoxydul und Salzsäure, und nach Prud'homme und Rabaut⁴⁾ kann man sogar die Darstellung der Diazokörper ganz umgehen, indem man die Nitrate der Basen in wässriger Lösung in eine kochende salzsaure, 25 0/0ige Kupferchlorürlösung einfließen lässt.

Bemerkungen zur vorstehenden Methode.

Im allgemeinen lassen sich die aromatischen primären Mono-Aminbasen, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, in stark saurer Lösung durch Zugabe der molekularen Menge in Wasser gelösten Natriumnitrits fast momentan diazotieren⁵⁾⁶⁾⁷⁾.

Schwer lösliche Salze wie Benzidinsulfat, Aminosäuren etc. erfordern eine mehrstündige Einwirkungsdauer, das Gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen Amidosulfosäuren, wie Sulfanilsäure, Naphthionsäure.

Behufs feinerer Verteilung in Wasser werden dieselben stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Menge von Natriumnitrit bei Gegenwart von 2¹/₂—3 Äquivalenten verdünnter Salzsäure (3 Teile HCl von 30 0/0 und 8 Teile Wasser) ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist auch hier die Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Natriumnitrit wird gegenwärtig zu billigem Preise fast chemisch rein (98 0/0) in den Handel gebracht. Man kann den Gehalt desselben bestimmen (pag. 531) oder während der Diazotierung selbst den Reaktionsverlauf durch Tüpfelproben mit Jodkaliumstärkepapier, welches den geringsten Überschuss an freier salpetriger Säure durch Blaufärbung anzeigt, verfolgen.

1) Gazz. **16**, 167 (1886).

2) Gazz. **21**, 2, 258 (1891).

3) B. **23**, 1630 (1890).

4) Bull. (3) **7**, 223 (1892).

5) Friedländer, Fortschr. I, 542.

6) M. u. J. II, 279.

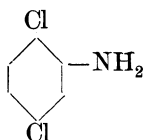
7) Nietzki, B. **17**, 1350 (1884).

In der Regel reicht man indessen aus, wenn man bei der Berechnung des erforderlichen Nitrits an Stelle des richtigen Mol.-Gew. für NaNO_2 (69) die Zahl 72 benutzt.

Sehr wichtig ist es, die Säuremenge beim Diazotieren nicht zu gering zu bemessen (mindestens $2\frac{1}{2}$ Äquivalente HCl pro Aminogruppe) und die Temperatur nicht zu hoch (nicht über 10°) steigen zu lassen, falls nicht besondere Umstände erfordern, bei etwas erhöhter Temperatur zu arbeiten.

Schwach basische Aminokörper, welche keine wasserbeständigen Salze bilden, erfordern eine etwas andere Art des Arbeitens. Zur Diazotierung von Amidoazobenzol z. B. verreibt man dasselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei, in den man die äquivalente Menge Natriumnitrit einrührt und kühlt durch Zusatz von wenig Eis etwas ab; fügt man nun auf einmal $2\frac{1}{2}$ Mol. wässrige Salzsäure hinzu, so erhält man eine klare Lösung des Benzolazo-Diazobenzolchlorids.

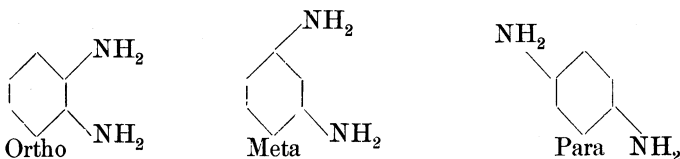
In manchen seltenen Fällen lässt sich übrigens überhaupt keine Diazotierung erzwingen, so beim Paradichloranilin



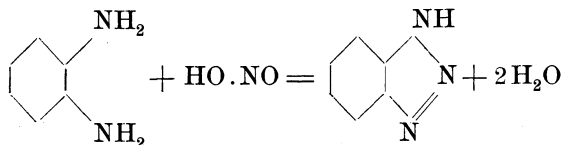
welches nur ein — abnormal reagierendes — Diazoamidoprodukt liefert¹⁾.

Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure.

Von den drei Klassen aromatischer Diamine



liefern mit salpetriger Säure nur die Paraverbindungen normale Diazotierungsprodukte²⁾. Die Orthodiamine^{2) 3)} kondensieren sich nach der Gleichung:



zu Azimiden.

1) Schlieper, B. **26**, 2470 (1893). — Zettel, B. **26**, 2471 (1893). — Siehe auch pag. 531.

2) Griess, B. **17**, 607 (1884). — Nietzki, B. **12**, 2238 (1879). — B. **17**, 1350 (1884). — Griess, B. **19**, 319 (1886).

3) Ladenburg, B. **9**, 219 (1876). — B. **17**, 147 (1884).

Die Metadiamine endlich können zwar auch in Bi-Diazoverbindungen übergeführt werden, wenn man darauf sieht, dass die salpetrige Säure stets in einem sehr grossen Überschusse und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen des Diamins zusammentrifft (Caro, Griess¹), wenn man aber in üblicher Weise diazotiert, so entstehen braune Farbstoffe (Amidoazokörper) durch Zusammentritt mehrerer Moleküle des Metadiamins²) (Vesuvreaktion). Diese Reaktion versagt bei p-substituierten Metadiaminen (Witt³).

Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure⁴).

Die α - und γ -Amidopyridine (Chinoline) lassen sich, in verdünnten Säuren gelöst, überhaupt nicht diazotieren. Vielmehr wirkt salpetrige Säure in solchen Lösungen gar nicht ein. Dagegen lassen sich alle bisher untersuchten Verbindungen der genannten Art in konzentrierter Schwefelsäure glatt diazotieren. Nur lässt sich die Diazoverbindung nicht fassen. Giesst man die schwefelsaure Lösung auf Eis, so entwickelt sich sofort Stickstoff und man erhält quantitativ die entsprechende Oxyverbindung. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, dass sich beim Eingiessen der Diazolösung in Äthylalkohol ganz analog die Äthoxyverbindung, beim Eingiessen in konzentrierte Salzsäurelösung die Chlorverbindung bildet. Einige der untersuchten Amidopyridine reagieren auch in konzentriert salzsaurer Lösung mit Nitriten. Es wird dann bei Zusatz des Nitrits sofort Stickstoff entwickelt und die Amidogruppe glatt durch Chlor ersetzt. Die Diazoverbindungen aus den α - und γ -Amidopyridinen zeigen sonach schon in der Kälte diejenigen Reaktionen, welche die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehen. Nur verlaufen die Reaktionen dort völlig glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreaktionen auftreten. Gegen Amylnitrit verhalten sich die Amidopyridine auch bei Siedhitze völlig indifferent.

Die β -Aminopyridine dagegen lassen sich ganz glatt diazotieren und in Azofarbstoffe verwandeln, und ebenso verhält sich das einzige bekannte Diamin, das $\beta\beta'$ -Diamino- $\alpha\alpha'$ -lutidin⁵).

Über das Verhalten der Aminopyridinkarbonsäuren siehe pag. 543.

1) B. **19**, 317 (1886).

2) Griess u. Caro, Ztschr. Ch. (1867) 278. — Ladenburg, B. **9**, 222 (1876). — Griess, B. **11**, 624 (1878). — Preusse u. Tiemann, B. **11**, 627 (1878). — Williams, B. **14**, 1015 (1881).

3) Witt, B. **21**, 2420 (1888). — Solche Diamine sind dafür leicht diazotierbar.

4) Marckwald, B. **27**, 1317 (1894). — Wenzel, M. **15**, 458 (1894). — Claus u. Howitz, J. pr. (2) **50**, 238 (1894). — Mohr, B. **31**, 2495 (1898).

5) Mohr, B. **33**, 1120 (1900).

Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl in Abhängigkeit von deren Struktur: Menschutkin B. **30**, 2775 (1897).

Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses: Nientowzki Z. phys. **22**, 145 (1897). — B. **26**, 45 (1893). — Bamberger B. **27**, 1948 (1894). Hantzsch u. Schumann, B. **32**, 1691 (1899).

3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.

Unter den einfachen Salzen der organischen Basen sind, ausser den vielfach verwendeten Chlor-, Brom- und Jodhydraten, Nitraten und Sulfaten, namentlich die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, die Oxalate, Rhodanate¹⁾, Pikrate und Pikrolonate für die Analyse von Wichtigkeit.

Man fällt die Salze der Basen mit HCl, HBr, HJ oftmals²⁾ durch Einleiten der betreffenden gasförmigen Säure in die Lösung der Base in trockenem Äther, Chloroform oder Benzol³⁾. Analog kann man Nitrate⁴⁾ und Sulfate isolieren⁵⁾.

Die gut krystallisierenden Nitrate lassen sich auch oftmals durch doppelte Umsetzung aus den Chlorhydraten mittelst Silbernitrat gewinnen.

Von den Basen der Pyridinreihe, welche ausser dem Stickstoffatom des Pyridinringes noch eine weitere basische Gruppe enthalten, geben nur diejenigen zweisäurige Salze, welche den Ammoniakrest in β -Stellung enthalten.

Durch Pikrinsäure⁶⁾ werden nicht nur Basen, sondern auch Phenole, Kohlenwasserstoffe etc. gefällt.

F. W. Küster hat eine quantitative Bestimmungsmethode für dieser-gestalt isolierbare Substanzen angegeben⁷⁾.

Die zu untersuchende, in möglichst wenig Wasser oder Alkohol gelöste Substanz kommt mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Pikrinsäure von bekanntem Gehalte (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr $\frac{1}{20}$ tel normal) in eine Stöpselflasche. Man lässt zur Vollen-dung der alsbald eintretenden Fällung unter zeitweisem Umschütteln längere Zeit stehen, filtriert und titriert im Filtrate die überschüssige Pikrinsäure

1) Müller, Apoth. Ztg. 1895, 450. — D. R. P. 80768. — D. R. P. 86251.

2) Hofmann, B. **7**, 527, (1874).

3) Ann. **256**, 290.

4) B. **28**, 579 (1895).

5) Bernthsen, B. **16**, 2235 (1883).

6) Delépine, Bull. (3), **15**, 53 (1896). — E. Fischer, B. **34**, 454 (1901).

7) B. **27**, 1101 (1894). — Hier ist diese Methode bloss in der für die Analyse von Basen geeigneten Form wiedergegeben.

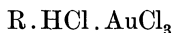
mit Lakmoid (von Kahlbaum) als Indikator und Barythydrat. Der Farbenumschlag von bräunlichgelb in grün ist sehr augenfällig.

Pikrolonsäure (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon) hat Knorr zur Charakterisierung von Basen (namentlich der Fettreihe) empfohlen¹⁾. Die Pikrolonate sind schwerlösliche, gut krystallisierende, gelb bis rotgefärbte Salze, die beim Erhitzen verpuffen.

Über Verbindungen der Basen mit Ferrocyanwasserstoffsäure siehe pag. 555, mit Metaphosphorsäure pag. 524.

Unter den Doppelsalzen sind namentlich diejenigen mit Goldchlorid und Platinchlorid von Bedeutung.

Die normalen Goldchloriddoppelsalze²⁾ haben die Zusammensetzung:



und werden gewöhnlich wasserfrei erhalten³⁾.

Beim Umkrystallisieren verlieren dieselben leicht Salzsäure und gehen in die „modifizierten“ Salze $RAuCl_3$ über⁴⁾.

Man setze daher beim Lösen der Goldchloriddoppelsalze dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser oder Alkohol etwas konzentrierte Salzsäure zu⁵⁾. — Manche Goldsalze vertragen überhaupt kein Umkrystallisieren oder Erwärmen.

In gewissen Fällen zeigen die Chloraurate auch Dimorphie. So existiert das Betaingoldchlorid in einer rhombischen Form und in einer 40–50° niedriger schmelzenden oktaedrischen Form. Ausserdem existieren Salze mit niedrigerem Goldgehalte⁵⁾.

Platinchloriddoppelsalze⁶⁾.

Gewöhnlich entfallen in diesen Salzen auf 1 Atom Platin 2 stickstoffhaltige Gruppen, die Aminopyridine geben indessen nach der Formel $2(C_5H_6N_2HCl) \cdot PtCl_4$ zusammengesetzte Platinverbindungen⁷⁾.

Während viele Chloroplatinate wasserfrei erhalten werden, hat man auch Salze mit 1, 2, 2½, 3, 5 und 6 Molekülen Krystallwasser erhalten; das Salz des Benzoyloxyakanthins⁸⁾ enthält sogar 8 Moleküle davon.

¹⁾ B. **30**, 914 (1897). — Bertram, Dissert., Jena **1892**. — Siehe noch B. **32**, 732 (1899). — Ann. **301**, 1 (1898). — **307**, 171 (1899). — **315**, 104 (1901). — Steudel, Z. physiol. **37**, 219 (1903).

²⁾ Siehe auch pag. 201.

³⁾ Krystallwasserhaltige Salze: Biedermann, Arch. **221**, 182 (1883). — Brandes u. Stöhr, J. pr. (2), **53**, 504 (1896). — J. pr. (2) **47**, 11 (1893). — Willstätter, B. **35**, 2700 (1902).

⁴⁾ Siehe Anm. 5 auf pag. 201, welche im Texte mit Anm. 4 vertauscht ist.

⁵⁾ E. Fischer, B. **27**, 167 (1894). — **35**, 1593 (1902). — Willstätter, B. **35**, 597, 2700 (1902). — Willstätter u. Ettlinger, Ann. **326**, 125 (1903).

⁶⁾ Siehe auch pag. 155 u. 213.

⁷⁾ Hans Meyer, M. **15**, 176 (1894).

⁸⁾ Arch. **233**, 150 (1895).

Krystallalkohol hat man bei dem Doppelsalze des Aminoacetaldehyds¹⁾ (2 Mol.) und demjenigen der 4.6-Dimethylnikotinsäure²⁾ (4 Mol.) konstatiert.

Über Dimorphie bei Platindoppelsalzen siehe Willstätter, B. **35**, 2701 (1902).

Über die Analyse der Platindoppelsalze siehe pag. 213 und ferner Mylius und Förster, B. **24**, 2429 (1891).

Auch sind sowohl sauerstoff- als auch schwefelhaltige Substanzen unter Umständen befähigt, die Rolle von Basen zu spielen und mit Mineralsäuren Salze und mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze zu liefern, die sich vom vierwertigen Sauerstoff bezw. Schwefel ableiten lassen.

Literatur über den vierwertigen (basischen) Sauerstoff:

- Dumas u. Peligot, Ann. **14**, 65 (1835).
 Kachler, Ann. **159**, 283 (1871).
 Kekulé u. Fleischer, B. **6**, 936 (1873).
 Steiner, B. **7**, 184 (1874).
 Friedel, Bull. (2) **24**, 166, 241 (1875).
 Baeyer, Ann. **183**, 27 (1876).
 E. Fischer, Ann. **183**, 68 (1876).
 Dale u. Schorlemmer, Ann. **196**, 84 (1879).
 Nencki u. Sieber, C. **1881**, 331.
 Claisen u. Ponder, Ann. **223**, 142 (1884).
 Etard u. Bémont, C. r. **99**, 972 (1884).
 Wallach, Ann. **225**, 297 (1884). — **246**, 280 (1888).
 Heyes, Phil. Mag. (5) **25**, 221, 297 (1888).
 van't Hoff, Ansicht. üb. d. org. Ch. I, 62.
 Meldola, Phil. Mag. (5) **26**, 403 (1888).
 Claus, B. **31**, 1298 (1898). — **32**, 1549 (1889).
 v. Schroeder, Journ. russ. **26**, 50 (1894).
 Nietzki u. Schröter, B. **28**, 44, 947 (1895).
 Perkin u. Pate, Soc. **67**, 648 (1895).
 Perkin, Soc. **69**, 207, 1439 (1896).
 Weidel, M. **18**, 230 (1897).
 Herzig, M. **18**, 701 (1897).
 Collie u. Tickle, Soc. **75**, 710 (1899).
 Wegscheider, M. **20**, 320 (1899).
 Gattermann, B. **32**, 1135 (1899).
 Brühl, Z. phys. **18**, 514 (1895). — B. **28**, 2847, 2866 (1895). — **30**, 163 (1897). — **33**, 1810 (1900).
 Calvert, Drude's Ann. **1**, 483 (1900).
 Collie u. Steels, Soc. **77**, 961, 1114 (1900).
 Willstätter, B. **33**, 1636 (1900).
 Jüttner, Z. phys. **38**, 56 (1901).

1) B. **26**, 94 (1893).

2) Ann. **237**, 185 (1887).

- Reychler, *Théories phys. chim.* 242 (1901).
 Kehrman, B. **32**, 2601 (1899). — **34**, 1623 (1901).
 Raikow, *Ch. Ztg.* (1900) 367. — (1901) 1134.
 Werner, B. **34**, 3300 (1901).
 Rosenheim u. Stellmann, B. **34**, 3377 (1901).
 Walker, B. **34**, 4165 (1901).
 Walden, B. **34**, 4185 (1901).
 Bülow u. Sicherer, B. **34**, 3916 (1901).
 Hewitt, B. **34**, 3819 (1801). — *Z. phys.* **34**, 1 (1901).
 Baeyer u. Villiger, B. **34**, 2679, 3612 (1901). — B. **35**, 1189, 1201,
 3013 (1902).
 Kauffmann, B. **35**, 1321 (1902).
 Bredig, B. **35**, 271 (1902).
 Browning, *Soc.* **77**, 1233 (1900). — B. **35**, 93 (1902).
 Kehrman u. Saager, B. **35**, 341 (1902).
 Kehrman u. Mattison, B. **35**, 343 (1902).
 Friedländer u. Rüd, C. **1896**, I, 1105.
 Duden u. Lemme, B. **35**, 1337 (1902).
 Sackur, B. **35**, 1242 (1902).
 Howe, *Am.* **27**, 311 (1902).
 Zincke u. Mühlhausen, B. **36**, 130 (1903).

Literatur über Thioniumsalze:

- Werner, B. **34**, 3310 (1901).
 Bülow u. Sicherer, B. **34**, 3917 (1901).
 Kehrman, B. **34**, 4170 (1901).
 Edinger u. Ekeley, B. **35**, 96 (1902).

4. *Über Acylierung von Basen siehe pag. 515.*

C. Reaktionen der Aminosäuren.

Nach Hofmeister¹⁾ zeigen die aliphatischen Aminosäuren folgende Reaktionen.

1. Ihre Lösung färbt sich mit wenig Ferrichloridlösung blutrot;
2. Ebenso mit wenigen Tropfen Kupfersulfat oder Kupferchlorid intensiv blau; diese beiden Reaktionen sind auch in stark verdünnten Lösungen wahrnehmbar, wenn man sie mit der durch gleichviel Eisenchlorid oder Kupfersulfat in destilliertem Wasser (*ceteris paribus*) erzielten Färbung vergleicht.
3. Sie besitzen ein ausgesprochenes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit;
4. Sie reduzieren Merkuronitratlösungen, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme;
5. Sie werden durch Merkurisalze aus neutraler Lösung nicht gefällt, wohl aber
6. Durch Merkurinitrat und Merkurisulfat bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumkarbonat.

¹⁾ *Ann.* **189**, 121 (1877).

Der Geschmack der Aminosäuren¹⁾ steht in einer gewissen Abhängigkeit von ihrer Struktur.

Süss schmecken alle einfachen α -Aminosäuren der aliphatischen Reihe.

Bei den β -Aminosäuren tritt der süsse Geschmack zurück; die β -Aminobuttersäure ist fast geschmacklos und die β -Aminoisovaleriansäure schmeckt sehr schwach süss und hinterher schwach bitter.

Die γ -Aminobuttersäure ist gar nicht mehr süss, sondern hat nur einen schwachen, faden Geschmack.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oxyaminosäuren, denn das Serin (α -Amino- β -oxypropionsäure) und die α -Amino- γ -oxyvaleriansäure sind recht süss, während dem Isoserin (β -Amino- α -oxypropionsäure) diese Eigenschaft gänzlich fehlt.

Die α -Pyrrolidinkarbonsäure schliesst sich den aliphatischen Verbindungen an, denn sie schmeckt stark süss.

Anders liegen die Verhältnisse in der fettaromatischen Gruppe. Die Phenylaminoessigsäure ($C_6H_5CHNH_2COOH$) und das Tyrosin sind nahezu geschmacklos, sie schmecken ganz schwach fade, etwa wie Kreide. Im Gegensatz dazu steht das Phenylalanin ($C_6H_5CH_2CHNH_2COOH$), welches süss ist.

Bei den zweibasischen Aminosäuren zeigen sich ebenfalls Unterschiede.

So schmeckt die Glutaminsäure schwach sauer und hinterher fade, während die Asparaginsäure stark sauer ist, ungefähr wie Weinsäure.

Von den aromatischen Aminosäuren schmeckt die o-Aminobenzoessäure (Anthranilsäure) intensiv süss²⁾ und ebenso die 3-Nitro-2-Aminobenzoessäure, welche letztere mindestens 50mal so süss ist als Rohrzucker³⁾. Auch die m-Aminobenzoessäure besitzt noch einen säuerlich-sünnen Geschmack⁴⁾.

Über Isolierung und quantitative Bestimmung der Aminosäuren siehe auch Schulze B. **24**, 24 (1891).

Über sterische Behinderung von Aminreaktionen siehe das Register und Busch, J. pr. (2) **51**, 113, 257 (1894). — **52**, 373 (1895). — **53**, 414 (1896). — **55**, 356 (1897). — B. **32**, 1008 (1899).

Umlagerung in Betaine: Siehe pag. 574.

Die Überführung von fetten Amidosäuren in ihre diazotierten Äther gibt nach Curtius⁵⁾ ein bequemes Mittel an die Hand, um in sehr

¹⁾ Sternberg, Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann), Physiol. Abt. **1899**, 367. — E. Fischer, B. **35**, 2662 (1902).

²⁾ Fritzsche, Ann. **39**, 84 (1841).

³⁾ Kahn, B. **35**, 3863 (1902).

⁴⁾ Salkowski, Ann. **173**, 70 (1874). — Kekulé, Benzolderivate II, 331 (1882).

⁵⁾ B. **17**, 959 (1884).

charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenenfalls ein Körper vom Verhalten einer Amidosäure die Amidogruppe im nicht substituierten Zustande enthält. Im kleinen lassen sich nämlich die Diazoverbindungen der Fettsäureäther leicht und einfach auf folgende Weise darstellen.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Centigramme genügen in der Regel — in ein Reagenrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol in einem Uhrglase auf dem Wasserbade, fügt wieder einige Tropfen Alkohol hinzu und verdampft nochmals möglichst vollständig, um überschüssige Salzsäure zu entfernen.

In allen Fällen bleibt ein dicker, in Alkohol und Wasser leicht löslicher, Syrup zurück, welcher das Chlorhydrat der ätherifizierten Amidosäure repräsentiert.

Man löst, um den salzsauren Amidosäureäther in die Diazoverbindung überzuführen, den beim Verdunsten des Alkohols gebliebenen Rückstand im Reagenrohr in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Äther darüber und setzt dann einige Tropfen einer konzentrierten wässerigen Lösung von Natriumnitrit zu. Die wässerige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trübe; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung auf, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Äther aus, um die gebildete Diazoverbindung einer weitgehenden Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den betreffenden Äther der diazotierten Fettsäure in meist sehr eigentümlich riechenden, gelben Öltröpfchen. Diese geben auf Zusatz von Salzsäure unter heftigem Aufbrausen ihren Stickstoff ab. Die Verbindung wird zugleich farblos und besteht nun aus dem Äther der betreffenden gechlorten Säure, welcher sich durch den gänzlich veränderten, intensiven Geruch bemerkbar macht.

Jochem¹⁾ empfiehlt zum qualitativen Nachweise der aliphatischen Aminosäuren (sowie von aromatischen Säuren, welche die Aminogruppe in der Seitenkette tragen) die glatte Überführbarkeit derselben in Chlorfettsäuren.

Man löst oder suspendiert die betreffende Substanz in der zehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure, behandelt mit der molekularen Menge Natriumnitritlösung, welche man tropfenweise zusetzt, wobei das gechlorte, mit Äther extrahierbare Produkt entsteht. Der Verdunstungsrückstand des Äthers wird mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung im Überschuss versetzt, wobei anhaftende Salzsäure niedergeschlagen wird. Das Filtrat liefert mit konzentrierter Salpetersäure gekocht von neuem einen reichlichen Chlorsilberniederschlag. Die Entstehung von chlorsub-

¹⁾ Z. physiol. **31**, 119 (1900).

stituierten Fettsäuren vom Glykokoll aufwärts macht sich überdies schon durch das Auftreten öligler Tropfen bemerkbar.

Zur Charakterisierung von Aminosäureestern sind besonders die Pikrate geeignet¹⁾.

Aromatische Aminosäuren.

Auch die aromatischen Aminosäuren lassen sich, in Form ihrer Ester, mittelst der Azofarbstoffbildung bestimmen.

So verfährt E. Erdmann²⁾ zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters folgendermassen:

0.7473 gr Ester wurden in 20 cm³ Salzsäure gelöst und mit 7.5 cm³ Nitritlösung von 5% diazotiert, so dass noch nach 10 Minuten freie salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Eiskühlung ist nicht erforderlich, da die Diazoverbindung verhältnismässig beständig ist. Die Lösung wurde mit Wasser genau auf 100 cm³ gestellt.

Ferner wurden 0.5 gr β -Naphtol (durch Destillation im Vakuum gereinigt, Siedepunkt 157° bei 11 mm) in 0.5 cm³ Natronlauge und 150 cm³ Wasser unter Zusatz von 15 gr kohlensaurem Natrium gelöst. Diese Lösung wurde mit der in eine Bürette gefüllten Diazolösung titriert.

Es zeigte sich bei Zusatz von

69.9 cm³ noch schwache Reaktion mit Diazoverbindung,

70.4 „ keine Reaktion, weder mit Diazoverbindung, noch mit Naphtol-lösung,

70.9 „ schwache Gegenreaktion mit Naphtollösung.

Der Verbrauch war also 70.4 cm³ Diazoverbindung auf 0.5 gr Naphtol. Es berechnet sich hieraus für die gesamte Diazoverbindung 0.7102 gr Naphtol, entsprechend 0.7449 gr Anthranilsäuremethylester = 99.7% der angewandten Menge.

Verhalten von Aminosäuren der Pyridinreihe.

Die Aminosäuren der Pyridinreihe verhalten sich beim Diazotieren je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden.

α -Aminonikotinsäure lässt sich nach Philips³⁾ in verdünnter Schwefelsäure gelöst leicht diazotieren, liefert aber mit einer alkalischen β -Naphtol-lösung keine Spur von Farbstoff.

α' -Aminonikotinsäure dagegen⁴⁾ lässt sich weder in verdünnter schwefelsaurer noch in konzentriert salzsaurer Lösung, wohl aber in konzentriert

1) E. Fischer, B. **34**, 454 (1901).

2) B. **35**, 24 (1902).

3) Ann. **288**, 254 (1895).

4) Marckwald, B. **27**, 1323 (1894).

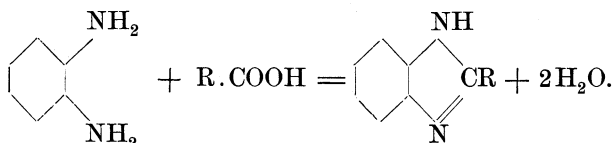
schwefelsaurer Lösung diazotieren. Ebenso verhalten sich die α' -Amino- β' -Nitronikotinsäure, die selbst in konzentrierter Schwefelsäure nur teilweise umgesetzt wird¹⁾, ferner die γ -Amino- $\alpha\alpha'$ -Lutidindikarbonsäure²⁾ und die γ -Aminonikotinsäure³⁾.

D. Reaktionen der aromatischen Diamine.

Die drei verschiedenen Klassen von Diaminen zeigen in vielen Reaktionen ein durchaus verschiedenes Verhalten.

a) Reaktionen der Orthodiamine.

1. Einwirkung organischer Säuren⁴⁾. Beim Erhitzen von Orthodiaminen mit organischen Säuren bilden sich Imidazole, „Anhydrobasen“, nach der Gleichung:



Zur Darstellung derselben kocht man das Diamin 5—6 Stunden am Rückflusskühler mit käuflicher reiner Ameisensäure, Eisessig oder Propionsäure, destilliert den grössten Teil der überschüssigen Säure ab und giesst in Wasser. Die entstandene Base bleibt gelöst und wird erst durch Alkalizusatz gefällt.

Die Anhydrobasen sind bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig, lassen sich aus saurer Lösung nicht mit Äther ausschütteln und geben schön krystallisierende Platin- und Golddoppelsalze und schwerlösliche Pikrate.

Mit Säureanhydriden⁵⁾ entstehen Diacylderivate, welche aber leicht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anhydrobasen übergeführt werden können.

2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe pag. 535.

3. Einwirkung von Aldehyden (Ladenburg⁶⁾).

1) Marckwald, B. **27**, 1335 (1894).

2) Marckwald, B. **27**, 1325 (1894).

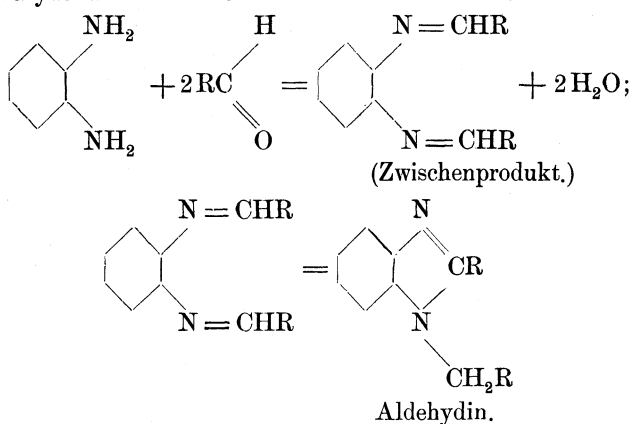
3) Kirpal, M. **23**, 246 (1902).

4) Hobreker, B. **5**, 920 (1872). — Hübner, Ann. **208**, 278 (1881). — Ladenburg, B. **8**, 677 (1875). — B. **10**, 1123 (1877). — Wundt, B. **11**, 826 (1878).

5) Bistrzycki u. Hartmann, B. **23**, 1045, 1049 (1890). — Bistrzycki u. Meffers, B. **23**, 1876 (1890). — **25**, 1991 (1892).

6) Ladenburg, B. **11**, 590, 600, 1648 (1878). — Hinsberg, B. **19**, 2025 (1886). — **20**, 1585 (1887). — O. Fischer u. Wreszinski, B. **25**, 2711 (1892). — Hinsberg u. Funcke, B. **26**, 3092 (1893). — B. **27**, 2187 (1894).

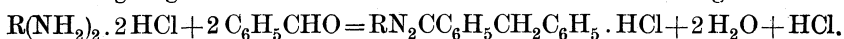
Aldehyde wirken auf Orthodiamine nach dem Schema



Die entstehenden Substanzen sind starke Basen und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten.

Ihre Chlorhydrate entstehen, wenn man salzsaures Diamin mit Aldehyd digeriert, unter Freiwerden eines Moleküls Salzsäure.

Man kann daher in der Regel die Orthodiamine von den Isomeren unterscheiden, indem man ein Pröbchen des Chlorhydrates mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten lang auf 110—120° erwärmt: Orthoverbindungen geben dann zu reichlicher Salzsäure-Entwicklung Anlass.



In einzelnen Fällen lässt indessen diese Methode im Stich.

4. Verhalten gegen Rhodan ammon (Lellmann¹⁾).

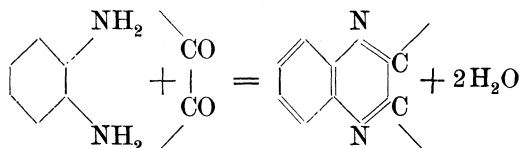
Orthodiamine sind von ihren Isomeren dadurch zu unterscheiden, dass die Dirhodanate der ersteren beim Erhitzen auf 120 bis 130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $\text{C}_x\text{H}_y \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{CS}$ bilden, welche durch heisse alkoholische Bleilösung nicht entschwefelt werden, zum Unterschiede von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $\text{C}_x\text{H}_y(\text{NHCSNH}_2)_2$ der Meta- und Parareihe, die eine solche Lösung sofort schwärzen. Man braucht daher zur Ausführung dieser Prüfung keine Analyse auszuführen, sondern versetzt nur ein Salz des zu untersuchenden Diamins in wässriger Lösung mit Rhodan ammonium, dampft zur Trockne, erhitzt eine Stunde lang auf ca. 120°, wäscht das Produkt sehr gut mit Wasser aus und behandelt sodann den Rückstand mit alkoholischer Bleilösung. War ein Orthodiamin vorhanden, so bleibt selbst die siedende Lösung wasserhell, während bei Meta- und Paraderivaten momentan Schwärzung eintritt.

1) Lellmann, Ann. 228, 249, 253 (1885).

5. Verhalten gegen Allylsenfö (Lellmann¹).

6. Chinoxalinreaktion (Hinsberg²).

Mit 1.2 Diketonverbindungen reagieren die Orthodiamine nach der Gleichung:



unter Bildung von Chinoxalin bzw. Azinderivaten.

Am glattesten erfolgt die Reaktion mit Phenanthrenchinon. Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung der zu prüfenden Substanz mit einem Tropfen einer konzentrierten heissen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser, aus gelben Nadelchen bestehender Niederschlag, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrt.

Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca. $\frac{1}{2}$ mgr) Substanz. Die Phenanthrazine färben sich mit konzentrierter Salzsäure tiefrot, sofern sie nicht eine negative Gruppe enthalten.

Mit grosser Leichtigkeit findet auch die Kondensation der Diamine mit Glyoxal statt. Statt des freien Glyoxals wendet man zweckmässig seine leicht darzustellende Mononatriumsulfitverbindung an, welche mit derselben Leichtigkeit wie der freie Aldehyd reagiert.

Behufs Darstellung der Base trägt man die feingepulverte Sulfitverbindung in geringem Überschuss in eine auf 50 bis 60° erwärmte Lösung von Orthodiamin ein und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist; die Chinoxalinbildung ist dann — innerhalb weniger Minuten — vollendet. Der Überschuss von Glyoxalmononatriumsulfit wird angewendet, um die Überführung des Orthodiamins in Chinoxalin sicher zu bewirken, da unverändertes Phenylendiamin und Chinoxalin sich nur schwer trennen lassen.

Zur Isolierung der Base übersättigt man die Lösung mit Kali, hebt das sich ausscheidende Chinoxalin ab, trocknet über festem Kali und destilliert.

Die Chinoxaline geben meist schwer lösliche Oxalate Platin- und Quecksilberdoppelsalze und Fällungen mit Ferrocyankalium.

¹) Ann. **221**, 1 (1883). — **228**, 199, 249 (1885). — Würthner, Dissert. Tübingen (1884).

²) Ann. **237**, 327, 342 (1886). — B. **16**, 1531 (1883). — **17**, 318 (1884). — **18**, 1228 (1885). — **18**, 2870 (1885). — **19**, 483, 1253 (1886). — Lawson, B. **18**, 2422 (1885).

Nietzki hat das krokonsaure Kalium als Diaminreagens empfohlen¹⁾. Eine Lösung desselben erzeugt beim blossen Vermischen mit den Salzen der Orthodiamine eine meist dunkelgefärbte Fällung des entsprechenden Krokonchinoxalins.

Über andere Kondensationsreaktionen der Orthodiamine: Sandmeyer, B. **19**, 2650 (1886). — Griess u. Harrow, B. **20**, 281, 2205, 3111 (1887). — Hinsberg, B. **20**, 495 (1887). — **22**, 862 (1889). — **27**, 2178 (1894). — Billeter u. Steiner, B. **20**, 229 (1887). — Autenrieth u. Hinsberg, B. **25**, 604 (1892). — O. Fischer u. Harris, B. **26**, 192 (1893).

b) Reaktionen der Metadiamine.

1. Bei der Einwirkung organischer Säuren entstehen in Wasser schwer lösliche, durch Äther aus der sauren Flüssigkeit extrahierbare Säureamide.

2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe pag. 536.

3. Chrysoidinreaktion²⁾.

Metadiamine lassen sich in neutraler und schwach mineralsaurer Lösung direkt mit diazotiertem Anilin zu Diaminoazoverbindungen, den sogenannten Chrysoidinen, kuppeln.

Die Darstellung derselben geschieht durch Vermischen einer 1⁰/oigen Lösung eines Diazobenzolsalzes mit 10⁰/oiger Diaminlösung, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoidinsalzes in kochendem Wasser, Fällung der auf 50⁰ erkalteten etwa 10⁰/oigen Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30⁰/oigem Alkohol und wieder aus siedendem Wasser erhält man die Base rein. Die beständigen Salze mit einem Äquivalent Säure sind mit intensiv gelber Farbe in Wasser löslich, auf Zusatz von viel Säure zur Lösung derselben entstehen die in festem Zustande nicht beständigen karminroten zweifach sauren Salze. Sie färben Seide und Wolle schön gelb und um so röter je höher ihr Molekulargewicht ist.

Die Chrysoidinreaktion bleibt bei parasubstituierten Metadiaminen aus.

4. Einwirkung von Aldehyden³⁾. Hierbei entstehen, wie bei den Monaminen (pag. 556), leicht spaltbare indifferente Körper.

¹⁾ B. **19**, 2727 (1886). — Nietzki u. Benkiser, B. **19**, 776 (1886).

²⁾ A. W. Hofmann, B. **10**, 213 (1877). — Griess, Hofmann, B. **10**, 388, (1877). — Witt, B. **10**, 350, 654 (1877). — Griess, B. **15**, 2196 (1882). — Trillat, Bull. (3) **9**, 567 (1893). — Caro, B. **25**, R. 1088 (1892). — Witt, B. **21**, 2420 (1888).

³⁾ Schiff u. Vanni, Ann. **253**, 319 (1889). — Lassar-Cohn, B. **22**, 2724 (1889). — v. Miller, Gerdeissen u. Niederländer, B. **24**, 1729 (1891). — Schiff, B. **24**, 2127 (1891).

5. Verhalten gegen Rhodanammon¹⁾. Bei der wie für die Orthodiamine angegebenen Behandlung scheidet sich reichlich schwarzes Schwefelblei ab (siehe pag. 545).

6. Verhalten gegen Senföle: Lellmann¹⁾, gegen Thio-karbonylchlorid: Billeter und Steiner²⁾.

c) Reaktionen der Paradiamine.

Punkt 1, 2, 4, 5, 6 über die Reaktionen der Metadiamine gelten auch für die Paraverbindungen.

Eigentümlich sind den p-Diaminen dagegen folgende Reaktionen:

1. Verhalten bei der Oxydation.

Beim Kochen mit Oxydationsmitteln gehen die Paradiamine in Chinone über, die an ihrem stechenden Geruche erkannt werden können. Die Reaktion wird meist durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt. Quantitativ verläuft sie nach Meldola und Evans³⁾ beim Behandeln des Paraphenylendiamins mit Kaliumbichromat in der Kälte.

Übrigens zeigt das m-Mesitylendiamin dasselbe Verhalten wie die Paraverbindungen.

2. Farbenreaktionen.

a) Wenn man Paradiamine in verdünnt saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid digeriert, so entstehen blaue bis violette, oder karmoisinrote schwefelhaltige Farbstoffe (Bamberger⁴⁾, Lauth⁵⁾, Bernthsen⁶⁾).

b) Indaminreaktion⁷⁾.

Paradiamine geben mit ein wenig primärem Monamin (Anilin) gemischt auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung eine intensiv grüne bis blaue Färbung. Beim Kochen mit Wasser schlägt die Farbe in Rot um.

c) Indophenolreaktion⁸⁾.

Gemische von Paradiaminen mit Phenolen (α -Naphtol) in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln (unterchlorigsaurem Natron) versetzt geben dunkelblaue Färbung.

Man kann auch das Diamin mit einer alkalischen α -Naphtollösung und Kaliumbichromat oxydieren und dann mit Essigsäure fällen.

1) Lellmann, Ann. **228**, 248 (1885).

2) B. **20**, 229 (1887).

3) Proc. **5**, 116 (1891).

4) B. **24**, 1646 (1891).

5) C. r. **82**, 1442 (1876).

6) A. **230**, 73, 211 (1885). — **251**, 1 (1889).

7) Nietzki, B. **10**, 1157 (1877). — **16**, 464 (1888). — Witt, B. **10**, 874 (1877). — **12**, 931 (1879). — Siehe auch den Nachtrag.

8) D. R. P. 15915. — Witt, Journ. chem. Ind. (1882). — Möhlau, B. **16**, 2845 (1883). — Nölting u. Thesmar, B. **35**, 650 (1902).

d) Safraninreaktion¹⁾.

Beim Kochen eines p-Diamins mit zwei Molekülen Monamin (Anilin, o-Toluidin), Salzsäure und Kaliumbichromat oder Braunstein und Oxalsäure entstehen die intensiv gefärbten Safranine. Die einsäurigen Salze sind meist rot. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen erst blau, dann rot, der umgekehrte Farbenwechsel tritt auf Säurezusatz zu den verdünnten Lösungen ein. Die alkoholischen Lösungen fluoreszieren stark gelbrot. Charakteristisch sind die schwerlöslichen Nitrate.

Beispielsweise werden die Xylosafranine folgendermassen dargestellt: 4.5 gr Xylylendiamin (1 Mol.), 6.2 gr Anilin (2 Mol.), 10.0 gr konzentrierte Salzsäure (3 Mol.) und 5.0 gr Oxalsäure (1 Mol.) werden in 500 gr Wasser gelöst und in der Kälte auf 20 gr aus Permanganat hergestelltes, in 150 gr Wasser aufgeschlemmtes Mangandioxyd gegossen. Es bildet sich sofort das dunkelblaue Indamin. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Safraninbildung beendet. Man filtriert die dunkelrote Lösung und erhitzt dieselbe während einiger Minuten unter Zusatz von Calciumkarbonat zum Sieden, um die sekundär gebildeten blauen Farbstoffe zu fällen. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung mit etwas Salzsäure und konzentrierter Kochsalzlösung versetzt, wobei das Chlorhydrat des Safranins in kleinen mikroskopischen Nadeln ausfällt. Man reinigt durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mittelst Kochsalzlösung.

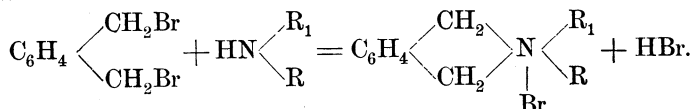
Zweiter Abschnitt.

Imidgruppe.

I. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine.

1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff siehe das Register.
2. Acylierung der Imidbasen siehe pag. 515.
3. Reaktion von Hinsberg pag. 518.
4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid²⁾.

Sekundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagentien auf einander wirken:

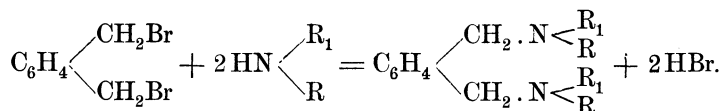


¹⁾ Nietzki, B. **16**, 464 (1883). — Bindschedler, B. **16**, 865 (1883). — **13**, 207 (1880). — Witt, B. **12**, 931 (1879). — B. **28**, 1579 (1895). — B. **29**, 1442 (1896). — B. **33**, 315, 1212 (1900). — Nölting u. Thesmar, B. **35**, 649 (1902).

²⁾ B. **31**, 1707 (1898) siehe auch pag. 525.

Diese Ammoniumverbindungen sind meistens gut krystallisierende Körper, welche aus der Lösung in Chloroform durch Äther sofort krystallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehen allerdings syrupartige Ammoniumbromide, die aber dann nach Überführung in das entsprechende Chlorid als Platin- oder Golddoppelsalze in gut charakterisierten Verbindungen erhalten werden können.

Sekundäre aromatische Amine (ebenso wie gemischt aromatisch-aliphatische, z. B. Monomethylanilin) bilden Derivate des Xylylendiamins:



Siehe auch pag. 525.

5. Verhalten gegen Thionylchlorid¹⁾.

Während die primären Amine Thionylamine bilden, in denen beide Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe durch Thionyl ersetzt sind und die leicht durch Wasser und Alkali zerstört werden, liefern die aliphatischen sekundären Amine (auch Piperidin etc.) den Harnstoffen ähnlich zusammengesetzte Substanzen von schwach basischem Charakter, die gegen Alkali und Wasser recht beständig sind, von Säuren aber momentan zersetzt werden.

Auf aromatische und fettaromatische sekundäre Amine wirkt dagegen Thionylchlorid überhaupt nicht ein.

6. Verhalten gegen Phosphortrichlorid²⁾.

Mit PCl₃ geben die aliphatischen sekundären Amine N-Chlorphosphine R₂N · PCl₂, welche leicht erhalten werden, wenn man auf 2 Mol. Amin 1 Mol. PCl₃ einwirken lässt.



Man wendet zweckmässig keine zu grossen Mengen desamins an, etwa 10 gr, und lässt diese unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid (welche in einem Reagensglase enthalten ist) hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstabe so lange durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichförmig geworden ist und dann mit trockenem Äther in ein Kölbchen gespült. Man filtriert alsdann nach ein- bis zweistündigem Stehen möglichst rasch oder giesst klar ab, wäscht mit Äther nach und entfernt diesen vom meist trüben Filtrate durch Destillation aus dem Wasserbade. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird dann im luftverdünnten Raume fraktioniert destilliert.

¹⁾ Michaëlis, B. 28, 1012 (1895). — Michaëlis u. Godchaux, B. 23, 553 (1890). — 24, 763 (1891). — Michaëlis, Ann. 274, 178 (1893).

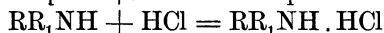
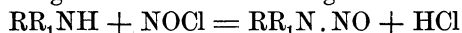
²⁾ Michaëlis u. Luxembourg, B. 29, 711 (1896).

Die Chlorphosphine bilden im allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser untersinken und allmählich von demselben zersetzt werden.

Ähnliche Derivate werden mit Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Arsenchlorür, Siliciumchlorid und Borchlorid erhalten.

7. Einwirkung von Nitrosylchlorid. (Solonina¹.)

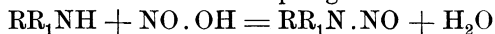
Die Reaktion geht nach den Gleichungen:



unter Bildung von Nitrosaminen und Chlorhydraten der Amine vor sich. Über die Ausführung der Reaktion siehe pag. 527.

8. Einwirkung von salpetriger Säure (Bildung von Nitrosaminen²).

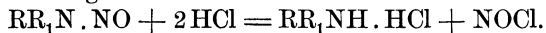
Sekundäre Amine werden von salpetriger Säure nach der Gleichung:



in Nitrosamine verwandelt.

Zur Darstellung derselben versetzt man die konzentrierte wässrige Lösung des salzsauren Amins mit einer konzentrierten Kaliumnitritlösung. Das Nitrosamin scheidet sich als dunkles Öl ab, oder wird durch Ausschütteln mit Äther isoliert und durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt; manchmal empfiehlt es sich auch, Salpetrigsäuregas in die z. B. ätherische Lösung des Amins einzuleiten.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden aus den Nitrosaminen die Imine regeneriert:



Die Nitrosamine bilden indifferente gelbe bis gelbrote Öle, in der aromatischen Reihe auch oftmals krystallisierbar, die in Wasser unlöslich und meist mit Wasserdämpfen unzerstört flüchtig sind. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosreaktion³.

Über die Umlagerung aromatischer Nitrosamine durch alkoholische Salzsäure zu kernnitrosierten Aminen: O. Fischer u. Hepp, B. **19**, 2991 (1886). — **20**, 1247 (1887).

Imide, deren basischer Charakter durch negative Substituenten aufgehoben ist, geben keine Nitrosamine (Fischer); alkylierte Harnstoffe reagieren nur mit einem Molekül $\text{NO} \cdot \text{OH}$.

Dagegen werden auch tertiäre aliphatische Amine nach Bannow⁴) zum Teile in Nitrosamine verwandelt, indem eine Alkylgruppe in Form von Aldehyd abgespalten wird.

¹) Journ. russ. **30**, 449 (1898).

²) Hofmann, Ann. **75**, 362 (1850). — Geuther, Ann. **128**, 151 (1863). — Heintz, Ann. **138**, 319 (1866). — E. Fischer, B. **9**, 114 (1876).

³) Liebermann, B. **7**, 248 (1874). — V. Meyer u. Janny, B. **15**, 1529 (1882).

⁴) M. u. J. I. 232.

8. Einwirkung von Zinkäthyl, Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid siehe pag. 527 f.

Weitere Reaktionen siehe pag. 555.

II. Quantitative Bestimmung der Imidgruppe.

Zur Bestimmung der Imidgruppe wird die Substanz nach einer der folgenden Methoden untersucht:

1. Acylierungsverfahren,
2. Analyse von Salzen,
3. Abspaltung des Ammoniakrestes.

a) Acylierung von Imiden (sekundären Aminen).

Hierzu können alle pag. 323 ff. u. 515 ff. angeführten Methoden dienen.

Da speziell die Acetylierung von Imiden in der Regel leicht ausführbar ist, kann man auch eine von Reverdin und De la Harpe¹⁾ angegebene indirekte Methode benutzen.

Man wägt in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler verbunden und auf dem Wasserbade erhitzt werden kann, ca. 1 gr der zu analysierenden Substanz ab und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa 2 gr betragende Menge Essigsäureanhydrid hinzu.

Am besten hält man das Anhydrid in einem Tropffläschchen vorrätig, welches vor und nach dem Zugeben des Essigsäureanhydrids gewogen wird.

Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überlässt das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst. (Das Verfahren ist speziell für Monomethylanilin ausgearbeitet, daher bei resistenteren Imiden entsprechend der Einwirkungsdauer und Temperatur zu modifizieren, eventuell ist die Reaktion im Rohre auszuführen.)

Nach beendigter Reaktion fügt man ungefähr 50 cm³ Wasser hinzu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbade, damit sich der Überschuss des Essigsäureanhydrids vollständig zersetze.

Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und bestimmt die darin enthaltene Essigsäure mit titrierter Natronlauge.

Als Indikator dient Phenolphthalein.

H. Giraud²⁾ empfiehlt das Essigsäureanhydrid mit dem zehnfachen Volumen Dimethylanilin zu verdünnen und die Digestion in einer trockenen Stöpselflasche unter Umschütteln vorzunehmen. Vaubel³⁾ verwendet als Ver-

1) B. **22**, 1005 (1889). — Giraud, Ch. Ztg. Rep. **13**, 241 (1889).

2) Bull. (3) **7**, 142 (1892). — Reverdin u. de la Harpe, Bull. (3), **7**, 211 (1892).

3) Vaubel, Ch. Ztg. **17**, 27 (1893).

dünnungsmittel Xylol (7 Teile Anhydrid auf 100 T. Xylol). Eine genau abgemessene Menge des Ölgemisches (1—2 gr) wird mittelst Hahnpipette in eine trockene Literflasche eingefüllt und mit 50 cm³ der AnhydridxyloL-Lösung versetzt. Die Flasche (Fig. 152) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in welchen ein Hahntrichter und ein mit diesem durch Gummischlauch versehenes Glasrohr eingefügt sind. In den Hahntrichter werden 300 cm³ Wasser gefüllt und dasselbe, nachdem das Gemisch eine Stunde lang gestanden hatte, zu diesem laufen gelassen. Hierbei muss die durch das Wasser verdrängte Luft erst dieses passieren, wobei die mitgerissenen Anhydriddämpfe absorbiert werden. Es wird hierauf mit $\frac{2}{3}$ Barytlösung und (nicht zu wenig) Phenolphthalein titriert, und in analoger Weise der Titer des Anhydrid-Xylolgemisches gestellt. Die Methode ist auf 0.5 bis 1⁰/₀ genau.



Fig. 152.

Auch die eintretende Temperatursteigerung bei der Reaktion kann zu quantitativen Messungen vermerkt werden ¹⁾.

b) Analyse von Salzen.

Über Analyse von Salzen, respektive Doppelsalzen der Imide gilt das pag. 537 von der primären Amingruppe Gesagte.

c) Abspaltung des Ammoniakrestes.

Die Zerlegung der Imide gelingt zumeist durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, eventuell Erhitzen im Einschmelzrohre.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird dann in üblicher Weise zur Bestimmung des Ammoniaks (respektive äquivalenter Amine) destilliert und der Überschuss der vorgeschlagenen titrierten Salzsäure bestimmt.

Dritter Abschnitt.

Tertiäre Amine.

Qualitative Reaktionen der tertiären Amine.

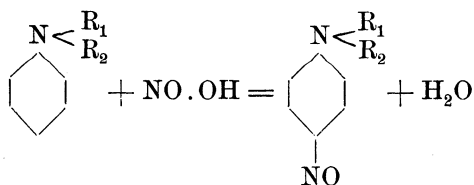
Bei den tertiären Aminen versagen die meisten Reaktionen der primären und sekundären Amine, welche auf der Substitution des typischen Wasserstoffs beruhen, oder nehmen einen anderen Verlauf.

1. Einwirkung von salpetriger Säure.

Auf Nitrilbasen der Fettreihe wirkt salpetrige Säure entweder gar nicht ein oder sie wirkt zersetzend (siehe pag. 551).

¹⁾ Vaubel, Ch. Ztg. 17, 465 (1893).

Fettaromatische tertiäre Amine reagieren dagegen nach der Gleichung:



unter Bildung von Paranitrosoderivaten¹⁾.

Das Nitrosodimethylanilin wird beispielsweise folgendermassen dargestellt²⁾. Zu einer gut gekühlten Lösung von 20 gr Dimethylanilin in 100 gr 20%iger Salzsäure fügt man unter Umrühren langsam eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit; nach etwa einstündigem Stehen saugt man das abgeschiedene salzsaure Nitrosodimethylanilin ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure nach, suspendiert es darauf in Wasser und zersetzt es in der Kälte mit Natronlauge. Man schüttelt nun das freie Nitrosodimethylanilin mit Äther aus und erhält es nach dem Einengen der ätherischen Lösung in gelbgrünen Krystallblättern.

Daneben wirkt die salpetrige Säure auf die aromatischen Nitrilbasen (und sekundären Basen) nitrierend unter Bildung von Nitronitroso- oder einfachen Nitro- und selbst Dinitroverbindungen³⁾. Die Nitrogruppe geht in Parastellung³⁾, falls dieselbe unbesetzt ist, sonst in die Ortho⁻⁴⁾, seltener in die Meta⁵⁾-Stellung.

Tertiäre aromatische Basen mit besetzter Parastellung lassen sich nicht nitrosieren⁶⁾, aber ebensowenig — letzteres offenbar infolge einer sterischen Hinderung der als Zwischenphase anzunehmenden Addition der salpetrigen Säure an das Stickstoffatom — mono- und diorthosubstituierte Basen⁷⁾.

2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid siehe pag. 528.

3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure⁸⁾.

1) Baeyer u. Caro, B. **7**, 963 (1874).

2) Stoermer, B. **31**, 2523 (1898). — Haessermann u. Bauer, B. **31**, 2987 (1898). — B. **32**, 1912 (1899).

3) Grimaux u. Lefèvre. C. r. **112**, 727--30 (1891). — Hübner, Ann. **210**, 371 (1881). — Pinnow, B. **30**, 2857 (1897). Hierher gehört wohl auch St. Niementowski, B. **20**, 1890 (1887).

4) Wurster u. Schubig, B. **12**, 1811 (1887). — Michler u. Pattinson, B. **17**, 118 (1884). — Rügheimer u. Hoffmann, B. **18**, 2982 (1885). — J. Pinnow, B. **27**, 3161 (1894). — B. **28**, 3041 (1895).

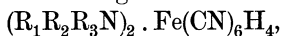
5) Ed. Koch, B. **20**, 2460 (1887). Wohl auch Wurster u. Sendtner, B. **12**, 1804 (1879).

6) Bauer, B. **12**, 1796 (1879).

7) Fock, B. **12**, 1796 (1879). — Weinberg, B. **25**, 1610 (1892). — Friedländer, M. **19**, 627 (1898). — Menton, Ann. **263**, 332 (1891).

8) E. Fischer, Ann. **190**, 184 (1878).

Die tertiären Basen der Fett- und Benzolreihe geben mit Ferrocyan-
kalium schwer lösliche Niederschläge von sauren Salzen der Formel:



die farblos sind, aber beim Umkrystallisieren aus Wasser durch Bildung
von Berlinerblau sich grünblau färben.

Dieses Verhalten kommt ausschliesslich den tertiären Aminen zu,
da die primären und sekundären Amine der Fettreihe und die primären
Amine der Benzolreihe mit Blutlaugensalz sehr leicht lösliche Verbindungen
geben, während die sekundären fettaromatischen Basen auch nur aus kon-
zentrierten Lösungen gefällt werden.

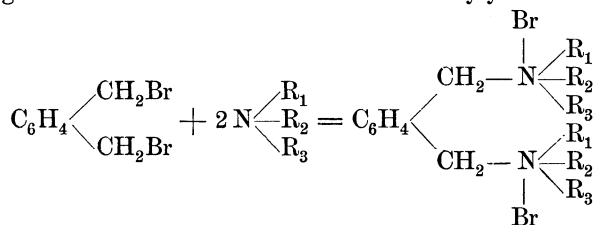
Zur Darstellung dieser Salze¹⁾ wird eine Lösung von Ferrocyan-
kalium in die ungefähr äquivalente Menge einer verdünnten Lösung des Chlor-
hydrats der tertiären Base eingetroppt, der Niederschlag mit kaltem Wasser
so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt und
der Niederschlag kalifrei ist. Zuletzt wird dreimal mit Alkohol nachge-
waschen.

Aus viel Alkohol sind diese Salze unzersetzt umkrystallisierbar.

Zur Analyse glüht man im Pt-Tiegel und wägt das zurückbleibende
Fe₂O₃.

4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid²⁾.

Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter direkter
Vereinigung von 2 Mol. desamins mit 1 Mol. Xylylenbromid:



Tertiäre aromatische Amine, auch gemischt fettaromatische reagieren
nicht mit Xylylenbromid.

Das Pyridin dagegen bildet ein Xylylendiammoniumbromid.

Verhalten der tertiären Amine gegen Aldehyde pag. 556.

III. Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen.

1. Trennung der aromatischen primären von den sekundären und
tertiären Aminen mittelst Citrakonsäure: Michael, B. **19**, 1390 (1886).

2. Der sekundären von den tertiären Aminen mittelst salpetriger
Säure: Heintz, Ann. **138**, 319 (1866).

¹⁾ Eisenberg, Ann. **205**, 266 (1880).

²⁾ Scholtz, B. **31**, 1708 (1898). — Siehe auch pag. 525.

3. Der primären, sekundären und tertiären Amine mittelst Phenylsulfonchlorid pag. 518.

4. Der primären, sekundären und tertiären Amine mittelst Oxalsäureäthylesters: Hofmann, B. **3**, 776 (1870).

5. Der tertiären von den primären und sekundären Aminen mittelst Ferrocyankalium: E. Fischer, Ann. **190**, 183 (1878).

6. Der primären sekundären und tertiären Basen mittelst Schwefelkohlenstoff: Hofmann, B. **8**, 105, 461 (1875). — Grodzki, B. **14**, 2754 (1881). — Jahn, B. **15**, 1290 (1892).

7. Der primären von den sekundären und tertiären Basen mittelst Metaphosphorsäure: Kossel, Schlömann, Friedl. III, 14. — Schlömann, B. **26**, 1023 (1893).

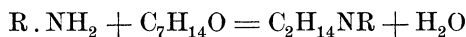
Siehe ferner: C. Lea, Jb. **1861**, 493. — E. Fischer, B. **19**, 1929 (1886). — Hofmann, B. **16**, 559 (1883). — Franchimont, Rec. **2**, 121, 343 (1883). — B. **3**, 427 (1870). — Delépine, C. r. **122**, 1064 (1899). — Keppich, D. R. P. 125573 (1901).

IV. Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine.

1. Titrimetrische Methode von Schiff¹⁾.

Primäre und sekundäre Amine reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, wobei unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen.

Durch ein Molekül Aldehyd wird daher aus einem Molekül Amidbase ein Molekül, aus einer Imidbase ein halbes Molekül Wasser abgespalten. Als besonders geeignet zu diesen Umsetzungen hat sich der Önanthaldehyd erwiesen. 139 Volume desselben scheiden nach der Gleichung:



2 Atome Wasserstoff als Wasser ab, 0.7 cm³ entsprechen also 0.01 gr H.

Wägt man das Molekulargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0.7 cm³ der zur vollständigen Reaktion verbrauchten Önantholmenge ein Atom typischen Wasserstoffs an. Löst man 69.5 cm³ Önanthol in Benzol zu 100 cm³, so entspricht jeder Kubikcentimeter einem Centigramm typischen Wasserstoffs. Ausführung des Versuches:

In einem kleinen Reagenscylinder wägt man 2 bis 4 gr der Base ab, löst dieselbe im zwei- bis dreifachen Volum Benzol, fügt einige Gramm geschmolzenen Chlorcalciums in erbsengrossen Stückchen zu und lässt das Önanthol oder dessen Lösung in Benzol tropfenweise zufließen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor,

¹⁾ Schiff, Ann. **159**, 158 (1871). — Ann. Supl. **3**, 370 (1864).

welche durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird. Sobald das Önanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet.

Man setzt am besten zuerst einige Tropfen Önanthol zu, so dass Wasserausscheidung erfolgt und bringt erst dann das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, es umkleidet sich dieses dann sogleich mit einer Wasserschicht und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann mit Leichtigkeit, sobald man die Masse in schwache rotierende Bewegung versetzt. Lässt man aus der Bürette einige Tropfen Önanthol auf die Benzollösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann, wenn Önanthol im Überschuss in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man darf sich durch diese Erscheinung nicht irre leiten lassen, und darf die durch Wasserabscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurteilen, wenn sich das Önanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Teil der Benzollösung gemischt hat.

2. Methode von A. W. Hofmann¹⁾.

Primäre, sekundäre und tertiäre Basen sind befähigt, Jodmethyl zu addieren und zwar werden bei erschöpfender Behandlung mit JCH_3 und Kali von den primären Basen drei, von den sekundären zwei, von den tertiären eine Methylgruppe aufgenommen unter Bildung eines quaternären Jodids. Analysiert man daher sowohl die ursprüngliche Base, als auch das nicht mehr durch kalte Kalilauge veränderliche Endprodukt, am einfachsten durch Pt-Bestimmung der entsprechenden Platindoppelsalze, so erhält man Aufschluss über die Zahl der eingetretenen CH_3 -Gruppen.

Noch verlässlicher ist in diesem Falle die Bestimmung der an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen nach J. Herzig und Hans Meyer²⁾. Die quaternären Jodide führt man entweder durch Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid, oder durch Behandeln mit AgO und Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure in die Chloride über.

Die Hofmann'sche Methode hat, namentlich für die Erforschung der Pflanzenstoffe, sehr grossen Wert.

Ihre Anwendung ist indessen durch die Unfähigkeit mancher, namentlich fettaromatischer und aromatischer Amine, sowie Chinolinbasen³⁾ Halogenammoniumverbindungen zu liefern, beschränkt⁴⁾.

Dass sich hierbei auch sterische Einflüsse geltend machen können, zeigen die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus⁵⁾ Pinnow⁶⁾

1) Winkler, Ann. **72**, 159 (1849). — Ann. **93**, 326 (1855). — B. **3**, 767 (1870).

2) pag. 569.

3) Decker, B. **24**, 1984 (1891). — B. **33**, 2275 (1900). — B. **36**, 261 (1903).

4) Claus u. Hirzel, B. **19**, 2790 (1886). — Häusermann, B. **34**, 38 (1901). — Seelig, 471, 684. — Morgan, Proc. **18**, 87 (1902).

5) B. **33**, 345, 1967 (1900). — Siehe auch Hofmann, B. **5**, 718 (1872). — B. **18**, 1824 (1885).

6) Pinnow, B. **32**, 1401 (1899).

und Decker. Danach verhindern bei aromatischen Aminen zwei in den Orthostellungen zur Amidogruppe befindliche Substituenten (Alkyl, Phenyl, Brom, NO_2 , NHCOCH_3 die Bildung der quaternären Base vollständig; einfach substituierte Orthostellung erschwert die Alkylierung ebenfalls oder verhindert sie vollständig¹⁾. Durch Besetzung der Orthostellung wird übrigens selbst die Bildung der sekundären und tertiären Basen sehr erschwert²⁾. (Vgl. übrigens Pinnow a. a. O.)

Zur erschöpfenden Methylierung der aromatischen Basen empfiehlt sich das Verfahren von Nölting³⁾, nämlich Kochen mit Sodalösung ($3\frac{1}{2}$ Mol.) und Jodmethyl in 25 Teilen Wasser ($3\frac{1}{2}$ Mol.) am Rückflusskühler. Die Reaktion dauert gewöhnlich ziemlich lange (20 bis 30 Stunden). Basen der Fettreihe pflegt man unter Druck (auf $100\text{--}150^\circ$) zu erhitzen. Um die Reaktion zu beenden, erhitzen E. Fischer und Windaus das nach Nölting erhaltene Reaktionsprodukt, welches durch Ausäthern und Abdampfen des Äthers gewonnen wurde, mit 1.1 Teilen Jodmethyl und 0.3 Teilen Magnesiumoxyd im geschlossenen Rohre 20 Stunden auf 100° ⁴⁾.

Der Zusatz des Oxyds, welches frei werdende Säure bindet, hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, weil namentlich freier Jodwasserstoff hier sehr störende Nebenwirkungen haben kann.

Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Äther gewaschen und dann mit Wasser oder Alkohol zur Lösung des quaternären Jodids ausgekocht. Zur Reinigung eventuell noch aus wässriger Lösung mit starker Natronlauge ausgefällt oder aus Chloroform umkrystallisiert, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden.

Alkylierung von Basen mittelst Dimethylsulfat:

Claesson u. Lundvall, B. **13**, 1700 (1880).

Ullmann u. Naef, B. **33**, 4307 (1900).

Ullmann u. Wenner, B. **33**, 2476 (1900).

Ullmann u. Marié, B. **34**, 4307 (1901).

Pinner, B. **35**, 4141 (1902).

D. R. P. 102634. D. R. P. 79703.

Verhalten der Schiff'schen Basen gegen Jodmethyl: Hantzsch und Schwab, B. **34**, 822 (1901).

1) Pinnow, B. **34**, 1129 (1901).

2) Effront, B. **17**, 2347 (1884). — Friedländer, M. **19**, 624 (1898). — Schliom, J. pr. (2), **65**, 252 (1902).

3) B. **24**, 563 (1891).

4) B. **33**, 345 (1900). — Vgl. Harries u. Klamt, B. **28**, 504 (1895).

Vierter Abschnitt.

Reaktionen der Ammoniumbasen.

Die echten Ammoniumbasen reagieren sehr stark alkalisch, ziehen Kohlensäure aus der Luft an und lassen sich aus ihren Salzen in der Regel nicht durch Kali oder Natron, sondern bloss durch feuchtes Silberoxyd abscheiden. In der Chinolinreihe und auch bei gewissen betainartigen Verbindungen der aromatischen Reihe ist übrigens der Ersatz von Halogen bzw. Schwefelsäurerest durch Hydroxyl auch durch Alkali, Bleioxyd und Baryt, selbst durch Ammoniak und Soda ausführbar¹⁾, wobei indes dann oft statt der primär entstehenden Ammoniumhydroxyde unter Wasserabspaltung tertiäre Basen oder Alkylidenverbindungen entstehen²⁾.

Hantzsch und Kalb³⁾ teilen die Ammoniumhydrate nach dem Grade ihrer Beständigkeit und der Art ihres Zerfalles in drei Klassen ein:

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im dissociierten festen Zustande beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydrats: Tetralkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Übergange in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit (ein bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen. Tri-, Di-Mono-Alkylammoniumhydrate, einschliesslich des Ammoniumhydrates selbst. Schwache Basen.

3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten⁴⁾. Nur in völlig dissociiertem Zustande als labile Phase aus den echten Ammoniumsalzen primär entstehend, aber selbst in wässriger Lösung mehr oder minder rasch in die in fester Form stabilen isomeren Pseudobasen übergehend. Hierher gehören die meisten Ammoniumhydrate mit ringförmiger, oder auch doppelter, namentlich chinoider Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff. Pseudoammoniumhydrate sind also die meisten (wenn nicht alle) festen Basen, die aus den Jodalkylaten pyridinähnlicher Basen, namentlich der Chinolin- und Acridin-

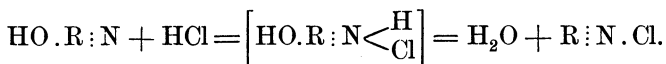
1) Conrad u. Eckhardt, B. **22**, 76 (1889). — Claus u. Howitz, J. pr. **43**, 528 (1891). — Feer u. Königs, B. **18**, 2397 (1885). — Fischer u. Kohn, B. **19**, 1040 (1886).

2) Claus, J. pr. (2) **46**, 107 (1892).

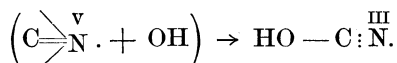
3) B. **31**, 3109 (1898).

4) Literatur über Pseudoammoniumbasen: Hantzsch, B. **32**, 595 (1899). — Kehrmann, B. **32**, 1043 (1899). — Hantzsch u. Kalb, B. **32**, 3109 (1899). — Baillie u. Tafel, B. **32**, 3207 (1899). — Hantzsch u. Sebaldt, Z. phys. **30**, 258 (1899). — Hantzsch u. Ostwald, B. **33**, 278 (1900). — Kehrmann, B. **33**, 400 (1900). — Hantzsch, B. **33**, 752 (1900). — Decker, B. **33**, 1715; 2273 (1900). — Hantzsch, B. **33**, 3685 (1900). — Roser, Ann. **272**, 221 (1892).

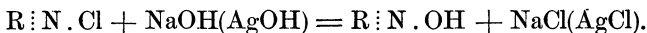
reihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoider Natur entstehen. Überhaupt gehört die ganze Gruppe der sogenannten ätherlöslichen Ammoniumbasen, also die angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften (neutraler Reaktion, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln), vielmehr den Pseudoammoniumbasen zu, die nur deshalb starke Basen sind, weil sie scheinbar direkt, tatsächlich aber unter Konstitutionsveränderung, wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema:



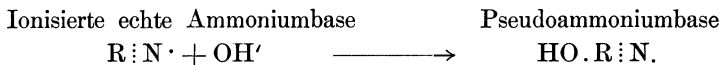
Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate erfolgt dadurch, dass sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissoziierte basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwertigen Radikals festsetzt. Man kann sagen, dass sich hierbei ein zusammengesetztes organisches Alkali in ein indifferentes organisches Hydrat verwandelt; oder mit anderen Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Karbinole. Die Umwandlung lässt sich also so darstellen:



Diese Isomerisation eines „zusammengesetzten Alkalihydrates“ in eine echte organische Verbindung lässt sich, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sogenannter „zeitlicher oder abnormer Neutralisationsphänomene“¹⁾ — und zwar bisweilen mit quantitativer Schärfe — nachweisen. Aus echten (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumchloriden wird also durch Natron oder Silberoxyd primär eine Lösung einer äusserst starken Base vom Dissoziationsgrade des Kalis erzeugt:



Die Ionen dieser echten Ammoniumbase treten aber allmählich zu der undissociierten Pseudobase zusammen und verschwinden schliesslich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird:

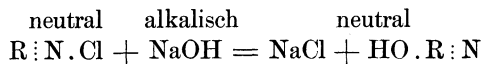


So stellt sich der stationäre Endzustand in dem oben formulierten System nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit langsam her (zeitliche oder langsame Neutralisation). Quantitativ verfolgen lassen sich diese Phänomene natürlich auch hier durch Leitfähigkeitsbestimmungen.

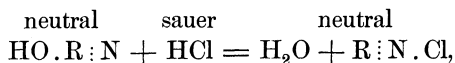
1) B. 32, 578 (1899).

Die meisten Umwandlungen echter Ammoniumbasen in Pseudoammoniumbasen vollziehen sich aber so rasch, dass man dieselben elektrisch gerade noch in ihren letzten Stadien, manchmal sogar gar nicht mehr nachweisen kann. Aber auch in diesen Fällen lässt sich alsdann (wie bei Pseudosäuren) die konstitutive Verschiedenheit zwischen den echten Ammoniumsalzen und den Pseudoammoniumhydraten durch die „abnormen Neutralisationsphänomene“ nachweisen, denn wird aus einem neutral reagierenden Ammoniumchlorid ein ebenfalls neutral reagierendes (nicht leitendes) Hydrat erhalten, so ist letzteres nicht ein echtes Ammoniumhydrat, sondern ein Pseudoammoniumhydrat. Oder umgekehrt: wenn eine solche neutral reagierende Base nicht der Erwartung gemäss, wie z. B. die Anilinbasen, ein sauer reagierendes, hydrolytisch gespaltenes Chlorid, sondern ein Neutralsalz erzeugt, so sind die ursprüngliche Base und das gebildete Salz konstitutiv verschieden; erstere ist also eine Pseudoammoniumbase. Die Bezeichnung dieser Vorgänge als „abnorme“ Neutralisationsphänomene rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, dass man die Bildung von Pseudobasen (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen kann; versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äusserst rasch zur Pseudoammoniumbase isomerisiert, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale Lösung, trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisiert. Oder umgekehrt: wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisiert werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

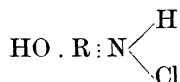
Diese abnormen Neutralisationserscheinungen lassen sich — unter Nichtberücksichtigung der häufig kaum oder gar nicht mehr nachzuweisenden echten Ammoniumbase — folgendermassen darstellen:



und umgekehrt:



wobei im letzteren Falle aus der Pseudobase wohl nicht direkt das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsprodukt



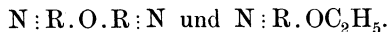
entstehen dürfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid $\text{R}:\text{N}.\text{Cl}$ liefert.

Auch gewisse rein chemische Reaktionen können zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Dieselben beruhen, wie die entsprechenden Reaktionen von Pseudobasen, auf ihrer Indifferenz, sind also mehr negativer Art. Wie z. B. manche Pseudosäuren (z. B. echtes Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$, echte primäre Nitrosamine, $R \cdot NH \cdot NO$) nur mit wässrigem, nicht aber mit trockenem Ammoniak Ammoniumsalze der echten Säuren (z. B. $C_6H_5 \cdot CH : NO \cdot ONH_4$, $R \cdot N : N \cdot ONH_4$) bilden, so erzeugen auch gewisse Pseudoammoniumbasen mit trockenen Säureanhydriden (z. B. CO_2 , HCN) keine Salze; in beiden Fällen aus demselben Grunde: weil die Salzbildung der Pseudoverbindung nicht direkt, sondern nur indirekt erfolgt, und zur Umlagerung in die salzbildende Form vielfach bei Pseudosäuren Hydroxylionen, bei Pseudobasen Wasserstoffionen erforderlich sind.

Dem Verhalten der Hydrate entspricht das Verhalten der Cyanide. Aus solchen Ammoniumsalzen, welche durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehen, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisierten echten Ammoniumcyanide $R : N \cdot CN$, die dem $K \cdot CN$ ganz analog sind; aber wie sich das echte Ammoniumhydrat zum nicht dissociierten Pseudoammoniumhydrat isomerisiert, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählich in das nicht dissocierte Pseudoammoniumcyanid über, welches sich durch seine Säurestabilität, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem ihm isomeren ionisierten Salze unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base.

Andere „abnorme“ Reaktionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumhydrate.

Aus gewissen echten, ionisierten, labilen Ammoniumhydraten entstehen statt der isomeren Pseudobasen vielmehr Anhydride, und bei Anwesenheit von Alkohol Alkoholate. Diese den Pseudobasen in jeder Hinsicht ähnlichen Verbindungen besitzen auch die Konstitution von Pseudo-, also Karbinolderivaten; sie sind also ätherartige Verbindungen von der Formel:



Endlich ist die auffallende Reaktionsfähigkeit der hier besprochenen Verbindungen hervorzuheben. So bilden sich aus vielen Pseudobasen, die doch Karbinole und sogar bisweilen tertiäre Alkohole sind, mit einer überraschenden Leichtigkeit durch Berührung mit Äthylalkohol quantitativ die betreffenden Alkoholate; noch grösser aber ist die Reaktionsfähigkeit der ionisierten echten Basen, während sie sich in Pseudobasen umwandeln. So entstehen die erwähnten Pseudoammoniumcyanide, $CN \cdot R : N$, meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen, $HO \cdot R : N$, durch HCN , sondern

nur aus den echten Basen, so dass gerade die in Umwandlung begriffene labile Form ganz besonders reaktionsfähig ist.

Unter den Farbbasen kann man ebenfalls zwischen Umlagerungsfähigen und nicht Umlagerungsfähigen unterscheiden. Zu den ersteren gehören die Basen der Di- und Tri-Phenylmethanreihe, dann gewisse Azoniumfarbstoffe, wie die Rosindone, Rosinduline und das Flavindulin. Nicht umlagerungsfähig sind die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methylenblaus), weil sie in keine isomere Form mit anderer Stellung des Hydroxyls umstellbar sind.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im allgemeinen umgekehrt wie die Festigkeit des Ringes, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist; sie ist im übrigen durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich an ein positiveres Element, namentlich Kohlenstoff zu legen. So sind die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt keine glatten, sondern tief eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehen langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über; Alkylakridiniumhydrate isomerisieren sich in der Regel so rasch, dass nur besonders schwerfällige Moleküle, wie z. B. die Basen aus Phenylakridin, vorübergehend in der Form der echten Ammoniumhydrate bestehen.

Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten.

Da alle echten Ammoniumhydrate die Stärke des Kalis besitzen, so macht sich auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen der „Kohlensäurefehler“ mehr oder minder geltend, demzufolge wegen der Absorption der Kohlensäure aus der Luft, ja schon wegen des Kohlensäuregehaltes des Wassers die Bildung von Karbonat und damit ein Rückgang der Leitfähigkeit, namentlich bei stärkeren Verdünnungen kaum vermeidlich ist. Zur tunlichsten Ausschliessung dieser Fehlerquelle empfiehlt es sich, alles Operieren mit den Lösungen der freien Basen dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, dass man entweder die Lösungen ihrer Sulfate in kohlen säurefreiem Leitfähigkeitswasser durch die genau berechnete Menge Baryt oder die ihrer Haloidsalze durch Silberoxyd direkt im Leitfähigkeitsgefässe zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf das in ihnen suspendierte Baryumsulfat bezw. Silberhaloid unfiltriert möglichst rasch misst.

Die „Barytmethode“ verdient an sich deshalb den Vorzug vor der „Silbermethode“, weil letztere stets einen geringen Überschuss von Silberoxyd erfordert, wodurch leichter Verunreinigungen möglich sind und auch leicht etwas Base fixiert wird. Für exakte Messungen wäre natürlich die

Leitfähigkeit des Baryumsulfats bzw. Silberoxyds in Abzug zu bringen; doch ist dies bei mittleren Verdünnungen meist nicht nötig.

Quantitative Bestimmung der quaternären Basen.

Die quaternären Basen werden in Form ihrer Salze (Jodide, Chloride oder Sulfate) oder als Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid oder Goldchlorid analysiert.

Besonders geeignet zur Isolierung und Reinigung derselben sind die schwerlöslichen Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure¹⁾, welche zwar selbst im allgemeinen nicht leicht analysenrein zu erhalten sind, aber durch einfache Reaktionen die freien Hydroxyde oder Salze gewinnen lassen. Die Entfernung der Ferrocyanwasserstoffsäure gelingt am besten durch Zersetzung der in Wasser suspendierten Salze mit einem geringen Überschusse von Kupfervitriol in gelinder Wärme. Aus der vom Ferrocyan-kupfer abfiltrierten Lösung fällt man das überschüssige Kupfer und die Schwefelsäure mit Barythydrat, entfernt den Überschuss des letzteren entweder durch Kohlensäure oder die äquivalente Menge Schwefelsäure und erhält durch Verdunsten des Filtrates die freien Ammoniumhydroxyde resp. die Karbonate, aus welchen nach Belieben alle anderen Salze dargestellt werden können.

Fünfter Abschnitt.

Bestimmung der Nitrilgruppe.

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Gruppe — $C \equiv N$ verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak oder die entstandenen Karboxylgruppen.

Die Verseifung der Nitrilgruppe²⁾ gelingt gewöhnlich durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Salzsäure: in diesem Falle destilliert man einfach die mit Lauge übersättigte verseifte Substanzlösung zum grössten Teile ab und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter und gemessener Salzsäure auf.

Lässt sich die Verseifung nur durch wässerige oder alkoholische Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeisel'schen Methoxylapparat verwenden und kohlenstofffreie Luft durch den Apparat schicken. In den Kaliapparat kommt konzentrierte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der gebildeten Säure, das nach einer der beschriebenen Methoden analysiert wird.

¹⁾ E. Fischer, Ann. **190**, 188 (1878).

²⁾ Siehe hierzu auch Rabaut, Bull. (3) **21**, 1075 (1899).

Das Ammoniak wird in diesem Falle am besten als Platinsalmiak bestimmt.

Auch der Verseifung der Nitrilgruppe¹⁾ können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei ortho-²⁾ und di-ortho-substituierten Nitrilen namentlich A. W. v. Hofmann³⁾, Küster und Stallburg⁴⁾, Cain⁵⁾ und V. Meyer und Erb⁶⁾, sowie Sudborough⁷⁾ gefunden haben.

Während bei derartigen Nitrilen selbst andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohre und bei hohen Temperaturen ohne Einwirkung bleibt, lässt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali fast immer Überführung in das Säureamid erzielen, welches dann nach Bouveault⁸⁾ verseift wird (Hantzsch und Lucas⁹⁾, V. Meyer¹⁰⁾, V. Meyer und Erb¹¹⁾).

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72 stündiges Kochen¹²⁾, zur Bildung der Triphenylessigsäure¹³⁾ 50 stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erforderlich.

Sudborough⁹⁾ führt resistente Nitrile durch einstündiges Erhitzen mit der 20 bis 30fachen Menge 90%iger Schwefelsäure auf 120 bis 130° in das Säureamid über, das dann mit salpetriger Säure⁹⁾ in das Karboxylderivat verwandelt wird.

Über Darstellung von Säureamiden mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Münch¹⁴⁾.

Gewisse diorthosubstituierte Nitrile indes, wie das vicin. Tetrabrombenzonitril, das asymmetrische Tetrabrombenzonitril (Claus und Wallbaum¹⁴⁾) und das 6-Nitrosalicylsäurenitril¹⁵⁾ lassen sich auf keinerlei Weise verseifen.

Man kann auch nach Radziszewsky¹⁵⁾ das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei 40° in Amid überführen und dieses untersuchen. Indes ist nach Versuchen von Deinert¹⁶⁾ diese Methode nicht allgemein ausführbar.

1) Siehe pag. 578.

2) Hans Meyer, M. 23, 905 (1902).

3) B. 17, 1914 (1884). — B. 18, 1825 (1885). — J. pr. (2) 52, 431 (1895).

4) Ann. 278, 209 (1893).

5) B. 23, 969 (1895).

6) B. 29, 834 Anm. (1896).

7) Soc. 67, 601 (1895).

8) pag. 577.

9) B. 28, 748 (1895).

10) B. 28, 2782 (1895).

11) B. 29, 834 (1896).

12) B. 29, 64 (1896).

13) J. pr. (2) 56, 52 (1897).

14) Auwers u. Walker, B. 31, 3044 (1898).

15) B. 18, 355 (1885).

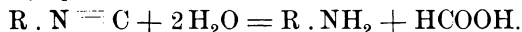
16) J. pr. (2) 52, 431 (1895).

Isonitrilgruppe.

Konstitution der Isonitrile: Nef, Ann. **270**, 267 (1892).

Reaktionen der Karbylamine (Isonitrile¹⁾) $\text{RN} \equiv \text{C}$.

1. Durch Mineralsäuren werden dieselben in Ameisensäure und primäre Amine gespalten, ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°:



2. Fettsäuren verwandeln in substituierte Fettsäureamide.

3. Im Gegensatz zu den Nitriten addieren die Karbylamine Jodalkyl.

4. Quecksilberoxyd wird zu Metall reduziert unter Bildung von Isocyanensäureäthern.

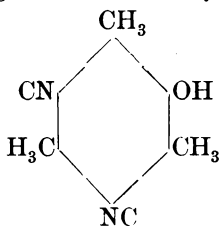
5. Die Karbylamine addieren Salzsäure und Brom.

6. Beim Erhitzen werden sie zumeist in die zugehörigen Nitrite umgewandelt.

7. Die Karbylamine sind alle durch einen höchst widerwärtigen Geruch ausgezeichnet.

8. Zur Unterscheidung der Nitrile von Isonitrilen kann auch das Verhalten derselben gegen Cyansilber dienen, welches sich in den flüssigen Isonitrilen unter Wärmeentwicklung löst (Doppelsalzbildung), während es von den Nitrilen unangegriffen bleibt²⁾. — Bestimmung von Isonitrilen neben Nitrilen Wade a. a. O. pag. 1598.

9. Bemerkenswert ist die Beobachtung von Kaufler, dass der Eintritt von Isonitrilgruppen in das Phenolmolekül Kaliunlöslichkeit bedingen kann, wie die Untersuchung des 1.3.5-Trimethyl-2-Oxy-4,6-Diisocyanbenzols:



ergab³⁾.

¹⁾ Lücke, Ann. **112**, 316 (1859). — Hofmann, Ann. **144**, 114 (1867). — Gautier, Ann. chim. phys. (4) **17**, 203 (1868). — Ann. **145**, 119 (1868). — **149**, 29, 155 (1869). — **151**, 239 (1869). — **152**, 222 (1869). — **146**, 107 (1868). — B. **3**, 766 (1870). — Weith, B. **6**, 210 (1873). — Tscherniak, Bull. (2) **30**, 185 (1878). — Calmels, J. pr. (2) **30**, 319 (1884). — Bull. (2) **43**, 82 (1885). — Liubawin, Z. russ. **17**, 194 (1885). — Senf, J. pr. (2) **35**, 516 (1887). — Nef, Ann. **270**, 267 (1892). — **280**, 291 (1894). — **309**, 154 (1899). — Grassi-Cristaldi und Lambardi, Gazz. **25**, 224 (1895). — Kaufler, B. **34**, 1577 (1901). — M. **22**, 1073 (1901). — Kaufler u. Pomeranz, M. **22**, 492 (1901).

²⁾ E. Meyer, J. pr. (1) **68**, 285 (1856). — Wade, Soc. **81**, 1613 (1902).

³⁾ M. **22**, 1032 (1901).

Sechster Abschnitt.

Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl (CH_3N und $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$).

Ob überhaupt Methyl oder Äthyl an den Stickstoff gebunden ist, lässt sich nach der weiter unten beschriebenen Methode von **Herzig** und **Hans Meyer** bestimmen. Welches oder welche Alkyle vorhanden waren, ist dagegen durch dieses Verfahren im allgemeinen nicht zu erkennen.

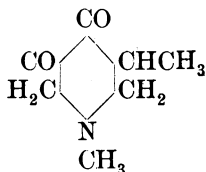
Man wird, falls eine diesbezügliche Entscheidung zu treffen ist, entweder aus einer grösseren Menge Substanz das Jodalkyl in Substanz zu gewinnen trachten, indem man das Jodhydrat der Base destilliert¹⁾, oder man destilliert die Base mit Kalilauge und untersucht das Pikrat oder Platindoppelsalz der übergelassenen Amine, nachdem man ihre Chlorhydrate durch absoluten Alkohol von Salmiak getrennt hat, eventuell in Chloroform löst.

Die nach letzterer Methode gewonnenen Resultate sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen²⁾, da bei der durch die Kalilauge bewirkten Spaltung öfters Alkylgruppen entstehen, die in der Substanz nicht präformiert waren.

So hat **Oechsner de Koning** beim Cinchonin, das keine an den Stickstoff gebundene Alkylgruppe besitzen kann, Methylamin gefunden³⁾; **E. Merck**⁴⁾ erhielt aus Pilokarpidin mit 50%iger Kalilauge bei 200° Dimethylamin, obwohl auch dieses Alkaloid nach **Herzig** und **Hans Meyer** am Stickstoff nicht alkyliert ist⁵⁾; weiter wurde bei einzelnen Substanzen die Abspaltung von Mono-, Di- und Trimethylamin konstatiert, oder die Resultate waren je nach den Versuchsbedingungen verschieden.

So spaltet nach **Skraup** und **Wigmann**⁶⁾ das Morphin Methyläthylamin ab, das Methylmorphimetin⁷⁾ Trimethylamin und Äthyl dimethylamin, nach **Knorr**⁸⁾ aber Dimethylamin.

Das Arekain



-
- 1) *Ciamician u. Boeris*, B. **29**, 2474 (1896).
 - 2) *J. Herzig u. Hans Meyer*, M. **18**, 382 (1897).
 - 3) *Ann. Chim. Phys.* (5) **27**, 454 (1881).
 - 4) *Bericht über das Jahr 1896*, pag. 11.
 - 5) M. **18**, 381 (1897).
 - 6) M. **10**, 732 (1889).
 - 7) M. **10**, 732 (1889).
 - 8) B. **22**, 1813 (1889).

dessen Konstitution durch seine Bildung aus Guvacin vollkommen sicher gestellt ist, liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck Trimethylamin¹⁾.

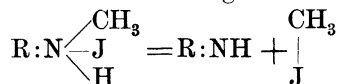
Die folgende Tabelle gibt die bekannten Konstanten der Alkylamine, soweit sie für die Untersuchung von Wichtigkeit sind.

Base	NH ₂ CH ₃	NH(CH ₂) ₂	N(CH ₂) ₃	NH ₂ (C ₂ H ₅)	NH(C ₂ H ₅) ₂	NHCH ₂ C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₃
Chlorhydrat	Smp. 225/6° Kp. ₁₅ 225/30°	Smp. 171°	Smp. 271—275°	Smp. 100° Kp. 315—320°	Smp. 224° Kp. 320—330°	Smp. 126—130°	Smp. 248—250°
Nitrat	100°	73—74°	153°		99—100°		98—99°
Pikrat	215° (orangerot)	155/56° (orange-gelb)	216° (citronengelb)	165° (gelb)			
Chloraurat			Smp. 250° Zers.			179/80°	
Chlorplatinat	217—20°	über 265° unge-schmolzen	242/3° u. Zers.	218° u. Zers.		207/8°	
Anmerkung	Chlorhydrat in CHCl ₃ unlöslich. Pikrat löslich in 75 T. Wasser von 11°. Bitartrat Smp. 175°. Saures Salz Smp. 188°.	Chlorhydrat in CHCl ₃ löslich. Pikrat löslich in 56 T. Wasser von 11°. Salz mit HgCl ₂ Smp. 197/8° mit 2 HgCl ₂ 233°.	Pikrat löslich in 77 T. Wasser von 11°. Pikrotonat Smp. 252°. Salz mit 2 HgCl ₂ Smp. 112°.	Pikrat löslich in 67 T. Wasser von 11°. Dioxalat Smp. 113/4°. Saures traubensaures Salz Smp. 142/3°.	Chlorhydrat löslich in CHCl ₃ .	Dioxalat Smp. 154/5°.	Bromhydrat Smp. 248/50°.

¹⁾ Jahns, Arch. 229, 703 (1891).

1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe.Methode von J. Herzig und Hans Meyer¹⁾.

Die Jodhydrate am Stickstoff methylierter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung



Jodmethyl ab, welches nach Art der Zeisel'schen²⁾ Methode bestimmt wird.

Der Apparat unterscheidet sich von dem Zeisel'schen nur durch die Form des Gefäßes, in welchem die Substanz erhitzt wird. Dasselbe besteht, wie die Figur 153 zeigt, aus zwei Kölbchen, a und b, welche miteinander verbunden sind, und einem mittelst Korkstopfens angesetzten Aufsätze c.

- a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.

0.15 bis 0.3 gr Substanz (freie Base oder Jodhydrat³⁾) werden in das Kölbchen a hineingewogen und mit soviel Jodwasserstoffsäure übergossen, dass dieselbe, aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt, bis zur Linie d-e reichen soll, so dass die abströmende Kohlensäure durch die Jodwasserstoffsäure streichen muss, wodurch eventuell mitgerissene basische Produkte zurückgehalten werden.

Ausserdem wird noch in a etwa die fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem reinem Jodammonium hinzugefügt.

Das Aufsatzrohr c wird unmittelbar an dem Kühler des Zeisel'schen Apparates angebracht und mittelst des in das Kölbchen a hineinragenden Röhrchens durch den Apparat Kohlensäure geleitet⁴⁾.

Das Kölbchen b wird mit Asbest gefüllt und auch in a ein wenig desselben — zur Verhinderung von Siedeverzügen — gebracht.

Den Kohlesäurestrom lässt man etwas rascher durchstreichen, als bei der Methoxylbestimmung üblich ist, um das Jodalkyl rasch zu entfernen und so eine etwaige Wanderung des Alkyls in den Kern zu vermeiden.

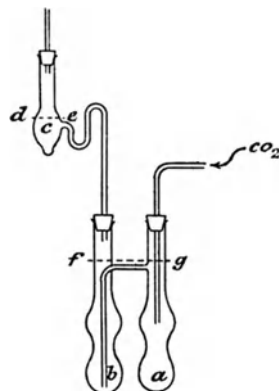


Fig. 153.

¹⁾ B. 27, 319 (1894). — M. 15, 613 (1894). — M. 16, 599 (1895). — M. 18, 379 (1897).

²⁾ siehe pag. 448 ff.

³⁾ Respektive Chlor-(Brom-)hydrat oder Nitrat, siehe pag. 572.

⁴⁾ Bei der Analyse von Substanzen, welche starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate) wird in das Aufsatzrohr c auch etwas roter Phosphor eingetragen.

Man muss daher bei dieser Bestimmungsmethode stets auch das zweite Silbernitratkölbchen vorlegen.

Das Erhitzen wird in einem durch eine Wand in zwei Teile separierten Sandbade aus Kupfer mit einem Boden aus Eisenblech vorgenommen, welches derart gebaut ist, dass das Doppelkölbchen bis zur Linie fg im Sande stecken kann.

Zuerst wird die eine Kammer, in welcher sich das Kölbchen a befindet, erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlensäure streicht.

Die in a befindliche, überschüssige Jodwasserstoffsäure destilliert in das Kölbchen b, zum Teile aber gleich in das Aufsatzröhrchen c. Nach und nach wird dann auch die zweite Kammer mit Sand gefüllt und so auch b direkt erhitzt.

Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohre an, so dass die Kohlensäure durch dieselbe durchglucksen muss; im Kölbchen a bleibt das Jodhydrat der Base zurück.

Kurze Zeit, nachdem die Jodwasserstoffsäure das Doppelkölbchen verlassen hat, beginnt die Zersetzung, und die Silberlösung fängt an sich zu trüben.

Von da an ist die Manipulation genau dieselbe, wie bei der Methoxybestimmung nach Zeisel.

Enthält die Substanz

b) mehrere Alkylgruppen,

so wird, nachdem der ganze Apparat im Kohlensäurestrome erkaltet ist, der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben samt Aufsatzrohr abgenommen.

Durch vorsichtiges Neigen desselben kann man die im Aufsatze befindliche Jodwasserstoffsäure in den Kolben b zurückleeren und von da wird sie direkt nach a zurückgesaugt.

Nun befindet sich der ganze Apparat, wenn man ausserdem frische Silberlösung vorlegt, genau in dem Zustande, wie vor Beginn des Versuchs überhaupt und man kann daher die Zersetzung zum zweiten Male vor sich gehen lassen.

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Spiel wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, dass das daraus berechnete Alkyl weniger als ein halbes Prozent der Substanz ausmacht.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich gehen zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum 60° über den Punkt (200—250°), bei welchem sich die erste Trübung gezeigt hat.

Sind in der Substanz mehrere Alkyle vorhanden, so empfiehlt es sich auch, etwas mehr Jodammonium anzuwenden, also in das Kölbchen a etwa 5 gr, in das zweite Kölbchen 2 bis 3 gr einzubringen.

Jede einzelne Zersetzung dauert etwa 2 Stunden, und sind fast nie mehr als drei Operationen nötig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in dem Körper vorhanden sind.

c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander.

Bei schwach basischen Substanzen (Kaffein, Theobromin) gelingt es, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man anstatt des Doppelkölbchens ein Gefäß von beistehend gezeichneter (Fig. 154) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (a, b) in den Sand gesteckt wird.

Man lässt nach jeder Operation die Jodwasserstoffsäure zurückfließen und setzt beim zweiten, beziehungsweise — bei drei Alkylen — dritten Male etwas Jodammonium zu.

Handelt es sich um die

d) Methyl¹⁾bestimmung bei einem Körper, der zugleich Methoxylgruppen enthält, so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dasselbe direkt im Doppelkölbchen ohne jeden Zusatz im Sandbade erhitzen.

Besser und allgemein anwendbar ist das Verfahren, wobei in derselben Substanz Methoxyl und n-Methyl bestimmt werden.

Zu diesem Zwecke überschichtet man in dem Kölbchen a die Substanz mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 cm³) Jodwasserstoffsäure

Das Kölbchen a wird im Glycerin- oder Ölbade erhitzt, und zwar derart, dass fast kein Jodwasserstoff wegdestilliert.

Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destilliert man die Jodwasserstoffsäure ab, und zwar soweit, dass genau so viel im Kolben a zurückbleibt, als man sonst bei der Methylbestimmung anwenden soll.

Die Silberlösung bleibt während des Abdestillierens ganz klar, und in diesem Stadium ist die Methoxylbestimmung beendet.

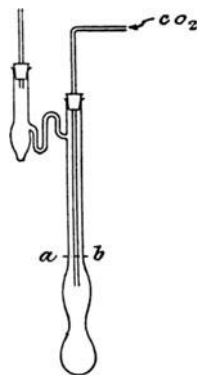


Fig. 154.

¹⁾ Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisel's abgehend, spricht man jetzt öfters von der Methylbestimmung und der „Methylzahl“. Es empfiehlt sich, zum alten Namen zurückzukehren und den Terminus „Methyl“ für das Alkyl am Stickstoff anzuwenden.

Man lässt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillierte Jodwasserstoffsäure wird aus dem Ansatzrohr c und dem Kölbchen b entfernt, und nun kann die Methylbestimmung beginnen. — Das angewandte Jodammonium und die Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

Anwendbarkeit der Methode¹⁾.

Die Methode ist bei allen Substanzen anwendbar, welche im stande sind, ein — wenn auch nicht isolierbares — Jodhydrat zu bilden, sie liefert ebenso bei Chlor- und Bromhydraten, sowie Nitraten vollkommen stimmende Resultate.

Auch in Körpern, welche keiner Salzbildung fähig sind (n-Äthylpyrrol, Methylkarbazol, Cholestrophan etc.) lässt sich noch häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff mit Sicherheit nachweisen.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3% und — 15% des gesamten Alkyls.

Man kann daher die Anwesenheit oder Abwesenheit je eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnostizieren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2% ausmacht, oder mit anderen Worten, wenn das Molekulargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht grösser ist als ungefähr 650.

Bei der Beurteilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb, oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterem Falle der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird.

Es entsprechen 100 Gewichtsteile Jodsilber
6.38 Gewichtsteilen CH_3 .

Faktorentabelle.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
638	1276	1914	2552	3190	3828	4466	5104	5742

Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe.

Methode von J. Herzig und Hans Meyer²⁾.

Die Bestimmung erfolgt genau so, wie bei der quantitativen Ermittlung der Methylimidgruppe angegeben wurde.

¹⁾ Siehe auch pag. 488.

²⁾ B. 27, 319 (1894). — M. 15, 613 (1894). — M. 16, 599 (1895). — M. 18, 382 (1897).

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen
12.34 Gewichtsteilen C_2H_5 .

Faktorentabelle.

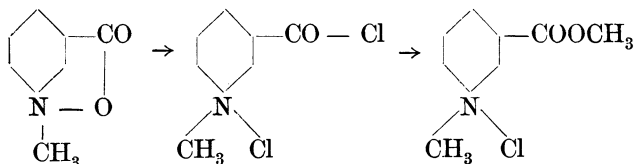
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1234	2468	3702	4936	6320	7404	8638	9872	11106

Siebenter Abschnitt.

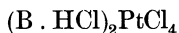
Betaingruppe.

Die Betaine sind cyclische Salze, bei denen das Karboxyl eine Valenz eines fünfwertigen Stickstoffatoms absättigt, an welchem noch mindestens ein Alkyl haftet. Durch Salzsäure (BrH , JH) werden sie in die Chlor- (Br , J)alkylate der freien Säuren verwandelt.

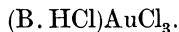
Thionylchlorid bildet die entsprechenden Chloride, welche durch Alkoholzusatz in die Ester übergehen. (Hans Meyer.)



Mit Platinchlorid (Goldchlorid) und Salzsäure geben die Betaine charakteristische Doppelsalze der Formel:

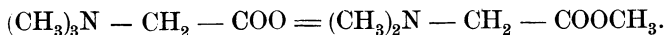


und



Die Betaine sind, namentlich im nicht ganz reinen Zustande, sehr hygroskopisch und krystallisieren oftmals als Hydrate, welche luftbeständiger sind.

Beim Erhitzen werden sie, indem der Stickstoff die Fähigkeit verliert, fünfwertig aufzutreten, je nach der Festigkeit, mit der die Karboxylgruppe am Kohlenstoffe haftet, entweder (gewöhnlich unter Kohlensäureabspaltung) zersetzt oder sie erleiden eine Umlagerung zu den isomeren Säureestern:



endlich der saure Cinchomeronsäure- γ -methylester, welcher letzterer nach Kirpal¹⁾ bei seinem Schmelzpunkte in Apophyllensäure umgelagert wird.

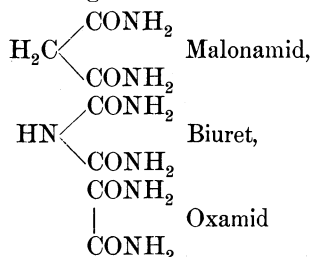
Theoretisches über die Betainbildung: Werner, B. **36**, 157 (1903).
— Hans Meyer, Anzeig. Kais. Akad. d. Wiss. Wien, 12. Februar, **1903**.

Achter Abschnitt.

Säureamidgruppe.

A. Qualitativer Nachweis.

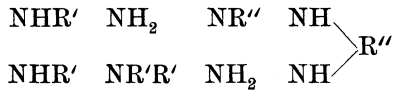
Der qualitative Nachweis vom Vorhandensein einer — CONH₂-Gruppe kann durch die im nachfolgenden beschriebene Verseifung und den Hofmann'schen Abbau oftmals ausserdem durch die von Rose entdeckte²⁾ Biuretreaktion³⁾ geführt werden, falls nämlich die betreffende Substanz zwei CONH₂-Gruppen an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom oder direkt miteinander vereinigt besitzt, also einem der drei Typen:



angehört. Da die Eiweisskörper derartige Gruppen (wahrscheinlich sogar zweimal⁴⁾) enthalten, zeigen sie durchgängig die Biuretreaktion⁵⁾ und wird letztere allgemein zur Abgrenzung des Eiweiss gegen seine einfacheren Spaltungsprodukte benutzt. Wenn man Eiweiss durch Säuren oder Trypsin spaltet, so ist mit dem Augenblicke, wo die Biuretreaktion aufhört, das letzte Pepton in Aminosäuren etc. zerlegt⁶⁾.

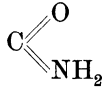
Werden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden NH₂ symmetrisch oder asymmetrisch in den Formen:

- 1) M. **23**, 239, 765 (1902). — Siehe auch Kaas, M. **23**, 681 (1902).
 2) Pogg. **28**, 132 (1833).
 3) Wiedemann, J. pr. (1), **42**, 255 (1847). — Piotrowski, Ber. d. Wien. Akad. **24**, 335 (1857). — Brücke, M. **4**, 203 (1883). — Loew, J. pr. (2), **31**, 134 (1885). — Schiff, B. **29**, 298 (1896). — Ann. **299**, 256 (1897). — **310**, 37 (1900). — Schaer, Z. anal. **42**, 1 (1903).
 4) Paal, B. **29**, 1084 (1896). — Schiff, B. **29**, 1354 (1896). — Blum u. Vaubel, J. pr. (2), **57**, 365 (1898). — Pick, Z. physiol. **28**, 219 (1899).
 5) Siehe dagegen Krukenberg, Verh. d. physikal. med. Ges. zu Würzburg, **18**, 179 (1884).
 6) Cohnheim, Eiweisskörper, pag. 30 (1901).



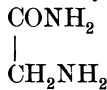
substituiert, so verliert die Verbindung die Befähigung zur Biuretreaktion, beim Malonamid schon nach Substitution eines Wasserstoffatoms.

In der Gruppe



kann über der Sauerstoff in mannigfacher Weise durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt sein (z. B. durch S, NH, H, COOH), ohne dass die Reaktion versagt.

Verbindungen vom Typus des Glycinamids



geben also die Reaktion¹⁾, falls keine Substitution einer NH₂-Gruppe durch einen sauren Rest erfolgt²⁾.

Ausführung der Biuretreaktion.

Fügt man zu der gelösten oder fein gepulverten Substanz zuerst überschüssige Natronlauge, darauf tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung und schüttelt nach jedesmaligem Zusatze des Kupfersalzes um, so wird die Flüssigkeit erst rosa, dann violett, schliesslich blauviolett, während das Kupferoxydhydrat in Lösung geht.

Man kann auch die alkalische Lösung der Substanz mit fast farbloser Kupfersulfatlösung überschichten, worauf die Färbung an der Trennungsschichte der Flüssigkeit auftritt³⁾.

Ebenso kann man eine ammoniakalische Kupferlösung oder Fehling's Flüssigkeit anwenden⁴⁾.

Auch mit Nickel- und Kobaltsalzen entsteht eine ähnliche Biuretreaktion⁵⁾, und ebenso kann man das Alkali durch verschiedene andere basisch reagierende Substanzen ersetzen⁶⁾.

Über eine weitere Reaktion der Harnstoffderivate siehe Fenton, Proc. 18, 243 (1903). — Soc. 83, 187 (1903).

1) Schiff, Ann. 310, 37 (1900).

2) E. Fischer, B. 35, 1105 (1902).

3) Posner, Du Bois' Archiv 1887, 497. — Krukenberg, Verh. med. Ges. zu Würzburg 18, 202 (1884).

4) Gnesda, Proc. Royal soc. 47, 202 (1889). — E. Fischer, B. 35, 1105 (1902).

5) Pickering, Journ. of Physiol. 14, 354 (1893). — Schiff, Ann. 299, 261 (1898).

6) Schaer, Z. anal. 42, 3 (1903).

Reaktion der Thioamide und Thioharnstoffe¹⁾.

Verbindungen, welche die Gruppe CSNH_2 oder CSNHR enthalten, zeigen beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid eine intensiv blaue Färbung. Die entstehende Schmelze ist in Chloroform oder Benzol mit gleicher Farbe löslich.

B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe.

1. Verseifung der Säureamide.

Die quantitative Bestimmung der Amidgruppe erfolgt durch Verseifen²⁾ etc. der Substanz, ebenso wie für die Nitrilgruppe³⁾ angegeben wurde.

Schwer zersetzbare Säureamide werden nach Bouveault⁴⁾ verseift, wobei man zweckmässig analog vorgeht, wie V. Meyer bei der Darstellung der Triphenylessigsäure⁵⁾ verfuhr.

Je 0.2 gr fein gepulvertes Amid werden durch gelindes Erwärmen in 1 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In die durch Eiswasser gekühlte Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 0.2 gr Natriumnitrit in 1 gr Wasser mittelst eines Kapillarhebers ganz langsam einfließen.

Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei $60-70^\circ$ beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei $80-90^\circ$ beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten (nicht länger!) im kochenden Wasserbade erhitzt.

Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter.

Zur Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig herausgefällt.

Nach Sudborough⁶⁾ ist es wichtig, die genau berechnete Menge Nitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, anzuwenden.

Gattermann⁷⁾ hat das Bouveault'sche Verfahren folgendermassen abgeändert: Man erhitzt das Amid mit soviel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30% zum beginnenden Sieden, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann lässt man mit Hilfe einer Pipette, die man bis zum Boden des Gefässes in die Flüssigkeit eintaucht, allmählich das Andert-

1) Tschugaeff, B. **35**, 2428 (1902).

2) Über Verseifung der Säureamide siehe auch Reid, Am. **21**, 284 (1899). — **24**, 397 (1900).

3) s. S. 564. — Ferner Neugebauer, Ann. **227**, 106 (1885).

4) Bull. (3), **9**, 370 (1893).

5) B. **23**, 2733 (1895).

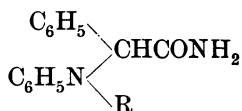
6) Soc. **67**, 604 (1895).

7) B. **32**, 1118 (1899). — Biltz u. Kammann, B. **34**, 4127 (1901).

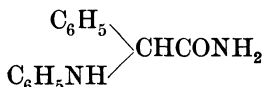
halbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 5- bis 10prozentigen Natriumnitritlösung einfließen, wobei sich unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden die Säure in fester Form oder auch zuweilen ölig abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man ab und äthert bei leicht löslichen Säuren noch das Filtrat aus. Um die so erhaltene Rohsäure von etwa beigemengtem Amid zu trennen, behandelt man sie mit Sodalösung oder Alkali und filtriert dann die reine Kohlensäure ab.

Es gibt indes auch Säureamide, die selbst nach dem Bouveault-Gattermann'schen Verfahren nicht verseift werden können, wie z. B. die von Graebe und Hönlisberger untersuchten beiden Amidosäuren der Phenylnaphtalindikarbonsäure¹⁾.

Unverseifbar sind auch die Alkyl- α -Karbonamidobenzylaniline



während sich deren Stammsubstanz



leicht verseifen lässt²⁾.

Über sterische Behinderung der Verseifung von Säureamiden siehe:

O. Jacobsen, B. **22**, 1719 (1889).

Sudborough, Soc. **67**, 587, 601 (1895).

Sudborough, Jackson and Lloyd, Soc. **71**, 229 (1897).

2. Bestimmung des Verlaufes der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden³⁾.

Während durch die vorerwähnten Untersuchungen die sterische Behinderung der Hydrolyse von Säureamiden nur qualitativ ermittelt wurde, haben Remsen und Reid eine Methode ausgearbeitet, welche den Grad der Beeinflussung der Verseifbarkeit durch Substituenten zu messen gestattet.

Dieselbe beruht auf der Beobachtung, dass Ammonsalze durch Kochen mit frisch gefälltem Magnesiumoxyd unter Ammoniakabgabe vollständig zersetzt werden, während die Säureamide unverändert bleiben.

¹⁾ Ann. **311**, 274 (1900).

²⁾ Sachs u. Goldmann, B. **35**, 3359 (1902).

³⁾ Remsen u. Reid, Am. **21**, 281 (1899). — Aliphatische Amide werden von Magnesia verseift: Lutz, B. **35**, 4375 (1902).

Man unterwirft also gewogene Mengen Amid der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien von bekannter Stärke bei bestimmter Temperatur und bestimmt nach gemessenen Zeiträumen die Menge des abspaltbaren Stickstoffs (entstandenes Ammonsalz).

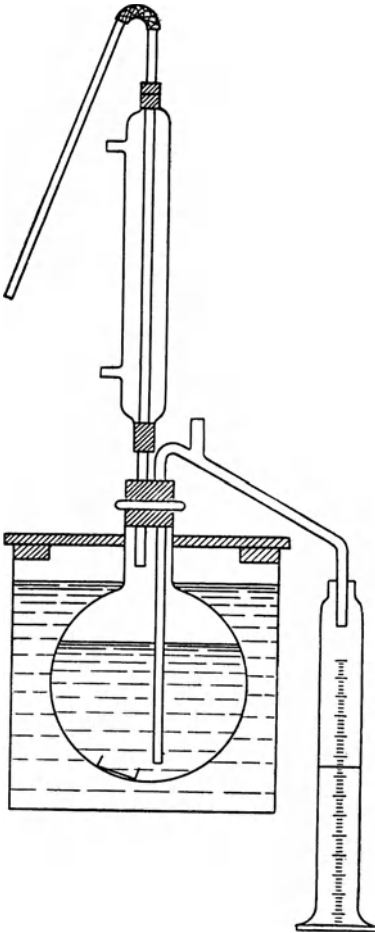


Fig. 155.

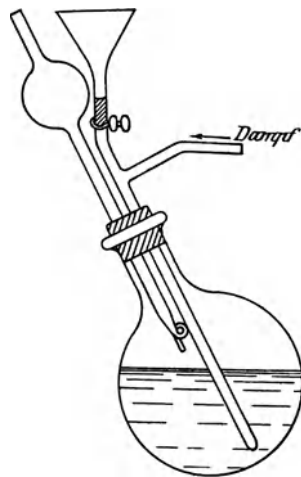


Fig. 156.

In der durch die Fig. 155 ersichtlichen Weise wird ein Kolben mit 600 cm³ verdünnter Säure auf die durch das umgebende Wasserbad regulierbare bestimmte Temperatur (gewöhnlich 100°) gebracht und nach Erreichung derselben die gewogene Amidmenge hineingeworfen. Man erhitzt eine bestimmte Zeit und treibt dann durch Einblasen von Luft in den

Kühler ein gewisses Quantum (ca. 75 cm³) Lösung in den vorgelegten graduierten Standcylinder.

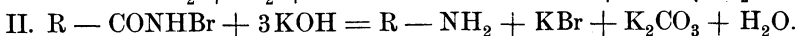
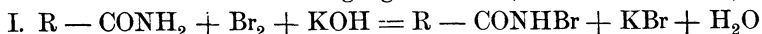
Die Probe wird durch den Trichter des in Fig. 156 wiedergegebenen Apparates in den ca. 750 cm³ fassenden Kolben gebracht und nachgewaschen. Dann werden 10 cm³ einer 50⁰/₀igen Magnesiumsulfatlösung eingefüllt und Ätznatronlösung in kleinen Mengen zugegeben, bis nach dem Umschütteln ein schwacher Niederschlag von Magnesiumhydroxyd bestehen bleibt. Endlich werden noch 2 bis 2.5 cm³ 26⁰/₀iger Natronlauge hinzugefügt, welche genügen, um ungefähr ²/₃ des Magnesiums als Oxydhydrat auszufallen.

Nun wird durch einen Dampfstrom das in Freiheit gesetzte Ammoniak übergetrieben und in titrierter Säure aufgefangen.

In vielen Fällen kann man dann noch, nachdem alles Ammoniak übergetrieben ist, durch Zusatz von starker Lauge das zurückgebliebene Säureamid verseifen und in analoger Weise bestimmen.

Abbau der Säureamide¹⁾ nach Hofmann.

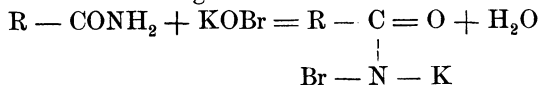
Beim Behandeln mit Chlor oder Brom und Alkalien werden die Säureamide in Chlor(Brom)amide verwandelt, die durch weitere Einwirkung von Alkali in primäre Amine übergeführt werden, welche um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Ausgangssubstanz (A. W. Hofmann).



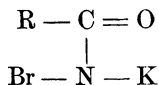
Man führt die Reaktion jetzt wohl allgemein in etwas modifizierter Weise so aus, dass man Kaliumhypobromit (Chlorit) und überschüssiges Kali auf das Säureamid einwirken lässt (Hoogewerff und van Dorp).

Für den Verlauf der Reaktion geben Hoogewerff und van Dorp folgende Erklärung:

Das nach der Gleichung:

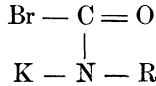


gebildete Bromamid



¹⁾ A. W. Hoffmann, B. **14**, 2725 (1881). — **15**, 407, 752 (1882). — **17**, 1407 (1884). — **18**, 2734 (1885). — **19**, 1822 (1886). — Hoogewerff u. van Dorp, Rec. **5**, 252 (1886). — **6**, 373 (1887). — **8**, 173 (1889). — **9**, 33 (1890). — **10**, 4 (1891). — **11**, 88 (1892). — **15**, 108 (1896). — Van Bren Kelleren, Rec. **13**, 34 (1894). — Van Dam, Rec. **15**, 101 (1896). — Weidel u. Roithner, M. **17**, 172 (1896). — Van Dam, Rec. **18**, 408 (1899). — Van Dam u. Aber-son, Rec. **19**, 318 (1900). — Hantzsch, B. **35**, 3579 (1902). — Lapworth u. Nicholis, Ch. Ztg. **27**, 123 (1903).

ist infolge der geringen Affinität des Halogens zum Stickstoff labil und geht, indem Br und R ihren Platz tauschen, in

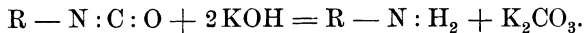


über.

Die letztere Substanz geht dann unter Abspaltung von Bromkalium in das Isocyanat



über, welches von überschüssiger Kalilauge in Amin und Karbonat verwandelt wird:



Eine andere Erklärung der Reaktion gibt Freundler, Bull. (3) 17, 420 (1897)¹⁾.

Diese Methode liefert in der Ausführung nach Hoogewerff und van Dorp in der Fettreihe bei Karbonsäuren mit nicht mehr als 7 C-Atomen, sowie in der Pyridinreihe^{2) 3)} gute Resultate.

In der aromatischen Reihe zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, dass gewöhnlich in jenen Fällen, wo man mittelst Brom schlechte Resultate erhält, die Reaktion mittelst Chlor glatter durchführbar ist⁴⁾. Viele aromatische Säureamide werden übrigens in alkalischer Lösung auch im Kerne bromiert⁵⁾.

Als Beispiel eines Abbaus nach Hoogewerff und van Dorp sei die Darstellung des α -Aminopyridins angeführt²⁾.

Mit einer Lösung von 10 gr Brom in einem Liter 3.5%iger wässriger Kalilauge wird das in einem Kolben befindliche feingepulverte Pikolinsäureamid (5 gr) so lange unter Umschwenken übergossen, bis sich letzteres vollständig gelöst hat. (Dazu werden ca. 800 cm³ der Bromlösung verbraucht.) Die gelbliche Lösung wird nun aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln so lange Bromlösung in kleinen Mengen zugesetzt, bis Rotfärbung eintritt. Man erhitzt nun weiter, bis

¹⁾ Siehe auch Hantzsch, B. 35, 3579 (1902). — Lapworth u. Nicholis, Ch. Ztg. 27, 123 (1903).

²⁾ Hans Meyer, M. 15, 164 (1894).

³⁾ Graebe, B. 34, 2111 (1901). — Graebe u. Rostovzef, B. 35, 2748 (1902). — D. R. P. Nr. 55988, Kl. 22 (1891). — Jeffreys, B. 30, 899 (1897).

⁴⁾ Pollak, M. 16, 45 (1895). — Philips, B. 27, 839 (1894). — Hoogewerff u. van Dorp, Rec. 10, 144 (1891). — Wenzel, M. 15, 453 (1894). — Blumenfeld, M. 16, 693 (1895). — Claus u. Howitz, J. pr. (2), 50, 232 (1894). — Philips, Ann. 288, 253 (1895). — Kirpal, M. 20, 766 (1899). — 21, 957 (1900). — Hirsch, M. 17, 327 (1896). — Bertelsmann, Inaug.-Dissertat. Basel, 546 (1895). — Hans Meyer, M. 22, 109 (1901).

⁵⁾ Marckwald, B. 20, 2813 (1887).

sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtriert eventuell und versetzt die noch heisse Lösung mit Essigsäure, bis dieselbe schwach saure Reaktion zeigt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus. Hierdurch wird der Flüssigkeit eine minimale Menge eines Nebenproduktes entzogen.

Wenn der Äther der sauren Flüssigkeit nichts mehr entzieht, wird dieselbe mit kohlen saurem Kali stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt das Aminopyridin.

In vielen Fällen lassen sich auch die entstandenen Amine durch Wasserdampfdestillation isolieren oder aus der alkalischen Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefligsäuregas ausfällen. Namentlich bei Aminosäuren hat sich letzteres Verfahren bewährt.

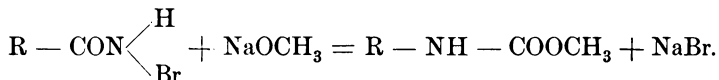
Für Säuren der Fettreihe mit höherem Molekulargewicht ist die Hoogewerff-van Dorp'sche Methode nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei und zwar oftmals als Hauptprodukte, die den betreffenden Aminen entsprechenden Nitrile erhalten werden.

Für solche Säuren wird vorgeschlagen das Bromamid zu isolieren und mit Kalk zu destillieren¹⁾ oder den bei ungenügendem Alkalizusatze nach der Gleichung:

$$R - \text{CONH}_2 + 2\text{Br} + 2\text{NaOH} = R - \text{NH} - \text{CONHCOR} + 2\text{BrNa} + 2\text{H}_2\text{O}$$

entstehenden Harnstoff zu verarbeiten. Auch hier wird die Zerlegung am besten durch Destillieren mit Kalk bewirkt, dabei geht aber natürlich die eine Hälfte der angewandten Substanz verloren und erschwert die Reinigung des Amins.

Weit vorteilhafter ist das von Elizabeth Jeffreys ausgearbeitete Verfahren³⁾. Diese Methode basiert auf der Beobachtung von Lengfeld und Stieglitz⁴⁾, dass die Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die „Beckmann'sche Umlagerung“ erfahren und Urethane bilden:



Es ist dabei nicht nötig, die oft schwierig erhältlichen Brom(Chlor)amide zu isolieren, man verfährt vielmehr etwa so, wie Jeffreys zur Gewinnung des Pentadecylamins.

25.5 gr (1 Mol.) Palmitinsäureamid werden in 65 gr Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Auflösung von 4.6 gr Natrium

¹⁾ Hoogewerff u. van Dorp, Rec. 6, 376 (1887). Ausbeute an Oktylamin: 45 %.

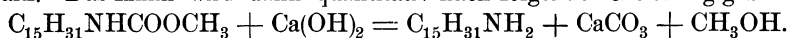
²⁾ Turpin, B. 21, 2488 (1888).

³⁾ B. 30, 898 (1897). — Am. 22, 14 (1899).

⁴⁾ Am. 15, 215, 504 (1893). — 16, 370 (1894). — Stieglitz, Am. 18, 751 (1896). — Mc. Coy, Am. 21, 116 (1899).

(2 Atome) in 115 gr Methylalkohol gemischt und sofort mit Brom (16 gr = 1 Mol.) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wird die Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Man kann mit gleichem Erfolg zuerst das Brom und dann das Natriummethylat anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisiert worden ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wird es in warmem Ligroin (Sp. 70—80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Smp. 104°) bleibt ungelöst und kann zu weiteren Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Smp 60—62°) beträgt 83—94% der theoretischen.

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (fünf Stunden im Rohr auf 200°) oder mit konzentrierter Schwefelsäure (eine Stunde auf 110 bis 120° in offenem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destillieren gewinnen. Viel bequemer und unter direkter Bildung des freienamins destilliert man das Urethan gemengt mit drei- bis viermal seinem Gewichte an gelöschtem Kalk. Das Amin wird dann quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:



Das auf letzterem Wege erhaltene Amin wird in Ligroin gelöst, mit festem Ätzkali möglichst getrocknet und dann, nach Entfernung des Ligroins, durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade über Natrium und darauffolgendes Destillieren völlig von Wasser befreit.

Diamide von Orthodikarbonsäuren zu Diaminen abzubauen gelingt nicht.

Ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen auch nicht abbauen (Freundler¹), Hofmann, Freund und Gudemann²), doch ist es Willstätter³) gelungen, das Amid der Δ^2 -Cykloheptenkarbonsäure, allerdings in schlechter Ausbeute (ca. 20%) in Δ^2 -Aminocyklohepten zu verwandeln.

Hypoiodite scheinen unwirksam zu sein, wenigstens wird aus Phtalimid mit Jod und Kalilauge keine Anthranilsäure erhalten. Dagegen gelingt die Hofmann'sche Reaktion mit Jodosobenzol⁴).

Über Abbau der Säureimide siehe pag. 586.

Über Amidchloride und Imidchloride Wallach, Ann. **184**, 1 (1876).

Über Imidoäther: Pinner, B. **16**, 353, 1654 (1883). — **17**, 184, 2002 (1884). — **23**, 3820 (1890). — **26**, 2126 (1893). — **27**, 984

¹) Bull. (3) **17**, 420 (1897).

²) B. **21**, 2695 (1888).

³) Ann. **317**, 243 (1901).

⁴) Tscherniak, B. **36**, 218 (1903).

(1894). — Lossen, Ann. **252**, 176, 211 (1889). — B. **17**, 1587 (1884). — Tafel u. Enoch, B. **23**, 105 (1890). — Bushong, Am. **18**, 490 (1896).

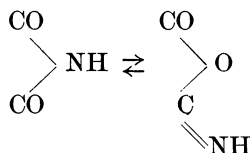
Über elektrolytische Reduktion der Säureamide zu Alkylaminen: Baillie u. Tafel, B. **32**, 68 (1899). — Guerbel, Bull. (**3**) **21**, 778 (1899)

Kryoskopische Untersuchungen über die Konstitution der Säureamide: Auwers, Z. phys. **30**, 529 (1899).

Neunter Abschnitt.

Säureimidgruppe.

Die Konstitution der Säureimidgruppe, ob dieselben tautomer sind und je nach den Umständen in der symmetrischen und der asymmetrischen Form auftreten:



oder ob manchen von ihnen eine der beiden Formen ausschliesslich zukommt, ist noch nicht mit Sicherheit erkannt.

Literatur:

Anschütz, Ber. **28**, 59 (1895). — Ann. **295**, 27 (1897).

Tiemann, B. **24**, 3424 (1891).

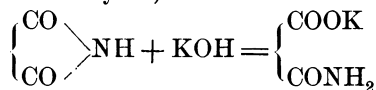
Hoogewerff u. van Dorp, Rec. **11**, 84 (1892). — Rec. **12**, 12 (1893). — Rec. **13**, 93 (1894). — Rec. **14**, 272 (1895).

Van der Meulen, Rec. **15**, 323 (1896).

Kieseritzky, Z. phys. **28**, 408 (1899).

Wahrscheinlich ist die symmetrische Form die stabile.

1. Gegen Alkali erweisen sich die Säureimide als „Pseudosäuren“, indem sie sich nur „verzögert“ titrieren lassen, unter Übergang in die Salze der Aminosäuren (Hans Meyer¹).



Diese Reaktion lässt sich zur quantitativen Bestimmung der Säureimide, und vor allem zu ihrer Unterscheidung von Aminosäuren verwerten¹⁾²⁾.

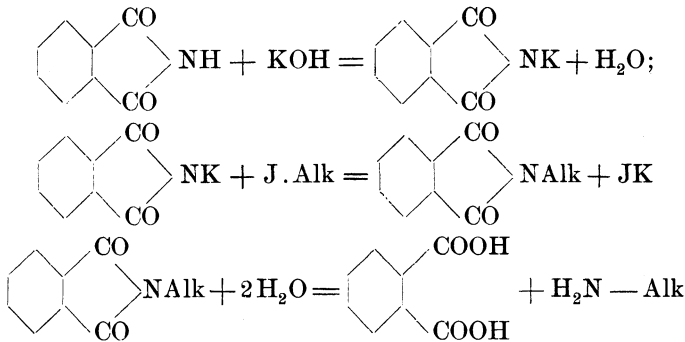
¹⁾ M. **21**, 913 (1900).

²⁾ Hans Meyer, M. **21**, 965 (1900).

Verhalten gegen Ammoniak: Aschan, B. 19, 1399 (1886).

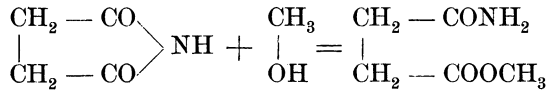
Der Wasserstoff der Säureimide lässt sich sowohl durch positive, als auch durch negative Reste vertreten, aber die Säureimide geben im Gegensatze zu den Amiden keine Salze mit Mineralsäuren.

2. Reaktion von Gabriel¹⁾. Die Fähigkeit der Säureimide, speziell des Phtalimids, beständige Kalisalze zu liefern, die glatt mit Halogenalkylen etc. reagieren, und dann durch rauchende Salzsäure oder Lauge leicht in Phtalsäure und primäre Amine oder deren Derivate gespalten werden:



findet vielfache Anwendung und ist auch zur Diagnose von Säureimiden verwertbar.

3. Aufspaltung der Säureimide nach Hoogewerff und van Dorp. Durch Erhitzen mit Methylalkohol unter Druck lassen sich die Säureimide der Fettreihe zu Estern der entsprechenden Amidosäuren aufspalten:



Man erhitzt im Einschmelzrohre drei Stunden lang mit der achtfachen Menge absoluten Alkohols auf 170°. Das Reaktionsprodukt wird aus Aceton umkrystallisiert²⁾. Die Amidosäuren der Pyridinreihe gehen dagegen merkwürdigerweise unter dem Einflusse von Methylalkohol schon bei 100° unter Abspaltung der Amidogruppe in Estersäuren über (Kirpal³⁾).

Zur Bildung der Amidosäureester von aromatischen Substanzen ist das Verfahren auch nicht zu verwenden, doch kann man diese Derivate auf einem Umwege erhalten (Nachenius⁴⁾).

¹⁾ B. 20, 2224 (1887). — B. 24, 3104 (1891). Hier noch weitere Literaturangaben.

²⁾ Rec. 18, 358 (1899).

³⁾ M. 21, 959 (1900).

⁴⁾ Rec. 18, 364 (1899).

Sehr leicht reagieren indessen die Isoimide. (Van der Meulen)¹⁾.

Über Aufspaltung der Säureimide durch Phenole: Van Benkeleveen, Rec. **19**, 32 (1900).

4. Abbau der Säureimide nach Hofmann.

Die Säureimide lassen sich eben so leicht wie die Säureamide mittelst alkalischer Brom(Chlor)lösung abbauen (siehe pag. 580).

Es zeigt sich dabei oftmals, dass unterchlorigsaures Alkali bessere Resultate gibt als Hypobromit²⁾.

Zur Darstellung von Anthranilsäure z. B. verfährt man nach dem D. R. P. 55988 Kl. 22 (1891) folgendermassen:

Ein Gewichtsteil fein verteiltes Phtalimid wird gleichzeitig mit zwei Gewichtsteilen festem Natronhydrat in sieben Gewichtsteilen Wasser unter Kühlung aufgelöst, dann gibt man unter beständigem Rühren zehn Gewichtsteile auf 5.06 % NaOCl-Gehalt eingestellter Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80° C., bei welcher Temperatur sich die Umsetzung rasch vollzieht. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure oder Schwefelsäure und gibt einen genügenden Überschuss von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein grosser Teil der entstandenen Anthranilsäure krystallinisch abscheidet. Man filtriert und wäscht die Anthranilsäure mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man zweckmässig mit Kupferacetat, wodurch sich aus denselben schwer lösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in Anthranilsäure übergeführt wird.

Als Beispiel einer etwas anderen Ausführungsweise sei die Darstellung von o-Aminobenzophenon nach Graebe und Ullmann³⁾ angeführt.

Zur Überführung des Benzoylbenzoesäureamids in Aminobenzophenon ist es vorteilhaft, einen Überschuss von Natriumhypobromit anzuwenden. Das Amid benutzt man in feuchtem Zustande, wie man es beim Krystallisieren erhält. Man presst es nur aus und bestimmt in einer Probe den Gehalt an Amid. Vorher getrocknetes Amid muss mit Wasser sehr gut durchgerieben werden, eignet sich aber weniger gut und liefert wesentlich schlechtere Ausbeuten. Man kann auch die Menge des Amids nach der angewandten o-Benzoylbenzoesäure berechnen.

10 gr Amid werden mit 30 cm³ 10⁰/oiger Natronlauge gut verrieben und dies Gemisch in das Hypobromit eingetragen, welches man aus 15 gr Ätznatron, 15 gr Brom und 100 cm³ Wasser dargestellt hat und dem man ein Stückchen Eis zufügt, damit die Temperatur nicht über 8° steigt. Das Amid löst sich auf; bleibt etwas ungelöst, so filtriert man und be-

1) Rec. **15**, 323 (1896).

2) Graebe, B. **34**, 2111 (1901).

3) Ann. **291**, 12 (1896).

handelt den Rückstand mit einer neuen Menge Hypobromit. Das Filtrat wird nach Zusatz von 5 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sich gelbe Tropfen ausscheiden. Nach dem Erkalten werden dieselben fest und ist das erhaltene Aminobenzophenon meist sofort rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in schönen, dicken, monoklinen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 105°. Zu dem Filtrate vom Aminobenzophenon setzt man eine konzentrierte Bisulfitlösung (etwa 20 cm³) und dampft ein. Von nach dem Erkalten ausgeschiedenem unangegriffenem Amid wird abfiltriert und durch Ansäuern regenerierte Benzoylbenzoesäure gefällt.

Sechstes Kapitel.

Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.

Erster Abschnitt.

Reaktionen der Diazogruppe.

I. Diazoderivate der Fettreihe.

a) Qualitative Reaktionen.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe besitzen eine etwas andere Struktur als diejenigen der aromatischen Reihe, indem bei ihnen beide Stickstoffatome an denselben Kohlenstoff gebunden sind; streng genommen müsste man sie daher als „innere Azoverbindungen“ bezeichnen¹⁾.

Als echte Diazoverbindung der Fettreihe ist das diazoäthansulfonsaure Kalium²⁾ zu betrachten.

Als Unterschiede im Verhalten zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen sind hauptsächlich anzuführen:

1. Die Unfähigkeit der ersteren Diazoamidverbindungen zu bilden.
2. Das Bestreben, wenn irgend möglich an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwertige Atome oder Radikale zu substituieren.

So entstehen

- a) beim Kochen der Diazofettsäureester mit Wasser oder verdünnten Säuren Oxysäuren,
- b) mit Alkoholen und Phenolen die entsprechenden Äther,

¹⁾ Curtius, J. pr. (2) **39**, 114 (1888). — B. **23**, 3036 (1890).

²⁾ E. Fischer, Ann. **199**, 300 (1879).

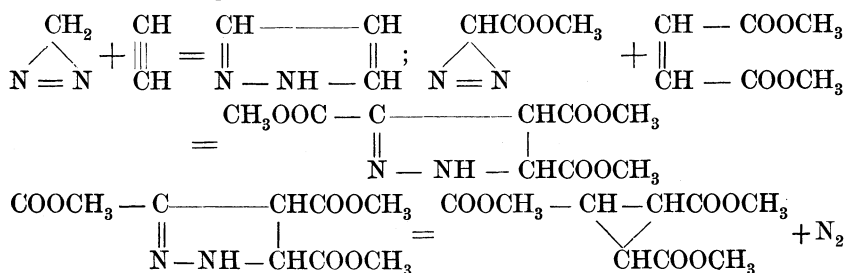
c) mit Halogenwasserstoffsäuren¹⁾ die betreffenden gesättigten Monohalogenverbindungen (Chlormethyl aus Diazomethan, Chloressigsäure aus Diazoessigester),

d) mit Halogenen Disubstitutionsprodukte (siehe unter den quantitativen Reaktionen),

e) mit organischen Säuren Oxyacylverbindungen (Acetylglykolsäure, Pikrylglykolsäure),

f) mit aromatischen Aminen die entsprechenden sekundären Basen.

3. Mit Acetylderivaten und mit den Estern ungesättigter Säuren entstehen Pyrazol bzw. Pyrazolinderivate. Letztere gehen beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylenkarbonsäureester über²⁾.



Pyrazolinreaktion von Knorr: B. **26**, 100 (1893). Siehe pag. 467.

4. Unter dem Einflusse konzentrierter Laugen werden Diazofettsäureester verseift und zugleich zu dimolekularen Verbindungen³⁾ polymerisiert. Die entstehenden Derivate zeigen mit konzentrierter Salpetersäure schöne purpurrote, blaue und grüne Färbungen.

5. Bildung von Pseudophenyllessigsäure: B. **29**, 108 (1896). — B. **32**, 705 (1899)..

b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe.

Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius⁴⁾ auf folgende Arten bestimmt werden:

1. durch Titration des Stickstoffs mit Jod,
2. durch Analyse des Jodderivates der Verbindung,
3. durch Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Wege.

¹⁾ Einwirkung von Flusssäure: Curtius, J. pr. (2) **38**, 429 (1887).

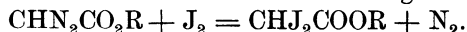
²⁾ B. **22**, 2165 (1889). — B. **27**, 1888, 3247 (1894). — Buchner, Ann. **273**, 214 (1893). — B. **31**, 2950 (1898). — B. **32**, 2299 (1899). — B. **33**, 3594 (1900).

³⁾ Curtius u. Lang, J. pr. (2) **38**, 582 (1887). — Hantzsch u. Silberrad, B. **33**, 58 (1900).

⁴⁾ J. pr. (2) **38**, 421 (1887). — B. **18**, 1285 (1885). — v. Pechmann, B. **27**, 1889 (1894).

1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod¹⁾.

Der Prozess vollzieht sich nach der Gleichung:



Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Äther gelöst und zu einer Auflösung der abgewogenen Menge Diazoester in Äther aus einer Bürette zufließen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Rot umschlägt.

Man erwärmt gegen das Ende der Reaktion die zu titrierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Der Farbenumschlag lässt sich scharf erkennen.

Die übrig bleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewichte vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodproduktes²⁾.

In dem Jodderivate des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen, oder noch einfacher so vorgehen, wie dies Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids angegeben hat.

Eine abgewogene Menge der Substanz wird in einem Becherglase von bekanntem Gewichte in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rotfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade wird der geringe Überschuss an Jod durch anhaltendes gelindes Erwärmen entfernt und der homogene, schön krystallisierende Rückstand gewogen.

Diese beiden Verfahren, den Stickstoffgehalt einer fetten Diazoverbindung mittelst Jod zu bestimmen, lassen sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Im Falle der Verunreinigung tritt der Farbenumschlag von Gelb in Rot viel eher ein, als aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist.

3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Wege.

Wegen der grossen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazosäureäther ist eine der pag. 595 geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

Man verfährt vielmehr wie folgt²⁾:

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Cylinder A (Fig. 157) ist ein U-förmig gebogenes dünnes Kapillarrohr r in der Weise eingesenkt, dass es das Niveau der Flüssigkeit ein Stück überragt. Über den einen Schenkel wird ein Messrohr E gestülpt, während der andere mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler B verbunden ist, an dessen unteres Ende ein

¹⁾ J. pr. (2) 38, 423 (1887).

²⁾ J. pr. (2) 38, 417 (1887).

sehr kleines Kölbchen *c* mit einem Gummistopfen, durch welchen ein löffelförmig gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

Dieses Kölbchen wird zum Teil mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0.2 gr) in dem kleinen Fläschchen *s* mit Glaskugelverschluss auf das löffelförmige Ende des Platindrahtes gebracht und das Kölbchen hierauf durch den Gummistopfen mit dem Kühler luftdicht verbunden. Sobald das Luftvolumen in dem Eudiometerrohr keine Veränderung mehr erleidet, was man in sehr empfindlicher Weise durch den Stillstand eines in der Kapillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolumen und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahtes in die Flüssigkeit hinein und erhitzt die letztere allmählich zum Sieden.

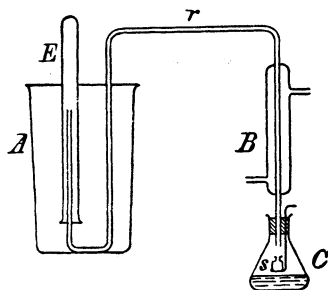


Fig. 157.

Nach wenigen Minuten ist die Zersetzung zu Ende, worauf man vollständig erkalten lässt, das Messrohr so weit in die Höhe schiebt, bis das Niveau der Flüssigkeit in demselben mit demjenigen des grossen Cylinders übereinstimmt, und nun das vergrösserte Volum unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abliest.

Die Differenz der Volumina entspricht dem Volum des ausgetriebenen Diazostickstoffs.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, welche neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so verwendet man als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Salzsäure und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstande durch Platinchlorid ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

Diese volumetrische Methode pflegt etwa 1—1¹/₂% zu niedrige Werte zu liefern.

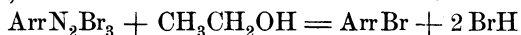
II. Aromatische Diazogruppe.

a) Reaktionen, welche unter Abspaltung des Stickstoffs verlaufen.

1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl¹⁾. Erfolgt beim Kochen der Diazoniumsulfate (Chloride) mit Wasser. Nitrate geben dabei als Nebenprodukte Nitrophenole.

¹⁾ Griess, Ann. **137**, 67 (1866). — Müller u. Hausser, C. r. **114**, 549, 669, 760, 1438 (1892). — Bull. (3) **9**, 353 (1893). — Hirsch, B. **24**, 325 (1891).

2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogene. Bezüglich des Ersatzes durch Chlor siehe pag. 532. Brom wird leichter, und noch leichter Jod eingeführt. Zur Einführung von Brom eignen sich besonders die Perbromide, welche bei Kochen mit Alkohol nach der Gleichung



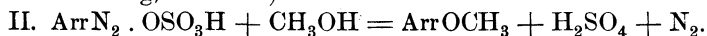
zerfallen.

Einführung von Fluor: Wallach, Ann. **243**, 739 (1888).

3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff¹⁾. Beim Kochen der Diazolösungen mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol wird gewöhnlich die Diazogruppe unter Eintritt von Wasserstoff eliminiert, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Es sind indessen zahlreiche Fälle bekannt geworden, wo die Reaktion nicht nach der Gleichung

I. $\text{ArrN}_2 \cdot \text{OSO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{ArrH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{CHO}$ allein, sondern mehr oder weniger auch unter Eintritt von Alkyloxyden (Phenolätherbildung) verläuft²⁾:



Der Verlauf der Reaktion hängt von der Natur des Alkohols, des Diazokörpers, der Säure, vom Drucke und der Temperatur ab.

In der Pyridinreihe scheint die Reaktion ausschliesslich nach Gleichung II zu erfolgen.

Andere Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Reduktion mit Zinnchlorür: Effront u. Merz, B. **17**, 2329, 2341 (1884). — Culmann u. Gasiorowsky, J. pr. (2) **40**, 97 (1889). — Mit Zinnoxidulnatron: Friedländer, B. **22**, 587 (1889). — Königs u. Carl, B. **23**, 2672 Anm. (1890). — Mit Kupferpulver und Ameisensäure: Tobias, B. **23**, 1632 (1890).

¹⁾ Griess, Ann. **137**, 67 (1866). — Remsen u. Graham, Am. **11**, 319 (1889). — Vgl. B. **9**, 899 (1876). — Ann. **217**, 189 (1883).

²⁾ Wroblewski, Ztschr. Chem. (1870), 164. — B. **3**, 98 (1870). — B. **17**, 2703 (1884). — Fittica, B. **6**, 1209 (1873). — Hayduck, Ann. **172**, 215 (1874). — Zander, Ann. **198**, 1 (1879). — Balentine, Ann. **202**, 351 (1880). — Payson, Ann. **221**, 210 (1883). — Mohr, Ann. **221**, 220 (1883). — Heffler, Ann. **221**, 351 (1883). — Brown, Am. **4**, 374 (1883). — Schulz, B. **17**, 468 (1884). — Haller, B. **17**, 1887 (1884). — Hofmann, B. **17**, 1917 (1884). — Remsen, B. **18**, 65 (1885). — Limpricht, B. **18**, 2176, 2185 (1885). — Widmann, B. **18**, 151 (1885). — Remsen u. Palmer, Am. **8**, 243 (1886). — Remsen u. Orndorff, Am. **9**, 387 (1887). — Remsen u. Graham, Am. **11**, 319 (1889). — Orndorff u. Lauffman, Am. **14**, 45 (1892). — Remsen u. Dashiell, Am. **15**, 105 (1893). — Metcalf, Am. **15**, 301 (1893). — Parks, Am. **15**, 320 (1893). — Shoer, Am. **15**, 379 (1893). — Beeron, Am. **16**, 235 (1894). — Marckwald, B. **27**, 1318 (1894). — Griffin, Am. **19**, 163 (1897). — Chamberlein, Am. **19**, 531 (1897). — Cameron, Am. **20**, 229 (1898). — Franklin, Am. **20**, 455 (1898).

Einwirkung von Phenol auf Diazokörper: Hirsch, B. **23**, 3705 (1890), — von Eisessig: Orndorff, Am. **10**, 368 (1888), — von Essigsäureanhydrid: Wallach, Ann. **235**, 233 (1886).

4. Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste: Sulfhydratgruppe: Klason, B. **20**, 349 (1887). — Bildung von Xanthogensäureestern und Thiophenolen: D. R. P. 45120 (1887). — Leuckart, J. pr. (2) **41**, 184 (1890). — Sulfinsäuren: Gattermann, B. **32**, 1136 (1899). — Nitrilbildung: Sandmeyer, B. **17**, 2653 (1884). — **18**, 1492 (1885). — Rhodanide: Gattermann, Hausknecht, B. **23**, 738 (1890). — Thurnauer, B. **23**, 770 (1890) u. s. w.

b) Reaktionen, bei welchen die Diazogruppe erhalten bleibt. (Kuppelungsreaktionen.)

1. Bildung von Diazoamidverbindungen.

Dieselben entstehen aus Diazokörpern und primären und sekundären Aminen der Fettreihe, Benzolreihe und Pyridinreihe, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten in gekühlter wässriger Lösung zusammenbringt. Das betreffende Amin wird in Form eines Mineralsalzes angewandt und durch die entsprechende Menge Natriumacetatlösung freige macht. Die in Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Diazoamidkörper können aus alkalihaltigem Alkohol¹⁾ umkrystallisiert oder durch Digerieren mit alkoholischer Schwefelammonlösung gereinigt werden²⁾. Sie sind im allgemeinen gelb gefärbt; das Diazoamidohydroisochinolin dagegen ist farblos.

Reaktionen der Diazoamidkörper: $\text{Arr} - \text{N} = \text{N} - \text{NHR}$.
(R)

1. Das Wasserstoffatom der Imidogruppe zeigt die typischen Reaktionen eines sekundären Aminwasserstoffs, es ist auch durch Metall vertretbar.

Bei aromatischen Diazoamidkörpern, bei denen Desmotropie vorliegt, hat sich Phenylisocyanat als diagnostisch wertvolles Reagens erwiesen³⁾.

2. Unterschiedlich von den Diazokörpern färben sich die Diazoaminokörper in alkoholischer Lösung nicht auf Zusatz von m-Phenylendiamin. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure entsteht aber eine tieforangerote Färbung (Chrysoidinreaktion⁴⁾).

1) Schraube, B. **30**, 1399 (1897).

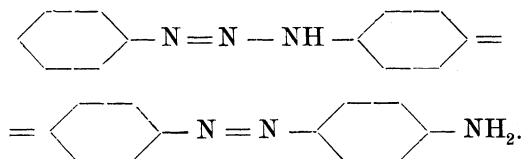
2) Bernthsen u. Goske, B. **20**, 928 (1887).

3) Bamberger, B. **27**, 2933 (1894). — Bamberger u. Dieckmann, B. **26**, 1210 (1893).

4) Heinr. Goldschmidt u. Holm, B. **21**, 1016 (1888). — Goldschmidt u. Molinari, B. **21**, 2557 (1888). — Goldschmidt u. Bardach, B. **25**, 1359 (1892). — v. Pechmann, B. **28**, 874 (1895). — Schraube u. Fritsch, B. **29**, 288 (1896).

Kuppelungsreaktionen.

3. Aromatische Diazoaminoverbindungen mit unbesetzter Parastellung¹⁾ gehen beim Stehen ihrer alkoholischen Lösungen (mit etwas salzsaurem Anilin etc.) in Para-Aminoazoverbindungen über²⁾:



Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist der Stärke der Säure des angewandten Anilinsalzes proportional: vgl. Goldschmidt u. Reinders, B. **29**, 1369, 1899 (1896).

4. Die Diazoamidokörper zeigen im übrigen alle Reaktionen der Diazokörper, nur sind sie viel beständiger, und werden erst bei höheren Temperaturen und weniger explosionsartig zersetzt.

Über ihre quantitative Bestimmung siehe pag. 595.

2. Bildung von Azofarbstoffen.

Sterische Behinderung der Kuppelungsfähigkeit. Zur Bildung von Amidoazoverbindungen sind von den tertiären Aminen nur jene befähigt, welche entweder die Parastellung oder beide Orthostellungen unbesetzt enthalten. Im ersteren Falle entstehen Para- im letzteren Ortho-amidoazoverbindungen.

Ist die Parastellung frei, aber eine oder beide Orthostellungen besetzt, so lässt sich die Kuppelung im allgemeinen gar nicht, oder doch nur sehr schwierig und nur mit den reaktionsfähigsten Diazokörpern (p-Nitranilin) erzwingen^{3) 4) 5)}. Sekundäre Amine hingegen lassen sich unter diesen Umständen ganz normal kombinieren⁶⁾.

Das Gleiche gilt von den Oxyazokörpern⁷⁾, nur tritt bei Phenolen mit besetzter Parastellung manchmal dadurch Azofarbstoffbildung ein, dass der Substituent (namentlich Karboxyl: Paraoxybenzoesäure) abgespalten wird⁸⁾.

1) O. N. Witt, B. **10**, 1309 (1877).

2) Kekulé, Z. f. Ch. (1866), 689. — B. **25**, 1376 (1892).

3) In gewissen Fällen lässt sich auch bei besetzter Parastellung Umlagerung erzwingen. B. **17**, 77 (1884).

4) Friedländer, M. **19**, 627 (1898).

5) Weinberg, B. **25**, 1612 (1892).

6) Die entgegengesetzten Resultate von Heidelberg, B. **20**, 150 (1887) sind nach Friedländer falsch.

7) Limpricht, Ann. **263**, 236 (1891). — Kostanecki u. Zibel, B. **24**, 1695 (1891).

8) Nölting u. Kohn, B. **17**, 358 Anm. (1884).

Unterscheidung von Para- und Orthooxyazokörpern: Liebermann u. Kostanecki, B. **17**, 885 (1884). — H. Goldschmidt u. Rosell, B. **23**, 487 (1890). — Lagodzinski u. Mateesen, B. **27**, 961 (1894).

Über einen Fall der Bildung des Orthooxyazokörpers bei unbesetzter Parastellung: Michel u. Grandmougin, B. **26**, 2353 (1893).

c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen.

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe¹⁾²⁾ erfolgt gewöhnlich ähnlich der pag. 590 angeführten Methode, am besten jedoch im Lunge'schen Nitrometer unter Benutzung 40%iger Schwefelsäure (Bamberger³⁾).

Wird die Bestimmung im Kohlensäurestrome ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben (Hantzsch⁴⁾), wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind.

Bei der Bestimmung mittelst des Nitrometers ist die Tension der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1.306 (15°) nach Regnault mit 9,4 mm in Rechnung zu bringen.

Den Diazostickstoff normaler Diazotate bestimmt Hantzsch⁵⁾ durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlensäure im Kältegemisch, nachheriges Zufließenlassen von Kupferchlorürlösung und schliessliches Erhitzen bis zum Sieden, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltene Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volum des Diazostickstoffs abgezogen wird.

Zur Stickstoffbestimmung in dem Zinnchloriddoppelsalze des m-Diazobenzaldehydchlorids übergossen Tiemann und Ludwig⁶⁾ die Substanz in einem Kölbchen mit ausgekochtem Wasser und verbunden einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, andererseits mit einem Gasableitungsrohre. Nach der Verdrängung aller Luft aus dem Apparate wurde das Gasableitungsrohr unter ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer gebracht und die im Kolben befindliche Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt, schliesslich aller entwickelte Stickstoff durch erneutes Einleiten von Kohlensäure in die Messröhre übergetrieben.

Häufiger als die eigentlichen Diazokörper werden Diazoamidokörper untersucht. Goldschmidt und Reinders⁷⁾ sind zu diesem

1) Knoevenagel, B. **23**, 2997 (1890).

2) Pechmann u. Frobenius, B. **27**, 706 (1894).

3) B. **27**, 2598 (1894).

4) B. **23**, 1741 (1895).

5) B. **33**, 2159 Anm. (1900).

6) B. **15**, 2045 (1882).

7) B. **29**, 1369 (1896). — Vaubel, Z. ang. **15**, 1210 (1902).

Zwecke zuerst so verfahren, dass sie die zu untersuchende gewogene Substanz in ein Kölbchen spülten und dieses nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Hempel'schen Bürette in Verbindung brachten. Dann wurde das Kölbchen erwärmt, solange noch Gasentwicklung wahrzunehmen war. Nach dem Auskühlen des Kölbchens wurde die dem Diazostickstoff entsprechende Volumzunahme gemessen. So einfach dieses Verfahren war, so bot es doch einen grossen Übelstand. Es war nämlich schwierig, Kölbchen und Bürette auf die gleiche Temperatur zu bringen, und bei dem relativ grossen Volumen des im Kölbchen enthaltenen Gases konnten so recht erhebliche Fehler gemacht werden.

Besser ist folgendes Verfahren derselben Autoren¹⁾⁴⁾: Das Kölbchen, in welches die abgewogene Substanz gebracht worden ist, wird nach Beschickung mit 50 cm³ einer 33%igen Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein Gaszuleitungsrohr befindet, während in der anderen ein kurzer Rückflusskühler mit Wasserkühlung steckt. Das obere Ende des Kühlers ist mit einem mit Natronlauge gefüllten Städ el'schen Stickstoffbestimmungsapparate verbunden. Durch das Zuleitungsrohr wird solange luftfreie Kohlensäure (aus gekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene Kölbchen getrieben, bis das Gas von der Natronlauge vollständig absorbiert wird. Dann wird das Kölbchen rasch erhitzt und das entwickelte Gas im Städ el'schen Apparate aufgefangen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird wieder Kohlensäure durch den Apparat geführt. Nachdem das Gas eine Zeit lang über der Natronlauge gestanden ist, wird es zur Messung des Volumens in ein Eudiometer übergefüllt. Die Berechnung des Prozentgehaltes an Diazostickstoff erfolgt nach Ableseung der Temperatur und des Barometerstandes nach der gewöhnlichen Formel.

Da übrigens eine geraume Zeit erforderlich ist, um die Luft vollständig aus dem Apparate zu vertreiben, während dessen die Säure umlagernd zur Aminoazoverbindung gewirkt haben kann²⁾, haften auch dieser Methode kleine Fehler an, die Mehner³⁾ folgendermassen vermeidet.

Sein Apparat, der es gestattet, die Substanz erst dann mit der Säure in Berührung zu bringen, wenn die Entwicklung beginnen soll — besitzt die aus Fig. 158 ersichtliche Einrichtung.

Ein nicht zu dünnwandiges Reagensrohr von ca. 10 bis 12 cm Länge und 3 cm Durchmesser ist mit einem dreifach durchbohrten, gut schliessenden Gummistopfen verschlossen. Durch denselben führen zwei Glasröhren, die eine a, welche dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten

1) B. **29**, 1369 (1897).

2) Friswell u. Green, B. **19**, 2034 (1886).

3) J. pr. (2) **63**, 305 (1901).

4) Goldschmidt u. Merz, B. **30**, 671 (1897).

ist, leitet zum Eudiometer, die andere b besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kipp'schen Kohlensäureentwicklungsapparat, dessen anderer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führt. Das Rohr b ist ebenfalls direkt unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Bohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ansatzrohr eines mit einem gut schliessenden Hahne versehenen Tropftrichters in das Innere des Gefässes hinein. Vor Beginn der Analyse bringt man die Substanz auf den Boden des Entwicklungsgefässes, füllt das Ansatzrohr des Tropftrichters bis wenig über den

Hahn mit ausgekochtem Wasser (um sicher zu sein, dass am Hahne luftdichter Schluss vorhanden ist), setzt unmittelbar an dem Ende von a auf den zum Eudiometer führenden Gummischlauch einen Quetschhahn und pumpt durch b die Luft aus, so gut als es eine Wasserstrahlluftpumpe in kurzer Zeit zu leisten vermag. Dann stellt man den Doppelhahn um und lässt Kohlensäure in den Apparat treten; hierauf pumpt man wieder luftleer und lässt abermals Kohlensäure eintreten. Nach nochmaligem Wiederholen dieser Operationen ist nur noch in dem zum Eudiometer führenden Schlauche Luft vorhanden. Diese

treibt man nach dem Öffnen des Quetschhahns durch einen raschen Kohlensäurestrom aus und überzeugt sich schliesslich, dass das entweichende Gas von Alkalilauge vollständig absorbiert wird. Nunmehr schliesst man den Hahn an b, beschickt den Tropftrichter mit starker Salzsäure und lässt von dieser so viel in den Apparat eintreten, dass sie denselben zu ungefähr $\frac{1}{5}$ seines Volumens erfüllt. Man erhitzt nun rasch zum Sieden; die Stickstoffentwicklung ist bald beendet. Um das Gas aus dem Entwicklungsgefässe in das Eudiometer überzutreiben, lässt man am besten ausgekochtes Wasser aus dem Tropftrichter zulaufen, bis der Apparat fast vollständig damit erfüllt ist. Den Gasrest treibt man noch durch einen Strom von Kohlensäure über, was in wenigen Augenblicken geschehen ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist der Apparat sofort zu neuem Gebrauche fertig.

Bei sorgfältigem Arbeiten lässt die Methode die Genauigkeit einer Dumas'schen Stickstoffbestimmung leicht erreichen, wenn nicht übertreffen. Die Zeitdauer einer Bestimmung ist eine äusserst geringe.

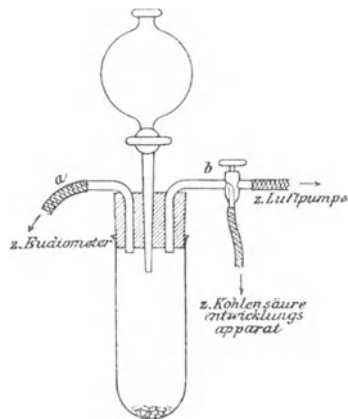


Fig. 158.

Titration der Diazoaminokörper nach Vaubel¹⁾.

Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoamidobenzol durch Brom nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NNHC}_6\text{H}_5 + 6\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NBr} + \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2 + 2\text{HBr}$$

in Diazobenzolbromid und Tribromanilin zerlegt.

Diese Reaktion lässt sich nun zur titrimetrischen Bestimmung der Diazoaminoverbindungen überhaupt verwenden.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur eintretenden bleibenden Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier.

Es wird gerade so viel Brom verbraucht, als zur Bildung z. B. von Tribromanilin erforderlich ist, neben Bildung der äquivalenten Menge der Diazoverbindung.

Der Endpunkt ist sehr gut erkennbar.

Zweiter Abschnitt.

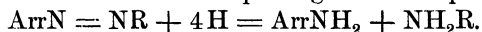
Azogruppe.

1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe.

Die Azokörper unterscheiden sich von den Diazokörpern durch ihre weit grössere Stabilität, sie werden beim Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert, die Azokohlenwasserstoffe lassen sich sogar bei hoher Temperatur unzersetzt destillieren.

Reduktionsmittel greifen dagegen sehr leicht an, die primären Reduktionsprodukte sind die Hydrazokörper, die sich leicht weiter unter Umlagerung verändern (siehe unter „Quantitative Bestimmung“ pag. 600).

Bei energischer Reduktion findet je nach Art des Azokörpers mehr oder weniger glatt eine vollkommene Spaltung des Azokörpers in Amine statt:



Diese Reaktion kann nach Witt zur Ermittlung der Konstitution des Farbstoffes verwertet werden. Die speziellen Reaktionsbedingungen müssen zwar für jeden Fall ausgearbeitet werden, im allgemeinen können aber die Angaben von Witt als Paradigma gelten²⁾.

Die Reduktion wird in salzsaurer Lösung mit Zinnsalz oder mit Zinn und Salzsäure³⁾ vorgenommen. Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak oder Lauge empfiehlt sich nicht, führt vielmehr nach Witt „regelmässig zu hoffnungsloser Schmierbildung⁴⁾“.

1) Z. ang. 1902, 1210.

2) B. 21, 3471 (1888).

3) Grandmougin u. Michel, B. 25, 981 (1892).

4) Vgl. dagegen das D. R. P. 82426, kl. 12 (1895).

Bei der Untersuchung eines Farbstoffes unbekannter Konstitution hat also die Bestimmung des in Form von Diazoverbindung angewandten Amins zuerst nach bekannten Methoden zu geschehen, dann folgt die Bestimmung der angewandten Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure, wenn nötig unter Rücksichtnahme auf die Natur des bereits gefundenen Monamins, in einem besonderen Versuche. Als passende Menge benutzt man 1 gr des vorher durch Krystallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz oder dergleichen befreiten Farbstoffes.

Als zweckmässigstes Reduktionsmittel benutzt man Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn dasselbe nur in mässigem Überschusse verwendet wird, so dass nach beendeter Reaktion wesentlich nur Zinnchlorid in mässig saurer Lösung vorliegt, so wird eine Ausscheidung schwer löslicher Zinndoppelsalze wohl nur selten erfolgen und eine Befreiung der erhaltenen Produkte von Zinn keine Schwierigkeiten bereiten. Als passende Zinnsalzmenge benutzt man 2 gr des krystallisierten Salzes. Dieselbe ist bei den kleinstmolekularen dieser Farbstoffe gerade noch ausreichend, während für Farbstoffe mit höherem Molekül schon ein kleiner Überschuss vorliegt. Auch die Salzsäure ist auf das nötige Mass zu beschränken. Am besten benutzt man eine fertig bereitete Auflösung von 40 gr Zinnsalz in 100 cm³ chemisch reiner Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19), welche Zinn und Salzsäure im erfahrungsgemäss besten Verhältnisse enthält. 6 cm³ dieser Lösung entsprechen 2 gr Zinnsalz.

Die Reduktion wird am besten so vorgenommen, dass man die abgewogene Menge von 1 gr des Farbstoffes in der gerade ausreichenden Menge siedenden Wassers löst. Die meisten der in Betracht kommenden Farbstoffe lösen sich in 10 Teilen siedenden Wassers, man wird daher fast immer mit 10 cm³ desselben ausreichen. Einige wenige Farbstoffe erfordern mehr Wasser, keiner mehr als 20 Teile.

Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man das Kölbchen vom Feuer und fügt nun auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 cm³ der Reduktionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduktion innerhalb weniger Augenblicke, oft unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit.

Je nach der Natur der vorliegenden Substanz erfolgt dann die Ausscheidung der gesuchten Amidonaphtol- oder Naphtylendiaminsulfosäure schon in der Wärme oder beim Erkalten oder auch gar nicht. Im letzteren Falle wird man durch Versetzen kleiner Proben der Reduktionsflüssigkeit mit Fällungsmitteln untersuchen müssen, welches derselben dem vorliegenden Falle entspricht. Unter allen Umständen führt schon das Verhalten des Farbstoffs bei der in angegebener Weise ausgeführten Reduktion zur Sonderung in Gruppen, innerhalb deren die einzelnen gebildeten Reduktionsprodukte durch wenige nach ihrer Reinabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

Grandmougin und Michel ziehen es vor, bei jeder Reduktion die nötige Menge Zinn in Salzsäure aufzulösen, anstatt Zinnsalz anzuwenden.

Als Beispiel einer Spaltung nach dieser Methode sei die Darstellung des 2,1-Amidonaphtols angeführt.

Man löst 100 gr Orange II in einem Liter siedenden Wassers auf und fügt unter Umschwenken zur warmen Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von 130 gr Zinn in $\frac{3}{4}$ Liter technischer Salzsäure. (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $\frac{1}{4}$ Liter, wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $\frac{1}{4}$ Liter zugegeben u. s. f. bis zur vollständigen Auflösung. Zum Schlusse sind einige Tropfen Platinchloridlösung vorteilhaft.)

Die Reaktion ist sehr heftig, ein intermediär gebildeter roter Niederschlag löst sich wieder auf und nach Zugabe des ganzen Zinnchlorürs ist die Flüssigkeit meistens entfärbt, wenn nicht, so genügt kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Sollten in der entfärbten Lösung Unreinigkeiten sein, so kann man von denselben abfiltrieren, muss aber rasch arbeiten, um ein Auskrystallisieren auf dem Filter zu verhindern.

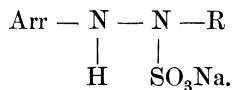
Beim Abkühlen erstarrt die Lösung vollständig zu einem Brei von glänzenden Krystallen des salzsauren Amidonaphtols. Dieselben sind fast rein, speziell zinn- und sulfanilsäurefrei: Man filtriert sie ab und wäscht mit etwas verdünnter Salzsäure nach. So erhalten bildet das salzsaure Amidonaphtol glänzende reine Krystalle, welche sich aber bald violett färben.

Das Umkrystallisieren erfolgt wie bei allen anderen Amidonaphtolen durch Auflösen in wenig siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure.

Weiteres über die Reduktion und Spaltung von Azokörpern siehe pag. 613.

Über Unterscheidung von Azo- und Hydrazoverbindungen durch Brom: Armstrong, Proc. **15**, 243 (1899).

Azokörper verbinden sich¹⁾ mit Natriumbisulfit zu Additionsprodukten der Formel:



2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe.

Dieselbe kann nach dem Limpricht'schen Verfahren²⁾ vorgenommen werden. Man erhitzt die Substanz entweder mit der sauren Zinn-

¹⁾ Spiegel, B. **18**, 1481 (1885).

²⁾ Siehe Bestimmung der Nitrogruppe pag. 635. — Siehe auch Schultz, B. **15**, 1539 (1882). — **17**, 464 (1884).

chlorürlösung oder nachdem man die letztere mit der Seignettesalz-Sodalösung bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlages versetzt hatte, mehrere Stunden auf 100°. Es werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen nach der Gleichung:



Dritter Abschnitt.

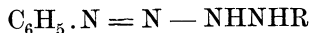
Reaktionen der Hydrazingruppe¹⁾.

1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

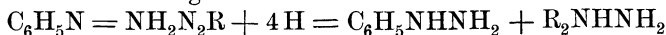
a) Primäre Basen RNH — NH₂.

Im allgemeinen zeigen die primären aliphatischen Hydrazine grosse Ähnlichkeit mit den entsprechenden aromatischen Verbindungen (siehe dieselben pag. 604). Verschiedenheiten treten nur dort zutage, wo die stärkere Basicität der ersteren und die grössere Unbeständigkeit ihrer Stickstoffgruppe gegen oxydierende Agentien zur Geltung kommt. Besonders ist in dieser Beziehung das Verhalten der primären Basen gegen Diazobenzol und salpetrige Säure hervorzuheben.

Verhalten gegen Diazobenzol. Trägt man ein Salz des Diazobenzols in eine kalte wässrige Lösung der Base ein, so findet momentan ohne jede Gasentwicklung Abscheidung eines ätherlöslichen, schwach gelben Öles statt, das im wesentlichen aus dem Diazobenzolazid



besteht. Dieses sehr zersetzliche Produkt zeigt alle Reaktionen des Diazobenzols und des Alkylhydrazins und wird beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung analog den Diazoamidkörpern quantitativ nach der Gleichung:



gespalten.

Verhalten gegen salpetrige Säure. Während salpetrige Säure mit Phenylhydrazin glatt Diazobenzolimid liefert, ist der Vorgang in der Fettreihe sehr kompliziert, das Hydrazin wird unter starker Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Karbylaminreaktion zeigen die primären Hydrazine in intensiver Weise.

Neutrale Kupferchloridlösung wird sofort entfärbt, die schwach gelbe Lösung scheidet jedoch erst beim Erwärmen Kupferoxydul ab.

¹⁾ E. Fischer, B. 8, 589 (1875). — 9, 111 (1876). — 11, 2206 (1878). — Ann. 190, 67 (1877). — 199, 281 (1879). — Renouf, B. 13, 2171 (1880). — v. Brüning, Ann. 253, 9 (1889). — Curtius, J. pr. (2) 39, 47 (1889). — Harries, B. 27, 696 (1894). — B. 27, 2276 (1894).

Von Säurechloriden werden die Basen leicht in amidartige Derivate verwandelt, von denen die Paranitrobenzoylderivate besonders schön krystallisieren.

Jodäthyl reagiert in der für primäre Amine normalen Weise.

In Äther sind diese Basen unlöslich; sie liefern schwer lösliche Chlorhydrate. Auch die Oxalylverbindungen und die Pikrylverbindungen sind charakteristisch.

Aldehyde reagieren glatt unter Wasserabspaltung.

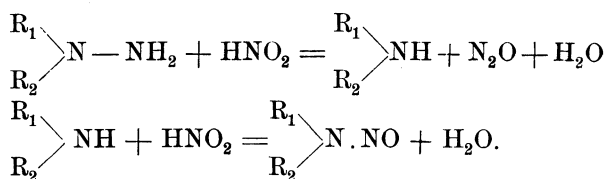
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen $RR_1N - NH_2$.

Dieselben zeigen im allgemeinen keine wesentliche Verschiedenheit von den aromatischen Basen.

Mit Säurechloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff tritt schon in der Kälte lebhaftere Wechselwirkung ein.

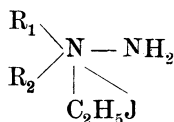
Als typische Reaktionen sind das Verhalten gegen salpetrige Säure, Jodäthyl und oxydierende Agentien hervorzuheben.

Durch salpetrige Säure werden die Basen glatt unter Entwicklung von Stickoxydul in die entsprechenden Nitrosamine verwandelt, dabei entsteht intermediär die sekundäre Aminbase, die erst in einer zweiten Phase der Reaktion in Nitrosamin verwandelt wird.

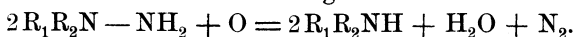


Thionylchlorid wirkt in glatter Reaktion auf die primäre Amingruppe¹⁾.

Jodäthyl vereinigt sich mit dem Hydrazin zu einer quaternären Ammoniumverbindung



Fehling'sche Lösung wird erst in der Wärme oder selbst dann nur schwer reduziert nach der Gleichung:



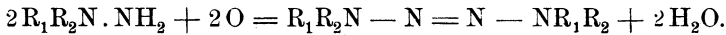
Stärker wirkende Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) wandeln die Basen in Tetrazone um, die in Form der (explosiven) Platindoppelsalze analysiert werden können.

¹⁾ Michaelis u. Storbeck, B. 26, 310 (1893).

Verlässlicher ist die quantitative Bestimmung des Dialkylhydrazins durch Oxydation¹⁾.

Das Hydrazin wird in verdünnter wässriger oder ätherischer Lösung durch allmählichen Zusatz von gelbem Quecksilberoxyd zersetzt. Dabei darf keine Gasentwicklung stattfinden.

Nach Beendigung der Oxydation werden die Quecksilberverbindungen filtriert, zur Entfernung des Tetrazons sorgfältig mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und das durch Salzsäure abgeschiedene Kalomel bei 130° getrocknet und gewogen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



c) Symmetrische (bisekundäre) Basen RNH—NHR²⁾.

Dieselben zeigen in ihrem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit den primären Basen.

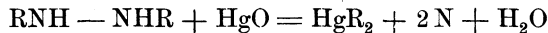
Fehling'sche Lösung und Silbernitrat werden sehr leicht reduziert.

Die Chlorhydrate sind schwer löslich.

Die Basen zeigen die Karbylaminreaktion.

Von den asymmetrischen Basen unterscheiden sie sich hauptsächlich im Verhalten gegen Quecksilberoxyd.

Trägt man in eine eisgekühlte wässrige Lösung der Base vorsichtig rotes Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein, so wird dasselbe schnell reduziert, es entwickeln sich Blasen und nach der Gleichung

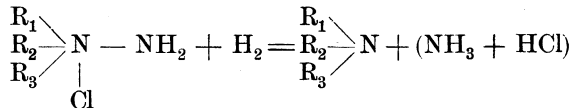


wird giftiges Quecksilberalkyl gebildet, das sich durch seinen intensiven Geruch bemerkbar macht.

Salpetrige Säure bildet in ziemlich glatter Reaktion Alkylnitrit.

d) Quaternäre Basen.

Dieselben werden in Form ihrer Salze bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefel oder Essigsäure nach der Gleichung:



in Trialkylamin und Ammoniak gespalten.

¹⁾ E. Fischer, *Ann.* **199**, 322 (1879). — Franchimont u. van Erp *Rec.* **14**, 321 (1895). — Renouf, *B.* **13**, 2173 (1880).

²⁾ Harries, *B.* **27**, 2279 (1894). — Harries u. Klamt, *B.* **28**, 504 (1895). — Franke, *M.* **19**, 530 (1898). — Harries u. Haga, *B.* **31**, 63 (1898).

Die durch Silberoxyd aus den Salzen abscheidbare freie Base zerfällt dagegen bei höherer Temperatur in Wasser, Alkylen und sekundäres Hydrazin.

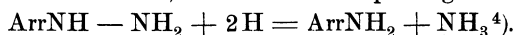
Die quaternären Basen reduzieren Fehling'sche Lösung nicht.

2. Aromatische Hydrazinverbindungen.

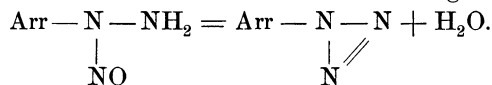
a) Primäre Hydrazine.

1. Durch Oxydationsmittel wie Kupfersulfat¹⁾ oder Eisenchlorid²⁾ oder Wasserstoffsuperoxyd³⁾ werden die Hydrazine zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen oxydiert (siehe auch quantitative Bestimmung).

2. Kräftig wirkende Reduktionsmittel (andauerndes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure) führt zu einer Spaltung:



3. Mit salpetriger Säure entstehen labile Nitrosoderivate, die leicht durch Erwärmen mit Alkali in Diazoimide übergehen⁵⁾.

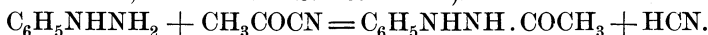


4. Einwirkung von Diazobenzol⁶⁾. Dieselbe führt in mineral-saurer Lösung ebenfalls zur Diazoimidbildung.

5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung) siehe pag. 411.

Nicht auf alle die Gruppe C — CO — C enthaltende Körper wirken die Hydrazine in gleicher Weise ein.

So reagieren die Säurecyanide R — CO — CN auf Phenylhydrazin nicht wie Ketone, sondern wie Säurechloride⁷⁾.



Auf Körper mit der Atom-Gruppierung CO — CHO (Ketonalkohole, Zuckerarten) wirkt Phenylhydrazin unter Oxydation⁸⁾, wobei Orthodiketone entstehen, die mit zwei Molekülen der Base reagieren (Osazonbildung pag. 479).

Auf Laktone wirken nur die freien Hydrazine, unter Bildung von Additionsprodukten; bei Gegenwart von Säuren tritt diese Addition höchstens

1) Baeyer, Haller, B. 18, 90, 92 (1885).

2) Zinke, B. 18, 786 (1885).

3) Wurster, B. 20, 2633 (1887).

4) E. Fischer, Ann. 190, 156 (1877).

5) E. Fischer, Ann. 190, 89, 93, 158, 181 (1877).

6) Griess, B. 9, 1657 (1876). — E. Fischer, Ann. 190, 94 (1877). — Wohl, B. 26, 1587 (1893).

7) Pechmann u. Wehsarg, B. 21, 2999 (1888).

8) E. Fischer. B. 17, 579 (1884).

spurenweise ein. Salzsäures Phenylhydrazin reagiert im allgemeinen nur mit Aldehyden, nicht mit Monoketonen, mit α -Diketonen erhält man aber Mono- und Dihydrzone (Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff¹).

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung¹)²).

Man löst die zu untersuchenden Karbonylverbindungen in 50 bis 80⁰/oigem Alkohol auf, dann wird eine ganz ebensolche Lösung von Phenylhydrazin hergestellt, welches durch Krystallisation aus dem doppelten Volum Äther bei ca. -10° gereinigt wurde. Das Gewicht der Substanz wird so gewählt, dass nach Mischung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin eine $\frac{1}{100}$ normale Lösung erhalten wird. Nach einstündigem Stehen bei einer zwischen $15-17^{\circ}$ schwankenden Zimmertemperatur wird das Quantum des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins nach E. v. Meyer³) oder Strache⁴) bestimmt. Unter den Bedingungen der Titration wirkt nach Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff das Jod auf das gebildete Hydrazon nicht ein.

Da der Alkohol selbst nach sorgfältiger Reinigung gewisse Mengen Aldehyd enthält, ist stets eine blinde Probe auszuführen.

Einwirkung der Hydrazine auf Chinone siehe pag. 469.

6. Säurechloride, Anhydride und Ester organischer Säuren reagieren mit den primären Hydrazinen wie mit primären Aminen unter Bildung von säureamidartigen Verbindungen; als Nebenprodukte (namentlich bei der Reaktion mit Säurechloriden) entstehen Derivate, in denen beide Wasserstoffatome der Amingruppe acyliert sind.

Auch die Amidgruppe der Säureamide kann durch den Hydrazinrest verdrängt werden. (Pellizari⁵), Just⁶.)

Über Umwandlung von Oximen in Hydrzone siehe das Register.

Die Säurephenylhydrazide gehen beim Kochen mit Kupfersulfat und Ammoniak in Diarrylhydrazide über. Beim Erhitzen mit Ätzkalk auf 200° geben sie Indolinone.

Quantitative Bestimmung der Säurehydrazide pag. 609.

Bülow'sche Reaktion⁷)⁸).

Die Lösung der α -Säurehydrazide in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Chrom-

1) B. **34**, 1699 (1901).

2) Petrenko-Kritschenko u. Lord Kipanidze, B. **34**, 1702 (1901).

3) Siehe pag. 608.

4) Siehe pag. 453.

5) Gazz. **16**, 200 (1886).

6) B. **19**, 1202 (1888).

7) Ann. **236**, 195 (1886). — E. Fischer u. Passmore, B. **22**, 2730 (1889).

— Schiff, Ann. **303**, 200 (1898). — Wedel, Diss. Freiburg 73 (1900).

8) Bülow, B. **35**, 3684 (1902).

säure, Salpeter, Amylnitrit, Bleisuperoxyd) stark rot- bis blauviolett gefärbt. Beim Verdünnen verschwindet die Farbe. Manchmal tritt sie erst beim Erwärmen auf¹⁾. Diese Reaktion wird vielfach benutzt, um Hydrazide von Hydrazonen zu unterscheiden.

Die Reaktion ist aber nicht durchaus verlässlich. So gibt es eine Anzahl von echten Hydrazonen, welche ebenfalls die Reaktion zeigen (Phenylacetophenylhydrazon²⁾, α - und β -Benzaldehydphenylhydrazon³⁾⁴⁾, Mesoxalsäurephenylhydrazon, sog. Benzolazoacetone⁶⁾), ja nach Neufville und Pechmann ist sie den Phenylhydrazonen (??), Osazonen und den entsprechenden Derivaten des Methylphenylhydrazins allgemein eigentümlich⁵⁾. Nach v. Pechmann und Runge⁷⁾ ist die Bülow'sche Reaktion „ein äusserst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden und Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstere dabei rot, violett oder blau, letztere dagegen gar nicht gefärbt werden“.

Übrigens wird die Reaktion nach Tafel⁸⁾ (mit Kaliumbichromat oder Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel) auch von allen einfachen Aniliden und den Phenylkarbamide, Äthyltetrahydrochinolin, Dibenzoyl, m-Phenylendiamin etc. dann auch von Alkaloiden (Strychnin⁹⁾) gezeigt.

Andererseits tritt nach Widmann¹⁰⁾ bei einigen Phenylhydraziden (α -Isobutyl- α -Cuminoyl- α -Phenylglycinyphenylhydrazid) keine Färbung ein.

7. Beim Eintragen in kaltes Vitriolöl gehen Hydrazine mit unbesetzter Parastellung in p-substituierte Sulfosäuren über (Gallinek und Richter¹¹⁾).

8. Einwirkung von Thionylchlorid: Michaëlis, B. **22**, 2228 (1889).

b) Sekundäre Hydrazine.

I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine $\begin{matrix} \text{Alk} \\ \text{Arr} \end{matrix} > \text{N} - \text{NH}_2$

1. Die Hydrochloride der aliphatisch substituierten, „sekundären“ Hydrazine sind in Chloroform, Äther und Benzol löslich (Michaëlis¹²⁾,

1) Bülow, B. **35**, 3684 (1902).

2) B. **23**, 1074 (1890).

3) v. Pechmann, B. **26**, 1045 (1893).

4) Thiele u. Pickard, B. **31**, 1250 (1898).

5) Neufville und v. Pechmann, B. **23**, 3384 (1890).

6) Japp u. Klingemann, Ann. **247**, 190 (1888).

7) B. **27**, 1697 (1894).

8) B. **25**, 412 (1892).

9) Schaer, Arch. **232**, 251 (1894).

10) B. **27**, 2964 (1894).

11) B. **18**, 3173 (1885).

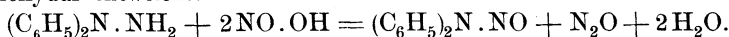
12) B. **30**, 2809 (1897).

Philips¹⁾ (Trennung von den primären Hydrazinen und sekundären Anilinen).

2. Fehling'sche Lösung reduziert erst in der Wärme. Siehe auch unter quantitativer Bestimmung.

3. Tetrazonbildung²⁾. Die gesättigten fettaromatischen Hydrazine werden durch Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid zu Tetrazonen oxydiert (siehe pag. 603). Die ungesättigten Hydrazine (Allylphenylhydrazin) liefern Tetrazone nur bei der Oxydation mit Eisenchlorid, während Quecksilberoxyd in andersartiger Weise verändert. (Michaëlis und Claessen³⁾.)

4. Salpetrige Säure führt zur Bildung von Nitrosaminen, wobei Stickoxydul entweicht:



Das Nitrosamin wird durch den Geruch, die Liebermann'sche Reaktion und die Wiederüberführbarkeit in Hydrazin charakterisiert.

Zur Ausführung der empfindlichen Hydrazinprobe⁴⁾ wird die wässrige Lösung des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure langsam bis fast zum Sieden erhitzt, filtriert und nach dem Übersättigen mit Alkali durch Fehling'sche Lösung geprüft. Die geringste Menge von Hydrazin gibt sich beim Erwärmen durch die Abscheidung von Kupferoxydul zu erkennen. Die Probe ist natürlich nur dann zuverlässig, wenn die ursprüngliche, auf Nitrosamin zu prüfende Lösung keine anderen Substanzen enthält, welche entweder für sich oder nach der Reduktion mit Zinkstaub Fehling'sche Lösung verändern. Hierhin gehören vor allem die Hydrazinbasen, das Hydroxylamin und die verschiedenen Säuren des Stickstoffes, welche sämtlich bei der Reduktion mit Zinkstaub Hydroxylamin bilden. In allen Fällen, wo die Anwesenheit dieser Produkte zu vermuten ist, destilliert man zur Entfernung derselben die Flüssigkeit zuvor mit Säuren resp. Alkalien, welche auf die Nitrosamine ohne Einfluss sind.

5. Einwirkung von Brenztraubensäure führt zu Bildung von Alkylindolkarbonsäuren⁵⁾.

II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine siehe unter Hydrazokörper (pag. 612).

c) Tertiär-sekundäre Basen⁶⁾.

Zur Reinigung der tertiären und quaternären Basen werden die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze benutzt, zur Trennung von tertiären Anilinen dienen die leicht löslichen Oxalate.

1) B. **20**, 2485 (1887).

2) E. Fischer, Ann. **190**, 182 (1877).

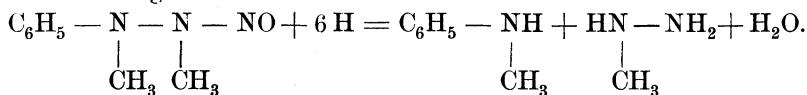
3) B. **22**, 2235 (1889). — B. **26**, 2174 (1893).

4) E. Fischer, Ann. **199**, 315 Anm. (1878).

5) E. Fischer u. Kuzel, B. **16**, 2245 (1883). — E. Fischer u. Hess, B. **17**, 567 (1884).

6) E. Fischer, Ann. **239**, 251 (1887). — Harries, B. **27**, 696 (1894).

Die tertiären Basen geben Nitroverbindungen, welche die Liebermann'sche Reaktion zeigen; durch starke Säuren wird die Nitrosogruppe abgespalten. Mit Zinkstaub und Essigsäure tritt Spaltung ein im Sinne der Gleichung:



Auch beim weiteren Alkylieren tritt teilweise Spaltung in fettes und aromatisches tertiäres Amin ein.

Die Azoniumbasen können nur durch feuchtes Silberoxyd freigemacht werden und geben mit Silbernitrat, Platinchlorid und Pikrinsäure schwerlösliche Salze.

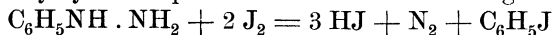
3. Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe.

1. Durch Titration.

Die aliphatischen Hydrazine lassen sich durch Titration mit Salzsäure unter Benützung von Methylorange als Indikator als zwei-basische Säuren titrieren. Die aromatischen Hydrazine werden dagegen schon durch ein Äquivalent Säure neutralisiert. (Strache¹⁾.)

2. Jodometrische Methode von E. v. Meyer²⁾.

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



oxydiert, so dass man dasselbe titrimetrisch bestimmen kann.

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

Auch mittelst Jodsäure, welche das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydiert, lässt sich dasselbe titrimetrisch bestimmen; man hat nur überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswert gegenüber einer schwefligen 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.

Diese Methode — welche auch zur Bestimmung anderer aromatischer Hydrazine und zur indirekten Bestimmung von Hydrazonen (siehe pag.

¹⁾ M. 12, 525 (1891). — Siehe auch pag. 530.

²⁾ J. pr. (2), 36, 115 (1887). — Stollé, J. pr. (2) 66, 332 (1902).

605) Verwendung finden kann — setzt natürlich die Abwesenheit von Körpern voraus, welche auf Jod, resp. Jodsäure und schweflige Säure einwirken.

So ist dieselbe nach Strache¹⁾ für ein Gemisch von salzsaurem Hydrazin und essigsäurem Natron — wie solches nach der Fischer'schen Vorschrift zur Hydrazonbereitung Verwendung findet — nicht anwendbar.

3. Methode von Strache, Kitt und Iritzer¹⁾²⁾.

Mittelst derselben lassen sich die aromatischen Hydrazine und Säurehydrazide bestimmen. Das Verfahren ist als indirekte Methode der Bestimmung von Hydrazonen auf pag. 453 beschrieben.

Zur Ausführung ist folgendes zu bemerken:

Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und die Lösung nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfließen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen können die pag. 457 geschilderten Übelstände eintreten, weshalb man in der dort beschriebenen Weise die Lösung unter erhöhten Druck bringt oder Amylalkohol zusetzt.

Bei 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 beendet ist.

Bei unlöslichen Substanzen verfährt man nach Hans Meyer³⁾ folgendermassen:

In einem Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt wird eine Mischung von 100 cm³ Fehling'scher Lösung und 150 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, gibt man noch einige Porzellanschrote in das Siedefäss.

Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen einerseits mit einem schräg gestellten Kühler luftdicht verbunden, während die zweite Bohrung in einem oben offenen Substanzröhrchen das feingepulverte Untersuchungsobjekt trägt. Über dem Röhrchen steckt in der Bohrung ein Glasstab von gleichem Kaliber.

Wenn sich im Kühlrohre ein konstanter Siedering gebildet hat, verbindet man das Kühlerende mit einem vertikalstehenden, unten umgebogenen Glasrohre, dessen kurzer Schenkel unter Wasser mündet.

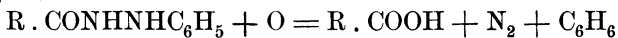
¹⁾ M. 12, 526 (1891).

²⁾ M. 13, 316 (1892). — 14, 37 (1893). — Vgl. Holleman u. De Vries, Rec. 10, 229 (1891). — De Vries, B. 27, 1521 (1894). — B. 28, 2611 (1895). — Petersen, Z. anorg. 5, 2 (1894).

³⁾ M. 18, 404 (1897).

Sobald keine Luftblasen mehr ausgetrieben werden, wird ein mit Wasser gefülltes Messrohr übergestülpt.

Nun drückt man den Glasstab so weit im Stopfen herab, dass das Substanzröhrchen herabfällt. Die Reaktion beginnt sofort, und nach der Gleichung:



wird sämtlicher Stickstoff ausgetrieben und verdrängt in der Messröhre das gleiche Volumen Wasser.

Nach kurzem Kochen ist die Bestimmung zu Ende.

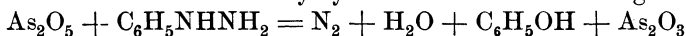
Handelt es sich bloss um die Analyse von Säurehydraziden, so kann man die Substanz auch durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseifen, auf 100 cm³ verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrates verwirft — und 50 cm³ 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 Vorteil sein, wenn die freie Säure im Wasser resp. 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.

Über Oxydation mit Kupfersalzen in saurer Lösung siehe Gallinek und von Richter, B. 18, 3177 (1885).

4. Methode von Causse¹⁾.

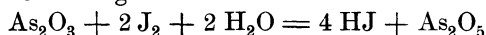
Arsensäure wird von Phenylhydrazin nach der Gleichung:



reduziert.

Die gebildete arsenige Säure wird entweder so bestimmt, dass man ein abgemessenes Quantum mit Uran titrierter Arsensäurelösung verwendet und nach der Reaktion den Überschuss von As₂O₅ zurücktitriert, oder indem man die arsenige Säure mit Jod in Gegenwart von Bikarbonat titriert.

Nach der Gleichung



entspricht ein Teil Jod 0.3897 Teilen As₂O₃.

Erfordernisse.

1. Arsensäurelösung: 125 gr As₂O₅ werden auf dem Wasserbade in 450 gr Wasser und 150 gr konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Lösen und Erkalten filtriert man und füllt mit Eisessig auf einen Liter auf.

¹⁾ C. r. 125, 712 (1897). — Bull. (3), 19, 147 (1898).

2. Eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung, von der also $1 \text{ cm}^3 = 0.0127 \text{ gr}$ Jod ist.
3. Eine Ätznatronlösung, 200 gr NaOH im Liter enthaltend. Dieselbe muss schwefelfrei sein.
4. Kaltgesättigte Natriumbikarbonatlösung.
5. Frische Stärkelösung.

Ausführung des Versuches.

0.2 gr freie Base oder Chlorhydrat werden in einem $\frac{1}{2}$ l Kolben mit 60 cm^3 Arsensäurelösung versetzt und gegen den Siedeverzug Platinschnitzel oder dergl. zugefügt. Man erwärmt gelinde unter Rückflusskühlung, um die Reaktion einzuleiten, und nach Beendigung derselben erhitzt man zum Sieden. Nach 40 Minuten lässt man erkalten, setzt 200 cm^3 Wasser und soviel Sodalösung zu, bis mit Phenolphthalein deutliche Violettfärbung eingetreten ist, säuert mit Salzsäure wieder an, fügt zur kalten Lösung erst 60 cm^3 Bikarbonatlösung, dann 3—4 Tropfen Stärkelösung und titriert dann mit Jod.

Da ein Teil As_2O_3 0.5454 Teilen Phenylhydrazin entspricht, ist die gefundene Hydrazinmenge

$$\text{Ph} = 0.5454 + 0.00495 \text{ V},$$

wobei V die Anzahl cm^3 der verbrauchten Jodlösung bedeutet.

Die Methode kann ebenso für die durch Kochen mit Säure spaltbaren Hydrazone verwendet werden, soweit die abgespaltenen Karbonylverbindungen nicht (wie die Aldehyde der Fettreihe) reduzierend auf die Arsensäure einwirken.

5. Methode von Denigès¹⁾.

Man kocht die mit Ammoniak und Natronlauge versetzte Probe mit einer gemessenen Menge Silbernitrat und titriert das nicht reduzierte Silber mit Cyankaliumlösung.

Bestimmung von Hydrazin und von Hydrazinsalzen: Curtius, J. pr. (2) **39**, 37 (1889). — Petersen, Z. anorg. **5**, 3 (1894). — Petrenko-Kritschenko u. Lord Kipanidze, B. **34**, 1702 (1901). — Hofmann u. Küspert, B. **31**, 64 (1898). — Stollé, J. pr. (2) **66**, 332 (1902).

¹⁾ Ann. Chim. (7), **6**, 427 (1895).

Vierter Abschnitt.

Reaktionen der Hydrazogruppe.**1. Aliphatische Hydrazoverbindungen**

sind die symmetrischen sekundären Hydrazine der Fettreihe¹⁾. Über dieselben siehe pag. 603.

2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen.

Dieselben reduzieren Fehling'sche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Sie bilden farblose, leicht veränderliche Öle.

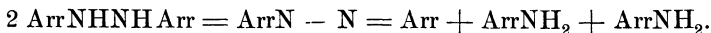
Quecksilberoxyd oxydiert zu den entsprechenden Azoverbindungen, welche durch ihre Flüchtigkeit und Indifferenz gegen Säuren ausgezeichnet sind. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird die Hydrazoverbindung zurückgewonnen und aus ätherischer Lösung mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. (Saures Oxalat.)

Salpetrige Säure liefert ebenfalls die Azoverbindung.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure tritt Spaltung ein in aromatisches und aliphatisches primäres Amin.

3. Aromatische Hydrazoverbindungen.a) Verhalten beim Erhitzen³⁾.

Beim Destillieren werden die Hydrazokörper derart verändert, dass ein Teil auf Kosten des anderen reduziert, und in zwei Moleküle primäres Amin gespalten wird, während der andere Teil durch Oxydation in den intensiv gefärbten Azokörper übergeht.



Über eine analoge Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff: Hegershoff, Inaug.-Diss. Heidelberg (1894).

¹⁾ Harries, B. 27, 2279 (1894). — Harries u. Klamt, B. 28, 504 (1895). — Harries u. Haga, B. 31, 63 (1898). — Franke, M. 19, 530 (1898).

²⁾ Tafel, B. 18, 1741 (1885). — Fischer u. Ehrhard, B. 11, 613 (1878). — Ann. 199, 325 (1879). — Fischer u. Knoevenagel, A. 239, 204 (1887).

³⁾ Melms, B. 3, 554 (1870). — Lermontow, B. 5, 235 (1872), — Stern, B. 17, 380 (1884).

b) Die Wasserstoffatome

der beiden Imidgruppen sind durch den Acetylrest vertretbar¹⁾, Phenylisocyanat²⁾ und Phenylsenföl³⁾ werden unter Harnstoffbildung addiert.

Dagegen ist die Benzoylierung von Hydrazokörpern eine sehr heikle Operation, da sehr leicht Umlagerung resp. Spaltung eintritt. Am besten arbeitet man nach der Methode von Biehringer und Busch⁴⁾ mit Benzoylchlorid und gelöschtem Kalk, indes gelingt es auch so nur eine Benzoylgruppe in das Hydrazobenzol einzuführen.

c) Verhalten gegen Carbonylverbindungen:

v. Perger, M. **7**, 191 (1886). — Müller, B. **19**, 1771 (1886). — Cornelius u. Homolka, B. **19**, 2239 (1886). — Cornelius, D. R. P. 39944, Kl. 22 (1886).

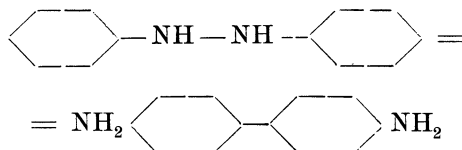
d) Salpetrige Säure

oxydiert in der Wärme zu Azokörpern⁵⁾.

e) Umlagerungsreaktionen.

 α) Diphenyl-(Benzidin-)umlagerung⁶⁾.

Aromatische Hydrazokörper mit freien Parastellungen verwandeln sich leicht unter dem Einflusse von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden Benzaldehyd und Chlorzink etc.⁷⁾ in Diphenylderivate:



das häufigst angewandte Umlagerungsmittel ist salzsaure Zinnchlorürlösung⁸⁾.

1) Schmidt u. Schultz, Ann. **207**, 327 (1881). — Stern, B. **17**, 380 (1884).

2) Goldschmidt u. Rosell, B. **23**, 490 (1890).

3) Marckwald, B. **25**, 3115 (1892).

4) B. **36**, 139 (1903). — Siehe übrigens Freundler, C. r. **134**, 1510 (1902).

5) Vgl. Baeyer, B. **2**, 683 (1869). — E. Fischer, Ann. **190**, 181 (1877).

6) Zinin, J. pr. **36**, 93 (1845). — Hofmann, Jb. (1863), 424. — Zinin, Ann. **85**, 328 (1853). — Fittig, Ann. **124**, 280, I (1862). — Ann. **137**, 376 (1866). — Werigo, Ann. **165**, 202 (1873).

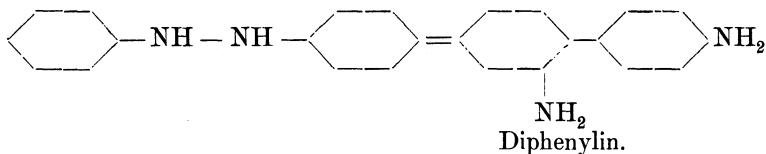
7) Stern, B. **17**, 379 (1884). — Bandrowski, B. **17**, 1181 (1884). — Clève, Bull. **45**, 188 (1886). — Elektrolytische Umlagerung: Löb, B. **33**, 2329 (1900). — Siehe auch Gintl, Z. ang. **15**, 1329 (1902).

8) Schmidt u. Schultz, Ann. **207**, 330 (1881). — Witt u. v. Helmont, B. **27**, 2352 (1894). — Witt u. Buntrock, B. **27**, 2366 (1894). — Täuber, B. **25**, 1022 (1892). — Schultz, B. **17**, 464—472 (1884). — Jacobson u. Fischer, B. **25**, 994 (1892). — Witt u. Schmidt, B. **25**, 1013 (1892).

Beispiel: Darstellung von Benzidin¹⁾.

Hydrazobenzol wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und ca. 5 Minuten sich selbst überlassen. Man versetzt dann mit Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch, äthert das Benzidin aus und krystallisiert es aus Wasser um, oder man versetzt die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Benzidin als schwer lösliches Sulfat abgeschieden wird.

Als Nebenreaktion findet Umlagerung in Ortho-Parastellung²⁾:



(Diphenylinumlagerung) statt.

β) Semidinumlagerung. Ist eine der Parastellungen im Hydrazobenzol substituiert, so tritt entweder auch Diphenylnumlagerung als Hauptreaktion ein, oder es erfolgt Spaltung (und Azokörperbildung) oder es erfolgt die nach Jacobson so benannte Semidin-Umlagerung³⁾ oder alle diese Reaktionen treten nebeneinander auf.

Für die Umlagerungsart der Hydrazokörper ist nicht nur die Stellung der Substituenten (auch der nicht in Parastellung befindlichen), sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einfluss.

Die diesbezüglichen Untersuchungen von Jacobson und seinen Schülern sind ausschliesslich mit salzsaurer Zinnchlorürlösung durchgeführt.

Wenn ein p-Monosubstitutionsprodukt eines Hydrazokörpers mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht wird, so erfolgen in mehr oder weniger grossem Ausmasse folgende Reaktionen:

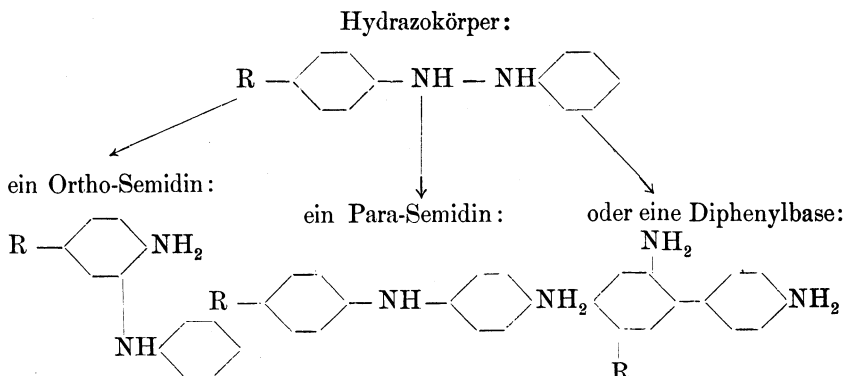
1. Unter Abspaltung des Substituenten tritt Umlagerung zu einem Para-Diphenylderivat ein. (Umlagerung unter Abspaltung.)

2. Durch einfache Umlagerung (ohne Abspaltung des Substituenten) entsteht aus dem

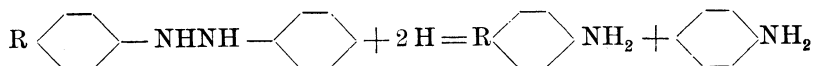
¹⁾ M. u. J. 2, 36.

²⁾ Schultz, Ann. 207, 311 (1881).

³⁾ P. Jacobson (m. Düsterbehn, Fischer, Fertsch, Grosse, Heber, Henrich, Heubach, Jaenicke, Klein, Kunz, Lischke, Marsden, Meyer, Schkolnik, Schwarz, Steinbrenk, Strübe, Tiges) B. 25, 992 (1892). — 26, 681, 688 (1893). — 29, 2680 (1896). — Ann. 237, 97, 145 (1895). — Ann. 303, 290 (1898). — O. N. Witt u. Schmidt, B. 25, 1013 (1892). — Täuber, B. 25, 1019 (1892).



Diese vier Umlagerungsprozesse können sämtlich nebeneinander verlaufen, und ausserdem kann noch Spaltung eintreten:



im allgemeinen treten jedoch mehrere dieser Reaktionen quantitativ stark zurück.

In der folgenden Tabelle nach Jacobson¹⁾ bedeuten:

- ||| Hauptreaktion.
 || Nebenreaktion (5—15 %).
 | Spuren.

Substituenten	Umlagerung unter Abspaltung	Orthosemidinbildung	Parasemidinbildung	Bildung von Diphenylbase
Cl				
Br				
J	?		0	
OC ₂ H ₅	0			0
OCOCH ₃		0	0	
N(CH ₃) ₂	0		0	
NHCOCH ₃	0	0		0
CH ₃	0		?	?
COOH		?	0	0

Paraoxyhydrazo- und Amidohydrazokörper werden fast ausschliesslich gespalten.

Abspaltbarkeit von Methoxyl aus der Parastellung findet nur beim Benzolhydrazoveratrol statt²⁾. (Einfluss der Orthostellung!)

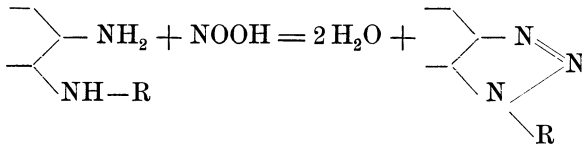
¹⁾ Ann. 303, 296 (1898).

²⁾ Jacobson, Jaenicke u. Meyer, B. 29, 2688 (1896).

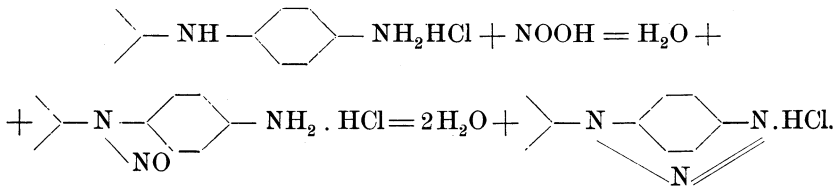
Reaktionen der Umlagerungsbasen¹⁾. Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen.

1. Verhalten gegen salpetrige Säure.

Orthosemidine geben, in sehr verdünnter Salzsäure oder alkoholischer Essigsäure²⁾ gelöst, beim Eintropfen einer Natrium- oder Amyl³⁾nitritlösung, meist unter vorübergehendem Auftreten einer schmutzigen Rot- oder Rotviolett-färbung, einen Niederschlag, der in der Regel zunächst harzig ausfällt, nach einiger Zeit aber hart und krystallinisch wird (Azimidbildung):



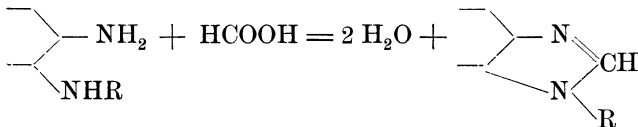
Parasemidine³⁾ dagegen geben beim Zusatz des ersten Tropfens Natriumnitritlösung eine äusserst intensive, prächtige blauviolette oder reinblaue Färbung, die aber unbeständig ist; beim weiteren Nitritzusatz verschwindet sie nach kurzer Zeit und macht — häufig unter vorübergehendem Auftreten von roten Färbungen — einer rotgelben oder goldgelben Färbung Platz, während die Lösung vollkommen klar bleibt.



Die so entstehenden Diazoverbindungen haben den Diazobenzolsulfosäuren ähnliche Konstitution und Beständigkeit.

2. Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren.

Orthosemidine liefern beim Kochen mit wasserfreier Ameisen- oder Essigsäure Anhydroverbindungen von basischer Natur (in verdünnten Säuren löslich):

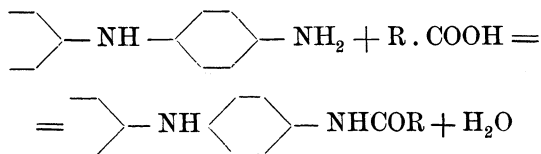


Parasemidine dagegen liefern unter Abspaltung von nur einem Molekül Wasser Produkte, welche keinen Basencharakter besitzen:

1) Ann. 287, 129 (1895).

2) Witt u. Schmidt, B. 25, 1017 (1892).

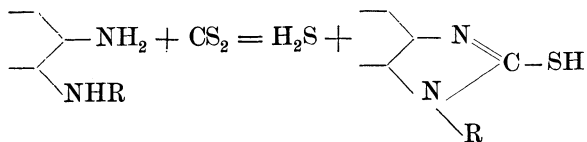
3) Vgl. Ikuta, Ann. 243, 281 (1887). — B. 27, 2707 (1894).



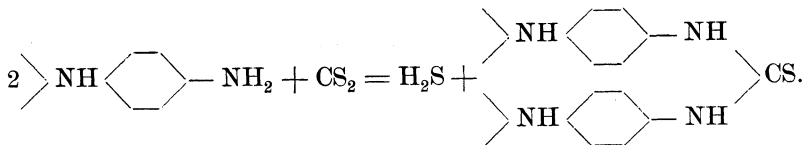
in diesen Körpern ist die Imidogruppe noch acylierbar.

3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff¹⁾.

Durch längeres Kochen der freien Basen in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff bilden die Orthosemidine aus gleichen Molekülen Base und Schwefelkohlenstoff unter Austritt von einem Molekül Schwefelwasserstoff Produkte, die in verdünnten Alkalien leicht löslich und meist äusserst krystallisationsfähig sind:



Parasemidine dagegen werden in Sulfoharnstoffe übergeführt, indem zwei Moleküle Base mit einem Moleküle Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung reagieren:



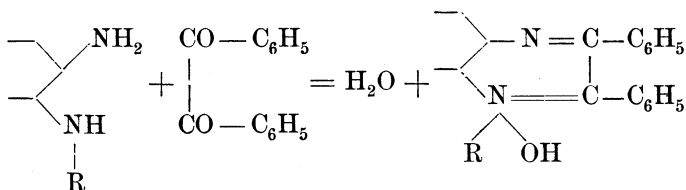
Die Entscheidung wird leicht durch eine Schwefelbestimmung erbracht.

4. Verhalten gegen Salicylaldehyd²⁾.

Bringt man die Basen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd zusammen und erwärmt — zweckmässig im Kohlensäurestrom zur Verhütung von Oxydation — einige Zeit auf dem Wasserbade, so reagieren die Orthosemidine nach der Gleichung:

¹⁾ O. Fischer u. Sieder, B. **23**, 3799 (1890). — O. Fischer, B. **25**, 2832 (1892). — **26**, 196, 200 (1893). — Hencke, Ann. **255**, 192 (1889).

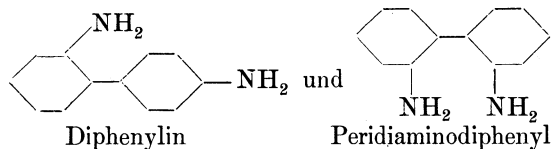
²⁾ Jacobson, Ann. **303**, 303 (1898). — Vergl. Hencke, Ann. **255**, 189 (1889). — Traube u. Hoffa, B. **29**, 2629 (1896).



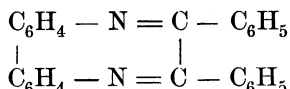
Diese Produkte sind meist ausserordentlich krystallisationsfähig, lösen sich leicht in verdünnten wässrigen Säuren mit goldgelber Farbe, zeigen in alkoholischer Lösung gelbgrüne Fluorescenz, die auf Säurezusatz verschwindet und geben mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure intensive, orange- bis himbeerrote Färbungen, die auf Wasserzusatz in goldgelb umschlagen.

Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen¹⁾.

Von den beiden in Betracht kommenden Typen



liefert mit salpetriger Säure keine ein Azimid, Eisessig führt zu Diacetylverbindungen (nicht zu Anhydroverbindungen) und mit Benzil entsteht aus den Peridiaminen ein sauerstoffreies Produkt der Form



Ebenso zeigen die Diphenylbasen nicht die Farbenreaktionen der Semidine und mit Salicylsäurealdehyd reagieren sie unter Bildung einer Di-Oxybenzylidenverbindung, welche durch Stickstoffbestimmung leicht von den entsprechenden Semidinderivaten unterschieden werden kann.

Über sterische Einflüsse bei der Semidinbildung: Meyer u. Jacobson, II, I, 404.

¹⁾ Schultz, Schmidt u. Strasser, Ann. 207, 348 (1881). — Reuland, B. 22, 3011 (1889). — Täuber, B. 24, 198 (1891). — 25, 3287 (1892). — 26, 1703 (1893).

Siebentes Kapitel.

Nitroso- und Isonitrosogruppe. — Nitrogruppe. — Jodo- und Jodosogruppe. — Peroxyde und Persäuren.

Erster Abschnitt.

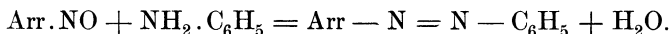
Nitrosogruppe.

I. Qualitative Reaktionen.

1. Wahre Nitrosoverbindungen enthalten die NO-Gruppe gewöhnlich an tertiären Kohlenstoff gebunden (Piloty)¹).

2. Die Nitrosokörper der Fettreihe ebenso wie die Nitrosobenzole sind gewöhnlich gut krystallisierbar, farblos oder schwach gelb gefärbt, in geschmolzenem Zustande bilden sie ebenso wie in Lösung²) intensiv blaue oder grüne Flüssigkeiten. Manche sind auch schon im festen Zustande blau³). Die farblosen Substanzen sind bimolekulare, die gefärbten monomolekulare Modifikationen desselben Körpers (Piloty)⁴). Sie sind unzerstört flüchtig und besitzen einen stechenden Geruch.

3. Mit aromatischen Aminen kondensieren sie sich zu Azokörpern.



¹) B. **31**, 218, 456 (1898). — Über sekundäre Nitrosoverbindungen: Piloty u. Steinbock, B. **35**, 3101 (1902). — Schmidt, B. **35**, 2323 (1902).

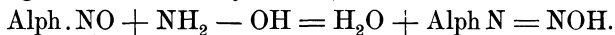
²) Piloty u. Ruff, B. **31**, 221 (1898). — Bamberger u. Rising, B. **33**, 3634 (1900). — B. **34**, 3877 (1901).

³) Baeyer, B. **28**, 650 (1895). — Bamberger u. Rising, Ann. **316**, 285 (1901).

⁴) B. **31**, 456 (1898). — B. **35**, 3090, 3098, 3101 (1902).

4. Die Nitrosoverbindungen der Fett- und der aromatischen Reihe liefern die Liebermann'sche Reaktion^{1) 2)}, die Nitroschloride des Tetramethyläthylens³⁾ und des Δ^4 (⁸)-Terpenolacetats⁴⁾ dagegen nicht.

5. Mit Hydroxylamin entstehen aus den aromatischen Nitrosobenzolen sogenannte Isodiazohydrate. (Oxime der Nitrosoverbindungen⁵⁾).



Da die Isodiazohydrate als solche nicht isolierbar sind, kuppelt man sie sofort mit Naphtol.

Man versetzt eine alkoholische Nitrosolösung mit α - oder β -Naphtol und einer wässrigen Hydroxylaminchlorhydratlösung und fügt alsdann tropfenweise verdünnte Sodalösung zu. Der Farbumschlag (von grün durch braun in rot) tritt in kürzester Zeit ein und auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Azofarbstoff in voluminösen Flocken ab und kann aus Benzol umkrystallisiert werden (Hydroxylamin und p-Dinitrosobenzol B. **21**, 734, 3319 (1888).

6. Mit Phenylhydrazin reagieren die Nitrosoverbindungen je nach den Versuchsbedingungen (siehe unter quantitative Bestimmung). Niemals aber tritt Verdrängung der Nitrosogruppe unter Hydrazonbildung ein. (Unterschied von den Isonitrosoverbindungen.)

Literatur:

Ziegler, B. **21**, 864 (1888).

O. Fischer und L. Wacker, B. **21**, 2609 (1888). — **22**, 622 (1889).

R. Walther, J. pr. (2) **52**, 141 (1895).

E. Bamberger, B. **29**, 103 (1896).

Mills, B. **28**, Ref. 982 (1895).

E. Bamberger und Stiegelmann, B. **32**, 3554 (1899).

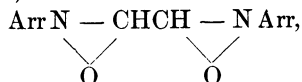
Spitzer, Östr. Ch. Ztg. (1900) Nr. 20.

Bamberger, B. **33**, 3508 (1900).

Clauser, B. **34**, 889 (1901).

Clauser u. Schweizer, B. **35**, 4280 (1902).

7. Diazomethan in ätherischer Lösung führt zur Bildung von N-Äthern des Glyoxins⁶⁾:



welche in goldgelben Nadeln krystallisieren.

1) Siehe Anm. 2 auf pag. 620.

2) Baeyer, B. **7**, 1638 (1874).

3) Thiele, B. **27**, 454 (1894).

4) Baeyer, B. **27**, 445 (1894).

5) Bamberger, B. **28**, 1218 (1895).

6) v. Pechmann, B. **28**, 860 (1895). — B. **30**, 2461, 2791 (1897).

Kohlensäurestromes (aus einem Kipp'schen Apparate¹⁾ verdrängt. Dabei schaltet man den Absorptionsapparat noch nicht ein. Wenn die Luft zum grössten Teile aus dem Apparat entfernt ist, verschliesst man den Quetschhahn Q und öffnet den Hahn des Tropftrichters. Die eintretende Kohlensäure verdrängt die Luft aus dem Tropftrichter. Man schaltet nun den Absorptionsapparat ein, der mit Kalilauge 1:3 gefüllt ist. Derselbe besitzt die übliche Form, nur an der Stelle eines gewöhnlichen Glashahnes

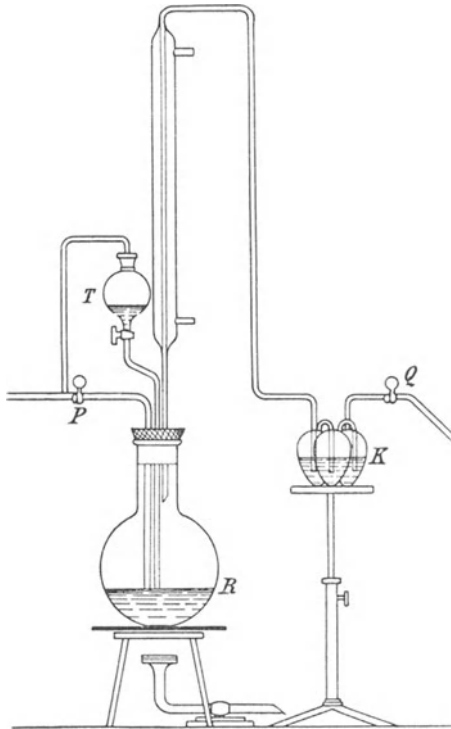


Fig. 159.

ist ein Dreiweghahn angeschliffen, der es gestattet, das im Rohr aufgefangene Gas durch die centrale Bohrung austreten zu lassen. Unter fortwährendem Zuleiten von Kohlensäure beobachtet man, ob sich während 10—15 Minuten ausser einer leichten Schaumdecke, die nicht mehr als 0.1 cm³ betragen soll, noch merkliche Gasblasen ansammeln.

¹⁾ Man wähle einen recht grossen Kipp, aus dem man kurz vor dem Gebrauche einen starken CO₂-Strom entnimmt, wodurch die in der Salzsäure absorbierte und die den Marmorstückchen anhaftende Luft rasch völlig verdrängt wird.

Sofern dies nicht der Fall ist, sperrt man den Absorptionsraum durch passende Einstellung des Dreiweghahnes ab.

Sodann wird durch den Trichter ein 4—5facher Überschuss an Phenylhydrazin in 30—40 cm³ konzentrierter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlensäure unterbrochen wird.

Da im Innern des Apparates ein Überdruck herrscht, würde die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter nicht in den Kolbeninhalt treten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wendet man unter Benutzung eines Gabelrohres, wie aus beistehender Zeichnung ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die einen Ausgleich des Druckes und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhalts ermöglicht.

Als bald beginnt eine lebhaft Gasentwicklung und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Rot um.

In der Regel ist die Reaktion nach wenigen (längstens 10 Minuten) beendet. Nur bei der Analyse von Substanzen, die in Eisessig sehr schwer löslich sind, wie dies beim α_1 -Nitroso- α_2 -Naphtol oder dem Chinondioxim der Fall ist, ist längeres Erhitzen zur Erzielung brauchbarer Resultate unerlässlich.

Nach Beendigung der Reaktion lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlensäure zu verdrängen.

Sobald bei 5 Minuten langem Durchleiten im Absorptionsapparat keine Zunahme des Gasvolumens zu konstatieren ist, kann man die Zuleitung der Kohlensäure abstellen. Man lässt noch 1—2 Stunden stehen.

Um nun den Stickstoff aus dem Apparate in ein Messrohr überzuführen, setzt man an die Austrittsstelle der centralen Bohrung des Dreiweghahnes ein passend gebogenes Glasrohr mit engem Lumen an und bringt den Hahn in jene Stellung, die es zulässt, dass die Flüssigkeit (Kalilauge, Wasser), welche im Behälter oberhalb des Hahnes enthalten ist, den Hohlraum desselben und des Rohres erfüllt. Sobald dies erreicht ist, stellt man den Hahn in der Weise ein, dass durch die Erzeugung eines kleinen Überdruckes (hervorgebracht durch Heben des Niveaufäßes) das Gas durch die centrale Hahnbohrung und das angefügte Glasrohr in das Eudiometerrohr entweicht.

Das so erhaltene Gas wird nach den bei der Karbonylbestimmung angeführten Methoden zur Messung gebracht.

In seiner letzten Publikation beschreibt Clauser einen vereinfachten Apparat, welchen Figur 160 wiedergibt.

Um die Anwendung des immerhin lästigen, dreifach gebohrten Stopfens zu vermeiden, ist sowohl das Gasleitungsrohr als auch der Tropftrichter direkt in den Kolben eingeschmolzen. Ferner empfiehlt sich zum Eindrücken der essigsäuren Phenylhydrazinlösung in den Kolben die Anwendung eines kleinen Gummiballons. Zum Auffangen und Sammeln

des Stickstoffes dient ein Absorptionsapparat, der statt mit einem Dreiweghahn durch einen Hahn mit zwei Parallelbohrungen verschliessbar ist, da hierdurch die Überführung des Stickstoffes in das Eudiometerrohr leichter vorgenommen werden kann (Fig. 161). Sehr wichtig ist die Verwendung eines sehr gut funktionierenden Kühlers, da andernfalls nicht unerhebliche

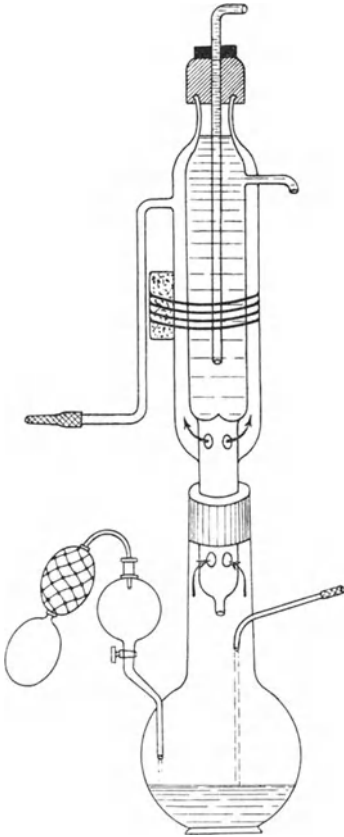


Fig. 160.

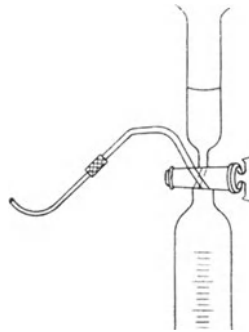


Fig. 161.

Mengen von Essigsäure in die vorgelegte Kalilauge gelangen und die Absorption der Kohlensäure verzögern.

Andere oxydierend wirkende Gruppen (Nitrogruppe) bewirken unter den Versuchsbedingungen keinerlei Störung. So wurden Nitrobenzol, Azoxybenzol, Dinitronaphthalin und Pikrinsäure auf Phenylhydrazin einwirken gelassen, ohne dass hierbei eine Stickstoffentwicklung bemerkbar gewesen wäre.

Der Reaktionsverlauf verbleibt auch dann ein quantitativer, wenn Substitutionsderivate von aromatischen Nitrosokörpern, wie Nitrososäuren, Nitrosoaldehyde und Polynitrosoderivate in Anwendung kommen.

Die Salpetrigsäureester gestatten die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nicht ohne weiteres. Dennoch wird deren quantitative Bestimmung dadurch ermöglicht, dass man dem Reaktionssysteme (Salpetrigsäureester, Phenylhydrazin, Eisessig) solche Substanzen zufügt, die leicht und völlig in Nitrosoderivate überzugehen vermögen.

Mit Vorteil werden Phenol oder Dimethylanilin verwendet. Da das quantitativ entstehende Nitrosoderivat seinerseits die quantitative Bestimmung dieser Gruppe zulässt, ist ein Hindernis bei deren Gehaltsermittlung nicht zu befürchten.

In diesem Falle wird folgendermassen gearbeitet:

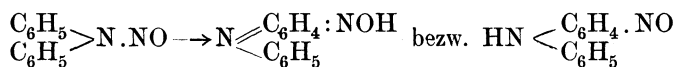
0.1 bis 0.3 gr des in Eisessig gelösten Salpetrigsäureesters werden vorsichtig in dem zur Analyse verwendeten, bereits beschriebenen Kölbchen mit 3 gr einer essigsäuren Lösung von Dimethylanilin und sodann mit 10—20 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt.

Nach 4 stündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Geruch des Esters vollständig verschwunden. Der nunmehr salzsaures Nitrosodimethylanilin enthaltenden Flüssigkeit wird zur Abstumpfung der Salzsäure die nötige Menge von krystallisiertem Natriumacetat zugesetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure die Bestimmung, wie gebräuchlich, durchgeführt.

Für die Analyse sehr flüchtiger Nitrite (Äthylnitrit) ist dieses Verfahren nicht verwendbar.

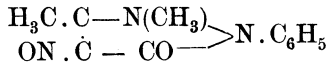
Eigentümlich ist das Verhalten der Nitrosamine; weder aliphatische, noch gewisse aromatische Nitrosamine (Nitrosodiäthylamin, Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon) gestatten den Nachweis der Nitrosogruppe. Nitrosamine vom Typus des Diphenylnitrosamins lassen dagegen die Bestimmung derselben zu.

Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man die von O. Fischer und Hepp¹⁾ gemachten Angaben berücksichtigt. Darnach ist Diphenylnitrosamin befähigt, in sauren Lösungen tautomer zu reagieren und zwar nach dem Schema:



Um nun zu ermitteln, ob auch Nitrosogruppen, die an einem heterocyclischen Kerne hängen, quantitativ bestimmt werden können, wurde Nitrosoantipyrin in Untersuchung gezogen, dem nach Knorr die Konstitutionsformel

¹⁾ B. 19, 2994 (1886).



zukommt, und gefunden, dass auch in diesem Falle eine glatte quantitative Bestimmung möglich ist.

Die Reaktion versagt jedoch völlig bei Isonitrosoverbindungen (Oximen), die nicht tautomer reagieren können.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach der gekennzeichneten Methode nur bei Verbindungen vom allgemeinen Typus $\text{NO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{CR}_1 \\ \searrow \text{CR}_2 \end{array}$ möglich ist, wobei R_1 und R_2 beliebige Radikale oder Molekularkomplexe bedeuten.

Demnach lässt sich unter Hinzuziehung der Liebermann'schen Reaktion jede Nitrosoverbindung genau charakterisieren:

Bindungsart der Nitrosogruppe	Reaktionen	
$\text{NO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	Unmittelbare quantitative N-Entwicklung	Liebermann'sche Reaktion
Salpetrigsäureester, $\text{NO} \cdot \text{O-Alkyl}$	Mittelbare quantitative N-Entwicklung (nach Hinzufügen von Dimethyl- anilin)	Liebermann'sche Reaktion
Nitrosamine, $\text{NO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	Keine N-Entwicklung	Liebermann'sche Reaktion
Echte Isonitrosoverbindungen, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	Keine N-Entwicklung	Keine Liebermann'sche Reaktion

Es mag erwähnt werden, dass es noch einer Überprüfung bedarf, ob gewisse der recht schwierig zugänglichen aliphatischen Nitrosoverbindungen sich diesem Schema anpassen.

Berechnung der Analysen.

Bedeutet:

P die Prozente NO in der untersuchten Substanz,

V das abgelesene Volumen Stickstoff in Kubikcentimetern,

w die Summe der Tensionen von Benzol- und Wasserdampf in mm für die Temperatur t (Tabelle pag. 456),

g das Gewicht der analysierten Substanz in Grammen, so ist:

$$P = K \frac{V \cdot (b - w)}{g \cdot (1 + \alpha t)},$$

und die konstante Grösse

$$K = \frac{3000 \cdot s}{760 \times 28'}$$

wobei s das Gewicht von 1 cm³ Stickstoff bei 0° und 760 mm in Grammen ausgedrückt repräsentiert,

$$K = 0.00017709; \log K = 0.24821 - 4.$$

Die Fehlergrenzen betragen bei in Eisessig löslichen Substanzen kaum mehr als 0.5% von P. Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaktion schliesslich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2% beobachtet wurde.

Wahrscheinlich lässt sich derselbe noch durch Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

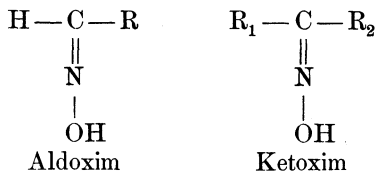
Zweiter Abschnitt.

Isonitrosogruppe.

I. Qualitative Reaktionen.

Die Isonitrosoverbindungen (Oxime) zeigen im allgemeinen je nach der Art der mit dem die NOH tragenden Kohlenstoffatome verbundenen Reste verschiedenartiges Verhalten.

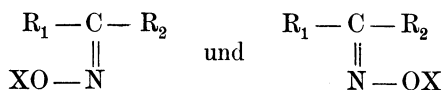
Man kann sie, indem man sie von Aldehyden (Aldehydsäuren etc.) oder Ketonen (Ketonsäuren, Chinonen etc.) ableitet, als Aldoxime und Ketoxime¹⁾ unterscheiden.



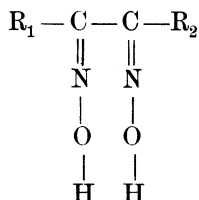
In jeder der beiden Gruppen hat man zahlreiche Fälle von Isomerie konstatiert, die wahrscheinlicher in räumlicher Verschiedenheit (Hantzsch und Werner) als in verschiedenartiger Konstitution der Isonitrosogruppe ihren Grund hat.

Bei Monoximen sind demnach — analog der Isomerie stereoisomerer Äthylenderivate — zwei Reihen von Derivaten:

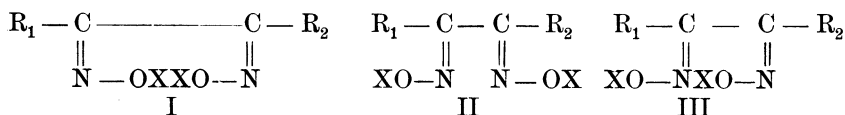
¹⁾ v. Pechmann u. Wehsarg nennen B. 21, 2994 (1888), speziell die Monoxime der Diketone „Ketoxime“.



bei Dioximen der Form



dreierlei isomere Formen denkbar:



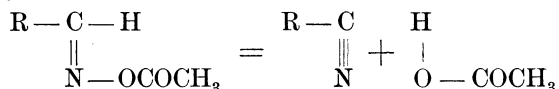
Nach Hantzsch unterscheidet man in dem ersteren Falle Syn- und Anti-Formen, im letzteren Falle Syn- (I), Anti- (II) und Amphi- (III) Ketoxime.

Bei den Monoximen wird bei der Auswahl der Präfixe der Grundsatz befolgt, dass das Präfix die räumliche Stellung des an den Stickstoff gebundenen Radikals zu dem unmittelbar nach dem Präfix genannten, an den Kohlenstoff gebundenen Reste angibt, wobei, falls eines der beiden Radikale R_1 und R_2 mit dem an Stickstoff gebundenen Radikal intramolekular zu reagieren vermag, als Syn-Verbindung jene bezeichnet wird, welche die beiden reaktionsfähigen Radikale genähert (maleinoid) enthält.

Konfigurationsbestimmung bei den Aldoximen.

Um bei den Aldoximen zu entscheiden, ob ein spezielles Derivat der Syn- oder der Antireihe angehört — Synderivate sind hier immer die dem Aldehydwasserstoff zugewandten Formen — untersucht man das Verhalten seines Acetylderivates gegen kohlen-saures Alkali¹⁾).

Die Synaldoximacetate zerfallen dabei nach der Gleichung:



unter Nitrilbildung, während die Antialdoximacetate zum freien Oxim verseift werden.

¹⁾ Gabriel, B. **14**, 2338 (1881). — Westenberger, B. **16**, 2991 (1883). — Lach, B. **17**, 1571 (1884). — V. Meyer u. Warrington, B. **20**, 500 (1887). — Hantzsch, B. **25**, 2164 (1892).

²⁾ Hantzsch, Z. phys. **13**, 509 (1894). — Ley, Z. phys. **18**, 376 (1895).

Darstellung der Oximacetate.

Zur Acetylierung müssen die Oxime in reinster Form angewandt werden, als Krystallisationsmittel empfiehlt sich Benzol, bezw. Fällung der Benzollösung mit Ligroin.

Kleine Mengen (nicht über ein Gramm) des reinen Oxims werden fein gepulvert in möglichst wenig (einigen Tropfen) Essigsäureanhydrid, nötigenfalls unter ganz gelindem Erwärmen, so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löst und dann im Natronkalkexsiccator bis zum Festwerden stehen gelassen, eventuell in Eiswasser gegossen oder ins Kältegemisch gestellt. Hierbei muss sich das Acetat rasch krystallinisch abscheiden, widrigenfalls die Operation meist missglückt ist und bereits zum Säurenitril geführt hat. Vor allem hat man darauf zu achten, dass die Atmosphäre des Arbeitsraumes auch nicht Spuren von Säure- oder Halogendämpfen enthält. Die Reinigung der Acetate wird in der Regel am besten durch Ausfällen ihrer Benzollösung mit Petroläther erreicht. Man bewahrt sie über Phosphorpentoxyd und Ätzkali im Exsiccator auf.

Bestimmung der Umwandlungsgeschwindigkeit der Synaldoximacetate in Nitril und Essigsäure:

Hantzsch, Z. phys. **13**, 509 (1894).

Ley, Z. phys. **18**, 376 (1895).

Kommt es nur auf einen qualitativen Versuch an, so kocht man das in absolutem Alkohol gelöste Acetat mit ein wenig Natriumacetatlösung oder mit wässrigem Bikarbonat.

Viele Oxime werden auch schon beim blossen Erwärmen mit Essigsäure gespalten.

Orthosubstituierte Aldoxime sind schwer acetylierbar, parasubstituierte dagegen am leichtesten in reine Acetylderivate überzuführen.

Leichter noch als durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig werden die Synaldoxime durch Acetylchlorid in die Nitrile verwandelt¹⁾2).

Ob die Syn- oder die Anti-Form eines Aldoxims die stabilere bezw. allein existenzfähige ist, hängt vom Charakter des Radikals R ab, welches mit dem Kohlenstoffatom des Aldehydrestes verbunden ist (siehe unten). Über Alkali- bezw. Säurestabilität der Aldoxime siehe pag. 633.

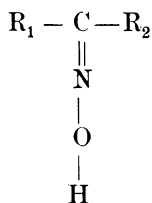
Synaldoximessigsäure bildet ein Acetat, das weder durch Soda noch durch Natron- in Cyanessigsäure zu spalten ist, sondern einfach zur Aldoxim-säure verseift wird²⁾.

1) V. Meyer u. Warrington, B. **19**, 1613 (1886).

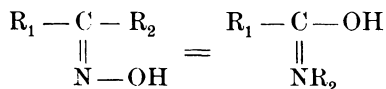
2) Hantzsch, B. **25**, 2179 (1892).

Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen. (Beckmann'sche Umlagerung¹⁾²⁾.)

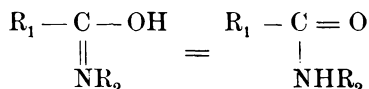
Die Ketoxime



werden unter dem Einflusse gewisser umlagernder Agentien derart umgewandelt, dass die Hydroxylgruppe mit einem der beiden Radikale (und zwar natürlich mit demjenigen, zu dem sie in Synstellung steht) Platz tauscht:



worauf dann Bindungswechsel eintritt, so dass das Oxim in ein Säureamid übergeht:



Aus der Natur des bei der Verseifung dieses Säureamids entstehenden primärenamins kann man auf die Konfiguration des untersuchten Ketoxims schliessen. Die stabile Form pflegt dabei in glatter Reaktion umgesetzt zu werden, während die labile infolge von der Umlagerung vorhergehender partieller Isomerisierung als Nebenprodukt auch das der stabilen Form entsprechende Amin liefert. Die Umlagerung wird zum Teile durch Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur (bis -20° , Hantzsch) vermieden.

Umlagerung von Oximen der Diketone: Ann. **274**, 4 (1893).

Als umlagernde Medien werden hauptsächlich Phosphorpentachlorid, konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, in seltenen Fällen auch Alkalien, verwendet.

Umlagerung mittelst Phosphorpentachlorid. Die stark verdünnte ätherische Lösung des betreffenden Oxims wird mit Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln und starker Kühlung versetzt, bis

¹⁾ B. **20**, 500 (1887).

²⁾ Beckmann, B. **19**, 988 (1886). — B. **20**, 1507, 2580 (1887). — Mit Weyerhoff, Ann. **252**, 1 (1889). — Mit Günther, Ann. **252**, 44 (1889). — Mit Köster, Ann. **274**, 1 (1893). — B. **22**, 443 (1889). — B. **23**, 1690, 3319 (1890). — B. **27**, 300 (1894). — Hantzsch, B. **24**, 51, 4018 (1891).

schliesslich ein erheblicher Überschuss desselben am Boden bleibt. Die dekantierete Flüssigkeit wird zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids mit Eiswasser durchgeschüttelt und hinterlässt alsdann nach dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen das entstandene substituierte Amid. Die hydrolytische Spaltung des letzteren wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 160° vollzogen.

Umlagerung mittelst konzentrierter Schwefelsäure. Dieselbe erfolgt durch einstündiges Erwärmen des Oxims mit 10 Teilen Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die erkaltete Lösung giesst man auf Eis.

Umlagerung mittelst Salzsäure (sogenannter Beckmann'scher Mischung). Die Substanz wird in ihrem 10fachen Gewichte Eisessig, welcher mit 20% Essigsäureanhydrid versetzt ist, gelöst, unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann die Flüssigkeit im Einschmelzrohre 3 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Umlagerung durch Acetylchlorid, Eisessig und Anhydrid ist im allgemeinen weniger glatt zu erzielen. Man erhitzt im Einschmelzrohre mehrere Stunden lang auf 100 bis 180°.

Umlagerung durch Hydroxylaminchlorhydrat oder freies Hydroxylamin:

Beckmann, B. **20**, 2584 (1887).

Auwers und v. Meyenburg, B. **24**, 2370 (1891).

Davies und Feith, B. **24**, 2388 (1891).

Smith, B. **24**, 1662 (1891).

Thorpe, B. **26**, 1261 (1893).

Posner, B. **30**, 1697 (1897).

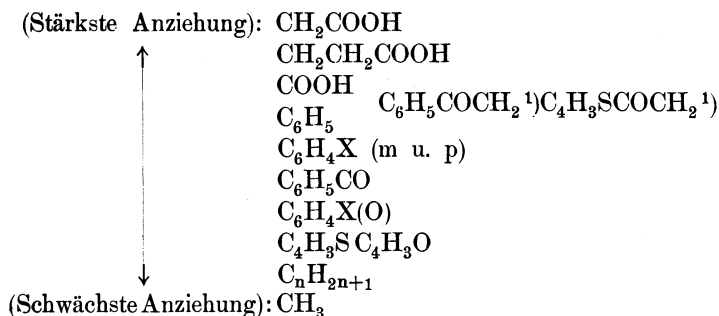
Hans Meyer, M. **20**, 337 (1899).

Umlagerung durch Alkali: Posner a. a. O. — durch wässrige Salzsäure oder Schwefelsäure: Thorpe, Hans Meyer, a. a. O.

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der stereoisomere Oxime zu erwarten sind, hat hauptsächlich Hantzsch¹⁾ Betrachtungen angestellt.

Man kann danach eine Skala der Wirksamkeit der Radikale R₁ und R₂ hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und somit die Beständigkeit bzw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einflusse dieser beiden Radikale herleiten.

¹⁾ B. **25**, 2164 (1892).



Die Rolle des Wasserstoffes (Aldoxime) ist eine wechselnde, die fetten Aldoxime²⁾, Thiophenaldoxim³⁾, Benzoylformoxim⁴⁾ u. a. sind ausschliesslich als Synaldoxime bekannt; für die Oximidoessigsäure⁵⁾ und für die aromatischen Aldoxime ist die Antikonfiguration stets begünstigt bezw. einzig stabil.

Die Beständigkeitsverhältnisse der Oxime werden natürlich auch durch Veränderungen der Isonitrosogruppe verändert: Oxime, welche in saurer Lösung, bezw. in Form „negativer“ Derivate (Säuresalze, Acetate) stabil sind, werden in alkalischer Lösung resp. in Form von Metallsalzen mehr oder weniger labil.

Über Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime: Abegg, B. **32**, 291 (1899).

2. Das Hydroxyl der NOH-Gruppe kann nicht nur durch den Acetylrest, sondern auch durch andere Säurereste⁶⁾, durch Alkyl⁷⁾, Benzyl⁸⁾ etc. substituiert werden.

Phenylisocyanat⁹⁾ und Blausäure¹⁰⁾ werden direkt addiert (siehe auch pag. 318).

Man acyliert am besten in alkalischer Lösung nach der Lossen-Schotten-Baumann'schen Methode (pag. 344).

1) Salvatori, Gazz. **21** (2), 268 (1891).

2) Dollfus, B. **25**, 1906 (1892).

3) Hantzsch, B. **24**, 47, 51 (1891).

4) Söderbaum, B. **24**, 1318 (1891).

5) Hantzsch u. Miolatti, Z. phys. **11**, 737 (1892).

6) Wege, B. **24**, 3537 (1891).

7) Petraczek, B. **16**, 823 (1883). — Spiegler, M. **5**, 204 (1884). — Trapesonzjanz, B. **26**, 1427 (1893).

8) Janny, B. **16**, 170 (1883).

9) Goldschmidt, B. **22**, 3101 (1889).

10) Miller u. Plöchl, B. **26**, 1545 (1893). — Münch, B. **29**, 62 (1896).

3. Einwirkung von Phenylhydrazin¹⁾. Dieselbe führt zur Verdrängung des Isonitrosoestes und zur Hydrazonebildung. Man kann in vielen Fällen diese Reaktion zur Unterscheidung der Nitroso- und der Isonitroso-gruppe verwenden.

Man erhitzt zur Ausführung der Reaktion das Oxim in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin am Rückflusskühler, eventuell auch ohne Lösungsmittel bis auf 150°.

4. Die Reduktion der Oxime führt zu den entsprechenden primären Aminen. (Goldschmidt²⁾.) Im allgemeinen sind die Oxime gegen alkalische Reduktionsmittel beständig, doch ist die Reduktion des in absolutem Alkohol gelösten Diacetyldioxims zu Butylendiamin mit metallischem Natrium gelungen³⁾ und das Benzildioxim⁴⁾ kann nur auf diese Weise in Diphenyläthylendiamin übergeführt werden. Das häufigst angewandte Reduktionsmittel ist Natriumamalgam und Eisessig⁵⁾.

Mit Zinkstaub und Eisessig hat Wallach⁶⁾ das Nitrosopinen zu Pinyllamin reduziert. Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die α -Isonitroso-säuren und auch solche Körper in Amidoderivate überführen, welche wie das Isatoxim Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten¹⁰⁾.

Körper, bei denen sich in α -Stellung zur NOH-Gruppe Ketonkarbonyl befindet (Isonitrosoacetone, Isonitrosoacetessigester etc.) werden bei der Reduktion meist in Ketine übergeführt^{6) 7)}, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, in saurer Lösung entstehen Salze der normalen Amidokörper, die aber äusserst leicht durch Alkalien in Ketine übergehen^{8) 9)}. Am aromatischen Kern sitzende NOH-Gruppen lassen sich immer glatt zur primären Amingruppe reduzieren¹⁰⁾.

1) Just, B. **19**, 1205 (1886). — v. Pechmann, B. **20**, 2543 (1887). — Minnuni u. Caberti, Gazz. **21**, 136 (1891). — Minnuni u. Corselly, Gazz. **22** (II), 149 (1892). — Auwers u. Siegfeld, B. **25**, 2598 (1892). — Minnuni u. Ortoleva, Gazz. **22**, II, 183 (1892). — Auwers, B. **26**, 790 (1893). — Kolb, Ann. **291**, 288 (1896). — Minnuni, Gazz. **29** (2), 397 (1899). — Zink, M. **22**, 831 (1901). — Fulda, M. **23**, 907 (1902).

2) B. **19**, 1854 (1886). — B. **20**, 728 (1887).

3) Angeli, B. **23**, 1358 (1890).

4) Feist, B. **27**, 214 (1894).

5) Ann. **268**, 199 (1886).

6) V. Meyer, B. **15**, 1047 (1882). — Ceresole u. Koeckert, B. **17**, 819 (1884).

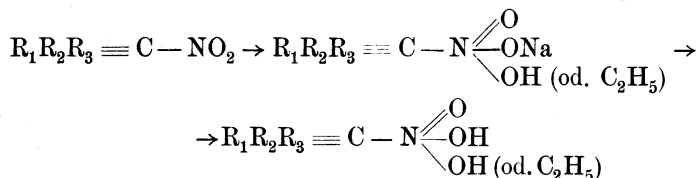
7) Treadwell, B. **14**, 1461 (1881). — Wleugel, B. **15**, 1051 (1882). — V. Meyer u. Braun, B. **21**, 19 (1888). — Thal, B. **25**, 1722 (1892). — Auwers u. V. Meyer, B. **21**, 1269, 3525 (1888). — Goldschmidt u. Polerowska, B. **21**, 489 (1888).

8) Kolb, Ann. **291**, 293 (1896).

9) Gabriel u. Pinkus, B. **26**, 2197 (1893). — B. **27**, 1037 (1894). — Gabriel u. Posner, B. **27**, 1140 (1894).

10) Grandmougin u. Michel, B. **25**, 974 (1892).

Ähnlich können auch gewisse Dinitro- und die symmetrischen Trinitroverbindungen der aromatischen Reihe reagieren¹⁾, indem sie unter Addition von Natronhydrat oder Alkoholat in die intensiv rot gefärbten Salze der Nitrosäuren oder Nitroestersäuren übergehen:



Alle typischen Reaktionen der Nitrokörper, welche auf der sog. Beweglichkeit von der NO_2 -Gruppe benachbarten Wasserstoffatomen beruhen, kommen tatsächlich den Isonitrokörpern zu.

Es sind das die folgenden, zur Charakterisierung der primären und sekundären Verbindungen geeigneten Reaktionen.

1. Verhalten gegen Brom (oder Chlor)²⁾.

Beim Behandeln mit Alkalien und Brom (Chlor) entstehen Substitutionsprodukte der Nitrokarbure: das Produkt eines sekundären Nitrokörpers ist ein indifferenten Körper, das des primären eine starke Säure, die ein weiteres Halogenatom aufzunehmen im stande ist.

Tertiäre Nitrokörper geben natürlich kein Bromderivat.

Man arbeitet nach Scholl am besten bei Ausschluss von Wasser.

Beispiel: Darstellung von Monobromnitromethan.

Das durch Vermischen der Lösungen von 10 gr Nitromethan in 50 gr absolutem Alkohol und von 3.5 gr Natrium in 70 gr absolutem Alkohol erhaltene, mit Äther gewaschene und getrocknete, Krystallalkohol haltende Natriumisonitromethan wird auf Fliesspapier zu einem Pulver zerdrückt und nun allmählich unter Eiskühlung in eine Lösung von 22 gr Brom in 100 gr Schwefelkohlenstoff eingetragen, das ausgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz gelöst, überschüssiges Brom durch schweflige Säure entfernt, die Schichten im Scheidetrichter getrennt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das zurückbleibende Bromnitromethan ist dann schon fast rein.

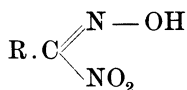
¹⁾ Lobry de Bruyn, Rec. **14**, 89, 151 (1895). — Lorin u. Jackson, Am. **20**, 444 (1898). — V. Meyer, B. **27**, 3154 (1894). — Hantzsch u. Kissel, B. **32**, 3137 (1899).

²⁾ Tscherniak, B. **8**, 608 (1875). — Ann. **180**, 128 (1875). — Ter Meer, Ann. **181**, 15 (1876). — V. Meyer, B. **7**, 1313 (1874). — V. Meyer u. Tscherniak, Ann. **180**, 114 (1875). — Züblin, B. **10**, 2085 (1877). — Scholl, B. **29**, 1824 (1896). — Henry, Bull. Acad. Belg. (3) **34**, 547 (1898). — Pauwels, Bull. Ac. Belg. (3) **34**, 645 (1898). — Scholl u. Brenneisen, B. **31**, 649 (1898). — Worstall, Am. **21**, 224 (1899). — Konowalow, Z. russ. **25**, 483 (1893).

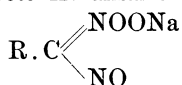
Zur Darstellung des Dibromnitromethans werden 20 gr Monobromnitromethan in 50 gr Alkohol gelöst und mit 1.6 gr Natrium in 32 gr Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Salz wird wie oben angegeben mit 9.2 gr Brom in 50 gr Schwefelkohlenstoff behandelt und das Endprodukt fraktioniert.

2. Einwirkung von salpetriger Säure.

Aus primären Nitrokörpern entstehen nach dem Versetzen mit Lauge (Isomerisation) und Alkalinitrit auf Schwefelsäurezusatz die farblosen Nitrolsäuren



welche intensiv blutrot gefärbte Alkalisalze geben, Erythronitrolate¹⁾:



Sekundäre Nitrokörper geben nach der Isomerisation mit naszierender salpetriger Säure die sogenannten Pseudonitrole, welche wahre Nitroverbindungen sind und dementsprechend in geschmolzenem oder gelöstem Zustande blaue oder blaugrüne Färbung zeigen (Piloty²⁾.

Darstellung von Pseudonitrolen aus den Ketoximen:

Scholl, B. **21**, 508 (1888).

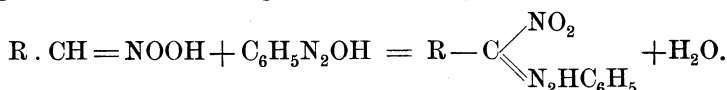
Born, B. **29**, 93 (1896).

Tertiäre Nitrokörper reagieren nicht mit salpetriger Säure.

Über die Salpetrigsäurereaktion siehe auch pag. 289 und 293.

3. Kuppelung mit Diazoniumsalzen.

Hierbei entstehen aus den primären Nitrokörpern nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern³⁾ die sogenannten „Nitrozoparaffine“, welche richtiger als „Nitroaldehydrazone“ zu bezeichnen sind⁴⁾:



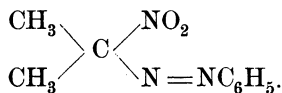
¹⁾ Graul u. Hantzsch, B. **31**, 2854 (1898).

²⁾ B. **31**, 452 (1898).

³⁾ V. Meyer und Ambühl, B. **8**, 751, 1073 (1875). — Friese, B. **8**, 1078 (1875).

⁴⁾ Barbieri, B. **9**, 386 (1876). — Halbmann, B. **9**, 389 (1876). — Wald, B. **9**, 393 (1876). — V. Meyer, B. **9**, 384 (1876). — B. **21**, 11 (1888). — Askenasy u. V. Meyer, B. **25**, 1704 (1892). — Keppler u. V. Meyer, B. **25**, 1712 (1892). — Russanow, B. **25**, 2637 (1892). — v. Pechmann, B. **25**, 3197 (1892). — Duden, B. **26**, 3010 (1893). — Hollemann, Rec. **13**, 408 (1894). — Konowalow, B. **27**, 155 (1894). — B. **31**, 2626 (1898). — Hantzsch u. Kissel, B. **32**, 3146 (1899). — Bamberger, Schmidt u. Levinstein, B. **33**, 2043 (1900).

Diese Körper sind in wässrigen Laugen mit roter Farbe löslich, leiten aber selbst den Strom nicht (Pseudosäuren). Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine der Bülow'schen ähnliche Reaktion. Die Abkömmlinge der sekundären Nitrokörper sind als Azokörper zu betrachten, z. B.



4. Reaktion von Konowalow¹⁾. Durch Schütteln und Erwärmen mit wenig konzentrierter Kalilauge wird der Nitrokörper in sein Kalisalz verwandelt, das in Wasser gelöst und mit Äther überschichtet wird. Tröpfelt man nun Eisenchlorid zu und schüttelt, so färbt sich bei Gegenwart einer primären oder sekundären Nitroverbindung der Äther rot bis rotbraun.

5. Weitere Reaktionen der Nitrokörper:

Preibisch, J. pr. (2) 7, 480 (1873). — 8, 316 (1874).

V. Meyer und Locher, Ann. 180, 163 (1875).

Nef, Ann. 280, 267 (1894).

Traube, Ann. 300, 95, 106 (1898).

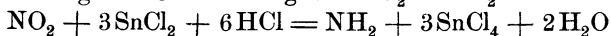
Scholl, B. 34, 862 (1901).

Über Reaktionen aromatischer Nitrokörper siehe auch das Register.

II. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

A. Methode von H. Limpricht²⁾.

Wird eine gewogene Menge einer aromatischen 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 Titrieren zu bestimmen ist, lässt sich dann der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung bestimmen.

Zum Titrieren der Zinnchlorürlösung wird am besten nach Jensen³⁾ Jodlösung, eventuell Chamäleonlösung angewandt.

Erforderliche Reagentien.

1. Zinnchlorürlösung. Etwa 150 gr Zinn löst man in konzentrierter Salzsäure auf, giesst die Lösung klar ab vom Bodensatz und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 cm³ konzentrierter Salzsäure auf einen Liter.

¹⁾ Konowalow, B. 28, 1851 (1895). — Bamberger u. Demuth, B. 35, 1793 (1902).

²⁾ B. 11, 35 (1878). — Spindler, Ann. 224, 288 (1884). — Claus und Glassner, B. 14, 778 (1881). — Altmann, J. pr. (2) 63, 370 (1901). — Young u. Swain haben diese Methode neu „entdeckt“. Am. Soc. 19, 812 (1897).

³⁾ J. pr. (1) 78, 193 (1859).

2. Sodalösung. 90 gr wasserfreie Soda und 120 gr Seignettesalz löst man zu einem Liter.
3. Jodlösung. 12.7 gr Jod werden unter Anwendung von Jodkalium zu einem Liter gelöst. Von dieser $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung entspricht $1 \text{ cm}^3 = 0.0059 \text{ gr Sn} = 0.0007655 \text{ gr NO}_2$.
4. Stärkelösung. Dieselbe muss verdünnt und filtriert 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.

Ausführung der Bestimmung.

1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen.

Nach der Titerstellung der Zinnchlorürlösung werden ca. 0.2 gr der zu analysierenden Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschliessbaren 100 cm^3 -Fläschchen mit 10 cm^3 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 cm^3 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 dem Verdünnen mit etwas Wasser und nach Zugabe von Stärkelösung bis zum Eintreten einer bleibenden Violettfärbung mit der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung aus einer Bürette versetzt.

Die Berechnung der Analyse erfolgt dann leicht nach der Gleichung:

$$\text{NO}_2 = (a - b) \cdot 0.0007655 \text{ gr,}$$

wobei

a die Anzahl Kubikcentimeter der Jodlösung bedeutet, welche 1 cm^3 der Zinnchlorürlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikcentimetern, welche zum Titrieren des bei der Reduktion der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs nötig war,

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 analysierende Substanz in einem Reagensröhrchen von ca. 30 cm Länge und 8 mm Weite, welches mit einem Korke verschlossen ist, abgewogen, 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 cm^3 der titrierten 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 sich in dem leeren Teile des Rohres absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Berührung zu bringen.

Nach beendigter Reduktion — 1 bis 2 Stunden — lässt man erkalten, öffnet das eine Ende des Rohres bringt den Inhalt quantitativ in ein 100 cm³-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit welchem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke.

Von diesen 100 cm³ werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 cm³ 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 verstöpselten Kölbchen oft zu niedrige Resultate erhält.

Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titrieren, so besonders die Nitrophenole und Naphtole nicht, da sich bei denselben die Flüssigkeit während der Reaktion stark färbt, und somit eine Endreaktion nicht erkennen lässt. In solchen Fällen kann man entweder direkt titrieren — wobei man den Titer der Zinnlösung auf Chamäleon stellen muss — oder man kocht das Reaktionsgemisch mit Eisenchlorid und bestimmt das gebildete Ferrosalz mittelst der Permanganatlösung.

Bei Pikrinsäure, Nitronaphtalin und solchen Verbindungen, in denen sich ausser der NO₂-Gruppe noch andere, leicht reduzierbare Elemente oder Atomgruppen befinden, versagt die Methode.

Spindler¹⁾ empfiehlt, statt das Zinn in Salzsäure zu lösen, eine Reduktionsflüssigkeit aus einem Gewichtsteil umkrystallisiertem Zinnchlorür und einem Volumteil reiner Salzsäure anzuwenden. Bei leicht reduzierbaren Substanzen benutzt er eine schwächere Lösung (290 gr Zinnchlorür und 700 cm³ 25 0/0 ige Salzsäure).

B. Methode von G. Green und André R. Wahl²⁾.

Diese Methode besteht darin, die Substanz mit einem Überschuss von Zinkstaub von bekanntem Gewichte zusammen mit Salmiak zu reduzieren und das übrig gebliebene metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl³⁾ vorgeschlagenen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titrieren.

Das Verfahren ist folgendes:

1) Ann. **224**, 291 (1884).

2) B. **31**, 1080 (1898).

3) Journ. Soc. Chem. Ind. (1897), 15.

2 gr (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine, mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogene Menge Zinkstaub, etwa 4 gr (86^{0/10}ig), dessen Gehalt vorher nach Wahl's Methode bestimmt wurde, und 3—4 gr der Nitroverbindung hinzu, schliesst die Flasche und schüttelt kalt etwa eine halbe Stunde lang, erwärmt dann bis zum Sieden und kocht bis zur vollendeten Reduktion.

Die Flüssigkeit giesst man nach dem Absetzen von übrig gebliebenem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Dekantieren aus. Darauf setzt man 10 gr Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstande; die Mischung erwärmt sich und das übrig gebliebene metallische Zink löst sich unter gleichzeitiger Umwandlung eines Teiles des Ferrisulfates in Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man mit Wasser auf 500 cm³ auf und titriert einen Teil der Lösung mit $\frac{1}{10}$ normal Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraktion des im Rückstande gefundenen Zinks von dem angewandten erhält man die zu Reduktion gebrauchte Zinkmenge.

Wertbestimmung des Zinkstaubs. Ein halbes Gramm Zinkstaub wird in 25 cm³ Wasser suspendiert und dazu 7 gr festes Ferrisulfat gegeben. Das Zink wird unter Umschütteln in Lösung gebracht und nach einer Viertelstunde 25 cm³ konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, mit Wasser auf 250 cm³ verdünnt und davon 50 cm³ mit Permanganat titriert.

Zur Darstellung des Ferrisulfates löst man 500 gr Eisenvitriol in möglichst wenig Wasser und setzt 100 gr Schwefelsäure und 210 gr Salpetersäure von 60^{0/10} hinzu, dampft zur Trockne, verreibt die gepulverte Masse mit Alkohol und wäscht damit alle Säure aus. Dann trocknet man abermals.

C. Methode von Walther¹⁾.

Dieselbe beruht auf der reduzierenden Wirkung des Phenylhydrazins, welches aromatische Nitrokörper nach der Gleichung:



unter Stickstoffentwicklung in die Amine verwandelt.

Man arbeitet in passenden Autoklaven (Pfungst'sche Röhre) und misst den entwickelten Stickstoff.

D. Verfahren von Gattermann.

Wenn die angeführten Methoden im Stiche lassen, muss man den Amidokörper aus dem Nitroprodukte darzustellen trachten, und, wie weiter oben²⁾ angegeben, auf Amidgruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann³⁾ aus Metanitrobenzaldehyd in einer einzigen Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man

1) J. pr. (2) 53, 436 (1896). — Siehe dazu pag. 621 und 625.

2) pag. 511.

3) B. 23, 1222 (1890).

den Nitrokörper mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure und $4\frac{1}{2}$ Teilen Zinnchlorür reduziert, ohne das Zinn zu fällen mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert, und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

Vierter Abschnitt.

Jodoso- und Jodo-Gruppe.

I. Qualitative Reaktionen¹⁾.

Die Jodosoverbindungen sind mit wenigen Ausnahmen (o-Jodosobenzoessäure) gelbe amorphe Substanzen, die sich leicht (beim Erhitzen oder längeren Aufbewahren) in Jodderivate und Jodverbindungen umsetzen. Sie scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab. Sie besitzen basischen Charakter und bilden gut krystallisierte Salze, welche von den hypothetischen Hydroxyden $RJ < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ ableitbar sind.

Die Jodoverbindungen sind krystallisierbar, farblos, beim Erhitzen explosiv und haben keinen basischen, vielmehr Superoxydcharakter.

Die Jodoniumbasen $\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix} > J - OH$ sind in Wasser leicht lösliche, stark alkalische Körper, welche in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den Ammonium(Sulfonium-, Arsonium-)basen zeigen.

II. Quantitative Bestimmung der Jodogruppe (JO_2) und der Jodosogruppe (JO).

Jodoverbindungen sowie Jodosoverbindungen scheiden, wenn sie in Jodkaliumlösungen bei Anwesenheit von Eisessig, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure umgesetzt werden, eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, so dass also

von Jodoverbindungen 4 Atome Jod,
von Jodosoverbindungen 2 „ „

freigemacht werden.

¹⁾ Willgerodt, J. pr. (2) **33**, 154 (1886). — **49**, 466 (1894). — B. **25**, 3494 (1892). — **26**, 357, 1307, 1532, 1802, 1947 (1893). — **27**, 590, 1790, 1826, 1903, 2328 (1894). — **29**, 1568 (1896). — **31**, 915 (1898). — **33**, 841, 853 (1900). — V. Meyer u. Wachter, B. **25**, 2632 (1892). — Kloeppel, B. **26**, 1735 (1893). — R. Otto, B. **26**, 305 (1893). — Askenasy u. V. Meyer, B. **26**, 1354 (1893). — Gumbel, B. **26**, 2473 (1893). — V. Meyer, B. **26**, 2118 (1893). — Töhl, B. **26**, 1354 (1893). — Allen, B. **26**, 1730 (1893). — Abbes, B. **26**, 2953 (1893). — Hartmann u. V. Meyer, B. **26**, 1727 (1893). — **27**, 426, 502, 1592 (1894). — Grahl, B. **28**, 89 (1895). — Langmuir, B. **28**, 96 (1895). — Mc. Crae, B. **28**, 97 (1895). — Patterson, Soc. **69**, 1007 (1896). — D. R. P. 68574, K. 12 (1892). — Bamberger u. Hill, B. **33**, 533 (1900). — Willgerodt u. Schlösser, B. **33**, 692 (1900). — Kipping u. Peters, Proc. **16**, 62 (1900).

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wird die Substanz im zugeschmolzenen Rohre vier Stunden mit angesäuerter Jodkaliumlösung, die durch Auskochen von Luft befreit war, auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohr ist mit Kohlensäure zu füllen. (V. Meyer und Wachter¹.)

Oder man digeriert die Substanz in konzentrierter Jodkaliumlösung mit nicht zu wenig Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. (Willgerodt².)

Nach beendigter Reaktion lässt man, ohne einen Indikator zu benötigen, $\frac{1}{10}$ normal-unterschweifligsaure Natronlösung so lange hinzutropfen, bis die Jodlösung vollständig entfärbt ist.

Wird Jod von den durch Reduktion der Sauerstoffverbindungen entstehenden Jodiden in Lösung gehalten, was immer dann der Fall ist, wenn man mit Hilfe von Salz- oder Schwefelsäure arbeitet, so hat man beim Titrieren so lange umzurühren und zu erwärmen, bis jene Körper das gelöste Jod vollständig abgegeben haben.

Bezeichnet man mit s das Gewicht des zu titrierenden Körpers, mit c die Zahl der Kubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ normal-unterschweifligsauren Natronlösung, die beim Titrieren des Jodes verbraucht wird, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Jodo- und Jodosoverbindungen in Prozenten nach der Gleichung:

$$O = \frac{0.8 \cdot c : 100}{1000 s} = 0.08 \frac{c}{s} \text{ ‰.}$$

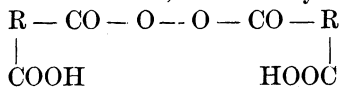
Fünfter Abschnitt.

Peroxyde und Persäuren³).

Nomenklatur: Baeyer u. Villiger, B. **33**, 2479 (1900).

I. Qualitative Reaktionen.

Die Peroxyde $R - O - O - R$, und Peroxydsäuren



entsprechen in ihrem Verhalten der gewöhnlichen Überschwefelsäure, die Persäuren $R.CO - O - OH$ dem Caro'schen Reagens.

¹) B. **25**, 2632 (1892).

²) B. **25**, 3495 (1892).

³) Brodie, Supl. **3**, 217 (1864). — Legler, B. **14**, 602 (1881). — **18**, 3343 (1885). — Ann. **217**, 383 (1883). — Pechmann u. Vanino, B. **27**, 1510 (1894). — Wolfenstein, B. **28**, 2265 (1895). — Vanino u. Thiele, B. **29**, 1724 (1896). — Nef, Ann. **298**, 328, 292 (1897). — Baeyer u. Villiger, B. **32**, 3625 (1899). — B. **33**, 125, 858, 1569, 2479, 3387 (1900). — **34**, 738, 762 (1901).

Die Peroxyde und Peroxydsäuren scheiden aus angesäuerter Jodkaliumlösung langsam Jod aus, sind auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ohne Einwirkung und reagieren nicht mit Guajak- oder Indigotinktur. Sie sind in reinem Zustande geruchlos, nur das Acetylsuperoxyd besitzt stechenden Geruch.

Durch Hydrolyse gehen die Peroxydsäuren mehr oder weniger leicht in die sehr reaktionsfähigen Persäuren über, welche chlorkalkähnlich riechen, aus Jodkaliumlösung selbst bei Gegenwart von Bikarbonat momentan schwarzes Jod ausscheiden, und aus Anilinwasser krystallisiertes Nitrosobenzol zur Abscheidung bringen. Sie sind explosiv, werden in wässriger Lösung rascher als in fester Form zerstört, bläuen Indigotinktur, oxydieren Salzsäure zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalze und bräunen die Lösung des Manganacetats. Sie geben geruchlose, unbeständige Alkalisalze.

Mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ geben die organischen Superoxyde die bekannte „Salpetersäurereaktion“ (Blaufärbung, die jedoch meist bald missfarbig wird).

Über Di-peroxyde siehe Engler und Frankenstein, B. **34**, 2940 (1901).

II. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

a) Verfahren von Pechmann und Vanino²⁾.

Eine bekannte Menge des Superoxyds wird mit einem bekannten Volumen titrierter saurer Stannochloridlösung in einer Kohlendioxidatmosphäre erwärmt, bis — nach etwa 5 Minuten — alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung zurücktitriert.

b) Erstes Verfahren von Baeyer und Villiger³⁾.

In einem Kölbchen von bekanntem Inhalte, welches mit Gaszuleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen, das Kölbchen mit einem mit Wasser gefüllten Messrohre in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfließen gelassen und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst ist. Schliesslich wird das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem des entwickelten Wasserstoffs.

Bei einem zweiten Versuche wird eine abgewogene Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt. Nach

¹⁾ Vanino u. Uhlfelder, B. **33**, 1048 (1900).

²⁾ B. **27**, 1512 (1894).

³⁾ B. **33**, 3390 (1900).

Beendigung der Reaktion, die man an einer beginnenden Gasentwicklung erkennt, wird wie oben weiter verfahren.

c) Zweites Verfahren von Baeyer und Villiger¹⁾.

Man vermischt die Substanz mit überschüssiger angesäuerter Jodkaliumlösung, lässt 24 Stunden stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

Daneben wird in gleicher Weise ein blinder Versuch gemacht und das freiwillig ausgeschiedene Jod in Rechnung gestellt.

¹⁾ B. **34**, 740 (1901).

Achtes Kapitel.

Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmässigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt.

Doppelte Bindung¹⁾.

1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen.

a) Die Permanganatreaktion von Baeyer²⁾.

Nach A. von Baeyer hat man in alkalischer Permanganatlösung ein ausgezeichnetes Mittel, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Karbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden. Auch sonst lässt sich diese Reaktion vielfach zur Entdeckung ungesättigter Verbindungen benutzen.

Man prüft entweder in wässriger Lösung, unter Zusatz von ein wenig Soda oder Bikarbonat, indem man zu der Lösung einen Tropfen verdünnter Permanganatlösung fügt: Es tritt momentaner Farbumschlag in kaffeebraun und Abscheidung von Manganhydroxyd ein; oder man verwendet alkoholische Lösungen und fügt der Permanganatlösung ein wenig Soda zu. Man muss im letzteren Falle als Vergleichsflüssigkeit eine reine Alkoholprobe mit der gleichen Permanganatmenge versetzen.

Wie Willstätter fand, zeigen oftmals basische Substanzen, obwohl sie keine ungesättigte Doppelbindung enthalten, sofortige Entfärbung von

¹⁾ Die „Doppelbindungen“ der gesättigten Ringsysteme sind hier nicht mit einbegriffen.

²⁾ Ann. **245**, 146 (1888). — Willstätter, B. **28**, 2280, 3282 (1895). — B. **307**, 17, 724 (1897). — B. **33**, 1167 (1900). -- Vorländer, B. **34**, 1637 (1901).

alkalischer oder neutraler Permanganatlösung, während dieselben in saurer Lösung beständig sind.

Er empfiehlt daher, Basen stets in schwach schwefelsaurer Lösung zu prüfen.

Vorländer hat dann die Erklärung für dieses Verhalten der Basen gefunden:

Soweit stickstoffhaltige Verbindungen basische Eigenschaften zeigen und sich mit Säuren zu Additionsprodukten, d. h. Salzen, verbinden, sind sie gerade wegen dieser Eigenschaften nicht gesättigt, sondern vielmehr als Basen ungesättigt und daher in alkalischer Lösung leicht oxydierbar. Verwandelt man die Basen aber durch Zusatz starker Mineralsäuren in Salze, so werden sie gesättigt und gegen Permanganat beständig, indem der ungesättigte dreiwertige Stickstoff der Ammoniakverbindung in den gesättigten fünfwertigen des Ammoniums übergeht. Der Grad dieser Sättigung wird bei den einzelnen Basen von der Stärke der Base und der Säure beeinflusst werden. Vereintigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit Säuren, so ist er dreiwertig gesättigt.

Der Dihydrolutidindikarbonsäureester wird von Permanganat für sich nicht, aber in Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen¹⁾.

Übrigens zeigen natürlich auch andere, als ungesättigte Verbindungen²⁾, wenn sie leicht oxydabel sind, die Permanganatreaktion, so z. B. Ameisensäure und Malonsäureäther, und andererseits wurden auch Fälle beobachtet³⁾, wo die Reaktion bei ungesättigten Verbindungen nicht eintrat.

b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer⁴⁾.

Substanzen mit Doppelbindung geben mit diesem Reagens Schwarzfärbung, während gesättigte Substanzen vollkommen unverändert bleiben.

Die mehrwertigen Phenole verhalten sich wie ungesättigte Substanzen.

c) Additionsreaktionen.

1. Addition von Halogenen.

Ungesättigte Verbindungen addieren mehr oder weniger leicht ein Molekül der Halogene, namentlich Brom an die Doppelbindung. Ebenso werden die beiden Modifikationen von einfach Chlorjod addiert (siehe pag. 656).

¹⁾ Knoevenagel u. Fuchs, B. **35**, 1798 (1902).

²⁾ Königs u. Schönewald, B. **35**, 2981, 2988 (1902).

³⁾ Lipp, Ann. **294**, 135, 150 (1897). — Errera, Gazz. **27** (2), 395 (1897). — Brühl, B. **35**, 4033 (1902).

⁴⁾ Ch. Ztg. **26**, 944 (1902).

Es gibt indessen eine Reihe von Körpern, die trotz vorhandener Doppelbindung kein Brom addieren¹⁾.

Diese Inaktivität kann zweierlei Gründe haben: Es tritt nämlich gewöhnlich keine Bromaddition ein, wenn schon andere stark negative Radikale an die Äthylenkohlenstoffatome gebunden sind.

Wird die abstossende Wirkung solcher negativer Reste paralytisiert, z. B. indem man die Gruppe COOH in COOCH₃ verwandelt, so ist wieder Addition möglich. Daher geben vielfach die Ester ungesättigter Säuren Dibromide, während die freien Säuren kein Brom addieren (Liebermann, Autenrieth).

Es gibt indessen auch Fälle, wo anscheinend die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen, indem die relativ grosse Raumerfüllung der an die Äthylenkohlenstoffatome gebundenen Radikale die Anlagerung der Bromatome verhindert (Biltz, Bistrzycki).

Verbindungen, welche eine Sulfongruppe an einem doppelt gebundenen C-Atome tragen, addieren weder Brom noch Wasserstoff (Autenrieth, Rudolph), während sonst gewöhnlich gerade diejenigen Verbindungen, welche dem Eintritte von Brom Widerstand entgegensetzen, naszierenden positiven Wasserstoff mit Leichtigkeit aufnehmen.

Allgemeine Bemerkungen über die Ausführungen von Bromadditionen: Michaël, J. pr. (2) 52, 291 (1895). — B. 34, 3640, 4215 (1901).

Man lässt gewöhnlich das Brom in einem indifferenten Lösungsmittel (Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Schwefelkohlenstoff) gelöst, zu der ebenfalls gelösten oder suspendierten Substanz (die eventuell gekühlt wird) zufließen. Oft tritt sofortige Entfärbung ein und man kann das Ende der Bromaufnahme leicht erkennen. Manchmal²⁾ ist Erhitzen, selbst im Einschlussrohre, erforderlich; im allgemeinen trachtet man indes, um sekundäre Abspaltung von Bromwasserstoff zu verhindern, möglichst bei niedriger Temperatur zu bromieren.

¹⁾ Drewsen, Ann. 212, 1651 (1882). — Fittig u. Buri, Ann. 216, 176 (1883). — Claisen u. Crismer, Ann. 218, 140 (1883). — Cabella, Gazz. 14, 115 (1884). — Frost, Ann. 250, 157 (1889). — Rupe, Ann. 256, 21 (1890). — Carrick, J. pr. (2) 45, 500 (1892). — Fiquet, Ann. chim. phys. (6) 29, 433 (1893). — Müller, B. 26, 659 (1893). — Bechert, J. pr. 50, 16 (1894). — Liebermann, B. 28, 143 (1895). — Reformatzky u. Plesconossoff, B. 28, 2841 (1895). — Riedel, J. pr. (2) 54, 542 (1896). — Biltz, Ann. 296, 231, 263 (1897). — Auwers, Ann. 296, 234 (1897). — Stelling, Inaug.-Diss. Freiburg, 29—35 (1898). — Fulda, M. 20, 712 (1899). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. 20, 734 (1899). — Wrotnowski, Inaug.-Diss. Freiburg (1900). — Autenrieth u. Rudolph, B. 34, 3467 (1901). — Bistrzycki u. Stelling, B. 34, 3081 (1901). — Goldschmiedt u. Krczmar, M. 22, 668 (1901). — Brühl, B. 35, 4033 (1902). — Flürscheim, J. pr. (2) 66, 22 (1902). — Eibner u. Merkel, B. 35, 1662 (1902).

²⁾ Pictet, B. 13, 1670 (1880). — Andrews, B. 14, 1679 (1881).

Einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion übt das Sonnenlicht aus, welches im allgemeinen¹⁾ die Addition sehr begünstigt, manchmal aber auch zu verhindern im stande ist²⁾.

Einfluss der Wahl des Lösungsmittels: Pinner, B. **28**, 1877 (1895).

Umlagerungen: Liebermann, B. **24**, 1108 (1891). — Michaël, B. **34**, 3540 (1901).

Addition von dampfförmigem Brom: Elbs und Bauer, J. pr. (2), **34**, 344 (1886).

Die Dihydroterephthalsäuren gestatten nur dann die Addition von vier Atomen Brom, wenn die betreffenden beiden ungesättigten C-Paare durch andere C-Atome getrennt sind³⁾. Sonst entsteht nur ungesättigtes Dibromid.

Bromaddition an konjugierte Doppelbindungen: Thiele, Ann. **306**, 9697, 176, 201 (1899). — **308**, 333 (1899). — **314**, 296 (1901). — Thiele und Jehl, B. **35**, 2320 (1902). — Die Bromaddition erfolgt in dem Systeme C=C—C=C an den Stellen 1 und 4.



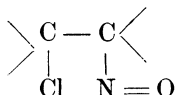
2. Addition von Nitrosylchlorid⁴⁾.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Ester unges. Alkohole etc. verbinden sich mit Nitrosylchlorid, zu Derivaten, welche in vielen Fällen zur Charakterisierung derselben (namentlich in der Terpenreihe) geeignet sind.

Die Reaktionsprodukte sind verschieden, je nachdem, ob die beiden doppelt gebundenen C-Atome tertiär sind, oder nicht.

a) Verbindungen $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array}$.

Dieselben liefern wahre Nitrosoderivate:



welche blau oder grün gefärbte, schwere Flüssigkeiten oder Krystalle bilden, die durch Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in ihre Komponenten

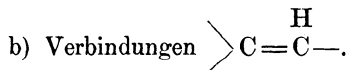
1) Michaël, J. pr. (2) **52**, 291 (1895). — B. **34**, 3640 (1901). — Pinner, B. **28**, 1877 (1895). — Wislicenus, Ann. **272**, 98 (1893).

2) Friedländer, B. **13**, 2257 (1880).

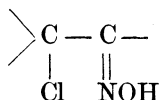
3) Baeyer u. Herb, Ann. **258**, 2 (1890).

4) Tilden, Soc. **28**, 514 (1875). — Tilden u. Shenstone, Soc. **31**, 554 (1877). — Tönnies, B. **12**, 169 (1879). — **20**, 2987 (1887). — Wallach, Ann. **245**, 245 (1888). — **252**, 109 (1889). — **253**, 251 (1889). — **270**, 174 (1892). — **277**, 153 (1893). — Baeyer, B. **27**, 442 (1894). — Thiele, B. **27**, 454 (1894). — Tilden u. Sudborough, Soc. **63**, 479 (1893). — Tilden u. Forster, Soc. **65**, 324 (1894). — Scholl u. Matthaiopoulos, B. **29**, 1550 (1896). — Ipatjew, Z. russ. **31**, 426 (1899). — Ipatjew u. Ssolonina, Journ. russ. **33**, 496 (1901).

zerfallen. Sie fällen aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung rasch Chlorsilber aus und scheiden aus Jodkaliumlösung sofort Jod ab.

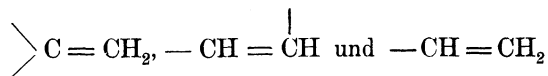


Dieselben bilden krystallisierte Derivate nach der Formel:



also Isonitrosoverbindungen, die farblos sind und alle Eigenschaften der Oxime besitzen. Intermediär entstehen die labilen wahren Nitrosokörper.

c) Substanzen der Formeln:



geben keine festen Reaktionsprodukte.

Darstellung der Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendet man freies Nitrosylchlorid nur sehr selten; bequemer löst man den Kohlenwasserstoff in überschüssiger stark alkoholischer Salzsäure, kühlt gut ab und fügt konzentriertes Natriumnitrit in geringem Überschusse unter guter Kühlung tropfenweise hinzu (Thiele), worauf durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt auszufallen pflegt, oder man verwendet nach Wallach Amyl- oder Äthylnitrit und Salzsäure.

Man schüttelt dann einfach ein kalt gehaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoff und Amylnitrit mit konzentrierter Salzsäure durch und fügt Alkohol oder nach Umständen zweckmässiger Eisessig zu der Flüssigkeit, worauf das Reaktionsprodukt sich abscheidet.

Als Beispiel der Verwendung von Äthylnitrit sei die Darstellung von Limonen-Nitrosochlorid angeführt.

5 cm³ Limonen werden mit 11 cm³ Äthylnitrit und 12 cm³ Eisessig versetzt und in das durch eine Kältemischung sehr gut abgekühlte Gemenge ein Gemisch von 6 cm³ roher Salzsäure und 6 cm³ Eisessig in kleinen Partien eingetragen. Schliesslich werden noch 5 cm³ Alkohol zu dem Produkte hinzugefügt. Auf diese Weise konnten aus 120 cm³ Kohlenwasserstoff bis zu 100 gr Additionsprodukt erhalten werden.

Das für diese Zwecke nötige Äthylnitrit wird nach Wallach und Otto¹⁾ sehr bequem in folgender Weise bereitet:

In einen geräumigen Kolben bringt man eine Auflösung von 250 gr Natriumnitrit in einem Liter Wasser und 100 gr Alkohol. Der Kolben

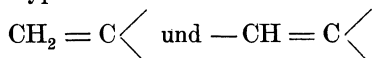
1) Ann. 253, 251 Anm. (1889).

steht auf der einen Seite in Verbindung mit einer sehr guten Kühlvorrichtung (langes Kühlrohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der anderen mit einem höher stehenden Gefässe, welches ein Gemisch von 200 gr konzentrierter Schwefelsäure, 1.5 Liter Wasser und 100 gr Alkohol enthält. Lässt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahle zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so liefert die entbundene salpetrige Säure mit dem gegenwärtigen Alkohol sofort Äthylnitrit, das regelmässig abdestilliert. Bei gut geleiteten Operationen erhält man etwa 100% des angewandten Alkohols an rohem Äthylnitrit, welches für obige Zwecke ohne weiteres verwertbar ist. Wendet man an Stelle der Salzsäure bei der Darstellung der Nitrosylchloride Bromwasserstoff oder Salpetersäure an, so erhält man analoge Nitrosylbromide bezw. Nitrosate.

Letztere entstehen auch durch direkte Einwirkung von N_2O_4 auf die Kohlenwasserstoffe¹⁾.

3. Addition von Halogenwasserstoffen.

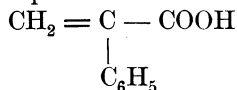
Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe gelingt am leichtesten, leicht auch die Bromwasserstoffanlagerung, während Salzsäure oft nur träge reagiert²⁾. Die Anlagerung erfolgt stets in der Weise, dass das Halogenatom vorwiegend an dasjenige Kohlenstoffatom tritt, mit welchem die geringere Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist³⁾. Salzsäure wird um so leichter angelagert, je weniger H-Atome sich an den doppelt gebundenen C-Atomen befinden die Substanzen vom Typus



addieren HCl schon in der Kälte, diejenigen vom Typus $CH_2 = CH -$ erst bei höherer Temperatur⁴⁾.

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren lagert sich das Halogenatom an das von der Karboxylgruppe entferntere C-Atom an.

Indessen gibt die Atropasäure



1) Berthelot, Ann. **104**, 184 (1857). — **115**, 114 (1860). — Morgan, Ann. **177**, 304 (1875). — Schorlemmer, Ann. **166**, 177 (1873). — **199**, 139 (1879).

2) Markownikoff, Ann. **153**, 256 (1869). — B. **2**, 660 (1869). — Saytzeff, Ann. **179**, 296 (1875). — Erlenmeyer, Ann. **139**, 228 (1866). — Butlerow, Ann. **145**, 274 (1868).

3) Le Bel, C. r. **85**, 852 (1877). — Stolz, B. **19**, 538 (1886).

4) Guthrie, Ann. **116**, 248 (1860). — **119**, 83 (1861). — **121**, 116 (1862). — Wallach, Ann. **241**, 288 (1887). — **248**, 161 (1888). — Ipatjew u. Ssolon na, Z. russ. **33**, 496 (1901). — Schmidt, B. **35**, 2336 (1902).

mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sowohl α - als auch β -Bromhydratropasäure; bei 100° nur die β -Säure¹⁾.

4. Addition von Wasserstoff.

Die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Na-Amalgam gelingt nicht, wohl aber diejenige der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren³⁾⁴⁾. Ist mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoff eine negative Gruppe in Verbindung, wie z. B. in der Zimmtsäure, so erfolgt die H-Anlagerung sehr glatt; einen positiven Rest enthaltende Säuren, z. B. die Methylakrylsäure, werden viel langsamer und nur in der Wärme reduziert. Anwesenheit einer zweiten Karboxylgruppe wirkt natürlich auch auf die Reduktion erleichternd.

Säuren, welche die Doppelbindung entfernter von der Karboxylgruppe tragen, lassen sich selbst beim Kochen durch Natriumamalgam oder metallisches Na nicht reduzieren²⁾, wohl aber durch saure Reduktionsmittel (Zink und Salzsäure + Eisessig).

Auch ungesättigte Alkohole lassen sich, wenn auch oft nur langsam und unvollständig, durch Natriumamalgam reduzieren:

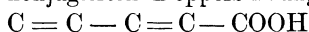
Linnemann, B. **7**, 866 (1874). — Perkin, B. **15**, 2811 (1882).

Rügheimer, Ann. **172**, 123 (1874). — Jb. (1881) 516 etc.

Reduktion ungesättigter Ketone: Harries, Ann. **296**, 295 (1897). — Thiele, Ann. **306**, 99 (1899). — Semmler, B. **34**, 3125 (1901). — **35**, 2048 (1902).

Von ungesättigten Aldehyden: Lieben u. Zeisel, M. **1**, 825 (1880). — **4**, 22 (1883). — Vergl. Spl. **3**, 257 (1864). — B. **15**, 2808 (1882).

Säuren mit zwei konjugierten Doppelbindungen⁴⁾



addieren zwei H-Atome in die Stellungen 1 und 4 unter Bildung einer nicht weiter reduzierbaren $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure.

5. Addition von anderen Substanzen.

Die Doppelbindung ungesättigter Säuren etc. ist ferner im Stande, unter Umständen die verschiedenartigsten Substanzen zu addieren.

So erhält man bei der Verseifung des Methylmalonsäureesters mit Kalilauge die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit Wasser⁵⁾ und ebenso findet bei der Verseifung des Benzalmalonsäureesters mit methyl-

¹⁾ Fittig u. Wurster, Ann. **195**, 152 (1879).

²⁾ Holt, B. **24**, 412 (1891). — **25**, 963 (1892).

³⁾ Baeyer, Ann. **251**, 258 (1889). — **269**, 171 (1892).

⁴⁾ Thiele, Ann. **306**, 101 (1899). — Semmler, B. **34**, 3126 (1901). — **35**, 2048 (1902).

⁵⁾ Zelinsky, B. **22**, 3294 (1889).

alkoholischem Kali Wasseranlagerung statt¹⁾, während in anderen Fällen bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Alkohol addiert wird²⁾.

Additionen von Alkohol finden nur bei solchen Verbindungen statt, welche zwei konjugierte Doppelbindungen besitzen, nämlich eine Äthylenbindung und eine Carbonyl- oder tertiäre Nitro- oder Isonitrogruppe.

Eine hierher gehörige Substanz, das Cyanallyl³⁾ enthält an Stelle des ungesättigten Sauerstoffes dreifach gebundenen Stickstoff.

Der RO-Rest des Alkohols nimmt in allen Fällen die β -Stellung zum sauerstoffhaltigen Substituenten ein.

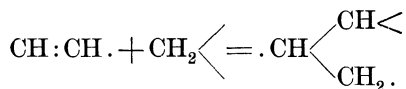
Auch spielen sterische Behinderungen bei der Additionsfähigkeit für Alkohol eine Rolle.

So addiert der Akrylsäureester und seine beiden strukturisomeren Monomethylderivate und ebenso Fumarsäureester und Maleinsäureester Alkohol, dagegen nicht mehr das Dimethylderivat (Angelikasäure) ebenso wenig das Phenylderivat (Zimmtsäure).

Allylessigsäure, welche die Doppelbindungen nicht in Nachbarstellung enthält, addiert auch keinen Alkohol⁴⁾.

Eine stärkere Tendenz, das Wasserstoffatom des Alkohols anzulagern, als dies bei der Karboxylgruppe der Fall ist, besitzt die tertiäre Nitrogruppe, denn α -Nitro-p-Nitrozimmtsäureester⁵⁾ und α -Nitro-m-Nitrozimmtsäureester addieren glatt⁶⁾.

Körper mit einer reaktionsfähigen $>CH_2$ -Gruppe lassen sich nach dem Schema:



an ungesättigte Säureester anlagern⁷⁾.

Liebermann hat dann weiter gezeigt⁸⁾, dass die ungesättigten Malonsäureester der allgemeinen Formel $>C:C(COOH)_2$ in ätherischer Lösung glatt ein Molekül Natriumäthylat addieren.

1) Blank, B. **28**, 145 (1895).

2) Claisen u. Crismer, Ann. **218**, 141 (1883). — Zelinsky, B. **22**, 3295 (1889). — Purdie, B. **14**, 2238 (1881). — **18**, R. 536 (1885). — Purdie u. Marshall, B. **24**, R. 855 (1891).

3) Pinner, B. **12**, 2053 (1879).

4) Purdie, Soc. **47**, 855 (1885). — Purdie u. Marshall, Soc. **59**, 468 (1891). — Newbury u. Chamot, Am. **12**, 521 (1890). — Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 16 (1902).

5) Friedländer u. Mähly, Ann. **229**, 210 (1885).

6) Friedländer u. Lazarus, Ann. **229**, 233 (1885).

7) Claisen, J. pr. (2) **35**, 413 (1887). — Komnenos, Ann. **218**, 161 (1883). — Walther u. Schickler, J. pr. (2) **55**, 347 (1897). — Michael, J. pr. (2) **35**, 349 (1887). — Auwers, B. **24**, 307 (1891). — Bredt, B. **24**, 603 (1891). — Knoevenagel u. Weissgerber, B. **26**, 436 (1893). — Vorländer, B. **27**, 2053 (1894). — Henze, B. **33**, 966 (1900). — Erlenmeyer, B. **33**, 2006 (1900).

8) B. **26**, 1877 (1893).

Äthylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit einem Mol. Malonsäureester¹⁾.

Ebenso glatt gelingt die Addition von Anilin und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester, Maleinsäure²⁾ und Fumarsäure³⁾.

Aus Krotonsäure⁴⁾, Zimmtsäure⁵⁾ und Isokrotonsäure⁵⁾ können durch Kondensation mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate erhalten werden.

Über die Addition von Hydroxylamin an doppelte Bindungen siehe pag. 426.

Bei allen derartigen Reaktionen tritt der Wasserstoff an das α -Kohlenstoffatom, während der übrige Rest an das β -Kohlenstoffatom wandert. Siehe Reinicke, Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1902.

Addition von Stickoxyden an ungesättigte Verbindungen: Schmidt, B. **33**, 3241, 3251 (1900). — **34**, 619, 623, 3536 (1901). — **35**, 2323 (1902).

c) Umlagerungen der ungesättigten Säuren.

$\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren lagern sich beim andauernden Kochen mit wässriger oder alkoholischer Lauge unter Verschiebung der Doppelbindung in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren um⁶⁾.

Dieser Prozess ist indessen umkehrbar, so dass nie mehr als 20% $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure gebildet wird^{7) 8)}. Auch beim Erhitzen mit Chinolin werden die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren zum Teile in $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren umgewandelt⁹⁾.

Dagegen ist Kalilauge auf Säuren, deren Doppelbindung noch weiter vom Karboxyl entfernt ist, selbst bei 150° ohne Einwirkung¹⁰⁾.

Die Spaltung ungesättigter Säuren durch die Kalischmelze ist daher nicht immer zu Konstitutionsbestimmungen verwertbar¹⁰⁾.

Theorie der Umlagerung von $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren: Thiele, Ann. **306**, 119 (1899).

¹⁾ Ann. **218**, 159 (1883).

²⁾ Anschütz, Ann. **239**, 150 (1887).

³⁾ Duden, B. **26**, 121 (1893).

⁴⁾ Knorr u. Duden, B. **25**, 75 (1892).

⁵⁾ Knorr u. Duden, B. **26**, 103, 108 (1893).

⁶⁾ Baeyer, Ann. **251**, 268 (1889). — Rupe, Ann. **256**, 22 (1889). — Ruhemann u. Dufton, Soc. **57**, 373 (1890). — **59**, 750 (1891). — Fittig, B. **24**, 82 (1891). — B. **26**, 40, 2079 (1893). — B. **27**, 2658 (1894). — Ann. **283**, 47, 269 (1894). — **299**, 10 (1898). — Aschan, B. **24**, 2617 (1891). — Ann. **271**, 231 (1892). — Einhorn und Willstätter, B. **27**, 2827 (1894). — Ann. **280**, 111 (1894). — Buchner u. Lingg, B. **31**, 2249 (1898). — Buchner, B. **31**, 2242 (1898). — Hans Meyer, M. **23**, 24 (1902).

⁷⁾ Ann. **283**, 51 (1894).

⁸⁾ Rupe, Ronus u. Lotz, B. **35**, 4265 (1902).

⁹⁾ Holt, B. **24**, 4124 (1891). — Fittig, Ann. **283**, 80 (1894).

¹⁰⁾ M. u. J. I, 515.

Ungesättigte labile Säuren (Maleinsäure, Angelikasäure, Isokrotonsäure) werden durch Spuren von Brom im Sonnenlichte sehr schnell in die beständigeren Isomeren umgelagert. Wislicenus, Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. (1895) 489. — C. (1897) 2, 259.

Beim 5 Minuten langen Kochen mit 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1, D = 1.84) gehen die $\beta\gamma$ -Säuren in isomere γ -Laktone über, die $\alpha\beta$ -Säuren dagegen nicht. Letztere sind durch Soda aus der ätherischen Lösung extrahierbar, während die Laktone gelöst bleiben (Fittig).

Die $\alpha\beta$ -Säuren schmelzen höher und sieden um 8° höher als die isomeren $\beta\gamma$ -Säuren.

2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung.

Zur quantitativen Bestimmung der Additionsfähigkeit ungesättigter Körper wird man auf den Charakter der Substanz Rücksicht nehmen.

Befinden sich in der Nähe der Doppelbindung positive Reste, so wird man negative Addenden (Brom, Chlorjod) anlagern; im entgegengesetzten Falle studiert man das Verhalten der Substanz gegen naszierenden Wasserstoff.

a) Addition von Brom an Doppelbindungen¹⁾.

Von den zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden erscheint diejenige von Parker Mc Ilhiney²⁾ als die verwertbarste, da sie gestattet, neben dem addierten auch das gleichzeitig substituierte, bezw. das als Bromwasserstoff wieder abgespaltene Brom zu bestimmen. Es werden folgende Lösungen verwendet:

Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung $\frac{1}{3}$ normal.

Thiosulfatlösung $\frac{1}{10}$ normal.

Kaliumjodatlösung, 2 $\frac{0}{0}$ ig.

Jodkaliumlösung 10 $\frac{0}{0}$ ig.

0.25 bis 1.0 gr Substanz werden in einer 500 cm³ fassenden Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder suspendiert, überschüssige Bromlösung (20 cm³) zugefügt, die Flasche

¹⁾ Allen, Analyst 6, 177 (1881). — *Commerc. org. Analysis*, Second. edit. 2, 383. — Mills u. Snodgrass, Soc. ch. Ind. 2, 436 (1883). — Mills u. Akitt, Soc. ch. Ind. 3, 65 (1884). — Levallois, J. pharm. chim. 1, 334 (1887). — Halphen, J. pharm. chim. 20, 247 (1889). — Schlagdenhaufen u. Braun, Mon. scient. (1891) 591. — Parker Mc Ilhiney, Am. Soc. 16, 275 (1894). — Hehner, Ch. Ztg. 19, 254 (1895). — Analyst 20, 40 (1895). — Z. angew. (1895) 300. — Klimont, Ch. Ztg. 18, 641, 672 (1894). — Ch. Revue 2, 2 (1894). — Haselhoff, Z. Unters. Nahr. Gen. (1897) 235. — Obermüller, Z. physiol. 16, 143 (1892). — Evers, Pharm. Ztg. 43, 578 (1898). — Schreiber u. Zelsche, Ch. Ztg. 23, 686 (1899).

²⁾ Am. Soc. 21, 1087 (1899).

verschlossen und ins Dunkel gestellt. Nach 18 Stunden wird die Flasche in eine Kältemischung gebracht, um ein partielles Vakuum zu erzeugen. In den Stopfen ist ein Geissler'scher Hahn mit einem Ansatzrohre eingeschmolzen, welches letzteres man in Wasser tauchen lässt. Öffnet man nun den Hahn, so wird Wasser in die Flasche eingesaugt, welches die Bromwasserstoffsäure löst¹⁾. Man saugt etwa 25 cm³ Wasser ein, verschliesst den Hahn und schüttelt gut um.

Nun werden 20—30 cm³ Jodkaliumlösung zugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod nach Zusatz weiterer 75 cm³ Wasser mit Thiosulfatlösung und Stärke titriert. Der gesamte Bromverbrauch entspricht dann der Differenz zwischen der dem Jod äquivalenten Menge Brom und der in der ursprünglich zugefügten Bromlösung enthaltenen, welche durch eine blinde Probe gleichzeitig bestimmt wird.

Nach Beendigung der Titration setzt man 5 cm³ Kaliumjodatlösung zu, wodurch eine der bei der Reaktion entstandenen Bromwasserstoffsäure äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Man titriert diese Jodmenge und findet so die Menge an Brom, welche substituiert hat.

Alle benutzten Reagentien müssen neutral reagieren.

b) Addition von Chlorjod.

Von Hübl²⁾ hat die Fähigkeit einer alkoholischen Jodlösung, bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden unter Bildung von Chlorjodadditionsprodukten zu reagieren — wobei gleichzeitig anwesende gesättigte Säuren vollkommen unverändert bleiben — dazu benutzt, die Anzahl der Doppelbindungen in Fettsäuren zu ermitteln.

Die absorbierte Jodmenge wird in Prozenten der angewandten Fettmenge angegeben, diese Zahl wird als Jodzahl bezeichnet.

Diese „Quantitative Reaktion“ bietet in der Analyse der Fette, Wachsarten, Harze und ätherischen Öle, sowie des Kautschuks etc. ein wertvolles analytisches Hilfsmittel, und kann gelegentlich auch für wissenschaftliche Zwecke sich verwendbar erweisen.

Reagentien. 1. Die Jodlösung. Es werden einerseits 25 gr Jod, andererseits 30 gr Quecksilberchlorid in je 500 cm³ 95⁰/₁₀igen fuselfreien

¹⁾ Dieses Verfahren, welches ein etwas unbequemerer Vorgehen nach Ilhiney ersetzt, ist recht praktisch.

²⁾ Dingl. **253**, 281 (1884). — Benedikt, Z. f. chem. Ind. (1887), Heft 8. — Morawski u. Demski, Dingl. **258**, 41 (1885). — Ephraim, Z. ang. (1895) 254. — Wijs, Z. ang. (1898) 291. — B. **31**, 750 (1898). — Ch. R. (1898), 137. — (1899) 5. — Henriques u. Künne, B. **32**, 387 (1899). — Welmans, Pharm. Ztg. **38**, 219 (1893). — Lewkowitsch, B. **25**, 66 (1892). — Fulda, M. **20**, 711 (1899). — Kitt, Die Jodzahl, Berlin, Jul. Springer (1901). — Gomberg, B. **35**, 1840 (1902).

Alkohols gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und diese beiden Lösungen wohl verschlossen getrennt aufgehoben. 24 Stunden vor Beginn des Versuches werden gleiche Teile der Lösungen vermischt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 gr des Salzes. Ihr Titer wird nach Volhard in folgender Weise auf Jod gestellt: Man löst 3.8740 gr Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser auf und lässt davon 20 cm³ in eine Stöpselflasche fließen, in welche man vorher 10 cm³ 10%ige Jodkaliumlösung und 5 cm³ Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikcentimeter der Bichromatlösung macht dann genau 0.01 gr Jod frei. Man lässt nun von der zu titrierenden Hyposulfitlösung aus einer Bürette so viel zufließen, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, setzt etwas Stärkekleister hinzu und lässt unter jeweiligem kräftigen Umschütteln vorsichtig noch so lange Hyposulfitlösung zutropfen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eben zum Verschwinden bringt.

3. Chloroform, das durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen ist.

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Teil des Salzes in 10 Teilen Wasser.

5. Stärkelösung, frisch bereitet.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt die Substanz — 0.5 bis 1 gr — in eine 500—800 cm³ fassende, gut schliessende Stöpselflasche, löst in ca. 10 cm³ Chloroform und lässt mittelst der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette 25 cm³ Jodlösung zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert, d. h. stets dieselbe Tropfenzahl nachfließen lässt. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muss man noch 25 cm³ der Jodlösung zufließen lassen. Die Jodmenge muss so gross sein, dass die Flüssigkeit nach 2 Stunden noch stark braun gefärbt erscheint.

Man lässt 12 Stunden im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen, versetzt mit mindestens 20 cm³ Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 300—500 cm³ Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag von Quecksilberjodid aus, so war die zugesetzte Jodkaliummenge ungenügend. Man kann jedoch diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium korrigieren. Man lässt nun unter oftmaligem Umschwenken so lange Natriumhyposulfitlösung zufließen, bis die wässrige Schicht und die Chloroformlösung nur mehr schwach gefärbt erscheinen. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titriert.

Gleichzeitig mit der Ausführung der Bestimmung wird zur Titerstellung der Jodlösung, eine blinde Probe mit 25 cm³ derselben vollkommen konform der eigentlichen Bestimmung ausgeführt und die Titerstellung unmittelbar vor oder nach der Bestimmung der Jodzahl vorgenommen.

Die zahlreichen Modifikationen, welche für die Ausführung der Hüblschen Methode vorgeschlagen worden sind (siehe die Literaturzusammenstellung auf Seite 656), haben zu keinen wesentlichen Verbesserungen geführt; die Methode gibt nur dort quantitativ befriedigende Resultate, wo sich (wie bei den Säuren der Fettreihe, dem Cholesterin etc.) stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung befinden; sie ist aber auch in fast allen anderen Fällen wenigstens qualitativ noch sehr wohl zu verwenden.

Fumar- und Maleinsäure addieren gar kein Jod¹⁾, Krotonsäure 8^{0/0}²⁾, Zimmtsäure 33^{0/0}³⁾, Styrcin 43^{0/0}, Allylkohol 85^{0/0}²⁾.

c) Addition von Wasserstoff.

Um die Menge des Wasserstoffes zu messen, welcher von dem zu untersuchenden Reduktionsmittel (Zink, Magnesium etc.) entwickelt wird,

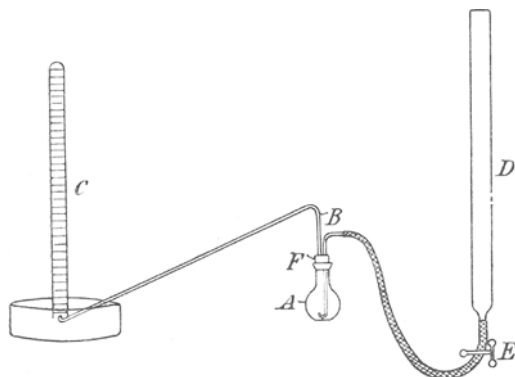


Fig. 162.

kann man sich eines von Morse und Keisser⁴⁾ angegebenen Apparates bedienen, den man noch nach Bedarf entsprechend modifizieren wird.

Das von der Flasche A kommende Rohr (Fig. 162) ist bei B ausgezogen und unterhalb der Verengung ist ein Stopfen von Glaswolle in dasselbe eingeführt. Die übrigen Teile des Apparates bedürfen keiner Beschreibung.

Zuerst wird eine gewogene Menge des Reduktionsmittels (Zn, Al etc.) in die Flasche gebracht. Dann wird der Quetschhahn E geöffnet und der ganze Apparat mit Wasser gefüllt. Nun untersucht man den Apparat, um sich zu überzeugen, ob unter dem Stopfen F oder in der Glaswolle

1) Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats II. Edit. 176.

2) Gomberg, B. 35, 1840 (1902).

3) Fulda, M. 20, 711 (1899). Dort auch weitere Angaben.

4) Am. 6, 349 (1885).

Gasblasen sitzen. Wenn dies der Fall ist, so lassen sich dieselben gewöhnlich leicht vertreiben. Falls sich dieselben nicht in anderer Weise entfernen lassen, so verschwinden sie vollständig, wenn das Wasser in der Flasche einige Augenblicke zum Sieden erhitzt wird. Dann bringt man das Eudiometer über die Mündung des Gasleitungsrohres und lässt den grösseren Teil des Wassers, der in D zurückbleibt, durch den Apparat fliessen. Schwefelsäure von der im Laboratorium gewöhnlich benutzten Konzentration ($1\text{H}_2\text{SO}_4$ auf $4\text{H}_2\text{O}$) wird in das Reservoir D gegossen, bis es nahezu voll ist. Dann wird der Quetschhahn E geöffnet und das Wasser, welches den Apparat anfüllt, durch Schwefelsäure verdrängt. Die Einwirkung der Säure auf das Metall lässt sich durch Erwärmen, Zufügen

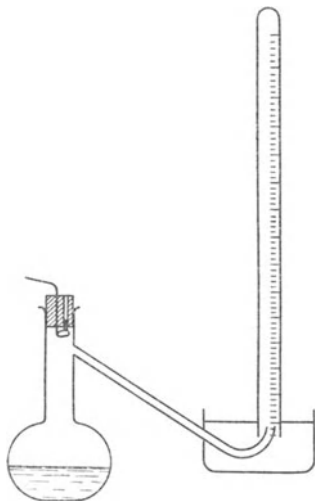


Fig. 163.

einer Spur Platinchloridlösung etc. befördern. Wenn statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet wird, so empfiehlt es sich, dem Wasser in der Messröhre etwas Ätznatron zuzusetzen.

Wenn die Reaktion beendet ist, öffnet man den Quetschhahn E und entfernt den Inhalt der Flasche durch das Gasleitungsrohr. Schliesslich wird die Messröhre in einen Cylinder mit Wasser gebracht und das Volum des Gases abgelesen.

Im allgemeinen praktischer ist indessen das folgende Verfahren, welches auch gleichzeitig die Menge des bei der Reduktion verbrauchten Wasserstoffes und damit indirekt die doppelten Bindungen zu bestimmen gestattet.

Ein Fraktionierkölbehen (Fig. 163), versehen mit einer der pag. 239 beschriebenen Fallvorrichtungen, und mit am unteren Ende umgebogenen Ansatz-

röhre, wird mit der zur Zersetzung des Reduktionsmittels bestimmten Flüssigkeit (Wasser, verdünnte Säure etc.) beschickt. Man verbindet mit einer Messröhre, welche mit Wasser, bei Benutzung von Salzsäure als Zersetzungsflüssigkeit mit verdünnter Lauge gefüllt ist. Nun lässt man das gewogene Reduktionsmittel in die Flüssigkeit herabfallen und misst das entwickelte Gasvolumen. Spezifisch leichte Reduktionsmittel (Magnesiumband) werden in ein Platindrahtnetz eingewickelt.

Nunmehr wird ein analoger Versuch ausgeführt, wobei die zu reduzierende Substanz vorher der Zersetzungsflüssigkeit beigemischt worden ist. Die Differenz der auf gleiche Mengen Reduktionsmittel gerechneten Gasvolumina entspricht dem verbrauchten Wasserstoff, dessen Gewicht aus der Tabelle pag. 382 erschen werden kann.

Für Temperatenausgleich ist in entsprechender Weise zu sorgen.

Muss zur Erzielung der Reaktion gekocht werden, so verwendet man einen V. Meyer'schen Dampfdichteapparat, an dessen oberem verengten Teile ein Kühler angebracht wird.

In den meisten Fällen wird man übrigens auch mit dem pag. 644 beschriebenen Verfahren von Baeyer und Villiger¹⁾ auskommen.

Für die Messung des verbrauchten Wasserstoffes bei elektrolitischen Reduktionen hat Tafel²⁾ einen Apparat angegeben.

Über die Unterscheidung zwischen Triacetyldioxyhydroanthranol und Triacetyldioxyanthranol auf Grund von quantitativen Oxydationen siehe Pleus, B. **35**, 2929 (1902).

Nachweis von Olefinen durch Oxydation mit Mercuriacetat: Balbiano und Paolini, B. **35**, 2994 (1902).

Zweiter Abschnitt.

Dreifache Bindungen.

I. Qualitative Reaktionen.

a) Charakteristisch für das Acetylen und seine Homologen und ebenso für die Acetylenalkohole und Aldehyde ist die Fähigkeit, mit ammoniakalischen Kupferoxydul- oder Silberlösungen feste krystallinische Fällungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure die Kohlenwasserstoffe etc. regeneriert werden können.

b) Mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich diese Substanzen leicht, wobei 1 oder 2 Moleküle addiert werden. Lagern sich zwei Moleküle Haloidsäure an, so gehen beide Halogenatome an denselben Kohlenstoff.

1) B. **33**, 3390 (1900).

2) B. **33**, 2218 (1900).

c) Mit wässrigen (selbst sauren) Lösungen von Quecksilbersalzen entstehen nicht explosive Niederschläge, aus welchen durch Säuren Wasseradditionsprodukte der Acetylene (Aldehyd aus Acetylen, Ketone aus den Homologen) abgeschieden werden ¹⁾.

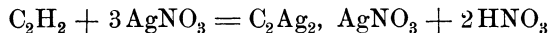
d) Mit Essigsäure entstehen beim Erhitzen auf 280° oder mit Wasser bei 325° dieselben Ketone ²⁾. Die gleiche Reaktion tritt unter Kohlensäureverlust mit den entsprechenden Säuren ein ³⁾.

e) Umlagerungen: Die Homologen des Acetylens von der Formel $R \cdot C \equiv CH$, in welcher R ein primäres oder sekundäres Radikal bedeutet, werden durch alkoholisches Kali bei 170° in isomere Kohlenwasserstoffe mit zwei benachbarten Doppelbindungen verwandelt, wenn das Radikal R sekundär ist, und in isomere Kohlenwasserstoffe, in denen die dreifache Bindung erhalten bleibt, aber gegen die Mitte des Moleküls zu wandert, wenn R primär ist ⁴⁾.

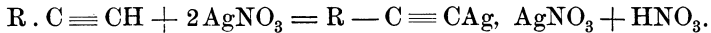
Eine Reaktion in entgegengesetzter Richtung tritt beim Erhitzen mit metallischem Natrium ein ⁵⁾.

2. Quantitative Bestimmung der dreifachen Bindung.

a) Nach Chavastelon ⁶⁾ wirkt Silbernitrat in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Acetylen nach der Gleichung:



auf die homologen Acetylene nach der Gleichung:



Man kann daher diese Kohlenwasserstoffe bestimmen, indem man die Menge der frei gewordenen Salpetersäure nach dem Filtrieren titriert.

Die angewandte Silbernitratlösung darf nicht allzu verdünnt sein (nicht unter $\frac{1}{10}$ Normal).

b) Nach Arth ⁷⁾ lässt sich in den Silberverbindungen der Acetylene das Metall leicht durch Elektrolyse bestimmen. Man löst die Salze zu diesem Zwecke in genügend konzentrierter Cyankaliumlösung.

Jedenfalls würde hier auch die Methode von Vanino (siehe pag. 222) zum Ziele führen.

1) Kutscherow, B. 17, 13 (1884).

2) Desgrez, Ann. chim. (7) 3, 209 (1894).

3) Desgrez, Bull. (3) 11, 392 (1894).

4) Faworsky, Z. russ. 19, 427 (1887).

5) Faworsky, Z. russ. 19, 553 (1887). — J. pr. (2) 44, 236 (1891).

6) C. r. 124, 1364 (1897). — C. r. 125, 245 (1897).

7) Arth, C. r. 124, 1534 (1897).

Dritter Abschnitt.

Einfluss von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme.

1. Die sogenannten „negativen“ Gruppen, nämlich die Halogene, die Nitrogruppe, Sulfo- und Karboxylgruppe wirken auf im Kerne befindliche Halogenatome lockernd, d. h. die betreffenden Halogenatome werden leicht gegen andere Reste austauschbar, sobald die negativen Gruppen zu denselben in Ortho- oder Parastellung treten¹⁾, namentlich aber, wenn zwei derartige Stellen besetzt sind.

Ähnliche Verhältnisse zeigt der Pyridinkern, insofern als nur in α - oder in γ -Stellung zum Stickstoff befindliches Halogen leicht vertretbar ist²⁾.

Nach Marckwald ist das Halogen in den α - und γ -Chlorpyridinen besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in Ortho- oder Parastellung noch andere negative Substituenten, wie Karboxylgruppen, befinden.

E. Fischer hat einen entgegengesetzten Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Beweglichkeit von Halogenatomen in der Puringruppe konstatiert: die hydroxylhaltigen Halogenpurine sind gegen Alkali und Basen beständiger als die neutralen³⁾.

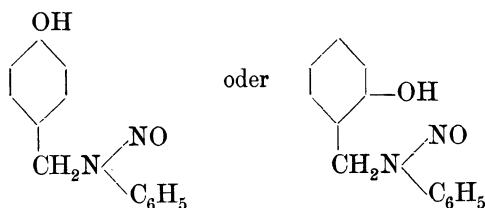
Auch bei den Halogenkarbostyrylen ist die Stabilität des Halogens dem Hydroxylgehalte der Substanzen zuzuschreiben; verestert man die OH-Gruppe oder ersetzt sie durch Chlor, so reagiert das entstehende Derivat wieder leicht mit Basen⁴⁾. Ortho- oder parahydroxylierte Benzylarylnitrosokörper, z. B.

¹⁾ Körner, Jb. 1875, 345, 365. — Schöpf u. Fischer, B. 22, 903, 3281 (1889). — 23, 1889, 3440 (1890). — 24, 3771, 3785, 3818 (1891). — Ferner: B. 4, 4660 (1871). — B. 5, 114 (1872). — 15, 1233 (1882). — 22, 604 (1889). — 23, 458, R. 346 (1890). — 24, 2101 (1891). — 25, 3006 (1892). — 26, 580, 682 (1893). — 26, R. 12 (1893). — Jacobson, B. 14, 2114 (1881). — Lellmann, B. 17, 2719 (1884). — Klages u. Storp, J. pr. (2) 65, 564 (1902).

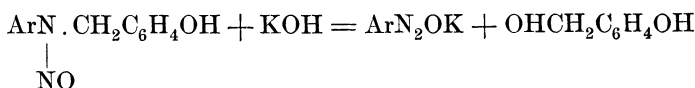
²⁾ Friedländer u. Ostermaier, B. 15, 332 (1882). — Knorr u. Antrick, B. 17, 2870 (1884). — Lieben u. Haitinger, M. 6, 315 (1885). — Friedländer u. Weinberg, B. 18, 1530 (1885). — Conrad u. Limpach, B. 20, 952 (1887). — 21, 1982 (1888). — Ephraim, B. 24, 2817 (1891). — 25, 2706 (1892). — 26, 2227 (1893). — Marckwald, B. 26, 2187 (1893). — 27, 1317 (1894). — B. 31, 2496 (1898). — 33, 1556 (1900). — Sell u. Dootson, Soc. 71, 1083 (1897). — 73, 777 (1898). — 75, 980 (1899). — Proc. 16, 111 (1900). — Soc. 77, 236, 771 (1900). — O. Fischer, B. 31, 609 (1898). — 32, 1297 (1899). — O. Fischer u. Demeles, B. 32, 1307 (1899). — Marckwald u. Meyer, B. 33, 1885 (1900). — Marckwald u. Chain, B. 33, 1895 (1900). — Bittner, B. 35, 2933 (1902).

³⁾ B. 32, 458 (1899).

⁴⁾ Friedländer u. Müller, B. 20, 2013 (1887). — Ephraim, B. 26, 2227 (1893).



verlieren dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch ganz verdünnte Ätzlaugen das Oxybenzylradikal unter Zerfall in Isodiazotate und Oxybenzylalkohol:



während die entsprechenden Metaverbindungen beständig sind¹⁾.

2. Durch die Anwesenheit von Methylgruppen in Ortho- und Parastellung wird die Abspaltbarkeit von Halogen befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert²⁾.

Ebenso verlieren di-orthomethylierte Karbonsäuren, Ketone und Sulfosäuren leicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Halogenwasserstoff- oder Phosphorsäure die zwischenstehende Gruppe³⁾.

3. Ähnliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, wie bei Halogenen, wird bei von negativen Orthosubstituenten umgebenen Hydroxylgruppen in betreff ihrer Austauschbarkeit gegen Amine beobachtet⁴⁾.

Weitere einschlägige Beobachtungen siehe: Jul. Schmidt, Über den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Stuttgart, Ferd. Enke 1902.

¹⁾ Bamberger u. Müller, Ann. **313**, 102 (1900).

²⁾ Klages u. Storp, J. pr. (2) **65**, 564 (1902). — Klages u. Liecke, J. pr. (2) **61**, 307 (1900).

³⁾ Louise, Ann. chim. phys. (6) **6**, 206 (1885). — Elbs, J. pr. (2) **35**, 465 (1887). — V. Meyer u. Muhr, B. **28**, 1270, 3215 (1895). — Klages, B. **32**, 1555 (1899). — Habilitationsschrift Heidelberg **1900**. — J. pr. (2) **65**, 394 (1902). — Weiler, B. **32**, 1908 (1899). — Hoogewerff u. van Dorp, Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **1901**, 173. — Siehe auch pag. 368.

⁴⁾ Cahours, Ann. chim. (3) **27**, 439 (1850). — Beilstein u. Kellner, Ann. **128**, 168 (1863). — Salkowski, Ann. **163**, 1 (1872). — Hübner, Ann. **195**, 21 (1879). — Graebe, B. **13**, 1850 (1880). — Thieme, J. pr. (2) **43**, 461 (1891). — D. R. P. 22 547, 27 378, 43 740, 46 711.


Vierter Abschnitt.

Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen.*I. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsderivat des Benzols¹⁾.*

Alle Gruppen, in welchen die Affinität des direkt am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientieren nach m—; diejenigen dagegen, in welchen das direkt am Benzolkerne haftende Atom noch freie Affinität aufweist (ungesättigt ist), orientieren nach o— und p— (Flürscheim).

Für das gegenseitige Verhältnis der gebildeten Mengen der o- und p-Verbindung ist in erster Linie die Molekulargröße des ersten Substituenten massgebend. (Kehrmann²⁾.)

Es dirigieren demnach ausschliesslich oder hauptsächlich nach m—:

—SO ₃ H	—CN	—CH ₂ N(C ₂ H ₅).C ₆ H ₅
—SO ₂ C ₆ H ₅	—CF ₃	—CHO
—NO ₂	—COCH ₂ Br	—COOH
—NH ₃ .OSO ₂ OH	—CH(NH ₂)COOH	—COCH ₃
—NH ₃ .ONO ₂	—CO.NH.CH ₂ .COOH	—CH—NOH
(fünfwertiger Stickstoff)		

¹⁾ Siehe vor allem Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 324 (1902). — Ferner: Bertagnini, Ann. **78**, 106 (1851). — Gericke, Ann. **100**, 209 (1856). — Glaser u. Buchanau, Z. f. Ch. **1869**, 193. — Nagel, Jb. **1880**, 404. — Ann. **216**, 326 (1882). — Erlenmeyer und Lipp, Ann. **219**, 228 (1883). — Rapp, Ann. **224**, 159 (1884). — Erdmann, B. **18**, 2742 (1885). — Plöchl u. Loë, B. **18**, 1179 (1885). — Otto, B. **19**, 2417 (1886). — Amsel u. Hofmann, B. **19**, 1286 (1886). — Morley, Soc. **54**, 579 (1887). — Armstrong, Soc. **51**, 258, 583 (1887). — Fittig u. Leoni, Ann. **256**, 86 (1889). — Crum-Brown u. Gibson, Soc. **61**, 367 (1892). — Vaubel, J. pr. (2) **48**, 75, 315 (1893). — **52**, 417 (1895). — Pinnow, B. **27**, 605, 3163 (1894). — **28**, 3043 (1895). — **30**, 2858 (1897). — Kehrmann und Baur, B. **29**, 2364 (1896). — Swarts, C. **1898**, (2) 26. — Thiele, Ann. **306**, 138 (1899). — Holleman, Rec. **18**, 267 (1899). — **19**, 79, 188, 364 (1900). — **20**, 206 (1901). — Proc **15**, 176 (1899). — **17**, 246 (1901). — Kaufler u. Wenzel, B. **34**, 2238 (1901). — Vorländer u. Meyer, Ann. **320**, 122 (1901). — Schultz u. Bosch, B. **35**, 1292 (1902). — Friedländer, M. **23**, 544 (1902). — Blanksma, Rec. **21**, 327 (1902). — Montagne, Rec. **21**, 376 (1902).

²⁾ B. **21**, 3315 (1888). — **23**, 130 (1890). — J. pr. (2) **40**, 257 (1889). — **42**, 134 (1890).

II. Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern¹⁾.

Beim weiteren Chlorieren, Nitrieren etc. von 1.2 und 1.4-Verbindungen entstehen dieselben 1.2.4-Verbindungen. Aus 1.3-Verbindungen werden 1.3.4 und 1.2.3-Derivate. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter (wie im m-Dinitrobenzol), so entstehen 1.2.5-Derivate.

Wird ein 1.2.4-Derivat weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymmetrische Tetraderivate 1.2.4.6 gebildet.

Nach Vaubel²⁾ begünstigt OH und NH₂ den Eintritt von naszierendem Brom in o- und p-. Stehen zwei derartige Gruppen in m-, so wirken sie vereint zu Gunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen, verhindern sie aber, wenn sie sich in o- oder p-Stellung zueinander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome.

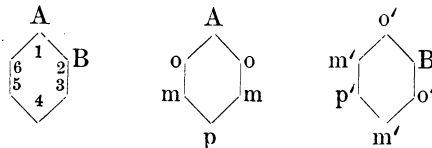
Ähnlich erleichtern³⁾ zwei in m— stehende CH₂-Gruppen den Eintritt von NO₂ und Br.

Die Alkyl- und Acetyl-derivate der genannten Gruppen NH₂ und OH üben einen geringeren orientierenden Einfluss aus. Die Substituenten CH₃, NO₂, Halogen, SO₃H, COOH, N=N.R, N=N.Cl verhindern den Eintritt des Broms nicht, falls dieselben in o- und p-Stellung zur NH₂- oder OH-Gruppe stehen.

Dabei sind in den letzteren Fällen COOH- oder SO₃H-Gruppen selbst durch Brom oder NO₂ ersetzbar.

Hollernan⁴⁾ gibt die allgemeine Regel: „Der dirigierende Einfluss, welchen jede allein im Benzolringe befindliche Gruppe ausübt, wird durch den Hinzutritt einer zweiten verändert.“

Um für eine Verbindung C₆H₃ABC das prozentuelle Verhältnis der sich durch den Eintritt von C in die Verbindung C₆H₄AB bildenden Isomeren zu bestimmen,



ermittelt man die Mengen der durch den Eintritt von C in C₆H₅A und in C₆H₅B entstehenden Isomeren.

¹⁾ Siehe namentlich: Schmidt, Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Stuttgart, Enke 1902, pag. 286, 357, 363.

²⁾ Vaubel, J. pr. (2) 48, 75, 315 (1893). — 52, 417 (1895).

³⁾ Blankema, Rec. 21, 327 (1902).

⁴⁾ Rec. 18, 267 (1899). — 19, 79, 188, 364 (1900). — 20, 206 (1901).

Ist das Verhältnis bei der Verbindung C_6H_5A
 o Ortho:m Meta:p Para,
 und bei C_6H_5B :

o' Ortho:m' Meta:p' Para,

so wird z. B. die Tendenz zum Eintritte von C in die Stellung 3 durch das Produkt

mo'

ausgedrückt; allgemein nimmt die neue Gruppe stets den Platz ein, für welchen dieses Produkt den grössten Wert hat.

Tritt z. B. in ein o- oder p-Nitrophenol¹⁾ eine weitere Nitrogruppe ein, so werden OH und NO_2 ihre Wirkungen verstärken, bei den m-Nitrophenolen aber wirken sie in entgegengesetztem Sinne, und es überwiegt der Einfluss der Hydroxylgruppe, so dass trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die Bildung von Orthodinitroderivaten die Substitution in o- und p-Stellung zur NO_2 -Gruppe erfolgt.

Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Nitrierung: Schwalbe, B. **35**, 3301 (1902).

III. Eintritt von Substituenten in den Naphtalinkern.

Beim Naphtalin hat jedes der C-Atome, welche beiden Kernen gemeinsam sind, drei Ortho-C-Atome abzusättigen; von den übrigen hat jedoch jedes nur zwei Ortho-C-Atome zu binden: die α -Atome müssen daher freie Affinität besitzen und jede Substitution in α -Stellung erfolgen²⁾, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur.

Sulfierungsregeln für die Naphtalinreihe: Cleve, Ch. Ztg. **1893**, I, 785. — Armstrong und Wynne, Proc. **1890**, 130. — Julius, Ch. Ztg. **1894**, I, 180. — Erdmann, Ann. **275**, 194 (1893). — Dressel und Kothe, B. **27**, 1193, 2137 (1894).

¹⁾ Oder einen Nitrophenoläther: Kaufler u. Wenzel, B. **34**, 2238 (1901).

²⁾ Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 328 (1902). — Vergl. Thiele, Ann. **306**, 138 (1899).

Nachträge.

ad pag. 27.

Skraup¹⁾ hat eine ausserordentlich zweckmässige Modifikation des pag. 30 erwähnten Thorne'schen Vakuumvorstosses angegeben.

Die Anordnung des Apparates ist aus Fig. 164 ersichtlich.

Das Ende A kommt mit dem Destillationskolben in Verbindung, B mit der Wasserstrahlpumpe. An C werden mittelst Gummistöpsel die Vorlagen angesetzt. Soll die Vorlage gewechselt werden, so wird der Hahn D, welcher nur eine, aber sehr weite Bohrung hat, um 90° gedreht, sodann durch Drehen des Dreiweghahnes E um 90° Luft in die Vorlage gelassen, die Vorlage abgenommen und durch eine neue ersetzt. Letzteres wird sehr erleichtert, wenn man den am Ende des Vorstosses hängenden Tropfen an die innere Glaswand der neuen Vorlage fliessen lässt und dann erst auf den Kautschukstöpsel aufdreht. Sodann wird E in die alte Lage gebracht und, wenn das Manometer den früheren Stand wieder eingenommen hat, der Hahn D geöffnet. Das Destillat, welches sich inzwischen in dem Raume AD angesammelt hat, fliesst dann leicht in die vorgelegte Flasche über.

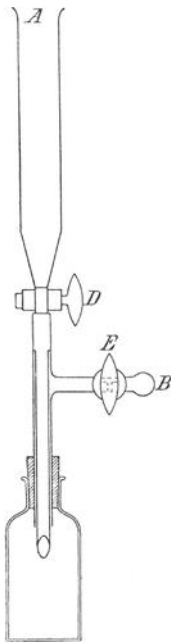


Fig. 164.

ad pag. 43.

Nach V. Goldschmidt²⁾ liefert die Untersuchung von aus unterkühltem Schmelzflusse erstarrenden Substanzen mittelst des Mikroskopes wertvolle Ergebnisse. Die Erscheinungen „sind so mannigfaltig und so charakteristisch ver-

¹⁾ M. 23, 1162 (1902).

²⁾ Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg N. F. 5, 2. Heft (1893). — Zeitschr. Kryst. 28, 169 (1897).

schieden, dass es sich empfehlen dürfte, diesen einfachen Versuch, der sich in kürzester Zeit und mit einem Minimum von Substanz ausführen lässt, als qualitative Reaktion zur Unterscheidung organischer Verbindungen zu benutzen. Wird es auch nicht gelingen, alle unzersetzt schmelzbaren Verbindungen unter sich zu unterscheiden, so wird man sie doch in Gruppen trennen können, in denen eventuell eine Schmelzpunktsbestimmung oder eine Verbrennung zur genauen Bestimmung ausreicht“.

ad pag. 46.

Giuseppe Bruni¹⁾ macht zur Frage der Schmelzpunktserhöhung durch Verunreinigen folgende Bemerkungen:

Wenn die isomorphe Verunreinigung bei höherer Temperatur schmilzt, als der Körper selbst, so kann auch die Mischung höher schmelzen als das reine Produkt.

Ein chemischer Vorgang, bei welchem dies sehr oft vorkommen dürfte, ist die Reduktion ungesättigter Verbindungen.

Ein besonders charakteristisches und lehrreiches Beispiel bieten die Erscheinungen, die A. Piccinini²⁾ beobachtete. Durch Abbau der Granatwurzelaalkaloide erhielt er eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$ (Smp. 228°), also mit zwei doppelten Bindungen. Die entgültige Feststellung der Konstitution oben genannter Alkaloide hing jetzt von der Frage ab, ob jene Säure eine normale oder eine verzweigte Kette besass. Im ersteren Falle musste die Säure durch Reduktion die normale Korksäure (Smp. 140°) liefern. Das erhaltene Produkt schmolz aber bei 160° und so wäre wohl fast jeder Chemiker der Meinung gewesen, dass nicht Korksäure vorliegt. Jedoch fiel der Schmelzpunkt durch fünf Krystallisationen bis auf 125° und stieg dann durch drei weitere wieder auf 140°, so dass also der vorliegende Stoff sich wirklich als Korksäure erwies.

ad pag. 51.

Als zweckmässige Badflüssigkeiten für Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt ferner Heyward Scudder³⁾ eine Mischung von 7 Gewichtsteilen Schwefelsäure (sp. Gew. 1.84) und 3 Teilen Kaliumsulfat, welche oberhalb 325° siedet und eine Mischung von 6 Teilen Säure mit 4 Teilen Sulfat (Schmelzp. 60–100°, Siedep. über 365°). Für höhere Temperaturen kann geschmolzenes Chlorzink benutzt werden.

1) „Über feste Lösungen“. Samml. Chem. u. chem. techn. Vorträge von F. B. Ahrens, Bd. VI, 468 (1901).

2) Gazz. 29 (2), 111 (1899) und mündliche Mitteilung an Bruni.

3) Am. Soc. 25, 161 (1903).

ad pag. 161 und 209.

Über die Bestimmung von Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen siehe noch

Osborne, Am. soc. **24**, 142 (1902).

Beistle, Am. soc. **24**, 1903 (1902).

Sherman, Am. soc. **24**, 1100 (1902).

Fraps, Am. soc. **24**, 347 (1902).

Malcolm, Journal of Physiology **27**, 355 (1901) (Phosphor).

Neumann, J. physiol. **37**, 129 (1902) (Phosphor).

Cronheim und Müller, Ztschr. f. diät. u. physik. Therapie **6**, Heft 1, 2 (1903) (Phosphor).

ad pag. 194.

Jodometrische Bestimmung des Eisens¹⁾²⁾ unter Benutzung der „Säuregemisch-Veraschung“.

Erfordernisse.

1. Eisenchloridlösung, enthaltend 2 mgr Fe in 10 cm³. Dieselbe wird hergestellt, indem man 20 cm³ der Fresenius'schen Eisenchloridlösung³⁾, welche 10 gr Fe im Liter enthält, mit 2 cm³ konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) versetzt und dann genau zum Liter auffüllt. Man bewahrt die Lösung in einer braunen Flasche auf; sie ist sehr lange haltbar.

2. Thiosulfatlösung, ca. $\frac{1}{250}$ normal. Man löst 1 gr Natriumthiosulfat und 1 gr Ammoniumkarbonat in einem Liter Wasser. Aufbewahrung ebenfalls in brauner Flasche.

3. Stärkelösung. Ein Gramm löslicher Stärke (von Schering) wird 10 Minuten lang mit einem halben Liter Wasser gekocht.

4. Zinkreagens. Etwa 20 gr Zinksulfat und 100 gr Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und in einem Litermesskolben vereinigt, das ausgefallene Zinksulfat mit verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und auf einen Liter verdünnt.

Titerstellung der Thiosulfatlösung.

Vor jedem Versuche muss der Titer der Thiosulfatlösung, die nicht älter als drei Wochen sein darf, frisch gestellt werden.

10 cm³ der Eisenchloridlösung werden mit etwas Wasser, einigen cm³ Stärkelösung und etwa 1 gr Jodkalium versetzt und bei 50—60° mittelst der Thiosulfatlösung titriert. Die verbrauchten Kubikcentimeter entsprechen dann gerade 2 mgr Eisen.

¹⁾ Siehe pag. 673.

²⁾ Siehe auch Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt., **1902**, pag. 362.

³⁾ Quantitative Analyse I, 288. — Auch von Kahlbaum-Berlin zu beziehen.

Ausführung der Eisenbestimmung.

Die nach pag. 673 aufgeschlossene Lösung wird mit Wasser verdünnt, 20 cm³ Zinkreagens und hierauf unter Abkühlen so lange Ammoniak zugefügt, bis der weisse Niederschlag gerade verschwindet und zum lebhaften Kochen erhitzt. Es scheidet sich ein krystallinisches Zinkeisenphosphat aus, das sich leicht absetzt und durch Dekantation gewaschen wird. Das Filtrat darf mit Salzsäure und Rhodankalium keine Eisenreaktion geben, widrigenfalls das Kochen fortgesetzt werden muss.

Der gut gewaschene Niederschlag wird in verdünnter heisser Salzsäure gelöst, mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und mit der Thiosulfatlösung titriert.

20 cm³ Zinkreagens sind ausreichend für 5—6 mgr Eisen. Man wählt die Substanzmenge so, dass darin 2—3 mgr Fe vorhanden sind, z. B. bei Blut 5—10 gr, bei getrockneten Fäces 3—5 gr.

Hat man selbst in grossen Mengen Substanz, z. B. in 500 cm³ Harn, sehr wenig Eisen, so muss man genau gemessene 10 cm³ Eisenchloridlösung vor dem Hinzufügen des Zinkreagens hineingeben, um vollständige Jodabscheidung zu erhalten, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt werden muss.

ad pag. 220.

Bestimmung des Selens in organischen Substanzen nach Frerichs¹⁾.

Etwa 0.2—0.3 gr der Substanz werden nach Carius mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) unter Zusatz von etwa 0.5 gr Silbernitrat zerstört. Der Rohrinhalt wird mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Wasser verrieben und dann mit Alkohol auf ein Filter gebracht und mit Alkohol gewaschen, bis im Filtrate kein Silber mehr nachweisbar ist. Das Filter mit dem Rückstande wird dann in einem Becherglase mit etwa 20 cm³ Salpetersäure und 80 cm³ Wasser so lange gekocht, bis der Rückstand völlig in Lösung gegangen ist, was nach etwa fünf Minuten der Fall zu sein pflegt.

Nach Zusatz von etwa 100 cm³ Wasser und einem Kubikcentimeter konzentrierter Eisenammonalaunlösung wird mit $\frac{1}{10}$ normaler Rhodankaliumlösung (nach Volhard) titriert.

Jeder Kubikcentimeter Rhodanlösung entspricht 0.00395 gr Selen.

Bei der Titration stört Silbersulfid nicht, weil dasselbe sich in der verdünnten Salpetersäure nicht löst.

¹⁾ Arch. 240, 656 (1902).

Auch die Bestimmung von Selen neben Halogen in organischen Verbindungen lässt sich nach dieser Methode durchführen. Man hat nur nötig, das nach der Zerstörung der Substanz erhaltene Gemisch von Halogensilber und selenigsaurem Silber durch Kochen mit salpetersäurehaltigem Wasser zu trennen und den Rückstand als Halogensilber, im Filtrate nach dem Eindampfen das selenigsaure Silber zu bestimmen.

Allerdings fallen hierbei die Zahlen für Halogen etwas zu hoch, diejenigen für Selen etwas zu niedrig aus.

Verfahren zur Selenbestimmung von Lyons und Shinn¹⁾.

Während Frerichs eine indirekte Selenbestimmung ausführt, indem die dem Selen entsprechende Silbermenge titriert wird, schlagen Lyons und Shinn eine direkte Methode vor, welche im wesentlichen folgendermassen ausgeführt wird.

Die Substanz wird im Einschmelzrohre mit roher, rauchender Salpetersäure mindestens eine Stunde lang auf 235—240° erhitzt, der Rohrinhalt in eine Schale gespült und ungefähr um $\frac{1}{4}$ mehr an Silber- oder Zinknitrat zugefügt, als zur Bildung des selenigsauren Salzes der Berechnung nach erforderlich ist. Man dampft zweimal mit etwas Wasser zur Trockne (auf dem Wasserbade) und versetzt den Rückstand mit etwa 50 cm³ verdünntem Ammoniak, dampft wieder ein, setzt nochmals Ammoniak zu und bringt wieder zur Trockne. Dann wird noch zweimal mit Wasser eingedampft, um jede Spur von überschüssigem Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verrührt und so lange durch ein Filter dekantiert, als sich im Filtrate noch Nitrate nachweisen lassen. Hierauf bringt man das Filter in die Schale zu dem Niederschlage zurück und zersetzt das selenigsaure Ammoniaksilber (-Zink) durch Zusatz von 10 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1.124), verdünnt mit Wasser auf ca. 300 cm³ und fügt einige Stückchen Eis hinzu.

Dann wird nach Norris und Fay²⁾ titriert, indem man $\frac{1}{10}$ normale Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschusse zufügt und unter Kühlung auf 0° eine Stunde lang stehen lässt. Schliesslich wird mit Jodlösung zurücktitriert.

$$1 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = 0.001975 \text{ gr Selen.}$$

Man kann auch das Selen gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die filtrierte Salzsäurelösung mit Natriumbisulfit reduziert.

¹⁾ Am. soc. **24**, 1087 (1902).

²⁾ Am. **18**, 704 (1896). — **23**, 119 (1900). — Norton, Am. J. Sc. **157**, 287 (1899).

ad pag. 231 (pag. 211 und 193).**Aufschliessungsmethode (Säuregemisch - Veraschung) von Alb. Neumann¹⁾.**

Die Aufschliessung wird in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenenser Glas, welcher ca. 10 cm Halslänge und $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt hat, vorgenommen. Über demselben befindet sich ein mit Tropfkapillare versehener Hahntrichter.

Das Säuregemisch wird durch vorsichtiges Eingiessen von $\frac{1}{2}$ Liter konzentrierter Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 erhalten.

Vorbehandlung der Substanz.

Blut wird zweckmässig vor dem Aufschliessen eingedampft, fett- oder kohlehydratreiche Stoffe, z. B. Milch, werden erst mit 1^o/_oiger Kalilauge bis zur Sirupdicke eingekocht, da sonst leicht Schäumen oder Stossen der Flüssigkeit eintritt. Man verwendet z. B. 15 cm³ 1^o/_oiger Kalilauge für 25 cm³ Milch.

Für die meisten Bestimmungen im Harn ist eine Veraschung nicht erforderlich. Dieselbe muss aber bei eiweisshaltigem Harn und für die Eisenbestimmung vorgenommen werden.

Um grössere Mengen Harn (z. B. 500 cm³ zur Eisenbestimmung) für die Aufschliessung schnell und quantitativ zu konzentrieren, lässt man kontinuierlich kleine Mengen des mit $\frac{1}{10}$ Vol. konzentrierter Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter siedender Salpetersäure fliessen, und zwar erhitzt man letztere (30 cm³) in dem eben beschriebenen Kolben zum Sieden und reguliert das Zutropfen der Mischung so, dass bei starkem Kochen der Flüssigkeit keine zu grosse Volumvermehrung (höchstens bis zu 100 cm³) eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült und schliesslich die Lösung auf 50 cm³ konzentriert.

Ausführung der „Säuregemisch - Veraschung“.

Die — eventuell vorbehandelte — Substanz wird im Rundkolben mit 5—10 cm³ Säuregemisch übergossen und, falls energische Reaktion eintritt (wobei man abzukühlen hat), nach dem teilweisen Ablaufe derselben, mit mässiger Flamme erwärmt.

Sobald die Entwicklung der braunen Nitrosodämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu, bis man glaubt, dass die Substanzzerstörung beendet ist, was man daran erkennt, dass sich die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit nach dem Abstellen der Oxydationsflüssigkeit und dem Ver-

¹⁾ Neumann, Z. physiol. **37**, 115 (1902).

jagen der braunen Dämpfe bei weiterem Erhitzen nicht dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt. — Will man eine Eisenbestimmung ausführen, so kocht man noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden weiter.

Nun fügt man noch dreimal soviel Wasser hinzu, als Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5—10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, welche von der Zersetzung der entstandenen Nitrosylschwefelsäure herrühren.

In der so erhaltenen Lösung werden dann die Basen in üblicher Weise aufgesucht und bestimmt; für die Bestimmung von Eisen, Phosphor und Salzsäure hat indessen Neumann besondere Verfahren ausgearbeitet.

ad pag. 245.

Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Kohn:

Siehe auch „Notiz über Bestimmung von Dampfdichten unter vermindertem Druck“ von H. Erdmann, Z. anorg. **32**, 425 (1902). — Ferner: Lumsden, Soc. **83**, 342 (1903).

ad pag. 271.

H. Erdmann und M. v. Unruh¹⁾ empfehlen als Kühlmantel für Molekulargewichtsbestimmungen nach der indirekten Siedemethode (Sakurai-Landsberger) die Verwendung von Weinhold'schen Vakuumgefäßen.

Dieselben sind in H. Erdmann's Lehrbuch der anorganischen Chemie (3. Auflage) pag. 223 beschrieben und abgebildet und in zuverlässiger Ausführung von Müller-Uri in Braunschweig zu beziehen.

ad pag. 310.

Zu den alkalilunlöslichen Phenolen (siehe auch pag. 416 und 566) gehören auch zahlreiche der namentlich von Zincke und Auwers studierten Chinole (Pseudophenole). Eine gute Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gibt Vaubel, Quant. Bestimm. org. Verbindungen, Bd. II, pag. 194 ff.

ad pag. 322.

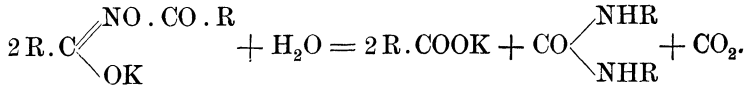
Charakterisierung von Pseudosäuren durch Leitfähigkeitsbestimmungen in wässrigem Alkohol: Hantzsch u. Voegelen, B. **35**, 1001 (1902). — Durch Bestimmung der Molekularrefraktion: Müller, Bull. (3) **27**, 1019 (1902).

¹⁾ Z. anorg. **32**, 413 (1902).

ad pag. 385.

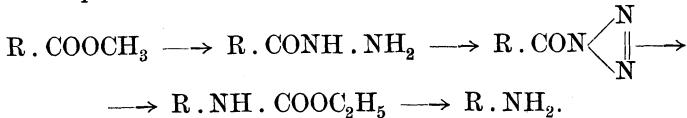
Ausser dem Hofmann'schen Verfahren hat man noch dreierlei Wege die Karboxylgruppe abzubauen.

1. Die Lossen'sche Methode¹⁾ der Umlagerung gewisser Hydroxylaminderivate durch Kochen mit Wasser:



Durch Hydrolyse des entstehenden Harnstoffs erhält man dann die Base RNH_2 . Diese Methode hat in letzterer Zeit mehrfache Anwendung in der Technik gefunden. Siehe D. R. P. 130680 und D. R. P. 130681.

2. Die Reaktionsfolge von Curtius²⁾, welche von den Säureestern ausgehend über die Säurehydrazide und Azide zu den Urethanen und weiterhin den primären Aminen führt:



Dieses Verfahren hat u. a. die Darstellung des $\beta\beta'$ -Diamidolutidins ermöglicht³⁾.

3. Die Beckmann'sche Methode⁴⁾, welche von der Säure über das Keton und Oxim zum substituierten Säureamid führt, das dann gespalten werden kann:



Das Beckmann'sche Verfahren ist nur in Ausnahmefällen für präparative Zwecke anwendbar.

ad pag. 386.

Nach Hans Meyer⁵⁾ gehen alle Pyridinkarbonsäuren, welche nicht in beiden α -Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, glatt und ausschliesslich in die zugehörigen Betaine, bezw. Jodalkylate über, wenn man sie längere Zeit mit überschüssiger wässriger Sodalösung und Jodalkyl auf den Siedepunkt des letzteren erwärmt, oder andauernd bei Zimmertemperatur schüttelt.

$\alpha\alpha'$ -substituierte Pyridinkarbonsäuren dagegen werden unter diesen Umständen nicht angegriffen, lässt man aber ihre trockenen Kalium- oder Silbersalze längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung, so werden sie quantitativ in ihre Methylester verwandelt.

1) Ann. **185**, 313 (1877).

2) J. pr. (2) **50**, 275 (1894).

3) Mohr, B. **33**, 1114 (1900). — A m o s, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1902.

4) Siehe pag. 631.

5) B. **36**, 616 (1903).

ad pag. 412.

Der Rest des Phenylhydrazins in den Hydrazonen lässt sich oftmals durch andere basische Gruppen verdrängen, so namentlich durch die Oximidogruppe¹⁾.

Nach den einschlägigen Versuchen Fuldas ist die Umwandlung der Hydrazone in Oxime in vielen Fällen quantitativ ausführbar, doch liessen sich keinerlei Gesetzmässigkeiten bezüglich der Abhängigkeit des Verlaufes der Reaktion von der Struktur der reagierenden Carbonylverbindung konstatieren.

Immerhin hat es sich gezeigt, dass die Ketonhydrazone im allgemeinen der Umsetzung leichter zugänglich sind, als die Aldehydhydrazone, indem die ersteren in alkoholischer Lösung schon in der Kälte nahezu momentan und quantitativ mit wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat reagieren.

Benzophenonhydrazon dagegen bleibt unter diesen Umständen unverändert.

ad pag. 548.

Über die Verwertung der Indophenolreaktion für die quantitative technische Analyse von Paradiaminen teilt Walter²⁾ folgendes mit:

Das Titrieren der Reduktionsflüssigkeit geschieht durch einen Laboratoriumsburschen. Der Arbeiter bringt ihm das Muster von der auf 350 l gestellten Lösung, er misst 100 cm³ davon ab, gibt sie in eine 2 Liter fassende Porzellanschale, fügt zwei Hände voll zerschlagenes Eis, 50 cm³ Essigsäure von 40⁰/₀, sowie Wasser bis zu halber Füllung hinzu und nachher auf einmal unter Rühren 100 cm³ einer 10⁰/₀igen Kaliumbichromatlösung. Von der Flüssigkeit bringt man nun mit dem Glasstabe einen Tropfen auf Filtrierpapier; um die blaue Färbung des Indamins herum bildet sich ein schwach bis ungefärbter Flüssigkeitsring, etwas ausserhalb desselben tupft man Bichromatlösung auf; solange von letzterer nicht genug zugesetzt war, bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Tupfen ein blauer Streifen. Ist das der Fall, so fügt man immer je 5 cm³ der Lösung des Bichromates dem Schaleninhalte unter Rühren zu und probiert in gleicher Weise, bis jene Zone verschwindet. Die 100 cm³ Bichromat entsprechen 18 kg Anilin und jede weiteren 5 cm³ davon 500 gr mehr, also 120 cm³ 20 kg Anilin, die als Chlorhydrat in Wasser gelöst, nach der Indaminbildung im Kochkessel, dessen Inhalt zuzufügen waren.

¹⁾ Kolb, Ann. **291**, 287 (1896). — Zink, M. **22**, 831 (1901). — Fulda, M. **23**, 910 (1902).

²⁾ F. Johann Walter, Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation, pag. 24, Hannover, Gebr. Jänecke 1903.

Diese technische Titrierung lässt sich auch für p-Phenylendiamin und andere p-Diamine benutzen, wenn dieselben gleich in Lösung weiter verarbeitet werden sollen. Man versetzt einen bestimmten Teil davon mit 1 Mol. Anilin als Chlorhydrat — berechnet vom Herstellungsmaterial z. B. p-Nitranilin ausgehend, auf den höchsten möglichen Gehalt an p-Diamin — fügt bei stark mineral-sauren Lösungen essigsäures Natron, sonst einen Überschuss an Essigsäure hinzu und verfährt wie oben; manchmal ist auch ein Zusatz von Chlorzinklösung nützlich. Von Lösungen, deren Gehalt sich nicht schätzen lässt, werden 2 oder 3 Proben mit verschiedenen Anilinen ausgeführt. Das Wirkungsverhältnis der Bichromatlösung ist immer mit demselben, rein dargestellten Diamin zu ermitteln; die Bedingungen sind in Bezug auf Verdünnung, Säuregehalt, sowie Temperatur, bei der Einstellung und den Versuchen gleich zu halten. Für p-Phenylendiamin speziell eignet sich sein Monoacetyl-derivat ganz besonders als Grundsubstanz wegen seiner leichten Reindarstellung — Nietzki, B. 17, 343 (1884) — und Haltbarkeit; man verseift eine abgewogene Menge mit kochender verdünnter Schwefelsäure, fügt Wasser, essigsäures Natron, sowie Essigsäure hinzu, eine grössere Menge der letzteren ist immer eine wesentliche Bedingung, und benutzt die ganze Menge oder einen aliquoten Teil. Die Bestimmungen der p-Diamine auf diese Art sind ausführbar, weil unter jenen Umständen die Indaminbildung rascher erfolgt als die Einwirkung des Chromates resp. der Chromsäure auf das Anilin und Diamin allein.

Sach-Register.

(Die Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

- A.
- Abbau der Karboxylgruppe 385, 675.
Abietinsäure 10.
Abnorme Neutralisationsphänomene 404, 405, 560.
Abspaltung der Karboxylgruppe 365.
— von zwischen Orthosubstituenten eingeschlossenen Resten 368, 663.
Acetalbildung 410.
Acetaldehyd 317, 450.
Acetaldoxim 422.
Acetanilid 517.
Acetbromphenylhydrazin 413, 415.
Acetessigester 318, 423, 426, 439, 441.
Acetessigsäure 366.
Acethäminamyläther 499.
 β -Acetochlorgalaktose 45.
Aceton 7, 319, 386, 426, 428, 441, 525.
Acetonsemikarbazon 429.
p-Acettoluid 462.
Acetylaceton 466.
Acetyläthylquercetin 494.
Acetylchlorid 318, 476.
— und Amine 515, 517.
— und Hydroxylgruppen 325.
— Reinigung 325.
Acetylderivate, Verseifung 332.
Acetyldibenzoylmethan 372.
Acetyldioxyppridin 332.
Acetylene 660.
Acetylfluorid 198.
Acetylgallussäuren 342.
Acetylgerbsäuren 341.
Acetylglykolsäure 589.
Acetylierung 11, 323.
— in wässriger Lösung 515.
— mit Thioessigsäure 516.
— von Salzen und Doppelsalzen 517.
- Acetylkomenaminsäureäthylester 303.
Acetyl p-phenylendiamin 677.
Acetylphenylhydrazin 411, 470.
Acetylprodukte, Isolierung 331.
Acetylrest, qualitativer Nachweis 331.
— quantitative Bestimmung 332.
Acetylsuperoxyd 644.
Acetylterebinsäureäther 333.
Acetyltribromphenol 337.
Acetyltrioxybenzole 332.
Acetyltriphenylkarbinol 333.
Acyklische Äther 504.
Acylierung der Aminbasen 515.
— von Oximen 633.
— von Phenolen 309.
Additionen an Doppelbindungen 647, 655.
Additionsmethode 341.
Additionsreaktionen der Äther 509.
— der Säureanhydride 394.
Adenin 524.
Akrylsäure 574.
Akrylsäureester 653.
Aktiver Sauerstoff, Bestimmung dess. 643, 644.
Aldehydalkohole 508.
Aldehydammoniak 422, 444.
Aldehyde 373, 411, 509, 602.
— chlorierte 446.
— quantitative Bestimmung nach Ripper 443.
o-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure 302.
Aldehydsäuren 364, 437, 451.
Aldohexosen 481.
Aldolkondensation 444.
Aldosen 417, 482.
— quantitative Bestimmung nach Romijn 483.
Alizarinstellung 312.
Alkalibikarbonat 312, 344, 403.

- Alkaliblau 372.
 Alkohol 426, 437, 653. (Siehe auch unter Äthylalkohol.)
 Alkohole 5, 394.
 — primäre 289, 294.
 — der Wachsarten 292.
 — Esterifizierungsgeschwindigkeit 296, 299.
 — kryoskopisches Verhalten 298.
 — und Chlorcalcium 41, 299.
 — mehrwertige 299.
 — sekundäre 293.
 — tertiäre 294.
 — ungesättigte 652.
 Alkyl am Stickstoff 488, 567.
 Alkylamine 584.
 — Konstanten derselben 568.
 Alkylchinoliniumhydrate 563.
 Alkyle 311.
 Alkylene 295.
 Alkylenoxyde 504.
 Alkylierung der Hydroxylgruppe 355.
 — von Basen 558.
 — mehrwertiger Phenole 312.
 Alkylindolkarbonsäuren 607.
 α -Alkyl- β -Naphtochinoline 450.
 α -Alkyl- β -Naphtocinchoninsäuren 450.
 Alkylnaphtylamine 519.
 Alkylnitrit 603.
 Alkylpyridiniumhydrate 563.
 n-Alkylpyridone 423.
 Alkylschwefelsäuren 293.
 Alkylsulfokarbaminsäuren 512.
 Alkylwanderung 488.
 Allelotrope Verbindungen 318.
 Allophansäureester 354.
 Allylalkohol 5, 658.
 Allylessigsäure 653.
 Allylphenylhydrazin 607.
 Aloid 11.
 Aluminiumamalgam 41.
 Aluminiumbestimmung 179.
 Aluminiumpropyl 179.
 Ameisensäure 7, 566.
 Amidchloride 583.
 Amide, Verseifung 403.
 Amidgruppe s. unter Säureamidgruppe.
 Amidguanidin 433, 470.
 Amidguanidinderivate der Ketone 433.
 — der Chinone 470.
 Amine, nicht acetylierbare 517.
 — nicht benzoylierbare 518.
 — Silberspiegelreaktion 440.
 —, primäre 511, 566, 580, 585, 589, 593, 598, 620, 634.
 — sekundäre 593, 594, 602.
 — tertiäre 594.
 Amingruppe, primäre, quantitative Bestimmung 528.
 Aminoazobenzol 515, 535.
 Aminoazoverbindungen 594.
 o-Aminobenzaldehyd 317.
 m-Aminobenzoësäure 541.
 Aminobenzophenon 586.
 Aminobenzylamin 525.
 Aminobuttersäuren 541.
 Aminocyklohepten 583.
 p-Aminodimethylanilin 436.
 Aminofettsäureester 527, 543.
 Aminoisovaleriansäure 541.
 Aminokarbinole 45.
 β -Aminokrotonsäureester 45.
 γ -Amino- α' -Lutidindikarbonsäure 544.
 Aminomerkaptane 516.
 Aminonaphtol 600.
 Aminonaphtolsulfosäuren 599.
 γ -Aminonikotinsäure 544.
 Aminonikotinsäuren 543.
 α -Amino- β -Nitronikotinsäure 544.
 Aminoxypropionsäure 541.
 Aminoxyvaleriansäure 541.
 Aminophenole 511, 514, 523.
 o-Aminophenole 311.
 α -Aminopyridin 581.
 Aminopyridine 536.
 Aminopyridinkarbonsäuren 362.
 Aminosäureester 385, 585.
 Aminosäuren 4, 5, 45, 371, 384, 442, 520, 521, 522, 534, 540, 541, 575, 578, 582, 584.
 Aminosäuren, Acidität 361.
 — aus Betainen 574.
 — benzoylierte, Smp. 518.
 — Esterifikation 363, 386.
 — der Pyridinreihe 543, 585.
 Aminostilben 515.
 Aminosulfosäuren 516, 534.
 Aminozucker 417.
 Aminreaktionen, sterische Behinderung derselben 541.
 Ammoniak 334, 345.
 — und Laktone 405.
 Ammoniakmethode 374.
 Ammoniakreaktion 320.
 Ammoniumbasen 559, 563, 564.
 Ammoniumcyanide 562.
 Ammoniumhydrate, labile 559.
 Amylal 8.
 Amylalkohol 3, 293, 421, 426, 457.
 Amylenhydrat 330.
 Amyljodid 499.
 Amylnitrit 304, 463, 536, 606, 650.
 Amyloxydbestimmung 499.
 Anethol 309.
 Angelis Reaktion 534.
 Angelikasäure 653, 655.
 Anhydride, Schmelzpunkte 61.
 — gemischte 324.

Anilide 606.
 Anilin 6, 423, 426, 516, 517, 519, 520,
 530, 531, 654, 676.
 Anilinchlorhydrat 516, 517.
 Anilinwasser 644.
 Anilsäuren 47.
 Anisol 309.
 Anisylchlorid 349.
 Anisylidenbisacetessigester 472.
 Anormale Absorption elektrischer
 Schwingungen durch Hydroxyl 322.
 Anthrachinon 412, 470.
 Anthrachinonsulfochlorid 520.
 Anthranilsäure 341, 583, 586.
 Anthranilsäuremethylester 543.
 Anthrol 307, 309.
 Antialdoximacetate 629.
 Antimonbestimmung 179.
 Antimonoxyd 201.
 Antimonsalze und Phenole 311.
 Antiphon 389.
 Apiolsäure 502.
 Apophyllensäure 46, 575.
 Araban 485.
 Arabinose 413, 420, 480, 485.
 Araeopyknometer 90.
 Arekaidin 574.
 Arekain 567.
 Argon 181.
 Arsenäthyl 181.
 Arsenbestimmung 167, 181.
 Arsensäure 610.
 — Bestimmung 183.
 Arsenmethylsulfid 181.
 Arsine primäre, Bestimmung 182.
 Arsoniumbasen, Pt-Verbindungen 213.
 As b o t h'sche Schwefelbestimmung 162.
 Aschenbestimmung 230.
 Asparagin 362.
 Association 261.
 Äthanbestimmung 396, 510.
 Ätherifizierung von Phenolen 307, 312,
 315.
 2-Äthoxybenzalresacetophenonäthyl-
 äther 310.
 Äthoxykarbanil 357.
 Äthoxyl, Nachweis 487.
 — Quantitative Bestimmung 496, 499.
 Äthoxylgruppe, Verdrängung durch Ace-
 tyl oder Isobutyloxyd 331.
 — — durch Wasserstoff 324.
 Äthylacetanilid 12.
 Äthylalkohol 5, 34, 39, 319. (Siehe auch
 unter Alkohol.)
 Äthyläther 6, 11, 34, 39, 312, 319, 326,
 416, 426, 437, 439.
 Äthylbenzoat 8.
 Äthyl dimethylamin 567.
 Äthylenäther 312.

Äthylenbromid 426.
 Äthylenglykol 426.
 Äthylenoxyde 505, 509.
 Äthylfluorid 198.
 Äthylidenbisacetessigester 472.
 Äthylidenmalonsäureester 654.
 Äthylimidgruppe 567, 572.
 Äthylnitrit 304, 626, 650.
 Äthylphenylurethan 487.
 Äthylpyrrol 572.
 Äthylschwefelsaures Kali 385.
 Äthylsuperoxyd 7.
 Äthyltetrahydrochinolin 606.
 Atropasäure 651.
 Ätzkalk, Reinigung 174.
 Aufschliessen auf nassem Wege 231, 673.
 Aufspaltung der cyclischen Äther 505.
 — der Laktone 402.
 — der Säureanhydride 394.
 — der Säureimide 585, 586.
 Auramine 401.
 Aurin 351.
 Aurosalze 201.
 Azimide 535.
 Azine 312.
 Azobenzol 8.
 Azofarbstoffbildung 530, 543.
 Azofarbstoffe 594, 621.
 Azogruppe 598.
 Azoimidmethode 532.
 Azokohlenwasserstoffe 598.
 Azokörper 598, 620, 638.
 Azoniumbasen 608.
 Azotometer 378, 458, 475.
 p-Azoxanisol 44.
 Azoxybenzol 625.
 p-Azoxyphenetol 44.

B.

Bäder 51, 669.
 Baeyers Reagens 646.
 Barbitursäure 486.
 Baryhydrat 334, 517.
 Barytmethode 563.
 Baryumbestimmung 185.
 Baryumoxyd und Alkohole 295.
 Baryumsalze, Acetylierung 326.
 Basicitätsbestimmung der Säuren a. d.
 Leitfähigkeit 388, 391.
 Baumann-Frohm'scher Apparat 257.
 Bayonnetrohr 108.
 Bebirin 11, 327.
 Beckmann'sche Gefrierpunktsbestim-
 mung 250.
 — Mischung 632.

- Beckmann'sche Siedepunktsbestimmung 262, 266, 278.
 — Umlagerung 423, 425, 582, 631.
 Beilstein'sche Probe 138.
 Beizen 312.
 Beizenfarbstoffe 312.
 Benzalchlorid 156, 346.
 Benzaldehyd 346, 407, 421, 422, 428, 441, 459, 480, 513, 515, 613.
 Benzaldehydphenylhydrazon 480, 606.
 Benzalmalonsäureester 654.
 Benzalsemikarbazid 428.
 Benzamid 435.
 Benzaurin 473.
 Benzamaron 471.
 Benzhydrazid 434.
 Benzhydrylicarbonsäureanhydrid 324.
 Benzidin 515, 614.
 Benzidinsulfat 534.
 Benzidinumlagerung 613.
 Benzil 464, 618.
 Benzildioxim 634.
 Benzilosazon 464.
 Benzilreaktion 464.
 Benzochinon 412, 471.
 Benzoessäure 109, 231, 345, 350.
 Benzoessäureanhydrid 344, 345, 347, 518.
 Benzoessäureester 385, 518.
 Benzoin 464.
 Benzoingelb 334.
 Benzol 6, 39, 290, 319, 320, 326, 421, 426, 431, 456, 475.
 Benzolazoacetone 606.
 Benzolazodiazobenzolchlorid 535.
 Benzolhydrazoveratrol 615.
 Benzophthalid 407.
 Benzolsulfamide 518.
 Benzolsulfinsäure 448, 470.
 Benzolsulfochlorid 348, 448, 518.
 Benzolsulfosäure 57.
 Benzophenon 76.
 Benzophenonchlorid 577.
 Benzophenonhydrazon 676.
 Benzotrithlorid 346.
 Benzoylacetophenon 466.
 Benzoylameisensäure 364, 473.
 Benzoylbenzoessäure 40.
 Benzoylbenzoessäureamid 586.
 Benzoylchlorid 343, 345, 473, 517.
 — als Acetylierungsmittel 325.
 Benzoylgruppe, Verdrängung durch den Acetylrest 331.
 Benzoylierung von Aminen 517.
 — von Hydrazokörpern 613.
 — von Hydroxykörpern 343.
 — nach Etard und Vila 517.
 — durch Benzoessäureester 518.
 Benzoyllysin 518.
 Benzoylmorphin 351.
 Benzoylornithin 518.
 Benzoylphenylhydrazin 470.
 Benzolsulfhydroxamsäure 448.
 Benzylalkohol 290.
 Benzylalkoholorthokarbonsäure 403.
 Benzylamin 513, 520.
 Benzylarylnitrosokörper 662.
 Benzylchlorid 156, 309, 418.
 Benzylidenbisacetessigester 318, 472.
 Benzylidenverbindungen 459.
 Benzylisierung der Phenole 309, 316, 355.
 Benzyljodid 310.
 Benzylphenylhydrazin 417, 418.
 Bergkork 3.
 Berylliumacetylaceton 186.
 Berylliumbestimmung 186.
 Betaine 362, 573, 574, 675.
 Betaingoldchlorid 538.
 Betaingruppe 573.
 Bindungswechsel bei Phenolen 309, 312.
 o-o-Biphenol 508.
 Bisdiazoessigsäure 366.
 Bisulfite 441.
 Bisulfitverbindungen der Aldehyde 442.
 — der Alkylenäther 509.
 — der Azokörper 600.
 Bittermandelölgrünkarbinol 308.
 Biuret 575.
 Biuretreaktion 575, 576.
 Blausäure 261, 313, 425, 509, 633.
 Bleiacetat 3, 315.
 Bleibad 238.
 Bleibestimmung 187.
 Bleichromat 110, 201.
 Bleikarbonat 3.
 Bleioxyd 346.
 Bleisalze 386, 480.
 Bleisuperoxyd 109, 110, 398, 606.
 Bleizucker 311.
 Bloc Maquenne 58.
 Blut, Analyse 671, 673.
 Boraxjodlösung 483.
 Borbestimmung 187.
 Borsäure 201, 398.
 Borsäurephenolester 188.
 Bouveault's Methode 565, 577.
 Brasilein 95.
 Brassidinsäuremethylester 494.
 Braunstein 398.
 Brenzkatechin 301, 302, 311, 314, 441, 452.
 Brenzkatechinäther 315.
 Brenzkatechinkohlensäurehydrazid 451.
 Brenztraubensäure 364, 384, 449, 473, 525, 607.
 Brom 16, 177.
 — und Phenole 305.
 — und tertiäre Alkohole 295.

Bromacetophenon 373.
 Bromacetyl bromid 516.
 Bromaddition 647, 655.
 Bromalkyl 386.
 Bromallyl 537.
 Brombestimmung 157, 159. (Siehe auch unter Halogenbestimmung.)
 — nach Brügelmann 167.
 p-Brombenzoesäureanhydrid 347, 348.
 o-Brombenzoylchlorid 348.
 p-Brombenzoylchlorid 347, 348.
 Bromdinitrobenzol 503.
 Bromfettsäuren 157.
 Bromhydratropasäure 652.
 Bromisobutyraldehyd 446.
 Brom-Jodtrennung 159.
 Bromierung nach Hell-Vollhard-Zelinsky 369.
 Bromierungsregeln 666.
 ω-Brommethylfurfuröl 481.
 Brommorinäther 308.
 Bromnitromethan 636.
 Bromnitrosokörper 439.
 p-Bromphenol 307.
 Brompyromekazonsäure 303.
 p-Bromphenylhydrazin 413, 458.
 m-Bromparaoxybenzoesäure 364.
 Bromtrioxypikolinsäure 303.
 Bromwasserstoff 481, 651, 656.
 Brückensauerstoff 402, 504.
 Brügelmänn'sche Halogenbestimmung 167.
 — As-, S- und P-Bestimmung 167.
 Bülow'sche Reaktion 605.
 Butenyltriacetin 332.
 Butylamin 520, 526.
 Butylendiamin 634.
 Butyrolakton 574.

C.

C siehe auch K.

Cadmiumbestimmung 189.
 Cadmiumsulfat 338.
 Calciumbestimmung 111, 191.
 Calciumkarbid 41.
 Calciumnitrat 42.
 Camphen 46.
 Cannizzaros Reaktion 445, 446, 508.
 Carius'sche Methode der Halogenbestimmung 145.
 — — Schwefelbestimmung 177, 671.
 Caros Reagens 643.
 Caryophyllinsäure 5.
 Causse'sche Methode 610.
 Cetyljodid 290.

Cellulose tetraacetat 325.
 Cerium, Bestimmung 192.
 Cespitin 17.
 Chelidamsäure 303.
 Chinhydron 464, 471.
 Chinhydrone 300, 314.
 Chinole 674.
 Chinolin 8, 346, 347, 365, 426, 654.
 Chinolinbasen 557.
 Chinon 423.
 — Acetylierung 324, 328.
 Chinonbildung 314.
 Chinone 464, 468, 548.
 — und Hydroxylamin 424, 468.
 — und Phenylhydrazin 412.
 — und Semikarbazid 431.
 — sterische Behinderung der Oxim-bildung 469.
 Chinondioxime 314, 468, 624.
 Chinonoxime 317.
 — als Pseudosäuren 469.
 Chinonhydrazone als Pseudosäuren 469.
 Chinonsauerstoff, quantitative Bestimmung 470.
 Chinoxaline 462.
 Chinoxalinreaktion 546.
 Chitosamin 417.
 Chloracetylchlorid 330, 516.
 Chloracetyl derivate 332.
 Chloral 398, 402.
 Chloralalkohol 410.
 Chloralhydrat 9, 409, 410.
 Chloralidreaktion 398, 399.
 Chloranil 324.
 Chloranilsäure 361.
 m-Chlorbenzaldehyd 641.
 Chlorbenzylidibenzylketon 494.
 Chlorbestimmung siehe Halogenbestimmung und 155.
 — in den Seitenketten aromatischer Substanzen 156.
 — nach Brügelmann 167.
 — in Säurechloriden 156.
 — in Platinchloriddoppelsalzen 155, 213, in Pd-Salzen 209.
 Chlorcalcium 40, 41, 105, 197, 299, 556.
 Chlordinitrobenzol 357, 524.
 Chlorbenzoylchlorid 345.
 Chlor-Bromtrennung 158.
 Chlor-Brom-Jodtrennung 159.
 Chloressigsäure 589.
 Chlorfettsäuren 542.
 Chlorformaldoxim 313.
 Chlorhydrate, Smp. 52.
 Chlorkohlenoxyd 326, 353, 354, 357, 399, 452.
 Chlorkohlensäureester 353.
 Chlorkresolmethyläther 301.
 Chlorkumaron 508.

Chlormethyl 589.
 Chlormethylheptanon 507.
 Chlorjodaddition 656.
 Chlor-Jodtrennung 159.
 Chlorierungsregeln 666.
 Chlorphosphine 311, 550.
 Chlorphenol 328.
 Chloroform 7, 39, 319, 320, 325, 398,
 399, 402, 417, 421, 426, 448, 511.
 Chlorpyridine 662.
 Chlorzink 300, 325, 329, 348, 453, 470,
 473, 613, 669, 677.
 Cholalsäure 45.
 Choleinsäure 5.
 Cholesterin 658.
 Cholesterylbenzoat 44.
 Cholestrophan 572.
 Chrombestimmung 192.
 Chromoxyd 111.
 Chromsäure 606, 644.
 Chrysochinon 464.
 Chrysoidin 515.
 Chrysoidingesetz 313, 314.
 Chrysoidinreaktion 547, 593.
 Chrysotil 3.
 Cinchomeronsäureanhydrid 34.
 Cinchomeronsäureester 46, 575.
 Cinchonin 8, 567.
 Citrakonsäure 555.
 Citrakonsäureanhydrid 12.
 Citronensäure 295, 397.
 Clausen'sche Methode 622.
 Cocain 347.
 Colchicin 7, 10.
 Coniin 12.
 Cumarinsäureäther 309.
 Cuminoylphenylhydrazid 606.
 Cyamelid 354.
 Cyanallyl 653.
 o-Cyanbenzylselenocyanid 221.
 Cyanessigsäure 630.
 Cyanmesitylen 565.
 β -Cyanpyridin 8.
 Cyansilber 566.
 Cyklische Ester 311.
 Cykloheptenkarbonsäure 583.
 Cyklopentenoxyd 507.

D.

Dampfdichte-Bestimmung nach Bleier
 und Kohn 245.
 — — — Erdmann, 674.
 — — — V. Meyer 237.
 Dampfdruckerniedrigung 285.
 Dampftension 71.
 Debuss'sche Schwefelbestimmung 166.

Dehydrocholalsäure 45.
 Denigès'sche Methode 611.
 Dennstedt'sche Methode der Elementaranalyse 117.
 — — Halogenbestimmung 119, 136.
 — — Stickstoffbestimmung 137.
 Depressimeter 259.
 Desoxybenzoinbenzylacetessigester 471.
 Destillation, fraktionierte 17.
 — im Vakuum 18.
 — nach E. Fischer und Harries 29.
 — nach Krafft und Weilandt 27.
 Destillationsmethode 341, 350.
 Dextrin 397, 478.
 Dextrose 420.
 Diacetylaceton 326, 346.
 Diacetylbernsteinsäureester 318.
 Diacetyldioxim 634.
 Diacetylhydrochinon 324.
 Diacetylierung 516.
 Diacetyljacarandin 334.
 Diacetylmorphin 332.
 Diacetyltetrachlorhydrochinon 324.
 Diäthylamin 568.
 Dialdehyde 508.
 Dialkylaminobenzophenone 401.
 Diamide 47, 583.
 Diamidoazobenzol 515.
 Diamine 524, 526, 530, 531, 535, 544.
 o-Diamine 311, 480, 535, 544.
 m-Diamine 535, 547.
 — und Carbonylverbindungen 438.
 p-Diamine 535, 548, 676.
 Diaminolutidin 675.
 Diazoacetamid 590, 591.
 Diazoaminobenzol 598.
 Diazoaminohydroisochinolin 593.
 Diazoaminoverbindungen 593, 595, 598.
 m-Diazobenzaldehydchlorid 595.
 Diazobenzol 461, 601, 604.
 Diazobenzolchlorid 313.
 Diazobenzolgoldchlorid 201.
 Diazobenzolimid 411, 601.
 Diazobenzolsulfosäure 441.
 Diazoessigester 589.
 Diazoessigsäure 367.
 Diazofettsäureester 588, 589, 590.
 Diazogruppe, aliphatische 588.
 — aromatische 591.
 — der Pyridinreihe 592.
 Diazoimide 604.
 Diazokörper 122.
 — und Phenole 306, 313.
 Diazomethan 308, 316, 363, 387, 589,
 621.
 Diazo-p-nitroanilin 306.
 Diazoperbromide 532.
 Diazostickstoff, Bestimmung 590, 595.
 Diazotierung 530, 537.

Dibenzolsulfonamide 520.
 Dibenzoylpseudomorphin 351.
 Dibenzoylstyrol 328.
 Dibrombrenztraubensäure 473.
 Dibromchelidamsäure 303.
 Dibromnitromethan 637.
 Dibromoxyppyridin 303.
 Dibrompentan 526.
 Dibromphenol 361.
 Dibromretenchinon 464.
 p-Dichloranilin 535.
 Dichlorchelidamsäure 303.
 Dichlorchinon 471.
 Dichlormukonsäure 364.
 Dichloroxyppyridin 303.
 Dichroine 304.
 Dichten von Glashähnen 28, 30.
 Dicyanäthyl 344.
 Dicyanmethyl 344.
 Differentialmanometer 245.
 Difluorchlortoluol 200.
 Difluortoluol 200.
 Difuraltropinon 460.
 Digitonin 5.
 Dihydrazone 411.
 Dihydroisindol 525.
 Dihydrolutidindikarbonsäureester 647.
 Dihydromethylfuran 507.
 Dihydropyrone 427.
 Dihydroterephtalsäure 649.
 Dikarbonsäuren 473.
 Dikarboxylglutakonsäureester 319, 359.
 Diketone 461, 631.
 α -Diketone 411, 462, 605.
 β -Diketone 465.
 — Cu-Salze derselben 204.
 γ -Diketone 467.
 o-Diketone 471.
 Dimethyläthylphenyliumjodid 488.
 Dimethylamin 401, 438, 567, 568.
 Dimethylaminobenzoesäure 324.
 Dimethylaminobuttersäureester 574.
 Dimethylaminoessigester 574.
 Dimethylaminopropionsäureester 574.
 Dimethylanilin 6, 325, 401, 473, 487, 552, 554, 626.
 Dimethylapionol 502.
 Dimethylfuran 507.
 Dimethylhydroresorcylsäuremethylester 360.
 Dimethylphloroglucin 316, 317.
 Dimethylphloroglucinkarbonsäure 367.
 Dimethylsulfat 308, 363, 385, 558.
 Dimorphie 45.
 m-Dinitrobenzol 438.
 Dinitrobenzoesäure 523.
 Dinitrochlorbenzol 524.
 Dinitronaphtalin 438, 625.
 Dinitrophenyläther 357.

Dinitroresorcin 328.
 o-Dinitrosobenzol 622.
 p-Dinitrosokörper 469.
 m-Dinitrotoluol 438.
 Dinitrozimmtsäure 367.
 Dioxime 423, 467, 468, 629.
 Dioxyaceton 424.
 Dioxybenzoesäure 301, 302.
 o-Dioxybenzole 311.
 m-Dioxybenzole 312.
 p-Dioxybenzole 314.
 Dioxydiphenylsulfone 470.
 Dioxymethylenkreatinin 345.
 Dioxyppyridin 303.
 Dioxyppyridindikarbonsäureester 327.
 Dioxysebaccinsäure 398.
 Diperoxyde 644.
 Diphenyläthylendiamin 634.
 Diphenylamin 51, 419, 520, 521, 644.
 Diphenylbasen 619.
 Diphenyläthyläther 613.
 Diphenylenoxyd 508.
 Diphenylfluorindin 518.
 Diphenylharnstoff 356, 523.
 Diphenylharnstoffchlorid 354.
 Diphenylhydrazin 417, 418.
 Diphenylin 614.
 Diphenylinumlagerung 614.
 Diphenylnitrosamin 626.
 Diphenylphtalid 407.
 Diphenylumlagerung 613.
 Dipropylketon 459.
 Direkte Siedemethode 262.
 Diresorcin 315, 503.
 Dirigierender Einfluss von Substituenten 664.
 Dithioacetylacetonkupfer 204.
 Dithiophenylpropionsäure 474.
 Döbner'sche Reaktion 449.
 Doppelte Bindung 646, 655.
 Doppelverbindungen der Oxime 425.
 Dreifache Bindung 660.
 Druckregulatoren 19.
 Dulcit 478.

E.

Ecgonin 347.
 Edinger'sche Methode der Chlorbestimmung 155.
 Einhorn-Hollandt'sche Acylierungsmethode 353, 451.
 Einhorn's Reaktion 451.
 Einwertige Alkohole 296.
 Eisenbeize 312.
 Eisenbestimmung 194, 670.
 Eisenchlorid 332, 512, 670.

- Eisenchloridreaktion der aliphatischen Aminosäuren 540.
 — der Hydrazide 605.
 — der Hydroxamsäuren 449.
 — der Naphtole 300.
 — der Nitrokörper 638.
 — der Osazone 463.
 — Oxymethylenverbindungen 319.
 — der Oxyssäuren 399, 402.
 — der Paradiamine 548.
 — der Phenole 300.
 — von Pyridinderivaten 303.
 — der Semidine 618.
 Eisensalze, explosive 195.
 Eisenvitriolreaktion 304.
 Eisessig 7, 39, 258, 330, 411, 417, 421, 426, 430, 453, 494, 516, 593, 661.
 Eiweisskörper 575.
 Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene 322.
 Elektroden 389.
 Elektrolyse von Oxyssäuren 399.
 Elementaranalyse 94.
 — auf elektrothermischem Wege 120.
 — auf nassem Wege 119.
 — in der Autoklave 120.
 — nach Blau 114.
 — nach Dennstedt 117.
 — nach Liebig 104.
 — Geschichtliches 97.
 Empirische Formel, Ermittlung 233.
 Energiearme Lösungsmittel 319.
 Enolform 317, 318, 319, 320.
 Entfärben I, 3.
 Entokarbonyle Methylengruppe 465.
 Erschöpfende Methylierung 558.
 Epichlorhydrin 8, 506.
 Erstarrungspunkt, Beobachtung durch das Mikroskop 668.
 Erythronitrolate 637.
 Essigäther 412, 517.
 — als Krystallisationsmittel 331, 333, 356.
 Essigsäure 366, 395, 516.
 Essigsäureanhydrid 7, 39, 327, 329, 345, 395, 473, 476, 494, 504, 515, 552, 593.
 — und tertiäre Alkohole 295.
 Ester 5, 403.
 — Isolieren derselben 384.
 — der Pyridinkarbonsäuren 385, 675.
 — ungesättigter Säuren 648.
 — von Aminosäuren 363, 386, 541.
 — Verseifung 403.
 Esterbildung 41, 45, 307, 308, 355, 363, 381.
 — aus Laktonen 403.
 — sterische Behinderung derselben 381.
 Esterifizierungsgeschwindigkeit der Alkohole 296.
 — der Glykole 299.
 — der Karbonsäuren 368.
 Estersäuren 364, 395.
 Eugenol 481.
 Euxanthon 427.
 Explosionspunktsbestimmung 57.
 Explosive Substanzen, Analyse 112.
 Extrakte, Schwefelbestimmung in denselben 162.
 Eykman'sches Depressimeter 259.
- F.**
- Fadenthermometer 67.
 Fäces, Eisenbestimmung in denselben 671.
 Fallvorrichtungen 239.
 Farbbasen 562.
 Farbenreaktionen 96.
 — der Aldehyde 440.
 — der Alkohole 296.
 — der primären Amine 525.
 — der Orthodiketone 464.
 — der 1,4-Diketone 468.
 — der Carbonylverbindungen 436.
 — der Paradiamine 548.
 — der Pentosen und Pentosane 484.
 — der Pyrazoline 467.
 — der Zuckerarten 481, 482.
 Fehling'sche Lösung 440, 454, 479, 482, 576, 602, 603, 607, 609, 612.
 Ferricyankalium 469.
 Ferrocyankalium 556.
 Ferrocyan kupfer 564.
 Ferrocyanwasserstoffsäure 554, 564, 607.
 Feste Lösungen 669.
 Fettalkohole, Molekulargewichtsbestimmung 333.
 Fichtenspanreaktion 315, 468.
 Fittig's Reaktion 655.
 Flavindulin 562.
 Fließende Krystalle 44.
 Flavonderivate und Hydroxylamin 427.
 Flavonone 427.
 Fluor 592.
 Fluoran 407.
 Fluorbenzol 196.
 Fluorbestimmung 196.
 Fluorborverbindungen 183, 197.
 Fluorenonmethylsäure 477.
 Fluorescein 308, 407.
 Fluoresceinreaktion 312.
 Fluorindine 518.
 o o-Fluornitrobenzoesäure 197.
 Fluoronbildung 316.
 Fluorüre 311.
 Fluorverbindungen, explosive 200.
 Flusssäure 5.

Formaldehyd 362, 438, 446, 502.
 Formalresorcin 504.
 Formisobutyraldol 446.
 Formylphenyllessigester 318, 319.
 Fraktionierte Destillation 17.
 — Krystallisation 13.
 Fromm's Apparat zur Gefrierpunkts-
 bestimmung 258.
 Fruktose 417.
 Fuchsinschweflige Säure 440.
 Fullers earth 3.
 Fumarsäure 654, 658.
 Fumarsäureester 653.
 Furakrylsäure 507.
 Furalaceton 507.
 Furalbrenztraubensäure 384.
 Furalkohol 354.
 Furan 507.
 Furfuröl 446, 460, 484.
 Furfurylidenbisacetessigester 472.
 Fuselöl 325.

G.

Gabriel'sche Reaktion 585.
 Galaktose 420, 478, 480.
 Gärung 478, 479.
 Gallacetophenon 331.
 Galloflavin 330.
 Gallussäure 342.
 Gerierpunktsbestimmung 250.
 Gefrierpunktskonstanten 260.
 Gerbsäuren, acetylierte 341.
 Geruchsreaktionen 96.
 Geschmack der Aminosäuren 541.
 Geschmacksreaktion, Benutzung bei der
 Titration von Säuren 372.
 Geschwindigkeit der Laktonbildung 404.
 Glashähne 28, 30.
 Glutaminsäure 541.
 Glutazin 303.
 Glycerin 8, 325, 397, 412, 426.
 Glycinamid 576.
 Glycylglycin 522.
 Glykole 299, 409, 508.
 — Ester derselben 505, 510.
 — Esterifizierungsgeschwindigkeit 299.
 Glykose 478, 480, 481.
 Glykuronsäure 414, 483, 484.
 Glykolsäure 385.
 Glyoxal 373, 438, 546.
 Glyoxaline 463.
 Glyoxim 62.
 Goldasbest 217.
 Goldbestimmung 201.
 Goldchloriddoppelsalze 4, 5, 201, 538,
 550, 673.

Goldsalze, explosive 201.
 — von Ozonium- und Thioniumver-
 bindungen 539.
 Griess'sche Regel 313.
 Guanin 524.
 Guajak tinktur 644.
 Gummi arabicum 478.
 Gummilösung 30.
 Guvacin 568.

H.

Haematein 95.
 Hämatoxylin 334.
 Halogenbestimmung 138, 672.
 Halogene 311.
 Halogenhydrine 299.
 Halogenpurine 662.
 Harn 484.
 Harnanalyse 203, 216, 484, 671, 673.
 Harnstoff 411, 429.
 Harnstoffchlorid 353.
 Harnstoffe, alkylierte 551, 675.
 Hefe 478.
 Hell'sche Reaktion 290.
 Hempel'sche Bürette 596.
 Heptachlortoluol 146.
 Heptylamin 520.
 Herzig-Meyer'sche Methode 567,
 569, 572.
 Herzig'sche Methode 342.
 Heteroringbildung 311.
 Hexachlorbenzol 146.
 Hexamethylhexamethylen-s-triol 331.
 Hexamethylphloroglucin 316.
 Hexamethyltriamidotriphenylmethan
 310.
 Hinsbergs Reaktion 518.
 Hofmann'sche Reaktion 557.
 Hofmann'scher Abbau der Säureamide
 580.
 — der Säureimide 586.
 α -Homoprotokatechusäure 301.
 Homooxybenzoesäuren 302.
 Hübl'sche Reaktion 656.
 Hydantoin 438, 523.
 Hydramine 444.
 Hydrazide 606, 609.
 α -Hydrazide 396.
 β -Hydrazide 397.
 Hydrazine, aliphatische 601.
 Hydrazingruppe 601.
 Hydrazinhydrat 396, 406, 429, 435, 436
 452.
 Hydrazinprobe 607.
 Hydrazinsulfat 428, 433.
 Hydrazobenzol 613, 614.

- Hydrazodikarbonamid 428, 429.
 Hydrazogruppe 612.
 Hydrazokörper 598, 612.
 Hydrazonbildung, sterische Behinderung derselben 412, 470.
 Hydrazonbildung, Messung der Geschwindigkeit derselben 605.
 Hydrazone 604, 608, 675, siehe auch unter Phenylhydrazone.
 — Isolieren derselben 412.
 — Löslichkeitsverhältnisse 417.
 — aus Oximen 634.
 — aus Thioverbindungen 425.
 — Schmelzpunktsbestimmung 46, 413.
 — Umwandlung in Oxime 676.
 Hydrazone, stereoisomere 420, 421.
 — Spaltung derselben 421.
 Hydrochinon 302, 314.
 Hydrochinone 468.
 Hydrochinonkohlenäurehydrazid 451, 452.
 Hydrolyse von Säureamiden 578.
 — — Polyosen 478.
 Hydroresorcine 360, 363, 372, 466.
 Hydroresorcylsäureester 360.
 Hydroroskopische Substanzen, Anal. 113.
 — Schmelzpunktsbestimmung 57.
 Hydrostatische Wage 91.
 Hydroxamsäuren 396, 401, 425, 448, 449, 675.
 Hydroxyl an asymmetrischem Kohlenstoff 323.
 — phenolisches 300.
 — unacetylierbares 327, 330.
 Hydroxylamin 312, 314, 396, 401, 408, 422, 439, 509, 621, 632, 676.
 — freies 422, 424, 448, 632.
 — und Chinone 468.
 — und Diketone 463, 466, 471.
 — und Thioverbindungen 425.
 — und Hydrazone 676.
 — und ungesättigte Ketone 426, 427.
 — und Xanthon-(Flavon-)Derivate 427.
 Hydroxylaminsulfosäure 424.
 Hydroxylgruppe 662.
 — Alkylierung 355.
 — Benzylisierung 309, 316, 355.
 — qualitativer Nachweis 289.
 — quantitative Bestimmung 323.
 Hydroxylzahl 306.
- I.
- Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung 13.
 Imidbasen, Acylierung 515.
 Imidchloride 583.
 Imidgruppe 549, 552.
 Imidinbildung 406.
 Imidoäther 583.
 Imidosulfosäuren 463.
 Impfen mit Krystallen 12, 252.
 Impfstift 252.
 Indamin 549, 676.
 Indaminreaktion 548.
 Indigotinktur 644.
 Indikatoren 372.
 Indirekte Methoden zur Karboxylbestimmung 373.
 Indirekte Selenbestimmung 672.
 Indirekte Siedemethode 271, 674.
 Indopheninreaktion 96.
 Indol 438, 442.
 Indolinone 605.
 Indophenolreaktion 548, 676.
 Induktionsapparat 388.
 Infusorienerde 3.
 Inosinsäure 95, 185.
 Inosit 477.
 Inulin 482.
 Ironhydrazon 413.
 Isatin 473.
 Isatoxim 634.
 Isoamylamin 520.
 Isobuttersäure 340, 352.
 Isobutylalkohol 5.
 Isobutylamin 520, 526.
 Isobutylenoxyd 506.
 Isobutylphenylhydrazid 606.
 Isobutyraldehyd 446.
 Isobutyrylnaphtol 353.
 Isobutyrylostruthin 352.
 Isochinolin 563.
 Isocyanate 581.
 Isocyansäureäther 566.
 Isodiazohydrate 621.
 Isodiazotate 663.
 Isoimide 586.
 Isokantheridin 324.
 Isokrotonsäure 654, 655.
 Isolierung von Acetylprodukten 331.
 — von Aminosäureestern 385.
 — von Estern 384.
 — von Hydrazonen 412.
 Isonitrilgruppe 566.
 Isonitrilreaktion 511.
 Isonitrokörper 635.
 Isonitrosoacetessigester 634.
 Isonitrosoacetone 634.
 Isonitrosogruppe 628.
 Isonitrosoketone 463.
 Isonitrososäuren 634.
 Isonitrosoverbindungen 650.
 Isopropylalkohol 295.
 Isopropyljodid 499.
 Isosaccharin 477.

Isosafrol 502.
Isovaleriansaures Kupfer 204.
Isovanillinsäure 302.
Isoxazole 426, 466.
Itakonsäureanhydrid 12.

J.

Jod und Phenole 305, 315.
Jodäthyl 8, 488, 602.
Jodalkyl 386.
Jodalkyle 289, 308, 309, 488.
Jodammonium 569.
Jodbestimmung siehe unter Halogenbestimmung, ferner 157; nach Brügelmann 167.
Jodidchloride 159.
Jodide, quaternäre 557.
Jodlösung, Hübl'sche 656.
Jodmethyl 8, 488.
— und Basen 557.
— und Isonitrile 566.
Jodnatrium 426.
Jodoformreaktion 488.
Jodogruppe 642.
Jodometrische Phenylhydrazinbestimmung 608.
Jodoniumbasen 642.
Jodosobenzoesäure 324, 642.
Jodosobenzol 583.
Jodosogruppe 642.
Jodparaoxybenzoesäure 146.
Jodsauerstoffmethode 378.
Jodsäure 608.
Jodwasserstoffsäure 340, 568.
— Addition 651.
Jodzahl 656.
Jononhydrazon 413.
Jononsemikarbazon 430.

K.

K siehe auch C.

Kahlbaum'sches Siederohr 17.
— scher Destillationsapparat
Kakodylderivate, Analyse derselben 182.
Kakodylreaktion 332.
Kalikalk 291.
Kalium 122.
Kalisalpeter 51.
Kalischmelze 654.
Kaliumacetat 332, 334, 341, 430.
Kaliumäthylsulfat 385.

Kaliumarsenit 495.
Kaliumbestimmung 201.
Kaliumbichromat 110, 676.
Kaliumbiodat 444.
Kaliumbisulfat 41, 329.
Kaliumcyanat 428.
Kaliumjodat 656.
Kalium-Natriumlegierung 6.
Kaliumpermanganat 4.
Kaliumphenolate 308.
Kalumpikrat 202, 309.
Kaliumpropionat 352.
Kaliumsalze 371, 386, 403.
— von Nitroalkylen 294.
— explosive 203.
Kaliumsulfhydrat 375.
Kalkbestimmung 111.
Kalkmethode zur Halogenbestimmung 139.
Kalkwasser 335.
Kalk siehe auch unter Ätzkalk.
Kalte Verseifung 333.
Kampher 430, 481.
Kampherkarbonsäureester 319.
Kampherpinakon 330.
Kampherpinakonanol 330.
d-Kamphersemikarbazon 430.
Kandiszucker 109.
Kantharidindimethylester 330.
Kantharsäure 324.
Karbamate 353.
Karbanilid 356.
Karbinole 45.
— Esterifikation derselben 308, 355.
Karbonate 312.
Karbonatmethode 373.
Karbonsäuren, Esterbildung 363.
— Esterifizierungsgeschwindigkeit 368.
— kryoskopisches Verhalten 363.
Karbonylgruppe 653.
— Nachweis derselben 409.
— Quantitative Bestimmung 453.
Karbostyrile 662.
Karbostyrikkarbonsäure 303.
Karbonylalkyl 310.
Karbonylgruppe 653, 662.
— Abspaltung 365, 401, 663.
— Nachweis derselben 358.
— Quantitative Bestimmung 370.
Karbylamine 566.
Karbylaminreaktion 511, 601, 603.
Karminzucker 477.
Kathodenlichtvakuum 17, 27.
Kernmethylierung 386.
Ketine 634.
Ketoaldehyde 479.
Ketoform 312, 317.
Ketohehexosen und Bromwasserstoff 481.
Ketonalkohole 412, 503, 604.

Ketone 451.
 Ketonreaktionen von Alkylpyridonen 425.
 Ketonsäuren 364, 423, 473.
 α -Ketonsäuren 435, 473.
 β - " 435, 474.
 γ - " 435, 475.
 o - " 476.
 Ketonspaltung 474.
 Ketophenole 412.
 Ketosen 416, 480, 483.
 β -Ketoverbindungen 318, 322.
 Ketoxime 422, 424, 425, 628.
 Ketoximsäuren 423.
 Kieselsäure 111.
 Knallquecksilber 313.
 Knallsilber 440.
 Kobaltbestimmung 203.
 Kohlenhydrate 477.
 Kohlenoxydspaltung 474.
 Kohlensäureentwicklung 529.
 Kohlensäureester 353.
 Kohlensäurehydrazide 452.
 Komenaminsäure 303.
 Kondensationsreaktionen der Aldehyde 449.
 Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen 629.
 — bei Ketoximen 631.
 Kongorot 530.
 Konjugierte Doppelbindungen 364, 644, 652.
 Konowalow's Reaktion 638.
 Kopp-Klobukowski'sche Halogenbestimmung 144.
 Korksäure 669.
 Korrigierter Schmelzpunkt 59.
 — Siedepunkt 64.
 Kreatinin 438.
 Kreide 335.
 o -Kresol 301.
 m - " 12, 302.
 p - " 302.
 Krokonchinoxalin 547.
 Krokonsäure 547.
 Krotonsäure 654, 658.
 Kryoskopie der Alkohole 298.
 — der Phenole 310.
 — der Säureamide 584.
 — der Karbonsäuren 363.
 — der Hydroresorcine 363.
 — der Oxyllaktone 363.
 Krystallaceton 7.
 Krystallalkohol 6, 10, 16, 47, 494.
 Krystalläther 7, 10.
 Krystallbenzol 6, 10, 16.
 Krystallchloroform 7, 10, 401.
 Krystalllessigsäure 7, 10.
 Krystallphenol 6, 10.
 Krystallviolettcarbinol 308.

Krystallwasser 10, 16, 34, 40, 47, 371.
 Kumarin 425.
 Kumaron 508.
 Kumaroxim 425.
 Kuminylidienbisacetessigester 472.
 Kupferbestimmung 204.
 Kupferchlorid 601.
 Kupferchlorür 533.
 Kupferdibromacetessigester 204.
 Kupferoxyd 104.
 Kupferphosphat 111, 201.
 Kupferpulver 533, 592, 642.
 Kupfersalze 204, 371, 396, 449, 465, 475.
 Kuppelungsreaktionen 593.
 — sterische Behinderung derselben 594.
 Küster'sche Methode 372, 537.
 Kynurin 303.

L.

Lacke 335.
 Ladenburg'sche Methode 400, 402.
 Lakmoid 538.
 Laktambildung 405.
 Laktide 397.
 Laktone 346, 375, 386, 399, 402, 407, 451, 473, 475, 655.
 — und Ammoniak 405.
 — und Amine 407.
 — und Hydroxylamin 408, 425.
 — und Phenylhydrazin 406, 412.
 — als Pseudosäuren 404.
 Laktongruppe 402.
 Laktonsäuren 375, 404.
 Laktose 480, 604.
 Landsberger'sche Methode zur Siedepunktsbestimmung 271, 276, 277.
 Langsames Neutralisationsphänomen 404, 405, 560.
 Lassaigue'sche Probe 122.
 Lävulinsäure 478.
 Lävulinsäureester 385.
 Lävulose 417, 480, 481.
 Leitfähigkeitsbestimmung von Säuren 388.
 — von Ammoniumhydraten 563.
 — von Pseudosäuren 674.
 Leprarin 7.
 Leuchtgas, Schwefelgehalt 164.
 — S-Bestimmung 163, 175.
 Leukonditoluylenchinoxalin 7.
 Liebens Jodoformreaktion 488.
 Liebig-Du Menil'sche S-Bestimmung 164.
 Liebig'sche Enten 85.
 Liebermann-Hörmann'sche Acetylierungsmethode 323, 327.

- Liebermann'sche Reaktion 304, 607, 608, 621, 627, 635.
 Ligroin 8, 39, 320, 412, 420, 421, 431.
 Limonennitroschlorid 650.
 Limprichts Methode 600, 638.
 Linalool 330.
 Lithiumbestimmung 205.
 Lithiumkarbonat 205.
 Lithumpikrat 205.
 Lophine 463.
 Löslichkeitsbestimmung 77, 83.
 Löslichkeitsregelmässigkeiten 85.
 Lösungsmittel, energiearme 319, 320.
 Lösungsvolumen, molekulares 322.
 Lossen'sche Methode 344.
 γ -Lutidon 425.
 Lysimeter 82.
 Lysinchlorid 523.
- M.**
- Magnesiumacetat 325, 336.
 Magnesiumbestimmung 206.
 Magnesiumchlorid 510.
 Magnesiumdiphenyl 206.
 Magnesiumjodalkyle und Hydroxylverbindungen 299.
 Magnesiumkarbonat 430.
 Magnesiumoxyd 335, 558, 578.
 Malachitgrünbase 45, 473.
 Malachitgrünreihe 401.
 Maleinsäure 654, 655, 658.
 Maleinsäureester 653.
 Malonamid 575.
 Malonsäure 366, 386.
 Malonsäureester 426, 474, 647, 654.
 — ungesättigte 653.
 Maltose 5, 480.
 Manganbestimmung 207.
 Manganacetat 644.
 Mehnerss Apparatur 596.
 Mekonindimethylketon 405.
 Mekoninmethylphenylketon 405.
 Meletriose 478.
 Melitose 478.
 Menthol 330, 481.
 Merkaptan 474, 497.
 Mesitol 302.
 Mesitylendiamin 548.
 Mesityloxydoxalsäureester 318.
 Messbrücke 388.
 Messinger'sche Antimonbestimmung 180.
 — Arsenbestimmung 181.
 — Kohlenstoffbestimmung 180.
 — Phosphorbestimmung 210.
 — Schwefelbestimmung 177.
- Mesoxalsäure 409, 410.
 Mesoxalsäurephenylhydrazon 606.
 Metaphosphorsäure 524, 566.
 Methan 299.
 Methoxyl. Nachweis 487.
 — quantitative Bestimmung nach Zeisel 488, 499, 571.
 — — nach Gregor 495.
 — — nach Kaufler (in S-haltigen Substanzen) 497.
 Methoxylzahl 349, 571.
 Methylacetanilid 12.
 Methylalkohol 11, 319, 414, 421, 426, 430.
 Methyläthylamin 567, 568.
 Methylamin 567, 568.
 Methylal 319.
 Methylanthrol 309.
 Methylendioxychinolinkarbonsäure 303.
 Methylenäther 501.
 Methylenblau 563.
 Methylenester 502.
 Methylengruppen 459.
 Methylenitan 477.
 Methylenmalonsäureester 652.
 Methylenoxyd 501.
 Methylfluorid 198.
 Methylgruppen 663.
 Methylhexylketon 441.
 Methylhydantoin 438.
 Methylimidgruppe 567, 569.
 Methylkarbazol 572.
 Methylketone 459.
 Methylmorphimetin 567.
 α -Methyl- β -Naphthocinchoninsäure 451.
 Methylonylketon 441.
 Methylorange 530.
 Methylpentosane 484.
 Methylphenylhydrazin 416, 520, 606.
 Methylphenylnitrosamin 417.
 Methylphenylurethan 487.
 Methylphloroglucin 316, 317.
 Methylpikrat 309.
 Methylpropylketon 441.
 Methylquercetin 494.
 Methylsaliicylidenbisacetessigester 472.
 Methylurethan 387.
 Methylviolett und Alkohole 296.
 Methylzahl 571.
 Mikrochemischer Nachweis von Schwefel 161.
 — — von Zucker 482.
 Mikroskopische Untersuchung erstarrter Substanzen 668.
 Milch, Analyse derselben 210, 673.
 Milchzucker 478.
 Molekulargewichtsbestimmungen 235.
 — auf chemischem Wege 235.
 — aus der Dampfdichte 236, 674.
 — aus der Dampfdruckerniedrigung 285.

Molekulargewichtsbestimmungen aus der
 Gefrierpunkterniedrigung 250.
 — aus der Siedepunkterhöhung 262, 271.
 — von Fettalkoholen 333.
 Molekularrefraktion 322, 674.
 Molekularrotation 322.
 Molischs Reaktion 481.
 Molybdänacetylaceton 207.
 Molybdänbestimmung 207.
 Molybdänsäure 644.
 Monoalkylacetessigester 319.
 Monochloraceton 373.
 Monomethylanilin 550.
 Monophenylarsinsaures Kupfer 204.
 Morin 308.
 Morphin 567.
 Mukonsäure 364.

N.

Naphtalin 6, 76, 109, 257, 667.
 — Sulfierungsregeln für dasselbe 667.
 Naphtalinsulfochlorid 522.
 $\alpha\beta$ -Naphtazin 6.
 Naphtionsäure 539.
 β -Naphtochinaldin 451.
 α -Naphtochinon 469, 470.
 Naphtochinone 412, 469.
 Naphtohydrochinon 314.
 α -Naphtol 301, 307, 481, 482, 548, 621.
 β -Naphtol 302, 307, 530, 543, 621.
 Naphtoldisulfosäure 530.
 Naphtole 640.
 — Eisenchloridreaktion 300.
 β -Naphtolkarbonsäure 366, 367, 401.
 Naphtolsulfosäure 329, 531.
 Naphtylamin 420, 449, 514, 519.
 β -Naphtylchlorid 147.
 o -Naphtylendiamin 462.
 Naphtylendiaminsulfosäuren 599.
 Naphtylhydrazin 420 458.
 Naphtyloldinaphtoxanthin 310.
 Nascierender Wasserstoff 408.
 Natrium 41, 400, 467, 634, 661.
 Natriumacetat 327, 328, 344.
 Natriumäthylat 430, 460, 653.
 Natriumalkoholat 309, 346, 395, 459.
 Natriumamalgam 157, 612, 634, 652.
 Natriumamid 305.
 Natriumbenzoat 347.
 Natriumbestimmung 208.
 Natriumbisulfid 440, 463.
 — und Aldehyde 441.
 — und Ketone 442.
 — und Indol 442.
 — und Azokörper 600.
 Natriumfulminat 208.

Natriumhyposulfit 657.
 Natriumisonitromethan 636.
 Natriummethylat 582, 583.
 Natriumnitrit, Gehaltsbestimmung 531,
 535.
 Natriumphenolate 308.
 Natriumsalze 412.
 — Leitfähigkeitsbestimmung derselben
 388.
 Natriumsuperoxyd 155, 162.
 Natriumthiosulfat, Titerstellung 670.
 Natriumverbindungen, explosive 208.
 Natronkalk 290.
 — Darstellung desselben 173.
 Neubauers Reagens 647.
 Neutralisationsphänomene, abnorme 404,
 405, 560.
 Neutralisationswärme 402.
 Nickelbestimmung 209.
 Nickelsalze 371.
 Nikotinsäure 46.
 Nitrate von Amidoguanidinderivaten 433.
 Nitrieren 666, 667.
 Nitriersäure 478.
 Nitrile 564, 566.
 Nitrilgruppe 564.
 Nitroaldehydrazone 637.
 Nitroalkyle 294.
 m -Nitroanilin 307.
 p -Nitroanilin 307, 415, 594.
 Nitroaniline 531, 532.
 Nitroanthranilsäure 541.
 Nitroazoparaffine 637.
 Nitrobarbitursäure 359.
 o -Nitrobenzaldehyd 449.
 m -Nitrobenzaldehyd 641.
 Nitrobenzaldehyde 446.
 Nitrobenzhydrazide 435, 458.
 Nitrobenzoesäuremethylester 435.
 Nitrobenzol 6, 325, 426, 625.
 Nitrobenzonitril 33.
 m -Nitrobenzoylchlorid 348.
 p -Nitrobenzoylchlorid 348.
 Nitrobenzylchlorid 309.
 Nitrobenzylidenbisacetessigester 472.
 Nitrobenzylorthonitroanilin 517.
 Nitroessigsäure 366.
 Nitroestersäuren 636.
 Nitroglycerin 112.
 Nitrogruppe 310, 635, 653, 662.
 Nitroguanidin 434.
 Nitroharnstoff 428.
 Nitrohydroxylaminsäure 447.
 Nitrokörper 21, 61, 641.
 Nitrolsäuren 488, 637.
 Nitrolsäureprobe 289, 293.
 Nitrometer 595, 596.
 Nitromethan 636.
 Nitronaphtalin 640.

α -Nitro-m-nitrozimmtsäureester 653.
 Nitroparaffine 509.
 o-Nitrophenol 328, 406.
 Nitrophenole 591, 640, 667.
 Nitrophenyläther 667.
 m-Nitrophenylhydrazin 415.
 p-Nitrophenylhydrazin 415.
 p-Nitrophenyllutidylalkin 347.
 o-Nitropiperonal 449.
 Nitrophenylpropionsäure 367.
 Nitropropylen 34.
 Nitroprussidnatrium 161, 436, 525.
 Nitropyromekazonsäure 303.
 Nitrosäuren 636.
 Nitrosalicylsäure 301.
 Nitrosalicylsäurenitril 565.
 Nitrosamine 551, 562, 602, 607, 626.
 Nitrosate 651.
 Nitrosierung, sterische Behinderung derselben 554.
 Nitrosoaldehyde 626.
 Nitrosoantipyrin 626.
 Nitrosobenzol 644.
 Nitrosobenzole 620.
 Nitrosochloride 621.
 Nitrosodiäthylamin 626.
 Nitrosodiärrylhydroxylamine 622.
 Nitrosodimethylanilin 553.
 Nitrosogruppe 620.
 Nitrosokörper 427.
 Nitrosomethylphloroglucindimethyläther 317.
 Nitrosomethylurethan 387.
 Nitrosonaphtol 624.
 Nitrosophenole 304, 468.
 Nitrosopinen 634.
 Nitrososäuren 626.
 Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon 626.
 Nitrosoverbindungen 261, 649.
 Nitrosylbromide 651.
 Nitrosylchlorid 649.
 — und Amine 526, 551.
 — Darstellung 527.
 Nitrotoluidin 462.
 Nitroverbindungen, explosive 146.
 Nitroxylreaktion 447.
 Nöltings Reaktion 401.
 Normalsiederrohr 17.

O.

Obach'sche Tabelle 391.
 Oeanthaldehyd 556.
 Oeanthylidenbisacetessigester 472.
 Oktylalkohol 290.

Oktylamin 582.
 Olefine 660.
 Opiansäure 437, 453.
 Opiansäureester 352, 385.
 Orcin 315.
 Orcinprobe auf Pentosen 484.
 Orange II 600.
 Orthoameisensäureäther 505.
 Orthoamidoazoverbindungen 594.
 Orthosemidine 616.
 Osamine 480.
 Osazonacetylglyoxylsäure 464.
 Osazondioxyweinsäure 464.
 Osazone 411, 413, 417, 463, 479, 480.
 — Schmelzpunktsbestimmung 46.
 Osazonreaktion 463.
 Osmiumtetroxyd 647.
 Osone 479.
 Ostruthin 352.
 Ostwald'sche Pipette 78, 265.
 Oxalate 607.
 Oxalessigester 439, 474.
 Oxalsäure 45, 231.
 Oxalsäureester 460, 556.
 Oxalyldiazine 602, 607.
 Oxamaethan 436.
 Oxamid 397, 575.
 Oxaminoketone 427.
 Oxaminoxime 426, 427.
 Oxazine 312.
 Oximäther 488.
 Oximanhydride 466, 477.
 Oximacetate 630.
 Oxime 421, 461, 627, 628, 634, 650.
 — Ammoniakreaktion 320.
 — Doppelverbindungen derselben 425.
 — quantitative Bestimmung 458.
 — Schmelzpunkte 426.
 — aus Thioverbindungen 425.
 Oximierung, sterische Behinderung derselben 424, 425, 469.
 Oxyaldehyde 413, 416.
 — Acetylierung 328.
 — Phenylhydrazone 416.
 Oxyaminsäuren 522, 523, 541.
 Oxyanthrachinone 401.
 Oxyazokörper 306, 594, 595.
 α -Oxybenzalacetophenon 330.
 o-Oxybenzaldehyd 301.
 m-Oxybenzaldehyd 302.
 p-Oxybenzaldehyd 302, 373.
 Oxybenzaldehyde 446.
 m-Oxybenzoesäure 302, 368.
 p-Oxybenzoesäure 302, 364, 368, 594.
 Oxybenzylalkohol 663.
 Oxybenzylnitroanilin 517.
 Oxybiphenyl 46, 508.
 γ -Oxybuttersäure 403.
 α -Oxydimethylbernsteinsäure 398.

o-Oxydiphenyllessigsäurelaktone 407.
 Oxychinaldinkarbonsäure 303.
 Oxychinoline 327.
 Oxychinolinkarbonsäuren 303.
 α' -Oxychinolinsäure 303.
 Oxychlorphosphine 311.
 Oxycinchoninsäure 303.
 Oxyhydrochinon 301, 315.
 Oxyhydrochinone 315.
 Oxyisobuttersäure 397.
 α -Oxyisophtalsäure 302.
 Oxyketone 413.
 Oxy-laktone 360, 363, 372, 476.
 Oxymerkabide 215.
 Oxymethylenacetessigester 359, 372.
 Oxymethylengruppe 317.
 Oxymethylenverbindungen 363, 372.
 — Acylierung 326.
 Oxynaphtoesäure 301, 302.
 o-Oxynaphtoesäureanilid 401.
 α' -Oxynicotinsäure 303, 364.
 Oxyphosphinsäuren 453.
 Oxy-pikolinsäuren 303.
 Oxypyridine 303.
 Oxypyrrolidinkarbonsäure 523.
 Oxy-säureamide 405.
 Oxy-säureanilide 401.
 Oxy-säurehydrazide 407.
 Oxy-säuren 312, 325, 355, 386, 397.
 Oxy-sulfonsäuren 442.
 Oxy-terephthalsäure 301, 364.
 — Dimethylester 301.
 — α -Methylester 302.
 — β -Methylester 301.
 Oxy-tetrahydrochinolin 303.
 p-Oxy-triphenylkarbinol 308, 331.

P.

Palladiumbestimmung 209.
 Palladiumquarz 117.
 Palmitinsäureamid 582.
 Palmitinsäurechlorid 352.
 Para-amidoazoverbindungen 594.
 Parachinoide Substanzen 470.
 Paraffin 39, 51.
 Parasemidine 616.
 Paratolyldiazin 606.
 Pentabenzoyl- α -D-glucose 345.
 Pentadecylamin 582, 583.
 Pentamethylenoxyd 506.
 Pentosane 483.
 Pentosen 483.
 γ -Pentylenoxyd 506.
 Pepton 575.
 Peptone 523.
 Perchlorinden 146.

Perdiamine 619.
 Perkins Reaktion 473.
 Permanganatreaktion 646.
 Peroxyde 643.
 Peroxydsäuren 643.
 Persäuren 643.
 Petroläther 8, 356, 417.
 Pfeifenerde 3.
 Pflanzenschleim 478.
 Phenanthren 503.
 Phenanthrenchinon 412, 464, 546.
 p-Phenetidin 357.
 Phenetol 309.
 Phenol 6, 12, 259, 301, 307, 441, 473, 593, 626.
 Phenoläther 355, 505, 527, 592.
 — Verseifung desselben 309.
 Phenolaldehyde 313.
 Phenolate 308, 357, 527.
 Phenole 300, 586, 588.
 — Ammoniakreaktion derselben 320.
 — Ätherifizierung 307, 316.
 — Benzoylierung
 — Benzylisierung
 — Bestimmung mittelst Brom 305.
 — — mittelst Jod 305.
 — — mittelst Natriumamid 306.
 — und Diazokörper 306.
 — dreiwertige 314.
 — kaliunlösliche 310, 416, 566, 674.
 — kryoskopisches Verhalten 310.
 — mehrwertige 337, 647.
 — Salzbildung derselben 363.
 — Silberspiegelreaktion 440.
 — zweiwertige 311.
 Phenolisches Hydroxyl 300.
 Phenolnatrium 527.
 Phenolphtalein 340, 375, 407, 530.
 Phenolsulfosäure 329.
 Phenolsulfosäuren, quantit. Best. 307.
 Phenoxyceton 460.
 Phenylacetonphenylhydrazon 606.
 Phenyläther 505.
 Phenyläthylurethan 487.
 Phenylakridin 563.
 Phenylalanin 541.
 Phenylaminoessigsäure 541.
 o-Phenylendiamin 462, 514.
 m- " 438, 514, 519, 593, 606.
 p- " 514, 548, 677.
 Phenyllessigsäure 366.
 Phenyllessigsäurechlorid 353.
 Phenylglycin 362.
 Phenylglycinylphenylhydrazid 606.
 Phenylglyoxylsäure 423, 473.
 Phenylhydrazin 396, 406, 453, 458, 601, 605, 608, 621, 622, 641.
 — Addition desselben 654.
 — und Alkylenoxyde 509.

- Phenylhydrazin und Chinone 412, 469.
 — und Diketone 463, 467, 468.
 — und Laktone 406, 412.
 — und Oxime 634.
 — und Säureanhydride 412.
 — und Zuckerarten 479, 480.
 Phenylhydrazone 411, 676, siehe auch unter Hydrazone.
 Phenylhydroresorcylsäurenitril 360.
 Phenylisocyanat 318, 355, 356, 426, 487, 522, 593, 613, 633.
 Phenyllaktazame 477.
 Phenylkarbamide 606.
 Phenylkarbaminsäureäther 355.
 Phenylmaltosazon 480.
 Phenylmerkaptan 474, 475, 476.
 Phenylmethylpyrazolon 372.
 Phenylnaphthalindikarbonsäure 578.
 Phenylnitromethan 562.
 Phenylpropionsäure 367.
 Phenylsenfö 613.
 Phenylsulfamide 518.
 Phenylsulfochlorid 348, 448, 518.
 Phenylsulfosäure 519.
 Phloroglucid des Formaldehyds 503.
 — des Furfurols 485.
 Phloroglucin 302, 307, 485.
 — Prüfung auf Diorescin 503.
 Phloroglucindikarbonsäure 367.
 Phloroglucine 316, 317.
 Phloroglucinkarbonsäureester 386.
 Phloroglucinkarbonsäuren 316.
 Phloroglucinreaktion der Methylenäther 502.
 — der Pentosen 483.
 Phosgen 326, 353, 354, 357, 399, 452.
 Phosphor 494.
 Phosphorbestimmung 167, 209, 670.
 Phosphorchloride 318, 326, 631.
 Phosphorhaltige Substanzen, Analyse 120.
 Phosphoroxychlorid 400, 401.
 Phosphorpentachlorid 326, 399, 631.
 Phosphorpentasulfid 516.
 Phosphorperoxyd 39, 41, 300.
 Phosphorsäure 341, 663.
 — Bestimmung 184.
 Phosphorsulfochlorid 524.
 Phosphortrichlorid 453, 530.
 — und primäre Alkohole 293.
 — und sekundäre Alkohole 294.
 — und tertiäre Alkohole 294.
 Phosphorylieren 524.
 Phtalaldehydsäure 407.
 Phtaleine 312.
 Phtaleinreaktion 397.
 Phtalid 375, 403, 404, 407.
 Phtaliddimethylketon 405.
 Phtalimid 583, 585.
 Phtalonsäure 46, 364, 473.
 Phtalsäure 585.
 Phtalsäureanhydrid 312, 431, 473.
 — und Alkohole 290, 294.
 Piazzhiol 514.
 Pikolin 346.
 Pikolinsäure 581.
 Pikolinsäurebetain 574.
 Pikramid 112.
 Pikrate von Aminoguanidinderivaten 433.
 Pikrinsäure 112, 302, 356, 361, 372, 537, 608, 625, 640.
 Pikrolonsäure 538.
 Pikrotoxin 11.
 Pikrylchlorid 524.
 Pikrylglykolsäure 589.
 Pilokarpidin 567.
 Piloty'sche Säure 449.
 Pimelinsäurereihe 400.
 Pinyllamin 634.
 Pipekolin 34.
 Piperazin 524.
 Piperidin 438, 550.
 Piperidinkarbonsäuren 362.
 Piperonal 373.
 Piperonylidenbisacetessigester 472.
 Piperonylsäure 502.
 Pipette zur spez. Gewichtsbestimmung 91.
 Piria-Schiff'sche Methode zur Halogenbestimmung 141.
 Platinbestimmung 213.
 — in selenhaltigen Verbindungen 221.
 — in tellurhaltigen Verbindungen 226.
 Platinchloriddoppelsalze 4, 5, 141, 155, 538, 550, 573, 602, 608.
 — von Arsoniumbasen 213.
 — von Ozoniumbasen 539.
 — von Thioniumbasen 539.
 — explosive 213.
 — Chlorbestimmung nach Edinger 155.
 — — nach Wallach 213.
 Platinieren von Elektroden 389.
 Platinquarz 117, 147.
 Platinsalmiak 565.
 Platintetraeder 267, 269.
 Polyamine 516.
 Polyglykole 506.
 Polymorphie 47.
 Polynitrosoverbindungen 626.
 Polyosen 328.
 Polysaccharide 481.
 Propionylbestimmung 352.
 Propionylieren 352.
 Propionylnaphtol 353.
 Propylen 295.
 Propylenoxyd 506.
 Propylidenessigsäuredibromid 12.
 Propylisopropyläther 505.
 Propyloxydbestimmung 499.

Protokatechualdehyd 301.
 Protokatechusäure 502.
 Pseudoammoniumhydrate 559.
 Pseudoäther 315.
 Pseudobasen 510, 560.
 Pseudobutylamin 526.
 Pseudokumenol 302.
 Pseudonitrole 637.
 Pseudonitrolreaktion 293.
 Pseudophenole 674.
 Pseudophenyllessigsäure 589.
 Pseudosäuren 320, 404, 469, 584, 638, 674.
 Pulegonoxim 424.
 Puringruppe 662.
 Pyknometer 87.
 Pyrazol 589.
 Pyrazole 466.
 Pyrazolinreaktion 467, 589.
 Pyridin 8, 17, 326, 329, 346, 353, 399,
 400, 412, 416, 421, 426, 439, 452, 555.
 Pyridinderivate 365.
 — Eisenchloridreaktion 303.
 — Eisenvitriolreaktion 304.
 — aus Diketonen 471.
 — orthohydroxylierte 304, 312.
 — parahydroxylierte 314.
 Pyridinkarbonsäuren 4, 363, 366, 368,
 384, 385, 386, 675.
 Pyridone 356.
 Pyrocinchonsäureanhydrid 395.
 Pyrogallol 301, 315, 344.
 Pyrokomenaminsäure 303.
 Pyromekazonsäure 303.
 γ -Pyrone 427.
 Pyrrol 441, 467.
 Pyrrolderivate, Stickstoffnachweis in
 denselben 122.
 Pyrrolidinkarbonsäuren 362, 541.

Q.

Quarzsand 112, 149.
 Quaternäre Basen 559, 564.
 — Hydrazinbasen 603.
 — Jodide 557.
 Quecksilberacetat 660.
 Quecksilberalkyl 603.
 Quecksilberbestimmung 214.
 Quecksilberchlorid 512, 656.
 Quecksilberchromat 202.
 Quecksilberoxyd 110, 163, 182, 219, 231,
 427, 566, 602, 603, 607, 612, 618.
 Quecksilbersalze 431.
 Quecksilbersulfat 294, 295.
 Quercetin 236.

R.

R-Salz 530.
 Radziszewsky's Verfahren 565.
 Raffinose 478.
 Reagens von Denigès 295.
 Reduktion nach Ladenburg 296.
 — mit Zinkstaub 296.
 — ungesättigter Substanzen 652.
 Reduktionswirkungen der Aldehyde 439.
 — der Amine 440.
 — der Phenole 440.
 — ungesättigter Substanzen 646.
 Reduziersalz 424.
 Resacetophenon 331.
 Resorcin 302, 315, 397, 441, 452, 453,
 481, 482, 504.
 Resorcinkohlensäurehydratid 451, 452.
 β -Resorcylsäure 386.
 Retenchinon 464.
 Rhamnetin 494.
 Rhamnose 480.
 Rheochord 388.
 Rheostat 388.
 Rhodanmon und Diamine 545, 548.
 Rhodanide 593.
 Rhodinol 352, 354.
 Ribose 413.
 Rimbach'sche Tabellen 68, 70.
 Rohrzucker 397, 478.
 Rosindon 425.
 Rosindone 562.
 Rosinduline 562.
 Rosolsäure 351.
 Russel'sche Schwefelbestimmung 163.

S.

Saccharin 372.
 Saccharin (Zucker) 407.
 Saccharose 480.
 Safranine 549, 563.
 Safraninreaktion 549.
 Salicylaldehyd 316, 330, 373, 617.
 Salicylsäure 301, 303, 367, 384, 409.
 Salicylsäureester 334, 481.
 Saligeninkarbonsäure 302.
 Salpetrige Säure 313, 317, 461, 535, 551,
 553, 604, 607, 612, 613, 616.
 — und Amine 527, 528, 531.
 — und Aminopyridine 536.
 — und Diamine 535.
 — und Hydrazine 601, 602, 603, 607.
 — und Nitrokörper 637.
 Salpetrigsäureester 626.
 Salzbildung 362.

- Salzbildung, Einfluss auf die Verseifung von Amidon und Estern 403.
 — bei Pseudosäuren 405.
 Salzsäure 336, 372, 398, 399, 460, 477, 481, 507, 632, 651.
 Sandmeyer-Gattermann'sche Reaktion 532.
 Sauerstoffaktivierung 439.
 Sauerstoffbestimmung 218, 642, 644.
 Sauerstoff, vierwertiger 409.
 Säureamidbildung 364.
 Säureamide 511, 519, 565, 575, 605, 631.
 — Abbau nach Beckmann 675.
 — — nach Curtius 675.
 — — nach Hofmann 385, 578.
 — — nach Lossen 675.
 — elektrolytische Reduktion 584.
 — kryoskopisches Verhalten 584.
 Säureamidgruppe 575.
 Säureanhydride 394, 412, 451, 473, 476, 613.
 — anormale Schmelzpunkte 61.
 — quantitative Bestimmung 395.
 — Aufspaltung 394.
 Säureanilide 365.
 Säureazide 675.
 Säurechloridbildung 363.
 Säurechloride 349, 385, 602, 605, 613.
 — Analyse 156.
 — und Glykole 299.
 — sterische Behinderung der Esterbildung aus denselben 385.
 Säurechloridreaktion 318.
 Säurecyanide 604.
 Säuregemisch-Veraschung 670, 673.
 Säurehydrazide 365, 675.
 Säureimide 584.
 Säurespaltung 400, 474.
 Schäfer'sches Salz 531.
 Schiff'sche Reaktion 556.
 Schleimsäure 325, 328, 384, 478.
 Schmelzpunkte der benzylierten Aminosäuren 518.
 — der Säureamide 46, 196.
 Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz 49.
 — — Roth 50.
 — — Piccard 50.
 — — Kuhara und Chikashigé 54.
 — — Chrystomanos 56.
 — — Maquenne 58.
 — — Thiele 58.
 Schmelzpunktsbestimmung 44, 48, 51, 53, 54, 55, 57, 669.
 — von Hydrazone und Osazone 413.
 — Badflüssigkeiten für dies. 51, 669.
 Schmelzpunktsenerhöhung durch Verunreinigungen 46, 669.
 Schmelzpunktsregelmässigkeiten 60.
 Schotten-Baumann'sche Methode 344, 346.
 Schwefel 338, 465, 491, 603.
 — Nachweis 161.
 — Quantitative Bestimmung 135, 155, 161, 177, 670.
 — — im Leuchtgas 163, 175.
 Schwefelhaltige Substanzen, Methoxylbestimmung in denselben 497.
 Schwefelkohlenstoff 8, 296, 319, 345, 512, 549, 556, 602, 612, 617.
 Schwefelsäure 5, 39, 40, 41, 327, 336, 341, 377, 384, 401, 477, 622, 632.
 — massanalytische Bestimmung derselben 176.
 Schwefeltrioxyd 528.
 Schwefelwasserstoffmethode 374.
 Schweflige Säure 4, 582, 600.
 Sekohmmeter 389.
 Selenazolverbindung 220.
 Selenbestimmung 220, 670, 672.
 Selenoxen 220.
 Seliwanoffs Reaktion 481.
 Semidinumlagerung 614.
 Semikarbazid 428, 429, 431, 465, 466, 470.
 Semikarbazone 428, 430.
 Semioxamazid 435.
 — und Furfurol 486.
 Senföle 548, 602.
 Senföleaktion 512.
 Siederleichterungen 19.
 Siedekonstanten 285.
 Siedemethode für Molekular-Gewichtsbestimmung 262, 271, 674.
 Siedepunkt 62.
 Siedepunktsbestimmung nach Pawlewsky 63.
 — nach Siwoloboff 63.
 Siedepunktsregelmässigkeiten 73.
 Silberbestimmung 222, 432.
 — in selenhaltigen Verbindungen 222.
 Silberchlorid 557.
 Silbermethode 563.
 Silbernitrat 51, 512, 603, 608, 611, 650, 661, 671.
 Silbernitrit 290.
 Silberoxyd 355, 439, 557, 563, 604, 608.
 Silberphenolate 308, 310.
 Silbersalze 371, 386, 399, 403, 431, 466.
 — von Nitroalkylen 294.
 — Analyse derselben 661.
 Silberspiegelreaktion 439, 509.
 Silbersulfid 671.
 Siliciumbestimmung 223.
 Siliciumphenylchlorid 224.
 Silikoheptylkohlensaures Natrium 223.
 Skatolkarbonsäure 33.
 Skoparin 347.

- Sonnenlicht, chemische Wirkungen 649, 655.
 Sorbose 480.
 Spaltung von diortomethylierten Säuren, Ketonen, Sulfosäuren 663.
 — von Hydrazonen 421.
 — von Isonitrosoketonen 463.
 — von β -Ketonsäureestern 474.
 — von Methylenäthern 503.
 — von Methylenestern 502.
 — von Osazonen 479, 480.
 — von Thiosemikarbazonen 432.
 — ungesättigten Säuren 654.
 Spannung in Ringsystemen 402.
 Spartein 42.
 Spezifisches Gewicht 87.
 Sprengstoffe, Analyse 112.
 Spriteosin 308.
 Stabilität der Laktone 403.
 — der Oxime 633.
 Stärke 478.
 Stearinsäureanhydrid 352.
 Sterische Behinderung der Acetylierbarkeit von Aminen 517.
 — der Alkoholaddition 653.
 — der Azofarbstoffbildung 594.
 — der Benzoylierbarkeit von Aminen 518.
 — der Bromaddition 648.
 — der Diazotierbarkeit 531, 535, 536.
 — der Hydrazonbildung 412.
 — der Jodmethyladdition an Basen 557.
 — der Nitrosirung 554.
 — der Oximierung 424, 425.
 — der Verseifbarkeit von Nitrilen 565.
 — von Säureamiden 578.
 Sterische Beeinflussung von Reaktionen 381, 385, 459, 469, 470, 525, 536, 541, 547, 554, 557, 565, 578, 594, 606, 615, 619, 622, 630, 662, 663.
 Sterische Erleichterung der Diacetylierbarkeit 517.
 Stibäthyl 180.
 Stickstoffbestimmung 122.
 — nach Dennstedt 135.
 — nach Dumas 123.
 — nach Kjeldahl 133.
 — nach Varrentrapp und Will 129.
 — in Diazokörpern 590, 595.
 Stilbazoniumbasen 618.
 Straches Methode 453.
 Strontiumbestimmung 225.
 Strychnin 606.
 Styracin 658.
 Sublimieren 14, 16, 17.
 Substitutionsregeln 662, 664.
 Succindialdehyd 507.
 Sulfanilsäure 306, 531, 534.
 Sulfinsäuren 593.
 Sulfonamide 518.
 Sulfone 177.
 Sulfongruppe 648.
 Sulfonsäuren 155, 163.
 Sulfurylchlorid 528.
 Superoxyde 644.
 Synaldoximacetate 629.
 Synaldoximessigsäure 630.
 Sylvan 507.
- T.**
- Tabelle zur Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer 242.
 — zur Stickstoffbestimmung nach Dumas 130.
 — von Obach 391.
 — von Rimbach 68.
 — der Tensionen von Wasser- und Benzoldampf 456.
 — zur Wasserstoffbestimmung von Baumann 382.
 Tartrazin 464.
 Taurin 94.
 Telephon 388, 389.
 Tellurbestimmung 225.
 Tellurmethyljodid 225.
 Tellurtriäthyljodid 225.
 Terpene 649.
 Terpenketone, ungesättigte 427.
 Terpenolacetat 621.
 Terpeneol 330.
 Tertiäre Alkohole 294.
 — Amine 553.
 Tetraacetylschleimsäure 328.
 Tetrabrombenzoesäure 385.
 Tetrabrombenzonitril 565.
 Tetrachlorkohlenstoff 426, 655.
 Tetrahydrobiphenylenoxyd 508.
 Tetrahydropapaverin 6.
 Tetramethyläthylen 621.
 Tetramethyldiamidotriphenylmethan 473.
 Tetramethylenoxyd 506.
 Tetramethyloxeton 506.
 Tetramethylphloroglucin 316.
 δ -Tetranitronaphtalin 5.
 Tetranitrosobenzol 622.
 Tetraoxychinon 361.
 Tetraoxypyridin 303.
 Tetrapyronoxime 426.
 Tetrasalicylid 401.
 Tetrazone 469, 603, 607.
 Tetrinsäure 360, 372.
 Tetronsäure 361, 363, 372.
 Thallin 308.
 Thalliumbestimmung 226.

- Thermometerprüfung 76.
 Thermometereinstellung 281.
 Thermostat 389.
 Thiazime 563.
 Thioamide 577.
 Thioessigsäure 516.
 Thioharnstoffe 577.
 Thiohydantoin 438.
 Thiokumarin 425.
 Thionylamine 513.
 Thionylanilin 513, 514.
 Thionylanisidin 514.
 Thionylchlorid 41, 349, 353, 364, 402, 473.
 — und Amine 513, 550.
 — und Betaine 573.
 — und Hydrazine 602, 606.
 Thionylglyoxylsäure 473.
 Thionylnaphtylamin 514.
 Thioparatolylharnstoff 6.
 Thiophen 97, 304, 467.
 Thiophengrün 473.
 a-Thiophenkarbonsäure 13.
 Thiophenole 593.
 Thiophensulfosäure 13.
 Thiosäuren 359.
 Thioschwefelsäurenitril 513.
 Thiosemikarbazidsalze 431.
 Thiosemikarbazone 431, 432.
 Thiotolen 13.
 Thioverbindungen und Hydroxylamin 425.
 Thoriumacetylaceton 227.
 Thymochinon 471.
 Thymol 302, 481.
 Tierkohle 1, 480, 522.
 — Reinigung derselben 2.
 Titansäure 644.
 Titration Aldehyden 459.
 — — von Aminen 530, 533, 556.
 — — Aminosäuren 361.
 — — Hydrazinen 608.
 — — Hydroxylamin 458.
 — — Laktone 403, 404.
 — — Laktensäuren 404.
 — — Phenolen 305.
 — — Pseudosäuren 404.
 — — Säuren 362, 372.
 Toluchinon 412, 471.
 Toluidin 515, 531, 549.
 Toluol 6, 366, 400, 421, 452, 527.
 Toluolsulfochlorid 520.
 Toluyldiamin 439, 462.
 Tonerde 3.
 Tonerdebeize 312.
 Traubenzucker 397, 441.
 Trehalose 478.
 Trennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen 319, 555.
 Triacetyldioxyanthranol 660.
 Trialkylamin 603.
 Triäthylamin 568.
 Triäthylglycerinäther 505.
 Triäthylphloroglucin 494.
 Triäthylselenjodid 221.
 Tribenzoylmethylpseudomorphin 351.
 Tribromanilin 598.
 Tribrombrenztraubensäure 11.
 Trichlorbenzoesäure 385.
 Trifluorbromäthylen 200.
 ω-Trifluortoluol 209.
 Trigonellin 574.
 Trimethylamin 567, 568, 574.
 Trimethylbrenztraubensäure 473.
 Trimethylbutyrobetain 574.
 Trimethyldehydrohexon 507.
 Trimethylenbromid 526.
 Trimethylenkarbonsäureester 589.
 Trimethyloxydiisocyanbenzol 566.
 Trimethylphenyliumjodid 488.
 Trimethylphloroglucin 307, 316, 317.
 Trimethylpropiobetain 574.
 Trinitrobenzoesäure 366, 367.
 Trinitronitramine 524.
 Trioxybenzoesäure 301.
 Trioxybenzole 314.
 Trioxyglutarsäure 191.
 Trioxy pikolinsäure 303.
 Trioxypyridin 303.
 Triphendioxazin 6.
 Triphenyldinitrowismutdinitrat 228.
 Triphenylessigsäure 565, 577.
 Triphenylkarbinol 295, 308, 356.
 Trocknen 486.
 — fester Körper 34, 37.
 — von Flüssigkeiten 40.
 — von Krystallen 13.
 Trocknungsmittel 39.
 Tropinon 460.
 Tropinpinakon 331.
 α-Truxillsäure 324.
 γ-Truxillsäureanhydrid 324.
 Trypsin 575.
 Tyrosin 541.
 Tyrosinsulfosäure 302.

U.

- Umkrystallisieren 4, 9.
 Umlagerung der Oxime 631.
 Umlagerungsbasen 616.
 Umlagerungsreaktionen der Hydrazo-
 körper 613.
 Umlagerungen der Acetylene 661.
 — der ungesättigten Säuren 654.
 Ungesättigte Ketone 426, 427, 431.
 — Laktone 475.

Ungesättigte Säuren 399, 405, 473, 583, 589, 648, 651, 652, 654.
 — Verbindungen 646.
 Unsymmetrische Säuren, Esterifikation 395.
 Unterchlorigsaures Natron 548, 586.
 Unterkühlte Schmelzflüsse 668.
 Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole 289—296.
 — — Amine 521.
 — — Säuren 369.
 Unverseifbare Acetylgruppen 517.
 — Säureamide 578.
 — Nitrile 565.
 Uramyl 523.
 Uranbestimmung 227.
 Uranylnitrat 323.
 Ureidosäuren 523.
 Urethane 356, 582, 583.

V.

Vakuumdestillation 27, 29.
 Vakuumsublimation 17.
 Vakuumtrockenapparat 37.
 Valeraldehyd 432.
 Valeriansäure 426.
 Valeriansäurechlorid 351.
 Valerolakton 407.
 Valerylidenbisacetessigester 472.
 i-Valerylnaphtol 353.
 Vanillin 317, 330, 373, 458.
 Vanillinsäure 302.
 Veraschung 211, 230, 673.
 Veratrol 309.
 Veratrylchlorid 349.
 Verbrennung nach Blau 114.
 — nach Dennstedt 117.
 — nach Liebig 104.
 — ältere Methoden 97.
 Verbrennungsofen 107.
 Verseifung von Amidin 403, 565, 577.
 — von Nitrilen 564.
 — nach Bouveault 565, 577.
 Verseifung von Phenoläthern 309, 385.
 — kalte 333.
 — von Estern 403.
 Verseifungsmethoden für Acetylderivate 332.
 — — Alkalien 333, 403.
 — — Erdalkalien 334.
 — — Ammoniak 434.
 — — Magnesia 335.
 — — Mineralsäuren 336.
 — — Wasser 331, 332.
 — — nach Wenzel 337.
 Verseifung von Benzoylderivaten 350.
 Vesuvinreaktion 536.

Vinylgruppe 318.
 Vorstösse für Vakuumdestillation 27, 30, 668.
 Vulpinsäure 360.

W.

Wachsarten, Alkohole derselben 292.
 Wagner-Knopp'sches Azotometer 378.
 Wallach's Methode der Chlorbestimmung 213.
 Wasser 4, 39, 76, 273, 300, 331, 332, 390, 425, 515, 661.
 Wasseranlagerung 506.
 Wasserdampfdestillation 31, 33, 519, 582.
 Wasserstoffaddition 652, 654, 658.
 Wasserstoff und Laktone 408.
 — typischer der Amine, Bestimmung 556.
 Wasserstoffbestimmung, volumetrische 658, 660.
 Wasserstoffsperoxyd 459, 565.
 Weinhold'sche Vakuumgefässe 604.
 Weinsäure 45, 397, 504.
 Weinsäureester 385.
 Wenzel'sche Methode 337.
 Wheatstone'sche Brücke 389.
 Widerstandsgefässe 389.
 Wismuthbestimmung 227.
 Wismuthtriphenyl 227.
 Witt'sche Spaltung der Hydrazokörper 598, 600.
 Wolframsäure 111.

X.

Xanthion 425.
 Xanthogensäureester 593.
 Xanthon 425, 427.
 Xanthoderivate und Hydroxylamin 427.
 Xylan 485.
 Xylenole 301, 302.
 Xylidin 520, 531.
 Xylidinsaures Zink 85.
 Xylochinondichlordiimid 147.
 Xylol 400, 526, 527, 553.
 Xylosafranine 549.
 Xylose 418, 480, 485.
 Xylylenbromid und primäre Amine 525.
 — und sekundäre Amine 549.
 — und tertiäre Amine 555.
 — Darstellung desselben 526.
 Xylylendiamin 525, 549.
 Xylylenimin 525.

Z.

Zähne, Fluorgehalt 200.
 Zeisel'sche Methode 411, 488, 499, 564, 569.
 Zeitliches Neutralisationsphänomen 404, 405, 560.
 Zersetzungspunkte 46.
 o-Zimmtkarbonsäure 324.
 Zimmtsäure 367, 653, 654, 658.
 Zinkacetat 325.
 Zinkäthyl 395, 446, 509, 527.
 Zinkbestimmung 229.
 Zinkchlorid 300, 325, 329, 348, 453, 470, 473, 613, 669, 677.
 Zinkchloridbhydroxylamin 424.
 Zinkchloridpyridin 346.
 Zinkfeile 644.
 Zinkmethyl 446.
 Zinknitrat 672.
 Zinkoxyd 346.
 Zinkreagens für die Eisenbestimmung 670.

Zinksalze 371.
 Zinkstaub 161, 348, 434, 533, 598, 603, 607, 612, 634.
 — Wertbestimmung 640, 641.
 — Zinnbestimmung 229.
 Zinnchloriddoppelsalze 230, 595.
 Zinnchlorür 592, 600, 601, 613, 638, 642, 644.
 Zinnoxidulnatron 592.
 Zinnsalz 598.
 Zinntetrachlorid 329.
 Zuckerarten, Reaktionen derselben 477.
 — und Amidoguanidin 433.
 — und Benzhydrazid 434.
 — und Phenylhydrazin 479, 480.
 — und Semikarbazid 431.
 — und Thiosemikarbazid 432.
 Zuckerkalk 335.
 Zuckersäure 478, 504.
 Zulkowsky-Lopez'sche Halogenbestimmungs-Methode 147.
 — — Schwefelbestimmungs-Methode 167.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden.

Mit Benutzung der früheren
von Dr. Friedrich Böckmann bearbeiteten Auflagen
und unter Mitwirkung hervorragender Fachmänner
herausgegeben von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Vierte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

— In drei Bänden. —

Erster Band.

Mit 146 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis M. 16.—; in Halbleder gebunden M. 18.—.

Zweiter Band.

Mit 143 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis M. 16.—; in Halbleder gebunden M. 18.—.

Dritter Band.

Mit 104 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis M. 23.—; in Halbleder gebunden M. 25.—.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Von **Dr. Hans Meyer,**

Assistent für analytische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule zu Wien.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

In Leinwand gebunden Preis M. 3.—.

Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen.

Von

Dr. Wilhelm Vaubel,

Privatdozent an der techn. Hochschule zu Darmstadt.

Mit in den Text gedruckten Abbildungen.

Zwei Bände.

Preis M. 24.—; in zwei Leinwandbände gebunden M. 26.40.

Lehrbuch der theoretischen Chemie.

Von

Dr. Wilhelm Vaubel,

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Darmstadt.

— In zwei Bänden. —

Erster Band: Materie und Energie — Molekül und Lösung.

Mit 147 Textfiguren und 1 Tafel.

Zweiter Band: Zustandsänderungen und Chemische Umsetzungen.

Mit 75 Textfiguren und 1 Tafel.

Preis M. 32.—, in zwei Leinwandbände gebunden Preis M. 35.—.

Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.

Für den Gebrauch an Unterrichts-Laboratorien

bearbeitet von

Prof. F. Ulzer, und **Dr. A. Fraenkel,**

Leiter der Versuchsanstalt am k. k. technolog. Gewerbe-Museum in Wien. Assistent

Mit in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 5.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin N.

Analyse der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Rudolf Benedikt,

weil. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vierte erweiterte Auflage,

herausgegeben von

Ferdinand Ulzer,

k. k. Professor und Leiter der Versuchsanstalt für chemische Gewerbe am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

Mit 65 in den Text gedruckten Figuren.

In Leinwand gebunden Preis M. 18.—.

Die Jodzahl der Fette und Wachsarten.

Von

Dr. Moritz Kitt,

Professor an der Handelsakademie in Olmütz,
ständig besiedeter Sachverständiger für Chemie beim k. k. Kreisgerichte Olmütz.

Preis M. 2.40.

Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze nebst ihrer Chemie und Pharmakognosie.

Zum Gebrauch in wissenschaftlichen und technischen Untersuchungslaboratorien unter Berücksichtigung der älteren und neuesten Literatur.

herausgegeben von

Dr. Karl Dieterich,

Direktor der Chemischen Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dieterich.

In Leinwand gebunden Preis M. 7.—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von **Dr. Alexander Classen,**

Geheimer Regierungsrat, Professor für Elektrochemie und anorganische Chemie
an der Königl. Technischen Hochschule Aachen.

Vierte umgearbeitete Auflage.

Mit 74 Textabbildungen und 6 Tafeln.

In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Chemie der organischen Farbstoffe.

Von **Dr. R. Nietzki,**

Professor an der Universität zu Basel.

Vierte vermehrte Auflage.

In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Chemiker-Kalender.

Ein Hilfsbuch

für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner etc.

Herausgegeben von **Dr. Rudolf Biedermann.**

In zwei Teilen.

I. Teil in Leinwandband. — II Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4.—.
I. Teil in Lederband. — II. Teil (Beilage) geheftet. Preis zus. M. 4.50.

Zeitschrift für angewandte Chemie.

Organ des Vereins Deutscher Chemiker.

Begründet von Prof. Dr. Ferd. Fischer, Göttingen.

Im Auftrage des Vereins deutscher Chemiker herausgegeben

von **Dr. L. Wenghöffer.**

Erscheint wöchentlich.

Preis für den Jahrgang M. 20 —; für das Ausland zuzüglich Porto

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.
