Hans Meyer

# Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen

*Third Edition*

# ANALYSE UND KONSTITUTIONS ERMITTLUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VON

**DR. HANS MEYER**

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE
AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT ZU PRAG

DRITTE, VERMEHRTE UND UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 323 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN FIGUREN



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1916

ISBN 978-3-662-35867-2 ISBN 978-3-662-36697-4 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-36697-4

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1916 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer in Berlin 1916
Softcover reprint of the hardcover 3rd edition 1916

Dem Andenken

Guido Goldschmiedts.

# Vorwort zur ersten Auflage.

Die freundliche Aufnahme, welche meine „Anleitung zur quantitativen Bestimmung organischer Atomgruppen" gefunden hat[1]), 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 Ermittelung der empirischen Formel durch Elementaranalyse und endlich die Molekulargewichtsbestimmung behandelt.

Der zweite Teil des Werkes beschäftigt sich mit der eigentlichen Konstitutionsbestimmung, es sind daher hier die qualitativen Reaktionen und quantitativen Bestimmungsmethoden der in organischen Substanzen vorkommenden Atomgruppen — also auch die aus kohlenstoffreien 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 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.

---

[1]) Inzwischen ist von der deutschen Ausgabe dieses Büchleins die zweite, von der englischen Übersetzung die dritte und außerdem eine italienische Auflage erschienen; eine russische Ausgabe ist in Vorbereitung.

Freilich ist selbst diese verfeinerte Art des Analysierens nicht immer imstande, 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 Kiliani und Windaus[1]) — 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.

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 Kiliani 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 konziser 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

[1]) B. **32**, 2201 (1899).

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 eingeschlichen 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, ebensooft 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.**

# Vorwort zur zweiten Auflage.

Die vorliegende zweite Auflage ist von Grund auf umgearbeitet, dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechend vermehrt und auch sonst, wie ich hoffe, verbessert worden.

Neu hinzugekommen ist vor allem der „Ermittelung der Stammsubstanz" überschriebene zweite Teil des Buches, welcher im wesentlichen die Oxydations- und Reduktionsmethoden, einschließlich natürlich der Alkalischmelze, enthält.

Im dritten Teile sind neben zahlreichen neuen Verfahren und Reaktionen die schwefelhaltigen Atomgruppen in einem eigenen Kapitel behandelt worden.

Manche Methode, deren Besprechung in der ersten Auflage breiteren Raum eingenommen hatte konnte jetzt mit kurzen Worten abgetan oder ganz ausgeschieden werden, vieles, seither als irrig erkannte, mußte entfallen; einiges aber, was früher als weniger wichtig erschienen war, hat neuerdings erhöhte Bedeutung gewonnen und mußte dementsprechend eingehender berücksichtigt werden: So ist denn, trotz aller Bemühungen, den Umfang des Buches nicht allzusehr wachsen zu lassen, die Seitenzahl von 700 auf 1003 gestiegen. —

Der zweckentsprechenden Anordnung des Sachregisters wurde, was vielleicht noch hervorgehoben werden darf, erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet.

Für freundliche Winke und Vorschläge bin ich vielen Fachgenossen verpflichtet; auch eine Anzahl von Privatmitteilungen konnte in das Buch aufgenommen werden.

Besonderen Dank schulde ich hierfür den Herren Dennstedt (Hamburg), Goldschmiedt (Prag), Hantzsch (Leipzig), Herzig (Wien), Kaufler (Zürich), Skraup (Wien) und Wegscheider (Wien).

Beim Lesen der Korrekturen hat mich Herr Dr. Richard Turnau aufs beste unterstützt.

Prag, im Dezember 1908.

**Hans Meyer.**

# Vorwort zur dritten Auflage.

Durch Anwendung gedrängteren Satzes und Vergrößerung des Formats ist es möglich geworden, den Umfang der dritten Auflage nur um ein geringes — etwa fünfzig Seiten — anschwellen zu lassen, obwohl die Vermehrung des Inhalts reichlich ein Viertel beträgt.

Die bewährte Anordnung des Stoffs blieb im wesentlichen unverändert; von dem neu Hinzugekommenen seien nur besonders Fritz Pregls mikrochemische Methoden hervorgehoben, die sicherlich in nicht zu ferner Zeit die alten Formen der Elementaranalyse überall verdrängen werden, wie sie schon jetzt in den österreichischen und vielen reichsdeutschen Hochschullaboratorien mit bestem Erfolg eingeführt sind [1]).

Bis der Autor dieser ausgezeichneten Verfahren selbst Zeit gefunden haben wird, eine Mitteilung über sein Werk zu veröffentlichen, wird man nach den im vorliegenden Buche enthaltenen Angaben imstande sein, ohne Schwierigkeiten zu arbeiten. —

Daß im zweiten Jahre des Weltkriegs das Bedürfnis nach einer Neuauflage dieses Lehrbuchs sich fühlbar machen konnte, daß anderseits die Verlagsbuchhandlung Drucklegung und Ausstattung desselben so rasch und in jeder Beziehung vorzüglich durchführen konnte, wie im tiefsten Frieden, darf wohl mit als ein Beweis dafür angesehen werden, daß weder der Wille zur wissenschaftlichen Arbeit, noch die Möglichkeiten zu seiner Betätigung bei den Mittelmächten eine Einbuße erlitten haben.

Möge nach dem Kriege dieses Buch, das über die einschlägige Weltliteratur bis Ende 1915 vollständig und in einzelnen Ergänzungen noch darüber hinaus unterrichtet, einen kleinen Baustein der Brücke bilden, die dann wieder die Wissenschaft von Volk zu Volk zu spannen haben wird!

Mehreren Freunden und Fachgenossen bin ich für unveröffentlichte Mitteilungen, sowie der Verlagsbuchhandlung Julius Springer für ihr Entgegenkommen außerordentlich verbunden.

Ganz besonders dankbar aber muß ich die großen Verdienste anerkennen, die sich mein Assistent, Fräulein Dr. Alice Hofmann, durch Mitlesen der Korrekturen und, während ich unter den Waffen stand, durch längere Zeit selbständige Leitung der Drucklegung um das Zustandekommen dieses Werkes erworben hat.

Prag, im März 1916. **Hans Meyer.**

---

[1]) Der Altmeister der Mikrochemie Emich schreibt [Ch. Ztg. **39**, 839 (1915)] u. a. über die Preglschen Verfahren: „Vielleicht ist eine Bemerkung über die wirtschaftliche Seite der Methoden am Platz. Nach einer ganz beiläufigen Schätzung wurden im Jahre 1913 in den deutschen Zeitschriften rund 6000 Elementaranalysen veröffentlicht. Rechnet man für die nicht deutschen Zeitschriften ebensoviel und nimmt man weiter an, daß von den in den Instituten ausgeführten Analysen etwa die Hälfte publiziert wird, so ergibt sich eine Zahl von mehr als 20 000 Elementaranalysen, in welchen jährlich mehrere Kilogramm kostbarsten Analysenmaterials verbrannt werden. Diese Menge könnte durch eine allgemeine Einführung der Preglschen Methoden auf nahezu den hundertsten Teil herabgesetzt werden!“ Und Windaus und Hermanns heben [B. **48**, 981 (1915)] mit Recht hervor: „Der Wert der Mikroanalyse liegt . . . nicht nur darin, daß die Kleinheit der verfügbaren Substanzmenge kein Hindernis mehr bildet, sondern auch darin, daß man sich bei der kurzen Zeitdauer einer mikroanalytischen Bestimmung leichter entschließt, eine größere Anzahl von Analysen auszuführen.“

# Inhaltsverzeichnis.

## 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.


Seite

Erster Abschnitt: Entfärben. — Entfernen von Harzen . . . . . 3
1. Farbige und gefärbte Substanzen . . . . . 3
2. Anwendung der Tierkohle . . . . . 4
3. Andere Entfärbungsmittel . . . . . 6
4. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel . . . . . 7
5. Oxydations- und Reduktionsmittel. — Kondensationsmittel . . . . . 9

Zweiter Abschnitt: Krystallisieren und Umkrystallisieren . . . . . 10
I. Auswahl des Lösungsmittels . . . . . 13
Wasser . . . . . 13
Anorganische Lösungsmittel . . . . . 15
Alkohole . . . . . 16
Äthyläther . . . . . 19
Aceton und seine Homologen . . . . . 20
Fettkohlenwasserstoffe und Derivate . . . . . 21
Chloroform . . . . . 22
Tetrachlorkohlenstoff . . . . . 22
Chlorierte Derivate des Äthylens und Äthans . . . . . 23
Schwefelkohlenstoff . . . . . 24
Aliphatische Säuren und ihre Derivate . . . . . 24
Lösungsmittel der aromatischen Reihe . . . . . 27
Pyridin und seine Derivate . . . . . 30
Weitere Krystallisationsmittel . . . . . 31
Mischungen von Lösungsmitteln . . . . . 32
II. Umkrystallisieren . . . . . 33
1. Auskrystallisieren . . . . . 33
2. Krystallisation durch Verdunsten . . . . . 35
3. Ausfällen von Krystallen . . . . . 37
4. Überführen in Derivate . . . . . 37
5. Krystallisation aus dem Schmelzfluß und durch Sublimation . . . . . 41
6. Impfen . . . . . 42
III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit (Einheitlichkeit) . . . . . 43
IV. Filtrieren . . . . . 44
V. Absaugen und Trocknen der Krystalle . . . . . 48
VI. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung . . . . . 49
VII. Umscheiden . . . . . 49

Dritter Abschnitt: Sublimieren . . . . . 50

Vierter Abschnitt: Ausschütteln und Extrahieren . . . . . 54
1. Ausschütteln . . . . . 54
2. Extraktionsapparate . . . . . 56
Extraktion fester Stoffe . . . . . 57
Extraktion von Flüssigkeiten . . . . . 58

Seite
A. Apparat von Kutscher und Steudel . . . . . 58
B. Extraktionsapparat für spezifisch leichte Flüssigkeiten von Zelmanowitz . . . . . 58
C. Extraktionsapparat für spezifisch schwere Flüssigkeiten von Stephani und Böcker . . . . . 60
Fünfter Abschnitt: Fraktionierte Destillation . . . . . 61
1. Allgemeines . . . . . 61
2. Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck . . . . . 63
3. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries . . . . . 74
4. Minderdruckdestillation nach Bedford . . . . . 76
5. Verfahren von Wohl und Losanitsch . . . . . 78
6. Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam 79
7. Destillation im sog. Vakuum des Kathodenlichts . . . . . 80
Sechster Abschnitt: Destillation mit Wasserdampf . . . . . 83
Fraktionierte Destillation mit Wasserdampf . . . . . 84
Dampfdestillation unter vermindertem Druck . . . . . 85
Destillation mit gespanntem Wasserdampf . . . . . 86
Siebenter Abschnitt: Trocknen fester Substanzen und Krystallwasserbestimmung . . . . . 88
1. Trocknen bei höherer Temperatur . . . . . 88
2. Trocknen im Vakuum . . . . . 90
3. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur . . . . . 92
4. Weitere Angaben . . . . . 94
Achter Abschnitt: Trocknen von Flüssigkeiten . . . . . 95
Nachweis von Feuchtigkeitsspuren in organischen Substanzen. . . . . 99

Zweites Kapitel.

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

Erster Abschnitt: Schmelzpunktsbestimmung . . . . . 100
Allgemeine Bemerkungen . . . . . 100
Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung in Capillarröhrchen . . . . . 106
Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz . . . . . 107
Apparat von Roth . . . . . 108
Apparat von Landsiedl . . . . . 108
Apparat von Johannes Thiele . . . . . 109
Schmelzpunktsbestimmung farbiger oder gefärbter Substanzen . . . . . 110
Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen. . . . . 111
Schmelzpunktsbestimmungsapparat für hohe Temperaturen von Schwinger 112
Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind. . . . . 113
Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen . . . . . 113
Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen . . . . . 114
Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen salbenartiger Konsistenz. . . . 114
Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop . . . . . 115
Schmelzpunktsbestimmung mittels des elektrischen Stroms . . . . . 116
Bestimmung des Schmelzpunkts in der Wärme zersetzlicher oder explosiver Substanzen . . . . . 117
Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Substanzen. . . . . 118
Schmelzpunktsbestimmung mittels des „Bloc Maquenne“ . . . . . 118
Apparat von Hermann Thiele . . . . . 119
Ermittlung des korrigierten Schmelzpunkts . . . . . 119
Schmelzpunktsregelmäßigkeiten. . . . . 120
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Siedepunkts. . . . . 121
Allgemeine Bemerkungen . . . . . 121
Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen. . . . . 122
Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunkts . . . . . 124
Siedepunktsregelmäßigkeiten . . . . . 130
Bestimmung der Dampftension . . . . . 131
Literatur über Siedepunktsregelmäßigkeiten . . . . . 134
Prüfung der Thermometer. . . . . 134

Seite
Dritter Abschnitt: Löslichkeitsbestimmung . . . . . 135
I. Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten . . . . . 135
A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur . . . . . 136
B. Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur . . . . . 138
α) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu . . . . . 138
Methode von Pawlewski . . . . . 139
Lysimeter von Rice . . . . . 140
Verfahren von Tschugaeff und Chlopin . . . . . 141
Löslichkeitsbestimmungen von sehr leicht löslichen Substanzen . . . 142
β) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab . . . . . 143
C. Fraktionierte Löslichkeitsbestimmungen . . . . . 144
D. Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff. . . . . 145
Literatur über Löslichkeitsregelmäßigkeiten . . . . . 145
II. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur . . . . . 146
Vierter Abschnitt: Bestimmung des spezifischen Gewichts . . . . . 149
Anwendung des Pyknometers . . . . . 149
Dichtebestimmung mit der Pipette . . . . . 151
Anwendung der hydrostatischen Wage . . . . . 152

## Drittes Kapitel.
## Elementaranalyse.

Erster Abschnitt: Elementaranalyse . . . . . 156
1. Geschichtliches. . . . . 156
2. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzen, die außer diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig) . . . . . 162
A. Nicht besonders flüchtige Substanzen . . . . . 162
B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen . . . . . 165
C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen . . . . . 166
D. Schwer analysierbare Substanzen . . . . . 166
3. Analyse stickstoffhaltiger Substanzen . . . . . 167
4. Analyse halogen- und schwefelhaltiger Substanzen. . . . . 169
5. Analyse von Kohlenstoffverbindungen, die anorganische Bestandteile enthalten . . . . . 170
6. Analyse hygroskopischer Substanzen . . . . . 171
7. Analyse explosiver Substanzen . . . . . 172
8. Modifikationen des Liebigschen Verfahrens . . . . . 174
A. Verbrennung nach Blau. . . . . 174
B. Methode von Lippmann und Fleissner . . . . . 176
C. Methode von Dennstedt . . . . . 177
9. Elementaranalyse auf nassem Weg . . . . . 182
10. Elementaranalyse auf elektrothermischem Weg . . . . . 185
11. Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven . . . . . 186
12. Berechnung der Analysen. . . . . 187
A. Bestimmung des Kohlenstoffs . . . . . 187
B. Bestimmung des Wasserstoffs . . . . . 187
C. Formeln, um die Kohlenstoffprozentzahlen älterer Analysen nach dem neuern Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren . . . . . 187
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Stickstoffs . . . . . 188
1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs . . . . . 188
A. Identifizieren des Stickstoffs . . . . . 188
B. Reaktion von Lassaigne . . . . . 188
2. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs. . . . . 190
A. Methode von Dumas . . . . . 190
B. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff . . . . . 200
C. Methode von Varrentrapp und Will . . . . . 200
D. Methode von Kjeldahl . . . . . 202
E. Stickstoffbestimmung ev. unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche (Mineralbestandteilen) nach Dennstedt. . . . . 205
Analyse von Salpetersäureestern . . . . . 207

Seite
Dritter Abschnitt: Bestimmung der Halogene . . . . . 209
1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod . . . . . 209
A. Methode von Beilstein . . . . . 209
B. Andere Methoden zum Nachweis der Halogene . . . . . 210
2. Quantitative Bestimmung der Halogene . . . . . 211
A. Allgemein anwendbare Methoden . . . . . 211
1. Kalkmethode . . . . . 211
2. Ähnliche Methoden . . . . . 214
Methode von Piria und Schiff . . . . . 215
3. Methode von Kopp und Klobukowski . . . . . 216
4. Methode von Carius . . . . . 216
5. Methode von Zulkowsky und Lepéz . . . . . 217
6. Methode von Pringsheim . . . . . 218
7. Methode von Baubigny und Chavanne . . . . . 219
B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit . . . . . 221
1. Methoden zur Chlorbestimmung . . . . . 221
Methode von Edinger . . . . . 221
Bestimmung von Chlor in den aliphatischen Seitenketten aromatischer Verbindungen (Schulze) . . . . . 222
Analyse von Säurechloriden (Hans Meyer) . . . . . 222
Salzsäurebestimmung bei der Säuregemisch-Veraschung nach Neumann . . . . . 223
2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung . . . . . 224
Methode von Kekulé . . . . . 224
Methode von Kraut . . . . . 225
Verfahren von Monthulé . . . . . 225
Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten nach v. Bogdándy . . . . . 226
C. Berechnung der Analysen . . . . . 228
D. Halogenbestimmung und Berechnung der Analyse, wenn mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden sind . . . . . 228
1. Die Substanz enthält Chlor und Brom . . . . . 228
2. Die Substanz enthält Chlor und Jod . . . . . 229
3. Die Substanz enthält Brom und Jod . . . . . 229
4. Die Substanz enthält alle drei Halogene . . . . . 229
5. Analyse der Jodidchloride . . . . . 230
6. Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, die bereits ein anderes Halogen enthalten . . . . 230
Vierter Abschnitt: Bestimmung des Schwefels . . . . . 231
1. Qualitativer Nachweis des Schwefels . . . . . 231
Reaktion von Vohl . . . . . 231
Reaktion von Marsh . . . . . 231
Mikrochemische Reaktion von Emich . . . . . 231
2. Quantitative Bestimmung des Schwefels . . . . . 231
A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen 232
a) Methode von Asbóth . . . . . 232
b) Methode von Liebig und Du Ménil . . . . . 234
c) Methoden von geringerer Bedeutung . . . . . 235
B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird . . . . . 236
I. Methode von Brügelmann . . . . . 236
1. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen . . . . . 237
2. Flüssige, flüchtige Verbindungen . . . . . 238
Darstellung von reinem Natronkalk . . . . . 239
Darstellung von reinem Ätzkalk . . . . . 240
II. Methode von Schenk . . . . . 241
3. Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure . . . . . 243
a) Nach Brügelmann . . . . . 243
b) Methode von Tarugi und Bianchi . . . . . 243
III. Methode von Barlow . . . . . 244
IV. Methode von Höhn und Bloch . . . . . 247
C. Methoden der Oxydation auf nassem Weg . . . . . 248
1. Methode von Carius . . . . . 248

Seite
Verfahren von Rupp . . . . . 249
2. Methode von Messinger . . . . . 250
3. Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Weg . . . . . 250
D. Bestimmung des „bleischwärzenden" Schwefels . . . . . 252
Fünfter Abschnitt: Bestimmung der übrigen Elemente, die in organische Substanzen eingeführt werden können . . . . . 254
1. Aluminium . . . . . 254
2. Antimon . . . . . 254
3. Arsen . . . . . 256
4. Barium . . . . . 263
5. Beryllium . . . . . 264
6. Blei . . . . . 265
7. Bor . . . . . 266
8. Cadmium . . . . . 268
9. Caesium . . . . . 269
10. Calcium . . . . . 270
11. Cer . . . . . 272
12. Chrom . . . . . 272
13. Eisen . . . . . 273
14. Erbium . . . . . 277
15. Fluor . . . . . 278
16. Gold . . . . . 281
17. Kalium . . . . . 282
18. Kobalt . . . . . 284
19. Kupfer . . . . . 285
20. Lanthan . . . . . 287
21. Lithium . . . . . 287
22. Magnesium . . . . . 287
23. Mangan . . . . . 288
24. Molybdän . . . . . 289
25. Natrium . . . . . 289
26. Nickel . . . . . 290
27. Osmium . . . . . 290
28. Palladium . . . . . 291
29. Phosphor . . . . . 291
30. Platin . . . . . 295
31. Quecksilber . . . . . 296
32. Rubidium . . . . . 301
33. Samarium . . . . . 301
34. Sauerstoff . . . . . 301
35. Scandium . . . . . 303
36. Selen . . . . . 303
37. Silber . . . . . 306
38. Silicium . . . . . 308
39. Strontium . . . . . 309
40. Tellur . . . . . 310
41. Thallium . . . . . 311
42. Thorium . . . . . 312
43. Titan . . . . . 312
44. Uran . . . . . 313
45. Wismut . . . . . 313
46. Wolfram . . . . . 315
47. Zink . . . . . 316
48. Zinn . . . . . 317
49. Zirkon . . . . . 318
Sechster Abschnitt: Aschenbestimmung und Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg . . . . . 318
1. Aschenbestimmung . . . . . 318
2. Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg . . . . . 319
Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl . . . . . 319
Aufschließungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) von Neumann . . 321
Verfahren von Kerbosch . . . . . 322
Aufschließung durch Elektrolyse . . . . . 322
Siebenter Abschnitt: Ermittlung der empirischen Formel . . . . . 323

Viertes Kapitel.

**Ermittlung der Molekulargröße.**

Seite

Erster Abschnitt: Ermittlung des Molekulargewichts auf chemischem Weg 325
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Molekulargewichts vermittels physikalischer Methoden . . . . . 326
1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte . . . . . 326
A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer . . 326
B. Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck . . . . . 330
Verfahren von Bleier und Kohn . . . . . 330
2. Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung . . . . 337
A. Verfahren von Beckmann . . . . . 337
B. Apparat von Baumann und Fromm . . . . . 342
C. Depressimeter von Eijkman . . . . . 344
D. Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen. . . . 344
Mikrokryoskopische Methode von Drucker und Schreiner . . . . 345
E. Wahl des Lösungsmittels . . . . . 348
3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung . . . . . 349
A. Direkte Siedemethode . . . . . 349
Verfahren von Beckmann . . . . . 349
a) Älterer Apparat . . . . . 349
b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel) . . . . . 352
B. Indirekte Siedemethode . . . . . 359
1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Landsberger . . . . . 359
2. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von McCoy. . 363
3. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von Ludlam und Young . . . . . 364
4. Apparat von Lehner. . . . . 365
5. Apparat von Turner und Pollard . . . . . 367
6. Siedeapparate für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann 368
7. Siedepunktsbestimmung bei Unterdruck . . . . . 375
Apparat von Drucker . . . . . 375
Druckregulator von Beckmann. . . . . 377
8. Manostat für Unterdrucke. . . . . 381
9. Indirekte Bestimmung des Molekulargewichts . . . . . 384
C. Berechnung des Molekulargewichts . . . . . 384
D. Wahl des Lösungsmittels . . . . . 385
4. Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckmessung unter dem Mikroskop. . . . . 385
5. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung. . . . . 385

## Zweiter Teil.

## Ermittlung der Stammsubstanz.

Erstes Kapitel.

**Abbau durch Oxydation.**

Erster Abschnitt: Allgemeine Bemerkungen über Oxydationsmittel. . . 390
1. Übermangansäure . . . . . 390
2. Chromsäure . . . . . 392
Oxydierende Acetylierung. . . . . 392
Isolierung der Reaktionsprodukte . . . . . 393
3. Salpetersäure . . . . . 393
Abscheidung von Pyridincarbonsäuren . . . . . 394
Zweiter Abschnitt: Aboxydieren von Seitenketten . . . . . 395
Benzolderivate . . . . . 395
Naphthalinreihe . . . . . 396
Pyridinreihe . . . . . 396
Oxydation von Chinolinderivaten mit Chromsäure. . . . . 397
Oxydation von Chinolinderivaten mit Permanganat . . . . . 397
Dritter Abschnitt: Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren . . . . . 398

Seite

Vierter Abschnitt: Oxydation der Ketone . . . . . 400
1. Chromsäure . . . . . 400
2. Kaliumpermanganat . . . . . 401
Fünfter Abschnitt: Abbau der Methylketone $R \cdot COCH_3$ zu Säuren $R \cdot COOH$ 401
1. Oxydationen mit Hypojodit (Liebens Jodoformreaktion) . . . . . 401
2. Oxydationen mit Hypobromit . . . . . 403
3. Oxydationen mit Hypochlorit . . . . . 404
Sechster Abschnitt: Dehydrierung cyclischer Verbindungen . . . . . 405
1. Methode der erschöpfenden Bromierung von Baeyer . . . . . 405
Abbau der monocyclischen Terpene . . . . . 405
Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren . . . . . 408
Dehydrogenierung der Naphthene . . . . . 408
Heterocyclische Ringe . . . . . 408
2. Chlor . . . . . 409
3. Sauerstoff . . . . . 409
4. Jod . . . . . 409
5. Ferricyankalium . . . . . 410
6. Schwefel . . . . . 410
7. Selen . . . . . 410
8. Quecksilberacetat . . . . . 410
9. Silberacetat . . . . . 411
10. Silbersulfat . . . . . 411
11. Bleioxyd . . . . . 412
12. Bleisuperoxyd . . . . . 412
13. Kupfersulfat . . . . . 412
14. Chromsäure . . . . . 413
15. Übermangansäure . . . . . 413
16. Salpetrige Säure (Äthylnitrit) . . . . . 414
17. Salpetersäure . . . . . 414
18. Salzsäure . . . . . 414
19. Zinkstaub . . . . . 415
20. Nickel . . . . . 415
21. Kupfer . . . . . 415
22. Palladium . . . . . 416
23. Platinmohr . . . . . 416
Siebenter Abschnitt: Oxydative Sprengung der Doppelbindung . . . . . 416
1. Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung . . . . . 416
2. Abbau mit Chromsäure . . . . . 419
3. Methode von Jegorow . . . . . 420
4. Oxydationen mit Ozon . . . . . 420
5. Indirekte Oxydation . . . . . 425
Achter Abschnitt: Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung . . . 425
1. Einwirkung von Oxydationsmitteln . . . . . 425
2. Indirekte Oxydation . . . . . 426

## Zweites Kapitel.
## Alkalischmelze.

1. Geschichtliches und allgemeine Bemerkungen . . . . . 427
2. Ausführung der Alkalischmelze . . . . . 429
3. Kalischmelze der alphatischen Säuren . . . . . 431
4. Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe . . . . . 432
5. Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl . . 434
6. Ersatz der Sulfogruppe durch den Cyanrest . . . . . 434
7. Direkte Überführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat 435
8. Anwendungen der Kalischmelze . . . . . 436

## Drittes Kapitel.
## Reduktionsmethoden.

Erster Abschnitt: Verwandlung von Ketonen und Aldehyden in die zugehörigen Alkohole . . . . . 438
1. Reduktion von Ketonen . . . . . 438
2. Reduktion von Aldehyden . . . . . 440

Seite
3. Reduzierende Acetylierung . . . . . 442
4. Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung . . . . . 446
5. Reduzierende Alkylierung . . . . . 446
Zweiter Abschnitt: Zinkstaubdestillation . . . . . 447
Dritter Abschnitt: Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure . . . . . 450
Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe . . . . . 452
1. Methode von Clemmensen . . . . . 452
2. Verfahren von Wolff . . . . . 453
Vierter Abschnitt: Resubstitutionen . . . . . 455
1. Abspaltung der Sulfogruppe . . . . . 455
2. Ersatz von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff . . . . . 456
3. Abbau der Carbonsäuren . . . . . 457
a) Verfahren von Ponzio . . . . . 459
b) Verfahren von Crossley und Le Sueur . . . . . 461
c) Reaktion von Krafft . . . . . 462
d) Reaktion von Dakin . . . . . 462
4. Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $R \cdot R_1CHCHO$ . . . . . 462

## Dritter Teil.

# Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen Atomgruppen.

### Erstes Kapitel.

### Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe . . . . . 465
1. Reaktionen der primären Alkohole . . . . . 465
A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher . . . . . 465
B. Reaktion von Stephan . . . . . 466
C. Reaktion von Hell . . . . . 467
D. Reaktion von Jaroschenko . . . . . 469
E. Überführbarkeit in Aldehyd und Säure . . . . . 469
F. Esterifizierungsgeschwindigkeit . . . . . 469
G. Alkylschwefelsäuren . . . . . 469
H. Reaktion mit Brom . . . . . 469
2. Reaktionen der sekundären Alkohole . . . . . 470
A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher . . . . . 470
B. Reaktion mit Brom . . . . . 470
C. Reaktion mit Chlorwasserstoffsäure . . . . . 470
D. Reaktion mit Bromwasserstoffsäure . . . . . 470
E. Reaktion von Chancel . . . . . 471
F. Reaktion von Jaroschenko . . . . . 471
G. Oxydation der Alkohole . . . . . 471
H. Esterifizierungsgeschwindigkeit . . . . . 471
3. Reaktionen der tertiären Alkohole . . . . . 471
A. Verhalten der Jodide . . . . . 471
B. Verhalten gegen Brom . . . . . 471
C. Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid . . . . . 471
D. Reaktion von Chancel . . . . . 471
E. Einwirkung von Phosphortrichlorid . . . . . 471
F. Reaktion von Denigès . . . . . 471
G. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid . . . . . 472
H. Verhalten bei der Oxydation . . . . . 472
I. Verhalten gegen Bariumoxyd . . . . . 472
K. Reaktion von Hell und Urech . . . . . 472
L. Reaktion von Semmler . . . . . 472
M. Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren und Säurechloride . . . . 473
N. Verhalten gegen Nesslers Reagens . . . . . 473
O. Bildung von Alkoholaten . . . . . 473
P. Reaktion von Wienhaus . . . . . 473
4. Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole . . . . . 473
A. Reaktion von Bittó . . . . . 473

Seite
B. Xanthogensäurereaktion . . . . . 474
C. Esterifikation mit Essigsäure . . . . . 474
D. Kryoskopisches Verhalten der Alkohole . . . . . 476
E. Reaktion von Tschugaeff . . . . . 476
F. Säurechloridreaktion . . . . . 477
G. Verhalten gegen Chlorcalcium . . . . . 477
H. Verhalten beim Erhitzen . . . . . 477
I. Reaktion von Sabatier und Senderens . . . . . 477
K. Reaktion von Bouveault . . . . . 478
L. Reaktion von Bacovesco . . . . . 478
M. Reaktion von Henry . . . . . 478
5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole . . . . . 478
A. Esterifizierungsgeschwindigkeit . . . . . 478
B. Verhalten gegen organische Säurechloride . . . . . 478
C. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure . . . . . 479
D. Einwirkung verdünnter Säuren . . . . . 479
E. Reaktion von Klein und Jehn . . . . . 479
6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls . . . . . 479
A. Eisenchloridreaktion . . . . . 479
B. Liebermannsche Reaktion . . . . . 483
C. Verhalten gegen Brom und Jod . . . . . 484
D. Verhalten gegen Natriumamid . . . . . 485
E. Verhalten gegen Diazokörper . . . . . 486
F. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation . . . . . 492
G. Benzylierung der Phenole . . . . . 501
H. Verhalten gegen Kali- (Natron-) Lauge . . . . . 501
I. Kryoskopisches Verhalten der Phenole . . . . . 503
K. Verhalten gegen Phenylhydrazin . . . . . 503
7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole . . . . . 503
A. Reaktionen der Orthoverbindungen . . . . . 503
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 503
b) Verhalten gegen Antimonsalze . . . . . 503
c) Heteroringbildungen . . . . . 504
d) Regel von Liebermann und Kostanecki . . . . . 504
B. Reaktionen der Metaverbindungen . . . . . 505
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 505
b) Fluoresceinreaktion . . . . . 505
c) Überführung in Oxycarbonsäuren . . . . . 505
d) Verhalten bei der Alkylierung . . . . . 505
e) Reaktion von Scholl und Bertsch . . . . . 505
f) Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 506
g) Chrysoidingesetz . . . . . 506
C. Reaktionen der Parareihe . . . . . 507
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 507
b) Überführung in Chinone . . . . . 507
c) Verhalten gegen Hydroxylamin . . . . . 507
d) Verhalten bei der Alkylierung . . . . . 507
8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole . . . . . 507
A. Verhalten der vicinalen Verbindungen . . . . . 507
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 507
b) Verhalten gegen Bleiacetat . . . . . 507
c) Verhalten gegen Jod . . . . . 507
d) Verhalten gegen Sauerstoff . . . . . 507
e) Verhalten beim Alkylieren . . . . . 507
B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen . . . . . 507
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 507
b) Verhalten bei der Alkylierung . . . . . 507
C. Verhalten der symmetrischen Verbindungen . . . . . 508
a) Eisenchloridreaktion . . . . . 508
b) Fichtenspanreaktion . . . . . 508
c) Verhalten beim Alkylieren . . . . . 508
d) Fluoronbildung . . . . . 508
e) Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 508

Seite

9. Reaktionen der Oxymethylengruppe . . . . . 509
Phenylisocyanat als Enolreagens . . . . . 509
Säurechloridreaktion . . . . . 510
Ammoniakreaktion . . . . . 510
Eisenchloridreaktion . . . . . 510
Titration der Enolverbindungen nach Kurt H. Meyer . . . . . 511
Bestimmung der Konstitution von Enolverbindungen mit Ozon . . . . 514
Physikalische Untersuchungsmethoden . . . . . 518

Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe . . 519

1. Acetylierungsmethoden . . . . . 522
A. Die Verfahren zur Acetylierung . . . . . 522
Acetylierung mit Acetylchlorid . . . . . 522
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid . . . . . 524
Acetylierung mit Eisessig . . . . . 530
Acetylierung mit Chloracetylchlorid . . . . . 531
Nicht acetylierbare Hydroxyle . . . . . 531
B. Isolierung der Acetylprodukte . . . . . 532
C. Qualitativer Nachweis des Acetyls . . . . . 533
D. Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen . . . . . 533
Verseifung durch Wasser . . . . . 533
Verseifung mit Kali- oder Natronlauge . . . . . 534
Kalte Verseifung . . . . . 535
Verseifung mit Natriumalkoholat . . . . . 537
Verseifung mit Kalium(Natrium)acetat . . . . . 537
Verseifung durch Ammoniak . . . . . 537
Verseifung durch Piperidin . . . . . 537
Verseifung durch Anilin . . . . . 537
Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia . . . . . 537
Verseifung durch Säuren . . . . . 539
Methode von Wenzel . . . . . 540
Additionsmethode . . . . . 543
Wägung des Kaliumacetats . . . . . 544
Destillation mit Phosphorsäure . . . . . 544
Methode von Perkin . . . . . 545

2. Benzoylierungsmethoden . . . . . 546
A. Verfahren zur Benzoylierung . . . . . 546
Benzoylieren mit Benzoylchlorid . . . . . 546
Benzoylbromid . . . . . 550
Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid . . . . . 551
Benzoylieren mit substituierten Benzoesäurederivaten und Acylierung durch Benzol-(Toluol-)sulfosäurechlorid . . . . . 552
Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Benzolsulfosäurechlorids . . . . . 554
Bereitung der Säurechloride . . . . . 555
Reinigung des Thionylchlorids . . . . . 556
B. Analyse der Benzoylderivate . . . . . 556

3. Acylierung durch andere Säurereste . . . . . 557
Propionylieren . . . . . 558
Methode von Einhorn und Hollandt . . . . . 559
Chlorkohlensäureester . . . . . 559
Phenylessigsäurechlorid . . . . . 562
Furoylierung . . . . . 562

4. Darstellung von Urethanen mit Harnstoffchlorid . . . . . 563
Substituierte Harnstoffchloride . . . . . 564

5. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat . . . . . 565
6. α-Naphthylisocyanat . . . . . 567
7. Carboxäthylisocyanat . . . . . 568
8. Alkylierung der Hydroxylgruppe . . . . . 569
9. Benzylierung der Hydroxylgruppe . . . . . 569
10. Einwirkung von Natriumamid . . . . . 570
11. Darstellung von Dinitrophenyläthern . . . . . 570
12. Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen . . . . . 570

## Zweites Kapitel.

## Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe.

Seite

Erster Abschnitt: Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe . . . . . 575
1. Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe . . . . . 575
2. Reaktionen der Carboxylgruppe, die durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind . . . . . 579
A. Salzbildung . . . . . 579
B. Esterbildung . . . . . 580
C. Kryoskopisches Verhalten . . . . . 580
D. Leitfähigkeitsbestimmung . . . . . 580
3. Reaktionen der Carboxylgruppe, die auf dem Ersatz der Hydroxylgruppe beruhen . . . . . 580
A. Säurechloridbildung . . . . . 580
B. Säureamidbildung . . . . . 581
C. Säureanilide und Toluide . . . . . 583
D. Säurehydrazide . . . . . 583
4. Abspaltung der Carboxylgruppe . . . . . 583
A. Verhalten der primären Säuren . . . . . 583
B. Sekundäre Säuren . . . . . 584
C. Tertiäre Säuren . . . . . 585
Quantitative Kohlendioxydabspaltung . . . . . 587
Abspaltung von Kohlenoxyd . . . . . 589
5. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren . . . . 590
A. Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit . . . . . 590
B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mit Brom . . . . . 591
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe . . . 593
1. Analyse der Metallsalze der Säuren . . . . . 593
2. Titration der Säuren . . . . . 594
3. Indirekte Methoden . . . . . 597
A. Carbonatmethode . . . . . 597
B. Ammoniakmethode . . . . . 598
C. Schwefelwasserstoffmethode . . . . . 598
D. Jod-Sauerstoffmethode . . . . . 601
4. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation . . . . . 603
Esterifikation mittels Säuren und Alkohol . . . . . 603
Sterische Behinderung . . . . . 607
Darstellung der Ester aus den Säurechloriden . . . . . 608
Dimethylsulfat . . . . . 611
Esterifizierungen mit Halogenalkyl . . . . . 613
Esterfizierung mit Diazomethan . . . . . 614
Esterifizierung von Fettsäuren mit Chloraceton . . . . . 616
5. Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze . . . . . 617
Darstellung von Leitfähigkeitswasser . . . . . 619
Dritter Abschnitt: Säureanhydride . . . . . 626
1. Additionsreaktionen der Säureanhydride . . . . . 626
Quantitative Bestimmung acyclischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasilijew . . . . . 627
2. Verhalten gegen Zinkäthyl . . . . . 627
3. Einwirkung von Hydroxylamin . . . . . 628
4. Einwirkung von Hydrazinhydrat . . . . . 628
5. Phthaleinreaktion . . . . . 628
Vierter Abschnitt: Oxysäuren . . . . . 629
1. Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren . . . . . 629
A. $\alpha$-Oxysäuren . . . . . 629
Verhalten beim Erhitzen . . . . . 629
Verhalten gegen Bleisuperoxyd, Braunstein, Wasserstoffsuperoxyd und Mercurisalze . . . . . 629
Verhalten gegen Mineralsäuren und Thionylchlorid . . . . . 630
Verhalten gegen Borsäure . . . . . 630
Chloralidreaktion von Wallach . . . . . 630
Verhalten der Natriumsalze . . . . . 630

Seite

B. $\beta$-Oxysäuren . . . . . 631
Verhalten beim Erhitzen . . . . . 631
Verhalten gegen Mineralsäuren . . . . . 631
Verhalten gegen Kalilauge . . . . . 631
C. $\gamma$-Oxysäuren . . . . . 631
D. $\delta$-Oxysäuren . . . . . 631
2. Reaktionen der aromatischen Oxysäuren . . . . . 632
A. o-Oxysäuren . . . . . 632
Eisenchloridreaktion . . . . . 632
Chloralidreaktion . . . . . 632
Verhalten gegen Phosphorpentachlorid . . . . . 632
Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol . . . . . 632
Einwirkung von Phosgen und Phosphoroxychlorid . . . . . 632
Reaktion von Nölting . . . . . 633
B. m-Oxysäuren . . . . . 633
Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure . . . . . 633
Reduktion nach Ladenburg . . . . . 634
Eisenchloridreaktion . . . . . 634
C. p-Oxysäuren . . . . . 634
Verhalten gegen Chloroform . . . . . 634
Eisenchloridreaktion . . . . . 634
Verhalten gegen Thionylchlorid . . . . . 634
Fünfter Abschnitt: Verhalten der Lactongruppe . . . . . 634
1. Verhalten gegen Alkalien . . . . . 634
2. Lactone als Pseudosäuren . . . . . 636
3. Verhalten der Lactone gegen Ammoniak . . . . . 637
4. Verhalten der Lactone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat . . . 638
5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine . . . . . 639
6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Lactone . . . . . 639
7. Einwirkung von Hydroxylamin . . . . . 639
8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure . . . . . 639
9. Reduktion durch nascierenden Wasserstoff . . . . . 639
10. Einwirkung von Thionylchlorid . . . . . 639
11. Unterscheidung $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigter $\gamma$-Lactone . . . . . 639

Drittes Kapitel.

## Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Carbonylgruppe . . . . . 641
1. Reaktionen, welche der C: O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind . . . 642
a) Acetalbildung . . . . . 642
b) Darstellung von Phenylhydrazonen . . . . . 644
Phenylhydrazinparasulfosäure . . . . . 648
c) Darstellung substituierter Phenylhydrazone . . . . . 648
Parabromphenylhydrazin . . . . . 648
Metanitrophenylhydrazin . . . . . 650
Paranitrophenylhydrazin . . . . . 650
Orthonitrophenylhydrazin . . . . . 651
Paradinitrodibenzylhydrazin . . . . . 652
2.4-Dinitrophenylhydrazin . . . . . 652
Methylphenylhydrazin . . . . . 652
Benzylphenylhydrazin . . . . . 654
Diphenylhydrazin . . . . . 654
$\beta$-Naphthylhydrazin . . . . . 656
Isomerie bei Hydrazonen . . . . . 658
Spaltung der Hydrazone . . . . . 659
d) Darstellung von Oximen . . . . . 659
Aldoxime . . . . . 659
Ketoxime . . . . . 660
Oxime aus Thioverbindungen . . . . . 664
Einwirkung der Wärme auf Oxime . . . . . 664
Doppelverbindungen der Oxime . . . . . 665
Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin . 665
Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin . . 666

Seite
e) Darstellung von Semicarbazonen . . . . . 667
Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelschen Semicarbazidmethode . . . . . 673
f) Darstellung der Thiosemicarbazone . . . . . 673
g) Darstellung von Aminoguanidinderivaten . . . . . 675
h) Benzhydrazid und seine Derivate . . . . . 676
i) Semioxamazid . . . . . 677
k) Paraaminodimethylanilin . . . . . 677
l) p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole . . . . . 678
m) Aminoazobenzol . . . . . 679
n) Farbenreaktionen der Carbonylverbindungen . . . . . 679
1. Nitroprussidnatrium . . . . . 679
2. Reaktion mit Metadiaminen . . . . . 680
3. Bildung von Bromnitrosokörpern . . . . . 680
2. Reaktionen, die speziell den Aldehyden eigentümlich sind . . . . . 681
I. Reduktionswirkungen . . . . . 681
a) Sauerstoffaktivierung . . . . . 681
b) Silberspiegelreaktion . . . . . 681
c) Reduktion der Fehlingschen Lösung . . . . . 682
II. Farbenreaktionen . . . . . 682
a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure . . . . . 682
b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure . . . . . 683
c) Verhalten gegen alkoholische Pyrrollösung . . . . . 684
III. Additionsreaktionen der Aldehyde . . . . . 684
1. Verhalten gegen Sulfite . . . . . 684
Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper . . . . . 686
Methode von Tiemann . . . . . 687
2. Bildung von Aldehydammoniak . . . . . 687
3. Aldolkondensation . . . . . 688
4. Verhalten gegen Zinkalkyl . . . . . 690
5. Reaktion von Angeli und Rimini (Nitroxylreaktion) . . . . . 691
IV. Kondensationsreaktionen . . . . . 693
a) Doebnersche Reaktion . . . . . 693
b) Reaktion von Einhorn . . . . . 695
c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin . . . . . 696
d) Weitere Aldehydreaktionen . . . . . 698
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe . . . 698
1. Methode von Strache . . . . . 698
Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kaufler und Smith . . . . . 702
2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze . . . . 703
3. Jodometrische Methode von E. v. Meyer . . . . . 703
4. Verfahren von Hanuš . . . . . 704
Dritter Abschnitt: Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methylen-(Methyl-)Gruppen . . . . . 705
1. Reaktion mit Benzaldehyd . . . . . 705
2. Reaktion mit Furfurol . . . . . 706
3. Reaktion mit Oxalsäureseter . . . . . 707
4. Reaktion mit Ameisensäureester . . . . . 707
5. Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 708
6. Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen . . . . . 708
7. Kondensationen mit Naphthochinonsulfosäure . . . . . 709
8. Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid . . . . . 710
Vierter Abschnitt: Verhalten der Diketone . . . . . 710
1. Verhalten der $\alpha$-Diketone oder 1.2-Diketone . . . . . 710
a) Chinoxalinbildung . . . . . 710
b) Glyoxalinbildung . . . . . 711
c) Einwirkung von Hydroxylamin . . . . . 711
d) Einwirkung von Phenylhydrazin . . . . . 711
e) Verhalten gegen Semicarbazid . . . . . 712
f) Verhalten gegen Aminoguanidin . . . . . 712
g) Einwirkung von Alkalien . . . . . 712
h) Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd . . . . . 713

Seite

2. Verhalten der $\beta$-Diketone oder 1.3-Diketone . . . . . 713
a) Bildung von Metallverbindungen . . . . . 713
b) Verhalten gegen Semicarbazid . . . . . 714
c) Verhalten gegen Hydroxylamin . . . . . 714
d) Verhalten gegen Phenylhydrazin . . . . . 715
Ausführung der Pyrazolinreaktion . . . . . 715
Diphenylmethandimethyldihydrazin . . . . . 715
3. Verhalten der $\gamma$-Diketone oder 1.4-Diketone . . . . . 715
Pyrrolreaktion . . . . . 715
Verhalten gegen Phenylhydrazin . . . . . 716
Isatinreaktion . . . . . 716
4. Verhalten der 1.4-Chinone . . . . . 716
a) Verhalten gegen Hydroxylamin . . . . . 716
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin . . . . . 717
c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink . . . . . 719
d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid . . . . . 719
e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure . . . . . 719
f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs . . . . . 719
5. Verhalten der 1.5-Diketone . . . . . 720
6. 1.6- und 1.7-Diketone . . . . . 721

Fünfter Abschnitt: Reaktionen der Ketonsäuren . . . . . 721
1. $\alpha$-Ketonsäuren . . . . . 721
a) Verhalten beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren . . . . . 721
b) Perkinsche Reaktion . . . . . 721
c) Kondensation mit Dimethylanilin und Chlorzink . . . . . 722
d) Verhalten gegen Thionylchlorid . . . . . 722
e) Verhalten gegen Phenylmercaptan . . . . . 722
f) Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd . . . . . 722
g) Verhalten gegen thiophenhaltiges Benzol . . . . . 722
2. $\beta$-Ketonsäuren . . . . . 722
a) Verhalten der Ester . . . . . 723
Säurespaltung . . . . . 723
Ketonspaltung . . . . . 723
Kohlenoxydspaltung . . . . . 723
b) Metallverbindungen . . . . . 723
c) Reaktionen der Methylengruppe . . . . . 723
d) Phenylmercaptan . . . . . 724
e) Pyrazolinreaktion . . . . . 724
3. $\gamma$-Ketonsäuren . . . . . 724
a) Verhalten beim Erhitzen . . . . . 724
b) Verhalten gegen Essigsäureanhydrid . . . . . 724
c) Verhalten gegen Phenylmercaptan . . . . . 724
d) Pyrrolreaktion . . . . . 724
e) Verhalten gegen Anhydride und Aldehyde . . . . . 724
4. $\delta$-Ketonsäuren . . . . . 725
5. Aromatische o-Ketonsäuren . . . . . 725
a) Verhalten gegen Säureanhydride . . . . . 725
b) Verhalten bei der Oximierung . . . . . 725
c) Esterbildung mittels Thionylchlorid . . . . . 725

Sechster Abschnitt: Reaktionen der Zuckerarten und Kohlenhydrate . . 726
1. Allgemeine Reaktionen . . . . . 726
a) Verhalten gegen polarisiertes Licht . . . . . 726
b) Verhalten gegen verdünnte Säuren . . . . . 726
c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure . . . . . 726
d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure . . . . . 727
e) Verhalten gegen Fehlingsche Lösung . . . . . 727
f) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten . . . . 727
$\alpha$) Verhalten gegen Phenylhydrazin . . . . . 727
$\beta$) Verhalten gegen Bromwasserstoff . . . . . 729
$\gamma$) Verhalten gegen Brom . . . . . 729
$\delta$) Reaktion von Seliwanoff . . . . . 730
$\varepsilon$) Reaktion von Molisch . . . . . 730
$\zeta$) Quantitative Bestimmung von Aldosen . . . . . 731

Seite

2. Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren . . . . . 732
a) Phloroglucinprobe . . . . . 732
b) Orcinprobe . . . . . 732
c) Naphthoresorcinprobe . . . . . 733
3. Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane . . . . . 734
Furfurolbestimmung mit Phloroglucin . . . . . 734
Anwendung von Semioxamazid . . . . . 735
Barbitursäure . . . . . 736
4. Biochemischer Nachweis von Rohrzucker und Glucosiden nach Bourquelot . . . . . 773
a) Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin . 737
b) Nachweis von Glucosiden mit Emulsin . . . . . 737

Viertes Kapitel.

**Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Höhere Alkoxyle. — Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.**

Erster Abschnitt: Methoxyl- und Äthoxylgruppe . . . . . 739
1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe . . . . . 739
2. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe . . . . . 740
a) Methode von Zeisel . . . . . 740
1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen . . . . . 743
2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen. . . . 744
3. Bemerkungen zur Zeiselschen Methode . . . . . 745
b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor . . . . . 747
3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe. . . . . 749
4. Methoxyl-(Äthoxyl-)Bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen . . . 749
5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde . . . . . 751
Zweiter Abschnitt: Methylenoxydgruppe . . . . . 752
1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe. . . . . 752
2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe . . . . . 753
A. Methode von Clowes und Tollens . . . . . 753
a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen. . . . . 754
b) Verfahren für resistente Methylenäther . . . . . 754
B. Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach Votoček und Veselý . . . . . 755
Dritter Abschnitt: Brückensauerstoff . . . . . 755
1. Aufspaltung der acyclischen Äther. . . . . 755
a) Aufspaltung durch Jodwasserstoffsäure . . . . . 755
b) Aufspaltung durch Schwefelsäure . . . . . 756
c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid . . . . . 756
d) Aufspaltung durch Alkali . . . . . 756
2. Verhalten der cyclischen Äther (Alkylenoxyde usw.). . . . . 757
3. Additionsreaktionen der Alkylenoxyde . . . . . 760
4. Unterscheidung der Alkylenoxyde von den Aldehyden. . . . . 760
a) Verhalten gegen Nitroparaffine . . . . . 760
b) Verhalten gegen Hydroxylamin . . . . . 760
c) Verhalten gegen Zinkalkyle. . . . . 761
5. Verhalten gegen Magnesiumchlorid. . . . . 761

Fünftes Kapitel.

**Primäre, sekundäre und tertiäre Amingruppen. — Ammoniumbasen. — Nitrilgruppe. — Isonitrilgruppe. — An den Stickstoff gebundenes Alkyl. — Betaingruppe. — Säureamide. — Säureimide.**

Erster Abschnitt: Primäre Amingruppe . . . . . 762
A. Qualitative Reaktionen. . . . . 762
1. Isonitrilreaktion. . . . . 762
2. Senfölreaktion . . . . . 762
3. Einwirkung von Thionylchlorid. . . . . 763
4. Lauthsche Reaktion . . . . . 766
5. Acylierung der Aminbasen usw. . . . . 766

Seite
a) Acetylierungsmethoden . . . 766
Thioessigsäure . . . 768
Diacetylierung . . . 768
Nicht acetylierbare Amine . . . 769
b) Benzoylierungsmethoden . . . 770
c) Furoylierung . . . 772
d) Benzol-(Toluol-)sulfochlorid . . . 773
e) Anthrachinonsulfochlorid . . . 775
f) Naphthalinsulfochlorid . . . 776
g) Benzylsulfochlorid . . . 777
h) Phenylisocyanat . . . 777
i) Naphthylisocyanat . . . 778
k) Carboxäthylisocyanat . . . 779
l) Naphthochinonsulfosäure . . . 779
m) Dinitrobrombenzol . . . 780
n) Dinitrochlorbenzol . . . 780
o) Pikrylchlorid . . . 780
6. Verhalten gegen Metaphosphorsäure . . . 780
7. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium . . . 781
8. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid . . . 781
9. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan . . . 782
10. Einwirkung von Nitrosylchlorid . . . 782
11. Einwirkung von salpetriger Säure . . . 783
12. Einwirkung von Zinkäthyl . . . 784
13. Einwirkung von Schwefeltrioxyd . . . 784
B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe . . . 784
I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen . . . 784
a) Mittels salpetriger Säure . . . 784
Verfahren von Hans Meyer . . . 785
Methode von Staněk . . . 785
Methode von van Slyke . . . 787
b) Analyse von Salzen . . . 787
II. Bestimmung aromatischer Amingruppen . . . 788
1. Titration . . . 788
2. Methoden, die auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen . . . 788
a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff . . . 788
b) Indirekte Methode . . . 789
c) Azoimidmethode . . . 790
d) Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion . . . 790
Bemerkungen zur vorstehenden Methode . . . 792
Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure . . . 798
Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure . 799
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen . . . 799
Nitron . . . 800
Pikrinsäure . . . 800
Pikrolonsäure . . . 801
Goldchloriddoppelsalze . . . 803
Platinchloriddoppelsalze . . . 803
Eisenchloriddoppelsalze . . . 804
4. Acylierung von Basen . . . 804
C. Reaktionen der Aminosäuren . . . 804
Aliphatische Aminosäuren . . . 804
Aromatische Aminosäuren . . . 805
Aminosäuren der Pyridinreihe . . . 810
D. Reaktionen der aromatischen Diamine . . . 810
a) Reaktionen der Orthodiamine . . . 810
1. Einwirkung organischer Säuren . . . 810
2. Verhalten gegen salpetrige Säure . . . 811
3. Einwirkung von Aldehyden . . . 811
4. Verhalten gegen Rhodanammonium . . . 812
5. Verhalten gegen Allylsenföl . . . 812
6. Chinoxalinreaktion . . . 812
b) Reaktionen der Metadiamine . . . 813
1. Einwirkung organischer Säuren . . . 813

Seite
2. Verhalten gegen salpetrige Säure . . . . . 813
3. Chrysoidinreaktion . . . . . 813
4. Einwirkung von Aldehyden . . . . . 813
5. Verhalten gegen Rhodanammonium . . . . . 813
6. Verhalten gegen Senföle . . . . . 814
c) Reaktionen der Paradiamine . . . . . 814
1. Verhalten bei der Oxydation . . . . . 814
2. Farbenreaktionen . . . . . 814
a) Reaktion von Lauth und Bernthsen . . . . . 814
b) Indaminreaktion . . . . . 814
c) Indophenolreaktion . . . . . 814
d) Safrainreaktion . . . . . 815
Zweiter Abschnitt: Imidgruppe . . . . . 816
A. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine . . . . . 816
1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff . . . . . 816
2. Acylierung der Imidbasen . . . . . 816
3. Reaktion von Hinsberg . . . . . 816
4. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid . . . . . 816
5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan . . . . . 816
6. Verhalten gegen Thionylchlorid . . . . . 816
7. Verhalten gegen Phosphortrichlorid . . . . . 817
8. Einwirkung von Nitrosylchlorid . . . . . 817
9. Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 817
10. Einwirkung von Zinkäthyl . . . . . 818
B. Quantitative Bestimmung der Imidgruppe . . . . . 818
a) Acylierungsverfahren . . . . . 818
b) Analyse von Salzen . . . . . 819
c) Abspaltung des Ammoniakrests . . . . . 819
d) Darstellung der Nitrosamine . . . . . 820
e) Methode von Zerewitinoff . . . . . 820
Dritter Abschnitt: Tertiäre Amine . . . . . 820
A. Qualitative Reaktionen der tertiären Amine . . . . . 820
1. Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 820
2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid . . . . . 821
3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure . . . . . 821
4. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid . . . . . 821
5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan . . . . . 822
6. Verhalten gegen unterchlorige Säure . . . . . 822
7. Verhalten gegen Trinitroanisol . . . . . 822
8. Einwirkung von Bromcyan . . . . . 822
9. Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden . . . . . 822
B. Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen . . . . . 822
C. Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine . . . . 822
1. Titrimetrische Methode von Schiff . . . . . 823
2. Methode der erschöpfenden Methylierung von Hofmann . . . . . 824
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Ammoniumbasen . . . . . 828
Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten . . . 831
Quantitative Bestimmung der quaternären Basen . . . . . 832
Fünfter Abschnitt: Bestimmung der Nitrilgruppe . . . . . 832
Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe . . . . . 832
1. Verseifung zu Säureamid und Säure . . . . . 832
2. Überführung in Amidoxime . . . . . 833
Quantitative Bestimmung der Nitrilgruppe . . . . . 833
Sechster Abschnitt: Isonitrilgruppe . . . . . 836
Qualitative Reaktionen der Isonitrilgruppe . . . . . 836
Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe . . . . . 837
Siebenter Abschnitt: Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl . . 837
Qualitativer Nachweis von N-Alkylgruppen . . . . . 837
1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe . . . . . 839
a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist . . . . . 839
b) Mehrere Alkylgruppen . . . . . 840
c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander . . . . . 841

Seite

d) Methylbestimmung bei einer Substanz, die zugleich Methoxylgruppen enthält . . . 841
e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode . . . 841
2. Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe . . . 845

Achter Abschnitt: Betaingruppe . . . 845
Phenolbetaine . . . 846
Pseudobetaine . . . 848

Neunter Abschnitt: Säureamidgruppe . . . 848
A. Qualitativer Nachweis der Amidgruppe . . . 848
B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe . . . 850
1. Verseifung der Säureamide . . . 850
2. Bestimmung des Verlaufs der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden 851
3. Abbau der Säureamide nach Hofmann . . . 853

Zehnter Abschnitt: Säureimidgruppe . . . 857
1. Verhalten gegen Alkalien . . . 858
2. Reaktion von Gabriel . . . 858
3. Aufspaltung der Säureimide nach Hoogewerff und van Dorp . . . 858
4. Abbau der Säureimide nach Hofmann . . . 859

Sechstes Kapitel.

**Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.**

Erster Abschnitt: Reaktionen der Diazogruppe . . . 860
A. Diazoderivate der Fettreihe . . . 860
a) Qualitative Reaktionen . . . 860
b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe . . . 861
1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod . . . 861
2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodprodukts . . . 862
3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg . . . 862
B. Aromatische Diazogruppe . . . 864
a) Reaktionen, die unter Stickstoffabspaltung verlaufen . . . 864
1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl . . . 864
2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogen . . . 866
3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff . . . 866
a) Alkoholmethode . . . 866
b) Verfahren von Mai . . . 867
c) Überführung in Hydrazin und Oxydation . . . 867
d) Andere Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen 868
4. Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste . . . 868
b) Reaktionen, bei denen die Diazogruppe erhalten bleibt (Kupplungsreaktionen) . . . 868
1. Bildung von Perbromid . . . 868
2. Bildung von Diazoaminoverbindungen . . . 868
3. Bildung von Azofarbstoffen . . . 869
c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen 870

Zweiter Abschnitt: Azogruppe . . . 873
1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe . . . 873
2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe . . . 877
A. Methode von Limpricht . . . 877
B. Methode von Knecht und Eva Hibbert . . . 877
C. Methode von Willstätter und Cramer . . . 878

Dritter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazingruppe . . . 880
1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe . . . 880
a) Primäre Basen . . . 880
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen . . . 881
c) Symmetrische (bisekundäre) Basen . . . 882
2. Aromatische Hydrazinverbindungen . . . 883
a) Primäre Hydrazine . . . 883
1. Einwirkung von Oxydationsmitteln . . . 883
2. Einwirkung von Reduktionsmitteln . . . 883
3. Einwirkung von salpetriger Säure . . . 883
4. Einwirkung von Diazobenzol . . . 883

Seite
5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung) . . . 883
Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung . . . . . 884
6. Säurehydrazide . . . . . 884
Bülowsche Reaktion . . . . . 884
7. Verhalten gegen Vitriolöl . . . . . 885
8. Einwirkung von Thionylchlorid . . . . . 885
9. Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester . . . . . 885
b) Sekundäre Hydrazine . . . . . 886
I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine . . . . . 886
1. Löslichkeitsverhältnisse . . . . . 886
2. Verhalten gegen Fehlingsche Lösung . . . . . 886
3. Tetrazonbildung . . . . . 886
4. Einwirkung salpetriger Säure . . . . . 886
5. Einwirkung von Brenztraubensäure . . . . . 886
II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine . . . . . 887
c) Tertiär-sekundäre und ditertiäre Hydrazine . . . . . 887
3. Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe . . . . . 888
a) Durch Titration . . . . . 888
b) Jodometrische Methode von E. v. Meyer . . . . . 888
c) Methode von Strache, Kitt und Iritzer . . . . . 889
d) Methode von Causse . . . . . 890
e) Methode von Denigès . . . . . 891
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazogruppe . . . . . 891
1. Aliphatische Hydrazoverbindungen . . . . . 891
2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen . . . . . 891
3. Aromatische Hydrazoverbindungen . . . . . 892
a) Verhalten beim Erhitzen . . . . . 892
b) Acetylierung . . . . . 892
c) Verhalten gegen Carbonylverbindungen . . . . . 892
d) Salpetrige Säure . . . . . 892
e) Umlagerungsreaktionen . . . . . 892
α) Diphenyl-(Benzidin-)Umlagerung . . . . . 892
β) Semidinumlagerung . . . . . 893
Reaktionen der Umlagerungsbasen. Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen . . . . . 894
1. Verhalten gegen salpetrige Säure . . . . . 894
2. Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren . . . . . 895
3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff . . . . . 895
4. Verhalten gegen Salicylaldehyd . . . . . 896
5. Verhalten bei der Oxydation . . . . . 897
6. Bildung von Stilbazoniumbasen . . . . . 897
Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen . . . . . 897

## Siebentes Kapitel.

## Nitroso- und Isonitrosogruppe. — Nitrogruppe. — Jodo- und Jodosogruppe. — Peroxyde und Persäuren.

Erster Abschnitt: Nitrosogruppe . . . . . 898
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 898
2. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe . . . . . 900
a) Methode von Clauser . . . . . 900
b) Methode von Knecht und Eva Hibbert . . . . . 905
c) Methode von Grandmougin . . . . . 905
d) Verfahren von Kaufler . . . . . 905
Zweiter Abschnitt: Isonitrosogruppe . . . . . 905
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 905
Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen . . . . . 906
Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen (Beckmannsche Umlagerung) 908
Einwirkung von Hydroxylreagenzien . . . . . 910
Einwirkung von Hydrazinhydrat . . . . . 911
Einwirkung von Phenylhydrazin . . . . . 911
Reduktion der Oxime . . . . . 911
Nachweis von Hydroxylamin . . . . . 912
2. Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe . . . . . 912

Seite

Dritter Abschnitt: Nitrogruppe . . . . . 913
I. Qualitative Reaktionen . . . . . 913
1. Verhalten gegen Brom (oder Chlor) . . . . . 914
2. Einwirkung von salpetriger Säure . . . . . 914
3. Kupplung mit Diazoniumsalzen . . . . . 915
4. Reaktion von Konowalow . . . . . 915
5. Verhalten gegen das Licht . . . . . 915
6. Weitere Reaktionen der Nitrokörper . . . . . 915
II. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe . . . . . 916
A. Methode von Limpricht . . . . . 916
1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen . . . . . 916
2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen . . . . . 917
B. Methode von Green und Wahl . . . . . 918
C. Methode von Walther . . . . . 918
D. Verfahren von Gattermann . . . . . 919
E. Methode von Knecht und Hibbert . . . . . 919
F. Methode von Kaufler . . . . . 921

Vierter Abschnitt: Jodoso- und Jodogruppe . . . . . 922
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 922
2. Quantitative Bestimmung der Jodo- und Jodosogruppe . . . . . 922

Fünfter Abschnitt: Peroxyde und Persäuren . . . . . 923
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 923
2. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs . . . . . 924
a) Verfahren von Pechmann und Vanino . . . . . 924
b) Verfahren von Baeyer und Villiger . . . . . 924
c) Verfahren von Pictet . . . . . 925
3. Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs . . . . . 925
Methode von Knecht und Hibbert . . . . . 927

Achtes Kapitel.

**Schwefelhaltige Atomgruppen.**

Erster Abschnitt: Mercaptane und Thiosäuren . . . . . 928
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 928
a) Verhalten der Mercaptane gegen Schwermetalle . . . . . 928
b) Verhalten der Mercaptane gegen schwache Oxydationsmittel . . . . 928
c) Verhalten gegen Vitriolöl . . . . . 928
d) Verhalten der Thiosäuren . . . . . 928
e) Bildung von Dithiourethanen . . . . . 928
f) Anlagerung von Mercaptanen an Doppelbindungen . . . . . 928
2. Volumetrische Bestimmung von Mercaptanen und Thiosäuren . . . . . 929
3. Verfahren von Zerewitinoff . . . . . 929

Zweiter Abschnitt: Senföle . . . . . 929
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 929
2. Quantitative Bestimmung . . . . . 930

Dritter Abschnitt: Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe . . . . . 930
Reaktion von Tschugaeff . . . . . 930
Volumetrische Bestimmung von Thioharnstoffen . . . . . 931

Vierter Abschnitt: Analyse der Sulfosäuren . . . . . 932

Neuntes Kapitel.

**Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen.**

Erster Abschnitt: Doppelte Bindung . . . . . 933
1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen . . . . . 933
a) Permanganatreaktion von Baeyer . . . . . 933
b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer . . . . . 934
c) Ozonidbildung . . . . . 934
d) Additionsreaktionen . . . . . 935
1. Addition von Halogenen . . . . . 935
2. Addition von Nitrosylchlorid . . . . . 937
3. Addition von Halogenwasserstoff . . . . . 939
4. Addition von Wasserstoff . . . . . 940

Seite
Reduktionen mit Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators 943
Methode von Willstätter . . . . . 943
Methode von Paal . . . . . 945
Methode von Skita . . . . . 947
5. Addition von Wasser . . . . . 952
Verfahren von Bertram . . . . . 953
6. Addition von Alkohol . . . . . 953
7. Addition anderer Substanzen . . . . . 954
e) Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen . . . . . 956
2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung . . . . . 959
a) Addition von Brom an Doppelbindungen . . . . . 960
Methode von McIlhiney . . . . . 960
Apparat von Crossley und Renouf . . . . . 961
Methode von Klimont und Neumann . . . . . 960
b) Addition von Chlorjod (Bromjod) . . . . . 961
Methode von v. Hübl . . . . . 961
Modifikation der Hüblschen Methode von Wijs . . . . . 963
Methode von Hanuš . . . . . 963
Chlorzahl . . . . . 964
c) Addition von Wasserstoff . . . . . 964
Apparat von Morse und Keißer . . . . . 965
Apparat von Kaufler . . . . . 965
Apparat von de Koninck . . . . . 965
Methode von Bedford . . . . . 966
3. Ketene . . . . . 971
Zweiter Abschnitt: Dreifache Bindung . . . . . 971
1. Qualitative Reaktionen . . . . . 971
a) Verhalten gegen ammoniakalische Kupfer- und Silberlösungen . . . . 971
b) Verhalten gegen Halogene und Halogenwasserstoffsäuren . . . . . 971
c) Verhalten gegen Kalilauge . . . . . 971
d) Verhalten gegen Quecksilbersalze . . . . . 971
e) Verhalten beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure . . . . . 972
f) Addition von Wasserstoff . . . . . 972
g) Umlagerungen . . . . . 972
h) Einwirkung von Ozon . . . . . 972
2. Quantitative Bestimmung der dreifachen Bindung . . . . . 973
a) Nach Holleman . . . . . 973
b) Nach Chavastelon . . . . . 973
c) Nach Arth . . . . . 973
Dritter Abschnitt: Einfluß von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme 973
1. Auflockernde Wirkung negativierender Gruppen . . . . . 973
2. Stabilisierende Wirkung von Hydroxylgruppen . . . . . 974
3. Einfluß von Methylgruppen . . . . . 975
4. Einwirkung von Aminen . . . . . 975
5. Beweglichkeit der Amingruppen . . . . . 975
Vierter Abschnitt: Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen 976
1. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols . . . . . 976
2. Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern 977
3. Eintritt von Substituenten in den Naphthalinkern . . . . . 978
a) Eintritt von Sulfogruppen . . . . . 979
b) Eintritt von Nitrogruppen . . . . . 980
4. Eintritt von Substituenten in den Anthrachinonkern . . . . . 980

Zehntes Kapitel.

**Organische Mikroanalyse nach Fritz Pregl. — Mikro-Schwefel- und Halogenbestimmung nach Jul. Donau.**

Erster Abschnitt: Mikroanalyse nach Fritz Pregl . . . . . 981
Wage und Wägungen . . . . . 981
Stickstoffbestimmung . . . . . 983
A. Methode von Dumas . . . . . 983
B. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl . . . . . 986

Seite
Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff . . . . . 987
Bestimmung von Halogen und Schwefel . . . . . 992
Methoxylbestimmung . . . . . 994
Aschenbestimmung . . . . . 995

## Nachträge.

Zu Seite 4 . . . . . 999
Zu Seite 8 . . . . . 999
Zu Seite 13 . . . . . 999
Zu Seite 15 . . . . . 999
Zu Seite 19 . . . . . 1000
Zu Seite 28, Anm. 13. . . . . 1000
Zu Seite 31 . . . . . 1000
Zu Seite 36, Anm. 5 . . . . . 1000
Zu Seite 42 . . . . . 1000
Zu Seite 55 . . . . . 1000
Zu Seite 58 . . . . . 1001
Zu Seite 80 . . . . . 1001
Zu Seite 85 . . . . . 1004
Zu Seite 93 . . . . . 1004
Zu Seite 113 . . . . . 1004
Zu Seite 118 . . . . . 1005
Zu Seite 155 . . . . . 1005
Zu Seite 217 . . . . . 1006
Zu Seite 228 . . . . . 1006
Zu Seite 248 . . . . . 1008
Zu Seite 249, Anm. 10 . . . . . 1008
Zu Seite 262 . . . . . 1008
Zu Seite 283 . . . . . 1008
Zu Seite 286 . . . . . 1008
Zu Seite 295 . . . . . 1008
Zu Seite 296 . . . . . 1009
Zu Seite 304 . . . . . 1009
Zu Seite 306 . . . . . 1009
Zu Seite 307 . . . . . 1009
Zu Seite 314 . . . . . 1010
Zu Seite 322 . . . . . 1010
Zu Seite 377 . . . . . 1010
Zu Seite 393, Anm. 4 . . . . . 1015
Zu Seite 398 . . . . . 1015
Zu Seite 410 . . . . . 1015
Zu Seite 432 . . . . . 1016
Zu Seite 436 . . . . . 1016
Zu Seite 446 . . . . . 1017
Zu Seite 458, Anm. 4 . . . . . 1018
Zu Seite 555 . . . . . 1018
Zu Seite 570, Anm. 7 . . . . . 1018
Zu Seite 586 . . . . . 1018
Zu Seite 750 . . . . . 1018
Zu Seite 751 . . . . . 1018
Zu Seite 787 . . . . . 1019
Zu Seite 871 . . . . . 1022
Zu Seite 919 . . . . . 1023
Zu Seite 920 . . . . . 1023
Zu Seite 944 . . . . . 1024
Zu Seite 963 . . . . . 1024
Zu Seite 974, Anm. 2 . . . . . 1024

Sachregister . . . . . 1025

# Druckfehler und Ergänzungen.

Seite 119 Anm. 2 füge hinzu: Hantzsch und Schwiete, B. **49**, 213 (1916).
„ 216 „ 7 „ „ Strecker und Großmann, B. **49**, 77 (1916).
„ 219 „ 5 „ „ Rupp und Lehmann, Arch. **253**, 444 (1915).
„ 277 „ 2 „ „ Bestimmung des Eisens als Metall: Wagener und Tollens, B. **39**, 413 (1906).
„ 287 Zeile 1 v. o. Siehe dazu Baudisch, Gurewitsch und Rothschild, B. **49**, 189 (1916).
„ 304 „ 10 v. u. lies: S. 1009 statt S. 1006.
„ 304 Anm. 6 füge hinzu: Strecker und Großmann, B. **49**, 77 (1916).
„ 307 Zeile 16 v. o. lies: S. 1009 statt 1006.
„ 409 Anm. 8 füge hinzu: Norcoralydin: Pictet und Chou, B. **49**, 372 (1916).
„ 603 „ 6 „ „ Fumarsäure: Purdie, Soc. **39**, 346 (1881).
„ 603 „ 7 „ „ Purdie, a. a. O.
„ 606 „ 3 „ „ Anschütz, B. **30**, 2650 (1897).
„ 610 „ 3 „ „ Hantzsch und Schwiete, B. **49**, 213 (1916).
„ 821 „ 8 „ „ Mohler, B. **21**, 1011 (1888). — Diss. Zürich (1888), S. 38 ff.
„ 823 Zeile 11 v. o. füge hinzu: Mohler. B. **21**, 1011 (1888).
„ 945 Anm. 3 füge hinzu: Kelber, B. **49**, 55 (1916).
„ 986 „ 1 „ „ Abderhalden, Fermentforschung I, 20. — Sahlstedt, Skand. Arch. Physiol. **31**, 367 (1914).
„ 1021 Zeile 2 v. o. lies: Fig. 322 statt 321.

# Abkürzungen.

Am. = American Chemical Journal.
Am. soc. = Journal of the American Chemical Society.
Ann. = Liebigs Annalen der Chemie.
Ann. chim. phys. = Annales de chimie et de physique.
Arch. = Archiv der Pharmazie.
Atti Linc. = Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bioch. = Biochemische Zeitschrift.
Bull. = Bulletin de la Société Chimique de Paris.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences, Paris.
Ch. News = Chemical News.
Ch. Rev. = Chemische Revue.
Ch. Ztg. = Chemiker-Zeitung, Cöthen.
Chem. Ind. = Chemische Industrie.
D. P. A. = Deutsche Patent-Anmeldung.
D. R. P. = Deutsches Reichs-Patent.
Dingl. = Dinglers polytechnisches Journal.
Diss. = Dissertation.
Friedl. = Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, von Friedländer.
Gazz. = Gazzetta chimica italiana.
Hab. = Habilitationsschrift.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
Jb. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Landw. V.-St. = Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
M. = Monatshefte für Chemie.
M. u. J. = Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson.
Mon. sc. = Moniteur scientifique.
Öst. Ch. Ztg. = Chemiker-Zeitung, Österreichische.
Pflüg. = Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie.
Ph. C.-H. = Pharmazeutische Zentralhalle.
Phil. Mag. = Philosophical Magazine.
Pogg. = Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie.
Proc. = Proceedings of the Chemical Society, London.
Prog. = Programmarbeit.
R. = Referat.
Rec. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Russ. = Journal der russischen Physikal.-Chemischen Gesellschaft.
Soc. = Journal of the Chemical Society of London.
Soc. Ind. = Journal of the Society of Chemical Industry.
Spl. = Supplementband zu Liebigs Annalen.
Wied. = Wiedemanns Annalen der Physik.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
Z. an. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. anal. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. Biol. = Zeitschrift für Biologie.
Z. El. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Farb. = Zeitschrift für Farbenindustrie.
Z. öff. = Zeitschrift für öffentliche Chemie.
Z. Koll. = Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide.
Z. phys. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiol. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Zuck. = Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen.

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 namentlich das Entfärben, das Entfernen von Harzen, das Destillieren im (Wasser-) Dampfstrom und anderseits wieder das Trocknen der Analysen-Substanz zu besprechen.

Erster Abschnitt.

## Entfärben. — Entfernen von Harzen.

### 1. Farbige und gefärbte Substanzen.

Die überwiegende Mehrzahl der organischen Substanzen ist in reinem Zustand farblos, doch gibt es viele Stoffe, die infolge leichter Veränderlichkeit nicht dauernd ungefärbt erhalten werden können.

Dieser Umstand mag im allgemeinen für die analytische Charakterisierung des betreffenden Produkts belanglos sein: seit man aber erkannt hat, daß zwischen Konstitution und Farbe innige Beziehungen bestehn, ist es von Wichtigkeit geworden, zu erfahren, ob im übrigen reine Substanzen farbig, oder aber nur durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen gefärbt seien[1]).

Diese Prüfung auf Farblosigkeit ist in manchen Fällen außerordentlich schwer, ja manchmal sogar unmöglich, weil entweder die Entfernung der letzten Spuren des färbenden Stoffs an sich undurchführbar ist, oder der

[1]) Hantzsch betont B. **39**, 3087 (1906) die Wichtigkeit der strengen Scheidung dieser beiden Bezeichnungen: „Farbig" sind Substanzen mit Eigenfarbe, z. B. Azokörper, Chinone oder Farbstoffe, die also niemals als „gefärbte" Stoffe bezeichnet werden dürfen. „Gefärbt" sind nur farblose Stoffe durch farbige Fremdkörper. So sind z. B. die roten aci-Nitrophenolester farbig. Die echten farblosen Nitrophenole werden durch kleine Mengen der aci-Formen, wenn letztere als Verunreinigungen aufzufassen sind, „gefärbt". Wenn aber die aci-Formen als integrierende Bestandteile zum Gleichgewicht der „Meroaci-Nitrophenole" gehören, sind die freien Nitrophenole schwach „farbig".

farblose und der farbige Körper ein Isomerenpaar bilden, das sich im rasch wiederentstehenden Gleichgewicht befindet.

Wo in solchen Fällen trotzdem die Entscheidung betreffs der eventuellen Farblosigkeit von Wichtigkeit ist, müssen physikalische Methoden angewendet werden, oder man begnügt sich mit dem Nachweis, daß sich ein der betreffenden Substanz ganz analog gebauter Körper entfärben läßt.

So sind von Hantzsch[1]) Acetylderivate beschrieben worden, deren Entfärbung auf keine Weise gelang, während die zugehörigen Benzoyl- und Propionylderivate farblos zu erhalten waren.

Negative Versuche sind daher nur dann als ausschlaggebend zu betrachten, wenn wirklich alle verfügbaren Reinigungsmethoden gewissenhaft gebraucht worden sind.

Ein Beispiel für eine solchermaßen durchgeführte Untersuchung bietet G. Goldschmiedts Abhandlung über die Konstitution des Pyrens[2]).

## 2. Anwendung der Tierkohle.

Die Entfernung von färbenden Verunreinigungen und Harzen wird in der Regel durch Kochen oder Digerieren der klaren, nicht zu verdünnten Lösung der zu reinigenden Substanz mit Tierkohle erstrebt.

Da die Wirkung der Kohle — wie die der andern Entfärbungsmittel, von denen später die Rede ist — in erster Linie auf Adsorption beruht[3]), kann man auch die für die Adsorption geltenden Gesetze bei der Wahl der Versuchsbedingungen für die Entfärbung verwerten[4]).

Leider ist man indessen noch weit davon entfernt, für alle Fälle gültige Regeln geben zu können, ist doch selbst die Frage, von welchen nähern Umständen (Oberflächenbeschaffenheit, Stickstoff- und Schwefelgehalt[5]) die Güte des benutzten Entfärbungsmittels abhängt, nicht mit Sicherheit zu beantworten.

Nach Glassner und Suida[6]) soll der in Form von Cyanverbindungen in den Kohlen befindliche Stickstoff hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Pelet-Jolivet und Mazzoli[7]) konnten dagegen einen derartigen Einfluß des Stickstoffs, oder supponierter stickstoffhaltiger Atomgruppen auf die Sorptionskraft der Kohle nicht konstatieren.

Jedenfalls lassen sich die folgenden Grundsätze aufstellen:

Die zu verwendende Kohle muß sorgfältig gereinigt sein.

Die zu entfärbende Lösung muß klar sein, resp. darf keine ungelösten

---

[1]) B. **39**, 3075 (1906).

[2]) Festschrift f. Ad. Lieben 371 (1906). — Ann. **351**, 218 (1907).

[3]) Siehe übrigens Davis, Soc. **91**, 1666 (1907).

[4]) Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen. Habil.-Schrift. Leipzig 1906. — Z. phys. **57**, 385 (1907). — Z. ang. **20**, 749 (1907). — Z. Koll. **1**, 321 (1907). — Türk, Üb. d. adsorb. Eig. versch. Kohlensorten. Diss. Straßburg (1906). — Freundlich und Losev, Z. phys. **59**, 284 (1907). — Rosenthaler, Arch. **244**, 517, 535 (1906). — Vhdl. Ges. Naturf. u. Ärzte. Stuttgart 210 (1907). — Arch. **245**, 686 (1907). — Baerwald, Ann. Phys. (**4**) **23**, 84 (1907). — Losev, Diss. Leipzig (1907). — Michaelis und Rona, Bioch. **15**, 196 (1908). — Mayrhofer, Bericht üb. d. Tätigkeit d. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat. in Wien f. 1908. Wien 1909, S. 50. — Z. landw. Vers.-Wes. in Österr. 1909, S. 227. — Aschan, Ch. Ztg. **33**, 561 (1909). — Siehe ferner S. 999.

[5]) Siehe Knecht, Journ. Soc. Dyers and Colour. **23**, 221 (1907). — Ch. Ztg. **33**, 623 (1909).

[6]) Ann. **351**, 95 (1907). — Siehe dazu auch Justin-Mueller, Ch. Ztg. **37**, 844 (1913). — Sisley, Ch. Ztg. **37**, 1357 (1913).

[7]) Bull. (**4**) **5**, 1011 (1909).

Anteile des zu reinigenden Körpers enthalten, anderseits soll aber die Lösung nicht zu verdünnt sein.

Man nehme, um den Substanzverlust tunlichst einzuschränken, möglichst wenig Entfärbungsmittel.

Die Temperatur hat auf das Adsorptionsvermögen geringen Einfluß, man wird daher, falls die zu entfärbende Substanz leicht genug löslich ist, die Operation ohne Erwärmen durchzuführen trachten, was den Vorteil hat, daß man die eventuellen Nebenwirkungen der Kohle, wie Oxydationswirkungen oder andre chemische Reaktionen, möglichst einschränkt.

Nach Dupont und Freundler[1]) soll oftmals das Entfärben in der Kälte wirksamer sein, und weniger Kohle beanspruchen. Da aber sehr häufig die Löslichkeitsverhältnisse Arbeiten in der Wärme bedingen, beachte man, daß vor dem jedesmaligen Eintragen neuer Mengen von Entfärbungsmittel die Lösung, falls sie zum Kochen erhitzt war, oder falls die Möglichkeit eines Siedeverzugs besteht, etwas abgekühlt werde, damit kein Überschäumen eintritt.

Durch geeignete Vorkehrungen (Schütteln) ist für innige Durchmischung Sorge zu tragen, dagegen hat langdauerndes Digerieren keinen Zweck, da das Adsorptionsgleichgewicht sich innerhalb weniger Minuten einstellt[2]).

Die durch Adsorption entstehenden Verluste sind am größten bei wäßrigen Lösungen, es empfiehlt sich daher, wenn möglich, zur Entfärbung ein andres Lösungsmittel zu nehmen, falls man darauf Gewicht legt, die Substanz möglichst vollständig wiederzugewinnen.

Sind in einer Flüssigkeit verschiedne Substanzen und in verschiednen Konzentrationen enthalten, so wird die in geringerer Menge vorhandene und die mit höherm Molekulargewicht gewöhnlich stärker adsorbiert.

Da die zu entfernenden Verunreinigungen meist hochmolekulare Substanzen sind, deren Menge gegenüber jener der eigentlichen Substanz sehr zurücktritt, ist man häufig imstande, die Reinigung ohne besondre Schwierigkeiten durchzuführen; doch ist nicht zu vergessen, daß die Kohle, wie schon weiter oben angedeutet, anderweitige unliebsame Störungen hervorrufen kann.

Leicht oxydable Substanzen entfärbt man daher, falls es überhaupt unvermeidlich ist, Kohle anzuwenden, nachdem man durch die Lösung ein paar Blasen Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoffgas geleitet hat und vermeidet tunlichst jede Erwärmung.

Freie Basen werden natürlich leichter oxydiert als Salze; Alkaloide entfärbt man daher am besten in Form ihrer Verbindungen.

Leicht hydrolysierbare Salze werden durch die Einwirkung der Kohle partiell gespalten[3]) und dann die einzelnen Ionen verschieden stark adsorbiert, worauf eventuell durch Zusatz des einen Ions im Überschuß Rücksicht genommen werden kann. Auch in diesem Fall ist es natürlich besonders vorteilhaft, wenn man die Anwendung eines dissoziierenden Mediums vermeidet.

Schwer lösliche Substanzen führt man am besten in leichter lösliche Derivate über und entfärbt diese, oder man vermischt sie mit Kohle und extrahiert im Soxhletschen Apparat[4]).

---

[1]) Manuel opératoire de chimie organique, Paris p. 11 (1898). — Dupont, Freundler und Marquis, Manuel de trav. prat. de Chimie organique, Paris 1908, 29.

[2]) Siehe übrigens Kunckell und Richartz, B. **40**, 3395 (1907).

[3]) Liebermann, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien **75**, 331 (1877).

[4]) Türk, Diss. Straßburg (1906) S. 59. — Rosenthaler und Türk, Arch. **244**, 531 (1906).

Will man die in der Kohle zurückgebliebne Substanz wiedergewinnen, was natürlich oftmals nur sehr unvollständig gelingt, so muß man ein schwach adsorbierendes Extraktionsmittel wählen, am besten Chloroform oder Aceton.

Je nach der Größe der innern Reibung des Lösungsmittels wird die in der Flüssigkeit befindliche Suspension feinster Kohleteilchen sich verschieden rasch klären: ätherische oder benzolische Lösungen setzen also die Kohle weit rascher ab als wäßrige oder alkoholische.

Dabei spielt auch das Hydroxylion des gelösten Stoffs noch eine besondre Rolle, indem es die Kohle hartnäckig kolloid erhält, ein Umstand, der das sog. „Durchgehn" der Kohle durch das Filter verursacht.

Für die Analyse bestimmte Präparate müssen daher nach dem Entfärben nochmals, am besten aus einem hydroxylfreien Lösungsmittel, umkrystallisiert werden[1]).

Reinigung der Kohle.

Die Art der Reinigung richtet sich immer nach der Art des Lösungsmittels sowie der zu lösenden Substanz.

Die durch Auskochen mit Salzsäure und Wasser vorgereinigte, namentlich auch von löslichen Eisenverbindungen[2]) befreite, zerriebene Kohle muß getrocknet und mit dem zu verwendenden Lösungsmittel ausgekocht werden.

Hat man die massenhaft okkludierten Gase der Kohle zu fürchten[3]), so glüht man sie vor der Verwendung im bedeckten Platintiegel.

### 3. Andre Entfärbungsmittel.

Statt der Tierkohle werden gelegentlich verschiedne Sorten von Infusorienerde[4]), Talk[5]), Bimsstein[6]) sowie Bergkork, der mit Zuckerlösung imprägniert und geglüht wird, oder feinfasriger Chrysotil angewendet, ohne indessen im allgemeinen besondere Vorteile zu bieten.

Ein altbewährtes Apothekermittel[7]) ist auch die weiße Pfeifenerde (Striegauer Erde), ein feiner, weißer Ton, als bolus alba offizinell. Der Ton muß vor dem Gebrauch wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und gut ausgewaschen werden.

Über Eiweißfällung mit Kaolin siehe Rona und Michaelis, Bioch. **5**, 365 (1907). — Bang, Bioch. **7**, 325 (1908). — Neuberg, Bioch. **24**, 425 (1910).

Die Fuller- oder Walkererde[8]) hat Rakusin[9]) zum Entfärben von

---

[1]) Man lese hierzu Liebigs Anekdote über das Gmelinsche Allantoin. B. **23**, R. 818 (1890).

[2]) Skraup, M. **1**, 185 (1880). — Auch Kupfer- und Bleiverbindungen finden sich häufig in der Kohle.

[3]) Z. B. Fischer und Wolter, J. pr. (2) **80**, 104 (1909).

[4]) Stranecky, Neue Z. Rübenz.-Ind. **7**, 83, 98 (1881). — Kral, Ch. Ztg. **17**, 1487, 1551 (1893). — Jolles, Z. anal. **29**, 406 (1894). — Schweissinger, Ph. C.-H. **40**, 68 (1899). — Mossler, M. **29**, 72 (1908). — Wunderlich, Diss. Marburg 1908, S. 70. — Neuberg, Bioch. **24**, 425 (1910).

[5]) Waliaschko, Arch. **242**, 226 (1904). — Willstätter und Benz. haben zur Entfernung von Pflanzenschleim Talk mit großem Vorteil verwendet. Ann. **358**, 276 (1908).

[6]) Garcia, Bull. Ass. Chim. Sucr. et Dist. **28**, 199 (1910).

[7]) Heintze, Z. anal. **17**, 167 (1878). — Arch. **208**, 326 (1881).

[8]) „Fuller's earth was first used to remove grease from woolen cloth in the process of shrinkage or fulling (Walken) by means of moisture and heat and it is to this use that it owes its name." Parsons, Am. soc. **29**, 598 (1907). — Die Fullererde kann von den deutschen Fullererdwerken Hamburg bezogen werden. Das deutsche Produkt stammt aus Fraustadt in Schlesien.

[9]) B. **42**, 1642 (1909).

Mineralölen angewendet. Sie leistet auch sonst in ähnlichen Fällen gute Dienste[1]). Vor dem Gebrauch erhitzt man sie auf 300—400° und läßt im Exsiccator erkalten.

Über die außerordentlich starken Adsorptionswirkungen von „gewachsener" Tonerde (Fibroidtonerde) siehe H. Wislicenus[2]) und Schilling[3]).

## 4. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel.

Während die Wirkung der Kohle und der andern bisher besprochenen Entfärbungsmittel auf Adsorption beruht, sind im Folgenden Verfahren beschrieben, die auf der Bildung eines Niederschlags innerhalb der Flüssigkeit beruhen.

Farbstoffe und Harze werden in sehr vielen Fällen von Bleisalzen[4]) niedergeschlagen, manchmal erst nach Zusatz von etwas Ammoniak[5]). Man verwendet neutrales, sowie einfach und zweifach basisches[6]) Acetat. Die Wirkung der einzelnen Reagenzien ist manchmal verschiedenartig. Auch das basische Bleinitrat kann Vorteile bieten[7]). In gewissen Fällen empfiehlt sich die Anwendung von fein aufgeschlämmtem Bleicarbonat[8]).

Man kann in wäßriger oder alkoholischer Lösung arbeiten; nach der Fällung zersetzt man Niederschlag und Filtrat getrennt durch Schwefelwasserstoff, verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure oder deren Salze. Das ausfallende Bleisulfid vervollständigt die Reinigung durch mechanisches Niederreißen der Suspensionen[9]).

Über das Klären von Harn mit Bleizucker (normalem Acetat) siehe Neuberg, Bioch. **24**, 427 (1910).

Will man keine Essigsäure ins Filtrat bekommen, so benutzt man fein aufgeschlämmtes Bleicarbonat[10]).

Viele stickstoffhaltige Verbindungen, so namentlich Eiweiß und Eiweißspaltungsprodukte werden durch Mercurisalze ausgefällt, so namentlich durch Mercurinitrat[11]) und Mercuriacetat[12]), von denen das letztere im allgemeinen vorzuziehen sein wird, wie ja fast allgemein das Fällungsvermögen der Acetate größer ist als das der Salze der starken Mineralsäuren.

Zur Reinigung der Digitoxonsäure verwandelt sie Kiliani in das Bariumsalz, dessen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt wird. Das Ba-

[1]) Müller, Ch. Ztg. **32**, Rep. 260 (1908). — Z. Koll. **2**, Suppl. 2, 11 (1908). — Graefe, Ch. Rev. **15**, 13, 33 (1908). — Loeb, ebenda S. 80.

[2]) Ch. Ztg. **31**, 961 (1907). — Wislicenus und Muth, Collegium 157 (1907).

[3]) D. R. P. 230 251 (1911) und 230 252 (1911).

[4]) Hlasiwetz und Pfaundler, Ann. **127**, 353, 355 (1863). — Hlasiwetz und Barth, Ann. **134**, 277 (1865).

[5]) z. B. Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 163 (1910).

[6]) E. Fischer, B. **27**, 3195 (1894).

[7]) Herles, Z. Ver. Dtsch. Zucker. **1909**, 782.

[8]) E. Fischer und Piloty, B. **24**, 4216 (1891).

[9]) E. Fischer, B. **24**, 4216 (1891). — Pyman, Soc. **91**, 1229 (1907). — Rosenthaler, Arch. **245**, 259 (1907).

[10]) Ausführliches über die „Bleimethode" siehe Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung; Berlin, Springer; 21ff. (1904).

[11]) Patein et Dufau, C. r. **128**, 375 (1899). — J. Pharm. Chim. (6) **10**, 433 (1899). — C. r. du IVe Congrès intern. de ch. appl. **2**, 655 (1900). — Denigès, Ber. d. V. intern. Kongr. f. ang. Ch. **4**, 130 (1903). — Porcher, Atti del VI. Congr. intern. di ch. appl. **5**, 140 (1906). — Andersen, Bioch. **15**, 83 (1909). — Neuberg, Bioch. **24**, 426 (1910).

[12]) Neuberg und Lachmann, Bioch. **24**, 173 (1910). — Neuberg, Bioch. **24**, 429 (1910); **43**, 505 (1912). — Neuberg und Ishida, Bioch. **37**, 142 (1912). — Rosenblatt, Bioch. **43**, 478 (1912).

riumcarbonat reißt den größten Teil des Farbstoffs mit nieder, der Rest wird dann leicht von Blutkohle weggenommen, während es nicht gelingt, die Bariumsalzlösung selbst durch Kohle gut zu entfärben[1]).

In analoger Weise verwandeln Rupe und Splittgerber die rohe α-Aminocampholsäure in das Kupfersalz, in dessen Lösung Schwefelwasserstoff geleitet wird. Das ausfallende Schwefelkupfer reißt die verunreinigenden Harze mit[2]).

Sehr wertvoll[3]) ist das kolloide Eisenhydroxyd[4]) als Fällungsmittel. Vor dem ebenfalls vorgeschlagnen, auch recht verwendbaren Eisenacetat (Liquor ferri subacetici, Lösung von halb basischem Ferrisalz), das beim Aufkochen gute Klärung und Entfärbung zu bewirken pflegt, hat das Hydroxyd (als Ferrum oxydatum dialysatum angewendet) den Vorteil, schon in der Kälte zu wirken, wenngleich Aufkochen auch hier häufig fördert und beschleunigt.

Außer bei Harn wurde es für die optische Untersuchung des Inhalts von Cysten, von Faecesextrakten, Fäulnislösungen, Bakterienkulturflüssigkeiten und Hefegärungsrückständen, ferner zur Entfernung feiner Suspensionen von Bariumsulfat, Bleisulfid, Calciumcarbonat u. dgl. benutzt.

Bei Anwendung sowohl von Ferrisubacetat als auch von kolloidem Eisenhydroxyd dürfen selbstverständlich keine starken Mineralsäuren zugegen sein, am besten ist angenähert neutrale Reaktion.

Häufig genügen zur Klärung wenige Tropfen Eisenlösung; hat man zuviel davon genommen, so gelingt die Entfernung des Eisenhydroxyds nach Michaelis, Oppler und Rona leicht durch Zusatz einer kleinen Menge Natriumchlorid oder besser Magnesiumsulfat, bzw. eines andern Salzes mit zweiwertigem Kation, während beim Ferrisubacetat nach Neuberg Aufkochen mit einem löslichen Acetat (Natriumacetat) nötig ist.

Für gewisse Eälle kann es wichtig sein, zu bedenken, daß das dialysierte Eisenhydroxyd stets Chlorionen enthält[5]).

In ähnlicher Weise wie Eisen- wird gelegentlich[6]) auch Kupferoxydhydrat benutzt. Sörensen und Jessen-Hansen entfärben salzsaure Lösungen durch Zusatz von Silbernitrat[7]). Carrez klärt Milch und Harn mit Ferrocyankalium und Zinkacetat[8]).

Auch durch andre geeignete Kombinationen kann man Fällung innerhalb der Flüssigkeit erzielen; man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß keine unausgefällten störenden Salze in der Lösung zurückbleiben.

Beispielsweise verwendet Schenk[9]) äquivalente Mengen von Aluminiumsulfat und Barythydrat zur Reinigung von Gerbstofflösungen.

Salkowski fällt der Lösung zugesetztes Blei- oder Bariumsalz mit Natriumcarbonatlösung[10]).

Über Klären mit Weinsteinlaugen siehe: Carles, Bull (4) **7**, 583 (1910).

[1]) B. **42**, 2610 (1909).
[2]) B. **40**, 4314 (1907).
[3]) Neuberg, Bioch. **24**, 424 (1910).
[4]) Michaelis und Rona, Bioch. **7**, 329 (1907); **14**, 476 (1908); **16**, 60 (1909). — Oppler und Rona, Bioch. **13**, 121 (1908). — Oppenheim, Ch. Ztg. **33**, 927 (1909). — Rona, Bioch. **27**, 348 (1910). — Fillinger, Z. Unt. Nahr. Gen. **22**, 605 (1911).
[5]) Schacherl, Z. allg. österr. Apoth.-Ver. **1891**, 505. — Krezmař, Z. allg. österr. Apoth.-Ver. **1897**, Nr. 13.
[6]) E. Přibram, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **51**, 379 (1904).
[7]) Bioch. **7**, 407 (1908).
[8]) Ann. Chim. anal. appl. **13**, 17, 97 (1908).
[9]) D. R. P. 71 309 (1891).
[10]) Z. physiol. **9**, 493 (1885).

Allgemein läßt sich sagen, daß das Fällungsvermögen von der Wertigkeit des Kations abhängt, derart, daß die einwertigen Kationen so gut wie wirkungslos sind, während dreiwertige Kationen eine eminente Ausflockungsfähigkeit besitzen. (Schulzesche Regel[1]).

Die Eigenschaft des Eiweiß, in der Hitze zu gerinnen, benutzt man schon seit langem, um fein suspendiertes Harz u. dgl. zu entfernen. Das Verfahren dürfte zuerst von Salles[2]) genauer ausgearbeitet worden sein.

Die auf einen Liter verdünnte Lösung eines vom Dotter befreiten Hühnereis wird der verdünnten, zu reinigenden Flüssigkeit beigemischt, hierauf im Wasserbad bis zur Klärung erwärmt und filtriert.

Schwer ausflockbare Kolloide kann man auch dadurch mechanisch niederreißen, daß man ihre Lösung mit der Lösung eines andern Kolloids versetzt, das sich leicht fällen läßt.

So gehn z. B. Michaelis und Rona[3]) zur Enteiweißung von Blutserum folgendermaßen vor:

Ein Volumen unverdünntes Blutserum wird mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, dazu nach einigen Stunden ein Volumen 50proz. Lösung von Mastix in absolutem Alkohol gegeben, dann mit Wasser verdünnt, bis der Alkoholgehalt der Gesamtflüssigkeit höchstens noch 30 Proz. beträgt[4]). Dann wird schwach mit Essigsäure angesäuert, oder pro Liter Flüssigkeit mit etwa 10—15 ccm 10proz. Magnesiumsulfatlösung versetzt. Die eiweißfreie Flüssigkeit kann sofort filtriert werden, es ist jedoch vorteilhaft, einige Zeit mit dem Filtrieren zu warten. Bei eiweißarmen Flüssigkeiten, etwa bis $^1/_2$% Eiweiß, ist die Vorbehandlung mit Alkohol natürlich unnötig. In diesem Fall fügt man einfach zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit so viel 20proz. alkoholische Mastixlösung, daß der Alkoholgehalt der ganzen Flüssigkeitsmenge 30% nicht übersteigt, und koaguliert durch geringe Mengen Kupferacetat.

### 5. Oxydations- und Reduktionsmittel. — Kondensationsmittel.

Durch Zusatz geringer Mengen von Oxydations- oder Reduktionsmitteln können manchmal Verunreinigungen entfernt werden, deren man sonst auf keinerlei Weise Herr wird.

Als Oxydationsmittel wird zumeist Kaliumpermanganat[5]), das schon Gößmann zum Entfärben von Harnsäure, Hippursäure und Cyanuräures empfohlen hat[6]), seltener Chromsäure[7]), Natriumhypochlorit[8]), Chlorkalk[9]), Salpetersäure (Auerbach) oder salpetrige Säure[10]) verwendet.

[1]) J. pr. (2) **25**, 431 (1882). — Bechhold, Z. phys. **48**, 385 (1904).

[2]) Ann. **29**, 342 (1839). — Zannon, Ann. **58**, 24 (1846). — Ruspini, Manuele eclettico dei rimedi nuovi, Bergamo 1846, 121. — Ann. **66**, 204 (1848). — Waliaschko, Diss. Charkow (1903). — Arch. **242**, 225 (1904). — Wunderlich, Arch. **246**, 225 (1908).

[3]) Bioch. **2**, 219 (1906); **3**, 109 (1907); **5**, 365 (1907). — Michaelis, Pinkussohn und Rona, Bioch. **6**, 1 (1907).

Über Eiweißfällungen siehe auch Schjerning, Z. anal. **36**, 643 (1898); **37**, 73, 413 (1898); **39**, 545 (1900). — Laszczynsky, Z. f. d. ges. Brauw. **22**, 123, 140 (1899).

[4]) Man kann auch die Alkoholfällung umgehn. Siehe Bioch. **5**, 365 (1907).

[5]) Knorr, B. **17**, 549 (1894). — v. Schmidt, M. **25**, 288 (1904). — Prinz, J. pr. (2) **24**, 355 (1881). — Bechhold, B. **23**, 2144 (1890).

[6]) Ann. **99**, 373 (1856).

[7]) Königs und Geigy, B. **17**, 593 (1894). — Luck, Z. anal. **16**, 61 (1877) Reinigung des Anthrachinons. — Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl. (1880), S. 90.

[8]) Wöhler, Ann. **50**, 1 (1844). — Fr. Pat. 371 900 (1907).

[9]) Davidson, J. pr. (1) **20**, 184 (1840). — Ann. **36**, 343 (1840).

[10]) Prinz, J. pr. (2) **24**, 355 (1881).

Mit Wasserstoffsuperoxyd hat Wiechowski[1]) Allantoin entfärbt. Dieses reinliche Reagenz wird sich sicherlich oftmals bewähren.

Von Reduktionsmitteln werden zumeist schweflige Säure[2]), bzw. Natriumbisulfit[3]) in neurer Zeit auch Formaldehydsulfoxylat[4]) angewendet. Ein ganz ausgezeichnetes Entfärbungsmittel, das namentlich auch für die Reinigung von Aminoverbindungen und Zuckerarten brauchbar ist, ist das Natriumhydrosulfit.

Zinnchlorür[5]) wird auch oftmals benutzt.

Skraup und Biehler[6]) arbeiten damit z. B. folgendermaßen:

Die braune Lösung der Hydrolyseprodukte von Gelatine in kochendem Wasser wurde mit Zinnchlorür versetzt, einige Zeit erwärmt, noch etwas Bleisalz zugefügt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Gemisch der beiden Sulfide ist wesentlich besser filtrierbar, als Zinnsulfür allein.

Natürlich kann man auch gelegentlich mittels nascierenden Wasserstoffs (z. B. aus Zink und Essigsäure) reduzierend entfärben[7]).

Kohlenwasserstoffe werden von sauerstoff- oder halogenhaltigen Begleitern und ebenso von Jod und Jodwasserstoff[8]) durch Kochen mit metallischem Natrium[9]) oder Calcium[10]) befreit.

Endlich kann man in manchen Fällen durch Zusatz von etwas Thionylchlorid, Aluminiumchlorid, Chlorschwefel, konzentrierter Schwefelsäure, Chlorzink oder andern Kondensationsmitteln leichter angreifbare Verunreinigungen zur Abscheidung bringen. (Siehe S. 27.)

Speziell das Thionylchlorid läßt sich zur Verharzung und Verkohlung der Verunreinigungen gut gebrauchen, welche die Reindarstellung der höhern Fettsäuren aus Naturprodukten so sehr zu erschweren pflegen.

Führt man eine derartige Säure mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid und dieses in den Ester über, so bleiben die zerstörten Beimengungen als alkoholunlösliche dunkle Masse zurück[11]).

## Zweiter Abschnitt.

# Krystallisieren und Umkrystallisieren.

Wenn eine Substanz befähigt ist, krystallisiert aufzutreten, muß man immer trachten, sie in diesen Zustand überzuführen, weil Krystalle durchgängig

---

[1]) Hofmeister, Beitr. z. Phys. u. Path. **11**, 128 (1907).

[2]) Merz und Mühlhauser, B. **3**, 713 (1870). — Knorr, B. **17**, 549 (1884). — Orndorff und Bliss, Am. **18**, 457 (1896). — Knorr und Fertig, B. **30**, 939 (1897).

[3]) Bamberger und Pyman, B. **42**, 2311 (1909).

[4]) D. R. P. 206 166.

[5]) Thiele, Ch. Ztg. **25**, 563 (1901). — D.R.P. 65 131 (1892). — D. R. P. 67 696 (1893). — Klages, B. **39**, 2357 (1906).

[6]) M. **30**, 471 (1909).

[7]) Feuerstein und Lipp, B. **35**, 3253 (1902).

[8]) Lucas, B. **21**, 2510 (1888). — Liebermann und Spiegel, B. **22**, 135 (1889). — Spiegel, B. **41**, 884 (1908).

[9]) Bamberger, Ann. **235**, 369 (1886). — Levy, B. **40**, 3659 (1907). — Semmler und Jakubowicz, B. **47**, 1146 (1914). — Semmler und Feldstein, B. **47**, 2689 (1914). — Dabei können unter Umständen Umlagerungen (Verwandlung einer Allyl- in eine Propenylgruppe) eintreten: Semmler, B. **41**, 1771, 1773 (1908).

[10]) Ahsterweil, C. r. **148**, 1197 (1909).

[11]) Hans Meyer und Eckert, M. **31**, 1232 (1910). — Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1123 (1913). — Hans Meyer und Brod, M. **34**, 1147 (1913).

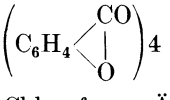
viel leichter in reiner Form zu erhalten sind als amorphe Massen, und weil man bei erstern durch die Bestimmung der Konstanten (Schmelzpunkt, Löslichkeit, optische und krystallographische Daten) sichre Anhaltspunkte für die Erkennung des Reinheitsgrads hat.

Nähere Angaben über die Darstellung zur Analyse geeigneter Krystalle sind weiter unten (S. 33 ff.) gemacht; es sei hierzu nur noch das Folgende bemerkt.

Die Krystallisationsgeschwindigkeit hängt von vielen Umständen ab; so von der Temperatur, der Art und Menge der Lösungsgenossen, von der Löslichkeit der Substanz selbst und ihrer spezifischen Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden.

Hat man eine Substanz durch Erhitzen in Lösung gebracht, so gelingt es manchmal nicht mehr, oder nur unvollständig, sie wieder nach dem Abkühlen zum Auskrystallisieren zu bringen, wenn sie auch in der Kälte in dem betreffenden Lösungsmittel genügend schwerlöslich war. Diese Erscheinung kann verschiedne Gründe haben: 1. kann die Substanz mit dem Lösungsmittel unter Addition des Letztern reagiert und ein leichter lösliches Produkt[1]) (Hydrat, Krystallalkoholverbindung od. dgl.) gebildet haben; 2. kann das Lösungsmittel, wenn auch nur partiell, mit dem Gelösten ein Derivat gebildet haben, das für die Substanz großes Lösungsvermögen besitzt (Veresterung hochmolekularer Fettsäuren beim Umkrystallisieren aus Alkoholen); 3. kann die zur Lösung erforderliche allzu hohe Temperatur zersetzend auf die Substanz gewirkt haben. — Endlich kann 4. bei der Benutzung von Gemischen zweier oder mehrerer Lösungsmittel teilweise Verflüchtigung eines der Bestandteile erfolgt sein (siehe unter Ligroin, S. 21). — Im letztern Fall ist das Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme eines Rückflußkühlers vorzunehmen.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Tetrasalicylids[2]):



zu einigen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Äthylenbromid, Pyridin, Benzoesäureäthylester. Es löst sich leicht in diesen Lösungsmitteln auf, besonders beim Erwärmen. Aber beim Erkalten der Lösungen krystallisiert es mit dem Lösungsmittel als Doppelverbindung aus, aus der sich das Lösungsmittel beim Erwärmen in völlig reinem Zustand wieder abscheidet. Dieses Verhalten kann zur Reinigung obiger Lösungsmittel verwendet werden.

Analog verhält sich das $\beta$-Kresotid[3]) und ähnlich Pepton bei Gegenwart von Wasser[4]).

Über Jodnatrium-Aceton siehe S. 20.

Sind Gemische von Substanzen durch Krystallisation zu trennen, so wird man sie fraktioniert krystallisieren lassen und häufig das Lösungsmittel wechseln.

Zeigen zwei Substanzen im gleichen Lösungsmittel merklich verschiedene Krystallisationsgeschwindigkeit, so kann man sie gelegentlich auch vermittels dieser Eigenschaft voneinander scheiden.

---

[1]) Für derartige Additionsprodukte schlägt Vorländer, J. pr. (2) **87**, 86 (1913) den geeigneten Namen „Addukte" vor. — Siehe auch S. 34 Anm. 1.

[2]) Anschütz und Schröter, B. **25**, 3512 (1892). — Ann. **273**, 97 (1893). — D. R. P. 69 708 (1893). — D. R. P. 70 614 (1893). — Spallino, Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).

[3]) D. R. P. 70 158 (1893).

[4]) Schleich, Am. Pat. 925 658 (1909).

So hat Biltz[1]) das sonst schwer trennbare Gemisch von Hypokaffein und Oxytetramethylharnsäure durch Krystallisation aus Wasser zerlegt, wobei letzteres schnell, ersteres langsam auskrystallisiert, also in der Mutterlauge verbleibt, wenn nach dem Ausscheiden einer Krystallpartie schnell abfiltriert wird.

Über das Aufheben von Übersättigung durch Impfen siehe S. 42 und Wegscheider, Z. phys. **80**, 509 (1912).

Über die mechanische Trennung von Gemischen optischer Antipoden siehe die Literaturzusammenstellung bei Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 62.

Über die Trennung von verschieden ausgebildeten Krystallen durch Absieben (durch Stramin): Rückert, Arch. **246**, 681 (1908).

Über Trennungen nach der Schwebemethode: Bechhold, B. **22**, 2378 (1889). — Lobry de Bruyn, Rec. **9**, 187 (1890).

Weitres über die Trennung von Gemischen[2]) und über untrennbare Gemenge siehe S. 43.

Von großer Wichtigkeit ist natürlich die Anwendung tunlich gereinigter Lösungsmittel, worüber an den betreffenden Stellen das Notwendige gesagt wird. Allgemeines über das Reinigen der Lösungsmittel teilt Timmermans Bull. soc. chim. Belg. **24**, 244 (1910) mit.

Während manche Substanzen einmal gelöst, nicht mehr leicht zum Wiederausfallen gebracht werden können, zeigen andre die Eigentümlichkeit, einmal ausgefallen nicht mehr leicht, oder überhaupt nicht mehr löslich zu sein. Man muß wohl annehmen, daß in solchen Fällen zumeist eine Veränderung mit der Substanz vor sich gegangen ist, sei es, daß eine metastabile Form in eine stabilere übergegangen[3]), oder daß Polymerisation eingetreten ist.

So zeigen nach E. Fischer[4]) einige Peptide die Eigentümlichkeit, in frisch abgeschiednem Zustand in Alkohol leicht löslich zu sein, und sich alsbald nach der Lösung in schwer löslicher, fein krystallinischer Form wieder abzuscheiden. Ebenso verhält sich nach Pauly[5]) das Tetrajodhistidinanhydrid.

Natürlich spielt für die Lösungsgeschwindigkeit die Korngröße eine Rolle, man muß daher schwerlösliche Substanzen in fein verteilte Form bringen, ev. sogar mittels Schlagens durch ein Tuch („Beuteln").

Es gibt aber auch Fälle, wo durch Umkrystallisieren Löslichkeitsverminderung eintritt, ohne daß die Substanz als solche Veränderung erlitten hat: in solchen Fällen ist die ursprüngliche Leichtlöslichkeit einer Verunreinigung zuzuschreiben, die lösend gewirkt hat. Mit zunehmender Reinigung nimmt dann die Löslichkeit des Hauptprodukts ab, um erst beim Eintritt der vollkommenen Reinheit konstant zu werden.

Substanzen, die leicht mineralische Bestandteile aufnehmen, können nach dem Digerieren in Glasgefäßen aschehaltig geworden sein, zumal wenn längere Zeit, oder mit einem Lösungsmittel, gegen das Glas nicht vollkommen resistent ist, gekocht wurde.

So nimmt Xanthin beim Kochen mit Salzsäure im Glaskolben 1% Asche auf, während es nach gleicher Behandlung im Platinkolben mit Platinkühler aschefrei erhalten wurde[6]).

[1]) B. **44**, 297 (1911).

[2]) Trennungen mittels eines elektrisierten Ebonitstabs: Ciamician und Silber, B. **48**, 188 (1915).

[3]) Von zwei Formen ist die stabilere stets die schwerer lösliche. Siehe Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907, 92.

[4]) Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906, 41.

[5]) B. **43**, 2258 (1910).

[6]) E. Fischer, B. **43**, 805 (1910). — Siehe auch S. 13.

# I. Auswahl des Lösungsmittels.

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

Während man meist schon unter den häufiger benutzten Lösungsmitteln ein geeignetes finden wird, gibt es doch einzelne Fälle, in denen nur ein ganz besondres Solvens verwertbar ist.

A priori läßt sich im allgemeinen nicht bestimmen, welches Lösungsmittel für eine bestimmte Substanz zu versuchen sein wird; die bekannten Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoffe sind S. 145 mitgeteilt.

Wenn bei gewissen Derivaten bestimmte Reagenzien sich im allgemeinen besonders bewährt haben, wie für das Umkrystallisieren von Osazonen Pyridin, oder für Anthrachinonderivate Chlorbenzol, wird man natürlich zunächst diese versuchen: es wird im folgenden immer an der betreffenden Stelle hierauf hingewiesen.

## Besprechung der einzelnen Lösungsmittel.

### Wasser.

Reinigung des Wassers. Über die Darstellung von ganz reinem (Leitfähigkeits-) wasser siehe S. 619. — Im allgemeinen genügt die Verwendung des gewöhnlichen destillierten Wassers, das man aber zweckmäßig kurz vor Gebrauch durch Auskochen luftfrei macht, zumal wenn leicht oxydable Stoffe umkrystallisiert werden sollen.

Man arbeite auch stets in Gefäßen aus resistentem Glas; eventuell ist es sogar notwendig, zur Vermeidung der Aufnahme von Aschenbestandteilen, im Platintiegel umzukrystallisieren[1]). Siehe hierzu noch S. 12 und 38.

Manche Stoffe, die aus Wasser gut krystallisieren, vertragen das Kochen mit demselben nicht. Hierher gehören viele Ester, die dabei Verseifung erleiden, ferner die Trihalogenverbindungen der Brenztraubensäure, Aloin, die Diazobenzolsulfosäuren, Benzoylaminooxybuttersäure[2]) usf.

Substanzen, die durch den Luftsauerstoff verändert werden, krystallisiert man im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom um, oder setzt der Lösung etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure[3]) zu.

Viele Stoffe 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) umkrystallisiert[4]). Viele Sulfosäuren[5]) erhält man am besten aus verdünnter Schwefelsäure. Die normalen Gold- und Platindoppelsalze verlieren oftmals beim Umkrystallisieren Salzsäure oder werden ganz zersetzt, wenn man nicht salzsäurehaltiges Wasser benützt[6]). —

---

[1]) Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 80 (1913).

[2]) E. Fischer und Blumenthal, B. **40**, 113 (1907).

[3]) Z. B. Schüler, Arch. **245**, 266 (1907). — Kremers und Wakeman, Pharm. Review **26**, 329 (1909). — Guggenheim, Z. physiol. **88**, 279 (1913) (Aminosäuren).

[4]) Weidel und Herzig, M. **1**, 5 (1880). — Bischoff, Ann. **251**, 377 (1889).

[5]) Lönnies, B. **13**, 704 (1880). — Siehe S. 16.

[6]) E. Fischer, B. **35**, 1593 (1902). — Siehe auch S. 17.

Oxalsäurehaltiges Wasser verwenden Nölting und Wortmann[1]). Aus Alaunwasser krystallisieren Schunck und Römer das Purpurin[2]).

Während bei vielen Substanzen der Säurezusatz die Löslichkeit erhöht, kann man anderseits in Wasser allzuleicht lösliche Salze aus konzentriertern Säuren, in denen sie oftmals schwerer löslich sind, sehr wohl erhalten.

Dies ist bei vielen Aminosäuren der Fall, ebenso bei den Chlorhydraten von Pyridinmonocarbonsäuren.

Auch Zusatz von Alkali kann von Vorteil sein. So werden viele Aminosäuren am besten aus Ammoniakwasser[3]), manche Ester aus sehr verdünnter Sodalösung umkrystallisiert.

Nach Duyk lösen sich die Terpenalkohole, nicht aber deren Ester, in 45—50proz. Natriumsalicylatlösung. Die Alkohole können durch Wasser wieder aus dieser Lösung herausgefällt werden[4]).

Auch viele Harze und Gummiharze werden von konzentrierter Natriumsalicylatlösung aufgenommen[5]).

## Krystallwasser.

Sehr zahlreiche Substanzen krystallisieren mit Krystallwasser. Gewöhnlich läßt es sich durch Trocknen bei genügend hoher Temperatur ohne Zersetzung der Substanz austreiben; eventuell ist dabei Evakuieren von Vorteil. Manche Körper, namentlich Salze der Erdalkalien, verlieren ihr Krystallwasser erst bei sehr hoher Temperatur (200—300°). Andre, wie fast alle Betaine, sind in krystallwasserfreiem Zustand außerordentlich hygroskopisch.

Zum vollkommenen Entwässern von Salzen ist oft, auch wenn zum Trocknen sehr hohe Temperaturen angewendet werden, mehrfaches, feinstes Zerreiben der Substanz notwendig[6]). Über die Bestimmung des Krystallwassers in Substanzen, die kein Erhitzen vertragen, siehe S. 92 und 94.

Im allgemeinen beträgt der Krystallwassergehalt 1, 2, 3 oder auch mehr ganze Moleküle, doch kommt gelegentlich auch ein Gehalt von $^1/_2$, $1^1/_2$ (acridonsulfosaures Barium[7]), $2^1/_2$ (anthranoylanthranilsaures Natrium[8]) und Calainsäure[9]), $^1/_6$ (bei manchen Kohlenhydraten), $^1/_4$ (Phenylparakonsäure[10]), $^2/_3$ (Phenyldihydro-$\beta$-naphthotriazin[11]) u. dgl. vor.

Manchmal wechselt der Krystallwassergehalt ohne angebbaren Grund. Dies kann nach Wegscheider[12]) namentlich dann vorkommen, wenn die betreffende Substanz auf verschiedne Art dargestellt war, und daher verschiedne Verunreinigungen enthält, welche die Bindung des Wassers katalytisch beeinflussen.

[1]) B. **39**, 638 (1906).

[2]) B. **10**, 551 (1877). — Über Verwendung von Boraxlösungen siehe Palm, Z. anal. **22**, 324 (1883).

[3]) Weidel, M. **8**, 132 (1887). — Tiemann, B. **13**, 384 (1880). — Posen, Ann. **195**, 144 (1879). — Marckwald, B. **27**, 1319 (1894). — Hans Meyer, M. **21**, 977 (1900). — Spiegel, B. **37**, 1763 (1904). — Siehe auch S. 56.

[4]) Ber. v. Roure-Bertrand Fils (1) **4**, 14 (1902). — Ähnlich wirkt konzentrierte Resorcinlösung: Schimmel & Co.; siehe Ber. v. Roure-Bertrand Fils (2) **7**, 79 (1908). — Siehe unter Umscheiden S. 49.

[5]) Conrady, Pharm. Ztg. 1892, 180.

[6]) Kiliani und Löffler, B. **37**, 3614 (1904).

[7]) Schöpf, B. **25**, 1981 (1892).

[8]) Mohr, J. pr. (2), **80**, 30 (1909).

[9]) Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 80 (1913).

[10]) Fittig, Ann. **330**, 302 (1903).

[11]) Goldschmidt und Poltzer, B. **24**, 1003 (1891).

[12]) B. **44**, 908 (1911).

Bei vielen Substanzen kann man verschiedne Hydrate erhalten, wenn man die Temperatur des Auskrystallisierens oder das Lösungsmittel variiert.

Über das merkwürdige Verhalten der Citronensäure siehe Buchner und Witter, B. **25**, 1160 (1892).

### Anorganische Lösungsmittel.

Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid sind nach Oppenheim[1]) gute Krystallisationsmittel für aromatische Nitrokohlenwasserstoffe; Thionylchlorid ist sehr geeignet zum Umkrystallisieren der Anhydride von Orthodicarbonsäuren (Hans Meyer) und der Nitroessigsäure[2]).

Mineralsäuren. Starke Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) besitzen oft die Eigenschaft, die ein Rohprodukt begleitenden Harze ungelöst zu lassen[3]).

Dimethylureidamidoazin kann überhaupt nur aus konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure umkrystallisiert werden[4]).

$\alpha\alpha$- und $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure[5]) lassen sich nur dadurch voneinander trennen, daß erstere aus konz. Salzsäure krystallisiert werden kann, während letzere darin gelöst bleibt. Dimroth und Goldschmidt erhielten die Laccainsäure in besonders reiner Form und schön krystallisiert, als sie im Einschmelzrohr mit 20proz. Salzsäure auf 150—160° erhitzten[6]).

Caryophyllinsäure[7]) ist nur aus konz. Salpetersäure krystallisiert zu erhalten, und ähnlich verhält sich das d-Tetranitronaphthalin[8]).

Scholl und Mansfeld[9]) krystallisierten das Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin aus Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und auch für die Trinitrochinolone[10]) ist Salpetersäure das beste Krystallisationsmittel, ebenso für Hexanitroazobenzol[11]) und Mellithsäure[12]).

Konzentrierte Schwefelsäure[13]) verwendet man gewöhnlich so, daß man die Substanz durch vorsichtiges Erwärmen löst und nach dem Erkalten auf Eiswasser gießt.

Kaufler[14]) stellte die schwefelsaure Lösung von Indanthren über Wasser unter eine Glasglocke.

Zum Umkrystallisieren von Diazobenzolsulfosäure wird am besten Flußsäure[15]) benutzt.

Aber auch verdünnte Mineralsäuren können gute Dienste leisten, so mäßig verdünnte Schwefelsäure (1.52[16]) und verdünnte Salzsäure[17]). Namentlich

[1]) B. **2**, 54 (1869).
[2]) Steinkopf, B. **42**, 3927 (1909).
[3]) Baeyer, Ann. **127**, 26 (1863). — Lönnies, B. **13**, 704 (1880). — Bogert und Jouard, Am. soc. **31**, 483 (1909).
[4]) Piloty, Ann. **333**, 44 (1904).
[5]) Crossley und Renouf, Soc. **89**, 1553 (1906).
[6]) Ann. **399**, 76 (1913).
[7]) Mylius, B. **6**, 1053 (1873).
[8]) Will, B. **28**, 369 (1895). — Diphenylhydantoin: Biltz, B. **41**, 1385 (1908).
[9]) B. **40**, 329 (1907).
[10]) Decker, J. pr. (2) **64**, 99 (1901).
[11]) Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1297 (1908).
[12]) Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 486 (1914).
[13]) Baeyer, Ann. **127**, 26 (1863). — Herzig und Wenzel, M. **22**, 230 (1901). — Niementowski, J. pr. (2) **40**, 22 (1889). — Bromberger, Diss. Berlin (1903) S. 34. — Houseman, Diss. Würzburg (1906) S. 15.
[14]) B. **36**, 931 (1903).
[15]) Lenz, B. **12**, 580 (1879).
[16]) Scholl und Holdermann, B. **43**, 342 (1910).
[17]) B. **42**, 1905 (1909).

aromatische Sulfosäuren krystallisieren oftmals gut aus vorsichtig verdünnter Schwefelsäure, oder fallen krystallinisch aus, wenn man in ihre wäßrige Lösung Salzsäuregas einleitet[1]). — Siehe hierzu Witt, B. **48**, 753 (1915).

Flüssiges Schwefeldioxyd hat Walden[2]) zum Lösen von Thein, ferner von Anthracen, Triphenyl-carbinol, -chlorid, -bromid und Triphenylmethyl benutzt. Schlenk und Weickel[3]) haben Triphenylchlormethan, Diphenylmonobiphenylchlormethan und Phenyldibiphenylchlormethan daraus krystallisiert. Nach dem Abdunsten des Dioxyds blieben die Salze unverändert zurück, während das Tribiphenylchlormethan ein schön krystallisiertes Addukt $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_3CCl + 4\,SO_2$ lieferte.

Die Anwendung von flüssigem Schwefeldioxyd zur Reinigung von Rohanthracen ist schon früher in einem Patent empfohlen worden[4]).

Über flüssiges Ammoniak siehe D. R. P. 113291 (1901) — und Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Berlin, Jul. Springer, 1905.

Umkrystallisieren aus Hydrazinhydrat: Curtius, Darapsky und Bockmühl, B. **41**, 350 (1908). — Bockmühl, Diss. Heidelberg (1909), S. 33. — Konzentrierte Kalilauge benutzt Steinkopf[5]) zum Umkrystallisieren von nitro-essigsaurem Kalium. Auch sonst lassen sich oftmals Alkalisalze der Carbon- und Sulfosäuren aus mehr oder minder konzentrierter Lauge krystallisieren. (Siehe S. 37.)

## Alkohole.

### Methylalkohol.

Über die Darstellung absolut reinen Methylalkohols siehe Timmermans, Bull. Belg. **24**, 251 (1910).

Im allgemeinen genügt es, den Methylalkohol zu entwässern, und dann zu destillieren. (Siehe S. 96.) Ist der Methylalkohol nicht acetonfrei, so muß er, in Fällen, wo dies stören könnte (Ketonreagenzien) durch Überführung in einen festen Ester (Oxalat, saures Sulfat) gereinigt werden. Im allgemeinen entschließt man sich in solchen Fällen ökonomischer zur Beschaffung der käuflichen, acetonfreien Ware.

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

Bebirin kann nur aus Methylalkohol krystallisiert werden (siehe S. **34**). Hydroergotinsulfat wird durch heißen Alkohol zersetzt, läßt sich aber aus schwach erwärmtem krystallisieren[6]) und ähnlich verhält sich o-Hydroxylaminobenzoesäure[5]).

Zum Umkrystallisieren sehr empfindlicher Ester setzt Herzig[7]) dem Alkohol eine geringe Menge Ätzkali zu. Bayer verwendet für denselben Zweck Natriumalkoholat[8]).

Krystallmethylalkohol wird oftmals beobachtet[9]). Die Bestimmung desselben erfolgt entweder nach S. 747 oder man begnügt sich mit dem Nach-

---

[1]) Kastle, Am. **44**, 483 (1910). — Siehe auch S. 13.

[2]) Z. phys. **43**, 457 (1903). — Gomberg, B. **35**, 2405 (1902). — Gomberg und Cone, B. **37**, 2043 (1904).

[3]) Ann. **372**, 4, 9 (1910).

[4]) D. R. P. 68474 (1893).

[5]) Bamberger und Pyman, B. **42**, 2307 (1909).

[6]) Kraft, Arch. **245**, 645 (1907).

[7]) M. **22**, 608 (1901).

[8]) B. **37**, 2874 (1904).

[9]) Drei Moleküle: Willstätter und Page, Ann. **404**, 261 (1914).

weis des Methylalkohols, indem[1]) man die Substanz mit Wasser (2 g mit 10 ccm Wasser) am absteigenden Kühler kocht, bis genügend Destillat erhalten wird (6 ccm). Die methylalkoholische Lösung wird dann nach Mulliken und Scudder[2]) folgendermaßen untersucht.

In die Flüssigkeit wird ein- oder mehrmals eine oberflächlich oxydierte rotglühende Kupferspirale getaucht. Zu der jetzt Formaldehyd enthaltenden Flüssigkeit wird ein Tropfen $^1/_2$proz. wäßriger Resorcinlösung gefügt und vorsichtig mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. An der Berührungsstelle der Schichten entsteht eine rosenrote Zone.

Goldschmiedt[3]) machte beim Tetrahydropapaverin die überraschende Beobachtung, daß die Base aus verdünntem Methylalkohol mit Krystallalkohol, aus absolutem dagegen ohne den letztern erhalten wird.

### Äthylalkohol.

Über das Trocknen des Äthylalkohols siehe S. 96.

Ganz reiner Äthyl- (und Methyl-)alkohol ist vollkommen geruchlos.

Über das Umkrystallisieren empfindlicher Ester siehe unter Methylalkohol. — Partielle Esterifizierung von höhern Fettsäuren beim Kochen mit Alkohol ist wiederholt beobachtet worden[4]).

Manchmal muß der verwendete Alkohol ganz bestimmte Konzentration besitzen; so krystallisiert das Digitonin[5]) nur aus 85proz. Äthylalkohol und ähnlich verhält sich die Maltose[6]). Choleinsaures Barium[7]) ist weder in absolutem Alkohol noch in Wasser löslich, wohl aber — infolge Hydratbildung — in verdünntem Alkohol.

Aminosäuren krystallisiert man aus ammoniakhaltigem Alkohol (Hofmeister[8]). Doppelsalze organischer Basen (Platin-, Goldsalze) lassen sich gewöhnlich gut aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisieren, ebenso Sulfate aus schwefelsäurehaltigem Alkohol[9]).

Auch sonst empfiehlt sich der Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure in vielen Fällen: so steigt der Schmelzpunkt des auf andre Weise nicht weiter zu reinigenden Pseudobaptisins[10]) durch Kochen der Substanz mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol von 298° auf 303—304°.

V. Meyer hat schwer veresterbare Säuren von leicht veresterbaren Begleitern in gleicher Weise getrennt[11]).

Die Alkohole, und zwar sowohl Methyl- als Äthylalkohol, können auch verändernd auf die umzukrystallisierende Substanz einwirken[12]), worauf Hans von Liebig nachdrücklich aufmerksam macht[13]).

Nicht nur findet oftmals Bindung von Krystallalkohol statt[14]), sondern

[1]) Ehrlich und Bertheim, B. **45**, 763 (1912). — Siehe auch S. 552f.
[2]) Am. **21**, 266 (1898).
[3]) M. **19**, 327 (1898).
[4]) Emerson und Dumas, Am. soc. **29**, 1750 (1907); **31**, 949 (1909). — Hans Meyer und Eckert, M. **31**, 1232 (1910). — Siehe ferner S. 34, Anm. 9.
[5]) Kiliani, B. **24**, 339 (1891). — Arch. **231**, 461 (1893).
[6]) Herzfeld, B. **12**, 2120 (1879).
[7]) Mylius, B. **20**, 1970 Anm. (1887).
[8]) Ann. **189**, 16 (1877).
[9]) Biedermann, Arch. **221**, 181 (1883).
[10]) Gorter, Arch. **244**, 403 (1906).
[11]) Siehe auch E. Müller, Diss. Berlin (1908) S. 22. — Sudborough und Thomas, Soc. **99**, 2307 (1911).
[12]) Siehe auch S. 34 Bebirin.
[13]) Arch. **250**, 403 (1912).
[14]) Über dessen Bestimmung siehe S. 747.

auch Ersatz von Acetyl- durch Alkylreste wird gelegentlich beobachtet, Säuren werden esterifiziert und tertiäre Alkohole in Äther verwandelt.

Auch kann Alkoholyse eintreten, zumal bei Gegenwart von Katalysatoren, die zum Ersatz eines Alkoholrests durch den andern führt. Diese Umesterung können sowohl Alkalien[1]) als auch Säuren[2]) bewirken; sie kann auch durch Fermentwirkung bedingt sein.

So geht nach Willstätter[3]) das amorphe Chlorophyll unter der Einwirkung von Esterase durch Verdrängung des Phytolrests in das krystallisierte Alkylchlorophyll über.

Krystallalkohol läßt sich gewöhnlich durch Erhitzen der Substanz auf 100° entfernen; gelegentlich ist er aber sehr fest gebunden und kann über 120° beständig sein[4]) [5]).

Krystallalkohol neben Krystallwasser enthält das Conchairamin[6]) und das γ-Resorcinbenzein[5]). (Zwei Mol. Wasser und ein Alkoholmolekül.) Letztere Substanz verliert das eine Wassermolekül auf dem Wasserbad, den Alkohol bei 140° und das zweite Wasser bei 240°.

Polymerisation durch Alkohol: Hantzsch, B. **42**, 73 (1909).

Amylalkohol[7]) ist ein sehr brauchbares Krystallisationsmittel, namentlich auch für manche Chlorhydrate[8]), nur muß er vor dem Gebrauch gereinigt werden.

Zur Reinigung des Amylalkohols bzw. des unter diesem Namen käuflichen Gemischs der beiden Gärungsamylalkohole genügt es im allgemeinen, das Handelsprodukt wiederholt mit verdünnter Salzsäure auszuschütteln und nach dem Trocknen über geglühter Pottasche zu fraktionieren (Sdp. 131°).

Die vollständigere Reinigung über das amylschwefelsaure Kalium[9]) ist mühsam und verlustreich.

Krystallamylalkohol ist wiederholt beobachtet worden[10]).

Livache benutzt gelegentlich ein Gemisch von Amylalkohol und Salpetersäure[11]).

Seltener werden Propylalkohol[12]), Isobutylalkohol[13]) und Allylalkohol[14]) verwendet.

Isobutylalkohol ist vielleicht das beste Krystallisationsmittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe[15]).

Auch Allylalkohol ist als Krystallverbindung aufgefunden worden[14]).

---

[1]) Pfannl, M. **31**, 302 (1910); **32**, 509 (1911). — Komnenos, M. **32**, 77 (1911). — D. R. P. 282 266 (1913). — Siehe auch S. 616.

[2]) Grete Egerer und Hans Meyer, M. **34**, 69 (1913).

[3]) Ann. **387**, 317 (1912). — Siehe auch S. 609.

[4]) Freund, B. **40**, 201 (1907).

[5]) H. v. Liebig J. pr. (2) **102**, 242 (1912).

[6]) Hesse, Ann. **225**, 247 (1884).

[7]) Niementowski, J. pr. (2) **40**, 22 (1889). — Escales, B. **37**, 3600 (1904). — Willstätter und Kalb, B. **37**, 3765 (1904). — Kaufler und Imhoff, B. **37**, 4708 (1904). — E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 37 (1910).

[8]) Küster, B. **27**, 573 (1904).

[9]) Udránszky, Z. physiol. **13**, 251 (1889).

[10]) Nenzki, A. Pth. **20**, 328 (1884). — Küster, B. **27**, 573 (1904). (Ein halbes Molekül.)

[11]) Mon. sc. (4) **23**, 278 (1909).

[12]) v. Braun und Langheld, B. **43**, 1858 (1910).

[13]) Latschinow, B. **20**, 3275 (1887).

[14]) Mylius, B. **19**, 373 (1886).

[15]) Krafft, B. **40**, 4782 (1907).

Glycerin[1]) wird sowohl für sich, als auch in Mischungen mit Wasser[2]) und Alkohol benutzt.

## Äthyläther.

Der käufliche Äther enthält Verunreinigungen, die öfters zu Schmierenbildung Veranlassung geben. Namentlich ist es häufig nötig, alkoholfreien und trocknen Äther zu verwenden.

Von Alkohol befreit man den Äther durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser[3]). Man trocknet dann durch Chlorcalcium, geschmolzenes Natriumsulfat oder Phosphorpentoxyd und schließlich mit Natriumdraht, oder nach Lassar-Cohn[4]) mit der flüssigen Legierung von zwei Teilen Kalium und einem Teil Natrium. Der Äther muß aber noch in jedem Fall von dem Trocknungsmittel abdestilliert werden.

Phosphorpentoxyd darf nicht in allzu großer Menge angewendet und vor allem nicht mit dem Äther gekocht werden, weil es sonst nach der Gleichung:

$$C_2H_5OC_2H_5 + P_2O_5 = 2\,C_2H_5OPO_2$$

reagiert[5]). Es ist aber nach Timmermans besser geeignet, die letzten Spuren Alkohol zu entfernen, als Natrium.

Für letztern Zweck kann man übrigens auch nach Guignes[6]) den Äther über Kolophonium (50 g auf einen Liter) destillieren.

Beim Eindampfen von ätherischen Lösungen sind öfters Explosionen beobachtet worden[7]). Verwendet man frisch durch Schütteln mit Lauge gereinigten und destillierten Äther, so ist wohl jede Gefahr ausgeschlossen.

Brühl empfiehlt[8]), da die explosible Substanz wahrscheinlich Wasserstoff- oder Äthylsuperoxyd ist, den Äther vor der Destillation mit Permanganat durchzuschütteln, das Superoxyde rasch zerstört.

Ebensogut wirkt Natriumsulfitlösung oder Trocknen mit Natrium allein.

Garbarini[9]) befreit den Äther von oxydierenden Verunreinigungen durch Schütteln mit $Fe(OH)_2$, das man durch inniges Vermischen von Ferrosulfat mit äquivalenten Mengen Calciumoxyd bereitet.

Über die oxydierenden Wirkungen unreinen Äthers siehe: Ditz, Ch. Ztg. **25**, 705 (1901); B. **38**, 1409 (1905). — Decker, B. **36**, 1212 (1903). — Rossolimo, B. **38**, 774 (1905). — E. Fischer, B. **40**, 387 (1907).

Entpolymerisierende Wirkung des Äthers: Diels und Stephan, B. **40**, 4339 (1907). — Siehe S. 43.

Über das Trocknen von feuchtem Äther haben in neuerer Zeit Wade und Finnemore[10]) und Siebenrock[11]) Untersuchungen angestellt.

Äther löst sich in 12 Teilen Wasser und vermag selbst 3% Wasser zu

---

[1]) Erdmann, Ann. **275**, 258 (1893). — D. R. P. 46 252 (1889). — D. R. P. 141 976 (1903). — Nietzki und Becker, B. **40**, 3398 (1907).

[2]) Maass, Bioch. **43**, 68 (1912).

[3]) Apparat zum Reinigen des Äthers: Fritsch, Ch. Ztg. **33**, 759 (1909).

[4]) Ann. **284**, 229 (1895). — Siehe auch S. 1000.

[5]) v. Braun und Langheld, B. **43**, 1858 (1910).

[6]) Journ. pharm. Chim. (6) **24**, 204 (1906).

[7]) Schär, Arch. **225**, 623 (1887). — Legler, B. **18**, 3343 (1885). — Cleve, Proc. **92**, 15 (1891). — Richter, Ch. Ztg., Rep. **31**, 368 (1907). — De Haen, Chem. Ind. **30**, 417 (1907). — (Umfüllen von Äther.) — Kassner, Arch. **250**, 436 (1912). (Explosion bei der Dampfdichtebestimmung.)

[8]) B. **28**, 2858 Anm. (1895). — Wolffenstein, B. **28**, 2265 (1895).

[9]) Bull. Ass. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 1165 (1909).

[10]) Soc. **95**, 1842 (1909).

[11]) M. **30**, 759 (1909).

lösen, dagegen nimmt ein Gemisch von 9 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol nur 0.4 Teile Wasser auf[1]).

Mit konzentrierter Salzsäure ist Äther mischbar; dieses Gemisch ist für manche Zwecke sehr verwendbar[2]).

Krystalläther ist oftmals gefunden worden[3]). Ein halbes Molekül haben Willstätter und Kalb[4]), $1^1/_2$ Moleküle Schmidlin und Massini[5]) beobachtet.

Im allgemeinen läßt sich Krystalläther durch Erhitzen der Substanz im Dampftrockenschrank austreiben. Doch ist er manchmal sehr fest gebunden, so in den Phyllinen, wo ein Molekül noch nach 16stündigem Erhitzen auf 100° im absoluten Vakuum zurückbleibt, so daß die Präparate zur Analyse 2—4 Monate im Vakuum auf 100—140° erhitzt werden müssen, um ätherfrei erhalten zu werden[6]).

Zur Bestimmung des Krystalläthers erhitzen Willstätter und Pfannenstiehl[7]) das Rhodophyllin auf 105—140° und fangen das Übergehende in einer mit Kohlendioxyd-Äthergemisch gekühlten Vorlage auf. Die Dämpfe des Krystalläthers werden auf ihrem Weg über metallisches Natrium geleitet. — Bequemer wäre wohl eine Äthoxylbestimmung (siehe S. 749).

### Aceton und seine Homologen.

Aceton (Sdp. 56.3°) ist namentlich wegen seiner Leichtflüchtigkeit und leichten Mischbarkeit mit Wasser sehr verwendbar, reagiert aber bekanntlich mit vielen Stoffen. Für das Umkrystallisieren leicht veresterbarer Säuren muß es alkoholfrei sein[8]).

Zur Reinigung des Acetons führt man es in seine Bisulfitverbindung über und trocknet dann mit entwässertem Chlorcalcium und Kupfersulfat. Die letzten Spuren Wasser entfernt nur Phosphorpentoxyd, führt aber zu großen Materialverlusten[9]).

Löst man Jodnatrium in Aceton und kühlt auf −8° ab, so krystallisiert die Verbindung $NaJ \cdot 3C_3H_6$ aus, die beim Erhitzen Aceton gibt, das so rein ist, wie das aus der Bisulfitverbindung dargestellte[10]).

Meist genügt es, das Aceton mit kleinen Mengen Permanganat, das sich darin leicht löst, zu kochen, bis die violette Färbung bestehn bleibt und dann abzudestillieren.

Auch das reinste Produkt färbt sich im Sonnenlicht gelb.

Calcium wirkt auf Aceton kondensierend unter Bildung von Mesityloxyd[11]).

Verwendung von feuchtem Aceton: Dimroth, Ann. **399**, 27 (1913).

Krystallaceton: Mylius, B. **19**, 373 (1886). — Gaze, Jb. **1897**, I, 100. — Zwei Moleküle: Abenius, J. pr. (2) **47**, 188 (1893). — Delbridge, Am. **41**, 416 (1909). — $^1/_3$ Molekül: Jansen, Z. physiol. **82**, 332 (1912). — $^1/_2$ Molekül: Hantzsch und Picton, B. **42**, 2125 (1909).

[1]) Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).
[2]) Hüfner, J. pr. (2) **19**, 306 (1879). — Siehe S. 833.
[3]) O. Fischer und Ziegler, B. **13**, 673 (1880). — Lagodzinski, Ann. **242**, 110 (1887). — O. Fischer und Hepp, Ann. **286**, 235 (1895). — Baeyer, B. **37**, 2874 (1904). — Liebermann und Danaila, B. **40**, 3592 (1907).
[4]) B. **38**, 1239 (1905).
[5]) B. **42**, 2398 (1909). — Massini, Diss. Zürich, (1909). S. 64.
[6]) Willstätter und Fritzsche, Ann. **371**, 44 (1909).
[7]) Ann. **358**, 231 (1908).
[8]) Hesse, Ann. **225**, 247 (1884).
[9]) Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 263 (1910).
[10]) Shipsey und Werner, Soc. **103**, 1255 (1913).
[11]) Raikow, Ch. Ztg. **37**, 1455 (1913).

Methyläthylketon (Sdp. 79.6°) wird öfters benutzt[1]) und ebenso werden Äthylbutylketon und Valeron von Beringer[2]) als gute Lösungsmittel empfohlen.

Man trocknet diese Ketone mit Chlorcalcium und fraktioniert; der Vorlauf wird verworfen (Timmermans).

## Fettkohlenwasserstoffe und Derivate.

### Ligroin (Petroläther).

Da das Ligroin keine einheitliche Substanz ist, kann man bei unvorsichtigem Arbeiten leicht dadurch irregeleitet werden, daß sich beim heißen Lösen einer Probe der leichter flüchtige Anteil des Ligroins verflüchtigt; in dem zurückbleibenden höher siedenden Kohlenwasserstoffgemisch ist dann die Substanz gewöhnlich leichter löslich und krystallisiert nicht mehr aus. Es empfiehlt sich daher, die zwischen 60 und 80° siedende Partie, den sog. Petroläther, herauszufraktionieren und zu verwenden.

Dimethylhomophthalimid z. B. kann nur aus bei 60—80° siedendem Ligroin umkrystallisiert werden, da es in niedriger siedendem unlöslich ist[3]).

Gelegentlich werden auch höher siedende Fraktionen verwendet, so von Gerber die Fraktion 100—140°[4]), von Willstätter und Benz[5]) die Fraktion 120—160°, von Bezdik und Friedländer[6]), Felix und Friedländer[7]) und Richards[8]) Solventnaphtha[9]).

Anderseits kann sich auch wieder für bestimmte Zwecke die Verwendung der niedrigsten Fraktionen (Petroleumpentan und -hexan) empfehlen. Das „Pentan" (Sdp. 25—35°) ist namentlich ein gutes Ausschüttlungsmittel[10]); „Hexan" (Sdp. 30—50°) haben z. B. Liebermann und Trucksäß[11]) zum Umkrystallisieren der Isozimtsäuren benutzt.

Krystallhexan beobachteten Schmidlin und Huber[12]).

Zusatz geringer Mengen von Alkoholen kann die Löslichkeit in Ligroin sehr erhöhen[13]). Auch in Mischung mit andern Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Chloroform) ist das Ligroin vielfach in Gebrauch. (Siehe unter Ausfällen.)

Zur Reinigung[14]) des Petroläthers, die manchmal unerläßlich ist, schüttelt man mit konzentrierter Schwefelsäure und destilliert. Man trocknet nach Timmermans am besten mit Phosphorpentoxyd.

---

[1]) Diels und Abderhalden, B. **36**, 3179 (1903). — E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 38, 42 (1910). — E. Fischer und Raske, B. **43**, 1751 (1910). — W. Küster, Z. physiol. **82**, 143 (1912).

[2]) D. R. P. 104 106 (1899).

[3]) Tiemann und Krüger, B. **26**, 2687 (1893).

[4]) Diss. Basel (1889), S. 46, 47, 61, 73. — 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]) Ann. **358**, 279 (1908).

[6]) M. **30**, 271 (1909).

[7]) M. **31**, 55 (1910).

[8]) Soc. **97**, 1456 (1910).

[9]) Auch diese Bezeichnung ist nicht ganz eindeutig, da man in der Technik eine Solventnaphtha I (Sdp. 90—160°) und II (90—175°) unterscheidet. Siehe Herzog, Chemische Technologie der organischen Verbindungen. Heidelberg 1912, 396.

[10]) Reich, Z. Unters. Nahr. Gen. **18**, 401 (1909).

[11]) B. **42**, 4662 (1909).

[12]) B. **43**, 2831 (1910).

[13]) Willstätter und Isler, Ann. **390**, 329 (1912).

[14]) Nölting und Schwarz, B. **24**, 1606 (1891).

In Ligroin sind nicht übermäßig viele Stoffe löslich, werden aber daraus meist besonders rein erhalten[1]).

Paraffin hat Jacobsen zum Lösen von Indigo verwendet[2]), zum gleichen Zweck verwendet Wartha Petroleum[3]).

### Chloroform. (Sdp. 61.2°.)

Das für medizinische Zwecke dienende „reinste" Chloroform enthält fast immer Alkohol (ca. 1%), worauf eventuell zu achten ist. Man reinigt es[4]) durch Waschen mit Wasser und Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, schließlich durch Destillation über frischem Phosphorpentoxyd, das nicht in zu großer Menge angewendet werden darf.

Es tritt oftmals als Krystallverbindung auf[5]) und ist dann manchmal so fest gebunden, daß es nicht leicht ist, dasselbe durch einfaches Erhitzen auszutreiben; so muß man die Chloroformverbindung des Leukonditoluylenchinoxalins auf 140° erhitzen, um sie zu zersetzen. (Nietzki und Benkiser a. a. O.)

Schmiedeberg[6]) mußte, um im Chloroformcolchicin das Chloroform zu bestimmen, Wasserdampf anwenden; das Destillat wurde über glühenden Kalk geleitet, und in diesem das aufgenommene Chlor bestimmt. Das Leprarinchloroform[7]) dagegen wird schon durch Erwärmen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Zwei Moleküle Krystallchloroform: Gomberg und Cone, Ann. **370**, 142 (1909). — Ein halbes Molekül: Semmler und Risse, B. **46**, 601 (1913). — Das Chloroform ist hier an eine Säure so fest gebunden, daß zu seiner Entfernung im Xylolbad im Vakuum erhitzt werden muß.

Basische Substanzen zerlegen das Chloroform beim Kochen[8]) und gehn dabei in Formiate und Chlorhydrate über; selbst Hydrazide und Hydrazone können auf diese Weise unter Umständen Zerlegung erleiden. (Hans Meyer.)

Polymerisation durch Chloroform: Hantzsch, B. **42**, 73 (1909).

### Tetrachlorkohlenstoff. (Sdp. 76.8°.)

Zur Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffs von dem darin fast immer enthaltenen Schwefelkohlenstoff geht man folgendermaßen vor[9]).

Etwa die anderthalbfache Menge des zur Bindung des Schwefelkohlenstoffs[10]) erforderlichen Kaliumhydroxyds, im gleichen Gewicht Wasser gelöst, wird mit 100 ccm Alkohol auf einen Liter Chlorkohlenstoff versetzt, und das

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

[2]) Jb. **1872**, 682. — B. **25**, R. 488 (1892).

[3]) B. **4**, 334 (1871).

[4]) Siehe auch S. 11.

[5]) Zeisel, M. **7**, 571 (1886). — Nietzki und Benkiser, B. **19**, 776 (1886). — Schmidt, Arch. **225**, 147 (1887). — Arch. **228**, 625 (1890). — Nietzki und Kehrmann, B. **20**, 325 (1887). — Anschütz, Ann. **273**, 77 (1893). — D. R. P. 69 708 (1893). — D. R. P. 70 158 (1893). — D. R. P. 70 614 (1893). — Wedekind, B. **36**, 3795 (1903). — Stobbe, B. **37**, 2657 (1904). — Liebermann und Danaila, B. **40**, 3592 (1907). — Jacobsen, Diss. Zürich (1908).

[6]) Diss. Dorpat, (1866) S. 19.

[7]) Kassner, Arch. **239**, 44 (1901).

[8]) Gordin und Merrell, Arch. **239**, 636 (1901).

[9]) Siehe Schmitz-Dumont, Ch. Ztg. **21**, 511 (1897). — Siehe auch S. 962.

[10]) Der technisch reine Tetrachlorkohlenstoff enthält nach Hans Meyer bis zu 7% Schwefelkohlenstoff.

auf 50—60° erwärmte Gemisch eine halbe Stunde lang gut durchgeschüttelt. Man trennt die wäßrige Lösung ab, wäscht und filtriert, und wiederholt diesen Prozeß noch ein zweites und drittes Mal mit etwa der halben Menge Lauge. Dann wird gut gewaschen, mit festem Ätzkali getrocknet, die letzten Spuren Wasser mit Phosphorpentoxyd oder Natrium entfernt und fraktioniert.

Sollte ein Gehalt an Hexachloräthan stören, so setzt man vor dem Destillieren etwas Paraffin zu.

Reiner Tetrachlorkohlenstoff gibt mit Anilin und alkoholischer Silbernitratlösung erst bei längerm Erwärmen einen grauweißen Niederschlag.

Mit Phenylhydrazin reagiert Tetrachlorkohlenstoff schon beim längern Stehn in der Kälte unter Abscheidung eines basischen Chlorhydrats; Anilin gibt nach dreitägigem Stehn mit diesem Lösungsmittel lange Nadeln von $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

Tetrachlorkohlenstoff ist das beste Lösungsmittel für Paraffine[1]). Es ist auch für die Isolierung von Chinolinsäureanhydrid[2]) benutzt worden, und ebenso für die Reinigung des sauren 3.6-Dichlorphthalsäureesters[3]). Auch Krystalltetrachlorkohlenstoff ist schon beobachtet worden[4]).

### Chlorierte Derivate des Äthylens und Äthans[5]).

Die seit einigen Jahren zu billigem Preis im Handel befindlichen Präparate:

sym. Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$, Sdp. 55°,
Trichloräthylen $C_2HCl_3$, Sdp. 88°,
Perchloräthylen $C_2Cl_4$, Sdp. 121°,
sym. Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$, Sdp. 147°,
und Pentachloräthan $C_2HCl_5$, Sdp. 159°,

sind unentzündliche, recht beständige, im allgemeinen indifferente und sehr verwendbare Lösungs- und Krystallisationsmittel.

Herz und Rathmann[6]) haben gefunden, daß besonders die aromatischen Säuren in diesen chlorierten Kohlenwasserstoffen (sowie in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff) gut löslich sind. Der weniger chlorierte Kohlenwasserstoff besitzt im allgemeinen das größere Löslichkeitsvermögen. Hydroxylgruppen vermindern die Löslichkeit stark. In Gemischen folgt die Löslichkeit der Mischungsregel.

Dichloräthylen haben namentlich Staudinger[7]), Staudinger und Stockmann[8]), Felix und Friedländer[9]) mit Erfolg benutzt.

Trichloräthylen löst nach Gowing-Scopes[10]) alle organischen Verbindungen, die nicht mehr als eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe enthalten.

---

[1]) Graefe, Ch. Rev. **13**, 30 (1906).

[2]) Philips, Ann. **288**, 255 (1895). — Siehe außerdem Tritsch, Diss. Zürich (1907). S. 27.

[3]) Graebe, B. **33**, 2020 (1900).

[4]) Anschütz, Ann. **359**, 201 (1908).

[5]) Allgemeines über diese Verbindungen siehe Konsortium f. elektrochemische Industrie, Nürnberg, Ch. Ztg. **31**, 1095 (1907); **32**, 529 (1908). — Ferner Chem. Fabrik Griesheim Elektron, Ch. Ztg. **32**, 256 (1908). — Hofmann, Kirmreuther und Thal, B. **43**, 187 (1910).

[6]) Z. El. **19**, 887 (1913).

[7]) B. **42**, 398, 3973 (1909).

[8]) B. **42**, 3494 (1909).

[9]) M. **31**, 55 (1910).

[10]) Analyst **35**, 238 (1910).

Sym. Tetrachloräthan (meist als Acetylentetrachlorid oder als „Tetra" bezeichnet) findet vielfache Anwendung[1] [2]).

Pentachloräthan („Penta") wird seltener benutzt; es dürfte im allgemeinen vor dem „Tetra" keine Vorteile bieten[3]).

Flüssiges Chlormethyl[4]) und Chloräthyl[5]) haben Harries und Koetschau für die Reinigung von Ozoniden benutzt. Auch Bromäthyl[6]), Amylbromid[7]), Äthylenbromid[8]), Äthylnitrit[9]), Epichlorhydrin[10]), Dichlorhydrin[11]), Jodmethyl[6]) [12]), Jodäthyl und Dimethylsulfat[13]) werden gelegentlich mit Erfolg verwendet.

Dimethylsulfat wird durch fraktionierte Destillation und darauffolgende Destillation über aus Bariumnitrat frisch bereitetem Bariumoxyd gereinigt[14]).

Reinigen von Chlormethyl. Das technische Chlormethyl enthält fast immer ungesättigte Verunreinigungen. Man setzt solange Brom zu dem Präparat, als noch Entfärbung eintritt, und leitet dann das Chlormethyl erst durch Kalilauge zur Entfernung von überschüssigem Brom und dann zum Trocknen durch eine lange, mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre.

Über Krystalljodmethyl siehe: Lederer, Ann. **399**, 261 (1913) und Straus, Ann. **401**, 356 (1913).

### Schwefelkohlenstoff[15])

muß unbedingt vor dem Gebrauch gereinigt werden, was entweder durch Mischen mit dem gleichen Volumen Olivenöl und Abdestillieren bei niedriger Temperatur, oder durch Schütteln mit metallischem Quecksilber[16]) leicht bewirkt werden kann. — Man trocknet ihn mit Phosphorpentoxyd (Timmermans).

## Aliphatische Säuren und ihre Derivate.

### Ameisensäure (Sdp. 101°)

hat Aschan[17]) namentlich in der hydroaromatischen Reihe, auch in Mischung

[1]) Fr. P. 368 738 (1906). — D. R. P. 175 379 (1907).

[2]) Friedländer, M. **28**, 991 (1907). — Suhl, Diss. Marburg (1906), S. 46, 48. — Crinsoz, Diss. Zürich (1908), S. 24. — Zincke und Buff, Ann. **361**, 241 (1908). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1303 (1908). — Zincke und Schwabe, B. **42**, 799 (1909). — E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 42, 58 (1910). — Apitzsch und Kelber, B. **43**, 1262 (1910).

[3]) Hans Meyer, M. **30**, 175 (1909).

[4]) B. **42**, 3305 (1909). — Harries, Ann. **390**, 239 (1912).

[5]) Siehe S. 423.

[6]) Pope und Peachey, Soc. **95**, 572 (1909).

[7]) Zwenger, Ann. **66**, 5 (1848); **69**, 347 (1849). — Jones, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 27 (1907).

[8]) Dziewónski, B. **36**, 3773 (1903). — Beckmann, Ch. Ztg. **30**, 484 (1906). — Anschütz, Ann. **359**, 199 (1908). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1301, 1303 (1908). — Krystalläthylenbromid: Spallino, Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).

[9]) Baeyer, B. **29**, 23 (1896).

[10]) Pawlewski, B. **27**, 1566 (1894). — Ch. Ztg. **21**, 97 (1897). — Thiele und Dimroth, B. **28**, 1412 (1895). — Dimroth und Pfister, B. **43**, 2761 (1910).

[11]) Tschirch, Die Harze (1906), S. 41.

[12]) Baeyer, B. **38**, 586 (1905).

[13]) Gomberg, B. **40**, 1855 (1907). — Valenta, Ch. Ztg. **30**, 266 (1906). — Graefe, Ch. Rev. **1907**, 112.

[14]) Dubroca, Journ. Chim. Phys. **5**, 463 (1907).

[15]) Juppen und Kostanecki, B. **37**, 4161 (1904). — Voigt, Diss. Rostock (1908), S. 27. — Steinkopf und Supan, B. **43**, 3248 (1910).

[16]) Sidot, C. r. **69**, 1303 (1870). — Arctowski, Z. an. **6**, 257 (1900).

[17]) Ann. **271**, 266 (1892). — Ch. Ztg. **37**, 1117 (1913).

mit Essigsäure, mit Erfolg angewendet, ebenso fand sie Baeyer[1]) bewährt. Sie ist namentlich auch ein vorzügliches Mittel zum Umkrystallisieren von substituierten Phthalsäuren und Protocatechusäuren[2]) und von zweibasischen Säuren der aliphatischen Reihe. Gewöhnlich verwendet man die käufliche 95 proz. Säure, die übrigens auch sehr viele anorganische Verbindungen leicht löst. Auch recht schwerlösliche Substanzen (Terephthalsäure, Indigo, Harnsäure, Alizarin) können aus ihr umkrystallisiert werden. Hie und da wirkt sie zersetzend (Pinennitrosochlorid, Methyloxalat, Terpinhydrat) oder veresternd auf Alkohole und Phenole ($\beta$-Naphthol), zum Teil schon in der Kälte (Borneol, Isoborneol). Auch leicht reduzierbare Substanzen (o-Nitrophenol) dürfen nicht mit Ameisensäure erhitzt werden.

Dimroth und Goldschmidt verwenden 85 proz. Säure[3]).

Man reinigt die Ameisensäure durch Ausfrieren. Phosphorpentoxyd ist nicht als Trocknungsmittel zu gebrauchen (Sapojnikow[4]).

Ameisensäuremethylester ist wegen seines niedern Siedepunkts (32°) für die Isolierung flüchtiger Substanzen sehr geeignet[5]).

### Essigsäure (Sdp. 118°).

Sowohl die reine Säure (Eisessig) als auch ihre Mischungen mit Wasser werden sehr häufig angewendet.

Das käufliche Produkt pflegt reduzierende Substanzen, höhere Homologe, und nicht selten Kupfer zu enthalten.

Man reinigt am besten durch wiederholtes Ausfrieren und Fraktionieren, nach Zusatz von 2% gepulvertem Kaliumpermanganat, schließlich ev. Destillieren über Phosphorpentoxyd.

Näheres hierüber: Orton, Edwards und King, Soc. **99**, 1178 (1911). — Bonsfield und Lowry, Soc. **99**, 1432 (1911).

Krystallessigsäure: Latschinoff, B. **20**, 1046 (1887). — Niementowski, J. pr. (2) **40**, 22 (1889). — Liebermann und Voßwinckel, B. **37**, 3346 (1904). — Zwei Moleküle: Willstätter und Parnas, B. **40**, 3974 (1907). — Dimroth und Scheurer, Ann. **399**, 52 (1913). — Ein halbes Molekül: Jansen, Z. physiol. **82**, 333 (1912).

Krystallessigsäure kann sehr fest gebunden sein. Wenn es nicht gelingt, sie durch Erhitzen (auf 130—140°) zu entfernen, kann man die Substanz in Xylol oder einem noch höher siedenden Kohlenwasserstoff lösen, und das Lösungsmittel abdestillieren. Die mit übergegangene Essigsäure wird titriert; eventuell ist es einfacher, sie in der krystalleisessighaltenden Substanz direkt zu titrieren.

### Derivate der Essigsäure.

Essigsäureanhydrid[6]) bewährt sich zum Reinigen von Acetylderivaten, namentlich aber auch zum Umkrystallisieren von Dicarbonsäuren.

Es kann natürlich unter Umständen acetylierend oder wasserabspaltend wirken.

---

[1]) B. **38**, 589, 1161 (1905). — Bischoff, B. **40**, 3140 (1907).

[2]) H. E. Müller, Diss. München (1908), S. 46.

[3]) Ann. **399**, 70 (1913).

[4]) Russ. **25**, II, 626 (1893); **28**, II, 229 (1896).

[5]) Hans Meyer, B. **37**, 3592 (1904).

[6]) Goldschmiedt und Strache, M. **10**, 157 (1889). — Hans Meyer, M. **25**, 489 (1904). — Baeyer und Villiger, B. **37**, 2860 (1904). — Niementowski, B. **38**, 2046 (1905). — Horrmann, Diss. Kiel (1907), S. 35. — Biltz, B. **40**, 2635 (1907). — Mielek, Diss. Rostock (1909), S. 73. — Weiz, Diss. Würzburg (1909), S. 21. — Tutin und Naunton, Soc. **103**, 2050 (1913).

Das käufliche Essigsäureanhydrid pflegt 8—10% Essigsäure zu enthalten, von der es durch wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren getrennt werden kann. Es siedet[1]) in reinster Form bei 139.3—139.4°.

Krystallessigsäureanhydrid: Heller und Tischner, B. **43**, 2579 (1910). (Hier auch eine Methode zum Nachweis von Essigsäureanhydrid.)

Eisessig entfernt man im Vakuum über Ätzkalk oder Natronkalk, Essigsäureanhydrid über Stangenkali.

Essigsäuremethylester (Sdp. 57°) haben Winterstein und Hiestand[2]) empfohlen.

Essigsäureäthylester (Sdp. 77.5°) ist ein vielfach erprobtes Krystallisationsmittel.

Man befreit ihn von der Hauptmenge des Wassers und Alkohols durch Schütteln mit Kaliumcarbonat und darauffolgendes Destillieren über Phosphorpentoxyd, oder destilliert mit 2 g Wasser auf 500 g Ester, wobei Alkohol und Wasser zuerst übergehn.

Er wird sowohl für sich[3]), als auch namentlich in Mischungen, so mit $^1/_3$% Wasser[4]), benutzt.

Krystallessigester, der erst bei 150° entweicht: Liebermann und Lindenbaum B. **37**, 1175 (1904).

Essigsäurepropylester (Sdp. 101.6°) wird zur Abscheidung von Paraffin aus Erdöl benutzt[5]).

Essigsäureamylester (Sdp. 139°) benutzten Willstätter und Hocheder[6]) und Praetorius und Korn[7]).

Über die Verwendbarkeit von Chloressigsäuremethyl- und Äthylester als Lösungsmittel für Acetylcellulose: D. R. P. Anm. Kl. 22, h, C. 22897 (1913).

Acetylchlorid (Sdp. 51°) haben Stobbe[8]), Schlenk und Herzenstein[9]) und E. Fischer[10]) zum Reinigen von Säureanhydriden und -chloriden angewendet. Es ist zu beachten, daß dieses Lösungsmittel acetylierend, anhydrisierend und chlorierend wirken kann[11]).

Das käufliche Acetylchlorid enthält meist eine große Menge Salzsäure, von der es durch Destillation über Dimethylanilin befreit wird[12]).

Von den höher molekularen Säuren wurden Stearinsäure[13]) und Ölsäure[14]) angewendet.

Oxalsäureester erwähnen Bischoff[15]) und E. Fischer und Freudenberg[16]).

---

[1]) Pickering, Soc. **63**, 1000 (1893). — Orton und Jones, Soc. **101**, 1721 (1912).
[2]) Z. physiol. **54**, 292 (1908).
[3]) Z. B. v. Schmidt M. **25**, 285 (1904). — Siehe auch S. 532, 534, 566, 800.
[4]) Pyman, Soc. **91**, 1229 (1907). — Coccinon löst sich leichter in feuchtem als in trocknem Essigester. Dimroth, Ann. **399**, 27 (1913).
[5]) Kantorowicz, Ch. Ztg. **37**, 1439 (1913).
[6]) Ann. **354**, 253 (1907).
[7]) B. **43**, 2745 (1910).
[8]) B. **37**, 2659 (1904).
[9]) Ann. **372**, 30 (1910).
[10]) Unters. üb. Aminosäuren, 430 (1906).
[11]) Schlenk und Herzenstein, Ann. **372**, 30 (1910).
[12]) Siehe S. 522.
[13]) Jacobsen, Jb. **1872**, 682.
[14]) D. R. P. 38 417 (1886). — E. P. 10 695 (1886).
[15]) B. **40**, 2805, 3164 (1907).
[16]) Ann. **372**, 33, 44 (1910).

Acetessigester wird öfters benutzt[1]), kann aber infolge Bildung von Dehydracetsäure (Smp. 108°) zu Täuschungen Anlaß geben[2]).

In Formamid und Acetamid sind Albumosen und Peptone leicht löslich[3]).

## Lösungsmittel der aromatischen Reihe.

### Benzol und seine Homologen.

Reinigung. Schwefelkohlenstoff wird durch Durchleiten von feuchtem Ammoniak entfernt, oder man kocht mit alkoholischem Kali, wäscht das entstandene xanthogensaure Kalium mit Wasser heraus, und destilliert.

Man trocknet dann die Kohlenwasserstoffe, indem man sie am Rückflußkühler mit metallischem Natrium kocht[4]).

Speziell für das Benzol (Smp. 5°, Sdp. 80°) empfiehlt sich die Reinigung durch wiederholtes Ausfrieren.

Hat man kein schwefelfreies Benzol (Toluol usw.) zur Verfügung, so muß man die betreffende Verunreinigung (Thiophen usw.) unbedingt entfernen.

Die Prüfung auf Thiophen (Indopheninreaktion) wird so ausgeführt, daß man die Probe mit einer Lösung von Isatin in 20—30 Teilen Schwefelsäure ca. zwei Minuten lang unter Kühlen schüttelt. Bei Anwesenheit von Thiophen oder seinen Homologen tritt Blaufärbung ein.

Zum Entfernen des Thiophens und ähnlicher störender Verunreinigungen kann man den Kohlenwasserstoff mit einem Prozent Aluminiumchlorid[5]) oder Chlorschwefel[6]) kochen, und das Produkt nach dem Abtrennen des schmutzigen Bodensatzes abdestillieren, oder man erhitzt mit den wäßrigen Lösungen von Quecksilbersalzen, wobei das Thiophen in leicht entfernbare Quecksilberverbindungen übergeführt wird[7]).

Weit bequemer[8]) ist es, die Kohlenwasserstoffe unter Zusatz eines geeigneten Kondensationsmittels mit einem Aldehyd (Formaldehyd, Acetaldehyd) oder Anhydrid (Phthalsäureanhydrid) zu digerieren, z. B. nach folgender Vorschrift[9]): 390 Teile mit Chlorcalcium getrocknetes, thiophenhaltiges Benzol werden mit 7.5 Teilen Phthalsäureanhydrid und 7 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Wenn eine abdestillierte Probe die Indopheninreaktion nicht mehr zeigt, wird der gereinigte Kohlenwasserstoff in üblicher Weise isoliert.

Krystallbenzol kann sehr fest gebunden sein; so läßt es sich aus dem Thioparatolylharnstoff selbst durch vierstündiges Erhitzen auf 100—109° nur zum Teil austreiben[10]).

Ein halbes Molekül Krystallbenzol beobachtete Bosset[11]), ein drittel Molekül fanden Schmidlin und Massini[12]), ein viertel Molekül Lieber-

[1]) O. Fischer, B. **36**, 3624, 3625 (1903). — Hesse, J. pr. (2) **73**, 152 (1906). — Nachmann, Diss. Berlin (1907), S. 23. — O. Fischer und Schindler, B. **41**, 391 (1908).

[2]) Hesse, J. pr. (2) **77**, 390 (1908).

[3]) Ostromysslensky, J. pr. (2) **76**, 267 (1907).

[4]) Schwalbe, Z. f. Farb. u. Text. **3**, 462 (1904). — Siehe auch Liebermann und Seyewetz, B. **24**, 788 (1891).

[5]) Haller und Michel, Bull. (3) **15**, 390, 1065 (1896). — Heusler, Z. ang. **1896**, 318.

[6]) Lippmann und Pollak, M. **23**, 669 (1902).

[7]) Dimroth, B. **32**, 758 (1899).

[8]) Über andre Reinigungsmethoden siehe noch V. Meyer, B. **16**, 1466 (1883); **18**, 1489 (1885). — Die Thiophengruppe (1888), S. 43. — Staedel, Ann. **283**, 165 (1894).

[9]) D. R. P. 211 239 (1909).

[10]) Truhlar, B. **20**, 669 (1887). — Siehe auch Tschitschibabin, B. **41**, 2424 (1908).

[11]) B. **37**, 3196 (1904).

[12]) B. **42**, 2399 (1909). — Massini, Diss. Zürich (1909), S. 66.

mann und Lindenbaum[1]), zwei Moleküle neben einem Molekül Essigsäure Gomberg und Cone[2]). — Krystallbenzol neben Krystallwasser: Zerner und v. Löti[3]).

Krystalltoluol: Heinr. Meyer, Diss. Leipzig (1907), S. 28.

Manche Substanzen, die in siedendem Benzol fast unlöslich sind, lösen sich leicht in den höheres Erhitzen gestattenden Homologen[4]), unter denen namentlich die Xylole[5]) und Cumole bevorzugt werden.

Den Vorzug, höher zu sieden und größeres Lösungsvermögen zu besitzen, haben auch die Halogenderivate des Benzols, wie Chlorbenzol (für $\alpha$-Naphthylamin[6]), Tetranitrodichlorazobenzol, Tetranitro- und Tetrachlor-Hydrodiphenazin[7]), Anthrachinon, Anthrachinonnitrile und Anthrachrysonderivate[8]), o-Dichlorbenzol[9]), Hexachlorbenzol[10]) und Brombenzol.

Speziell das leicht zugängliche Monochlorbenzol ist sehr empfehlenswert[11]).

Es ist zu beachten, daß diese, an sich indifferenten Lösungsmittel bei ihrer hohen Siedetemperatur Oxydationen verursachen können.

So werden die substituierten Anthrone, wie Anthron selbst, und ebenso Anthranol und ähnliche Substanzen durch wiederholtes Umkrystallisieren in die entsprechenden Anthrachinonderivate verwandelt. In ähnlicher Weise werden Lösungen von Indigoblau oder Dibromindigo[12]) beim Kochen unter Luftzutritt durch Oxydation entfärbt. Man kann diesem Verhalten hier durch Arbeiten in einer Kohlendioxydatmosphäre begegnen[13]).

Aber auch Reduktionen können unter Umständen stattfinden, wenn leicht reduzierbare Substanzen bei hoher Temperatur mit wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln digeriert werden.

So gehn das Azin und das Azhydrin des Anthrachinons beim Umkrystallisieren in Indanthren über, wenn man nicht wasserstofffreie Mittel, wie Hexachlorbenzol anwendet[10]).

Nitrobenzol läßt sich leicht durch Ausfrieren und Fraktionieren reinigen. Es wird sehr häufig angewendet[14]) [15]) und ist verhältnismäßig recht indifferent[16]). o-Nitrotoluol dient zum Reinigen von Trinitrotoluol[17]).

---

[1]) B. **35**, 2917 (1902).
[2]) Ann. **370**, 142 (1909).
[3]) M. **34**, 991 (1913).
[4]) Xylol: z. B. Baeyer und Villiger, B. **37**, 2873 (1904). — (Pseudo-) Cumol: Tschirner, Diss. Zürich (1900), S. 194. — B. **33**, 959 (1900). — Dziewónski, B. **36**, 3769 (1903). — Scholl, B. **40**, 394 (1907).
[5]) Metaxylol: Scholl, B. **43**, 356 (1910).
[6]) D. R. P. 188 184 (1907).
[7]) Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1293, 1303, 1304 (1908).
[8]) D. P. A. C. 14 844 (1906). — Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915).
[9]) Friedländer, M. **30**, 249 (1909).
[10]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3434 (1903).
[11]) Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914). Anthrimide.
[12]) D. R. P. 240 834 (1912).
[13]) Beim Arbeiten mit Eisessig setzt man zum gleichen Zweck eine Spur Aluminium zu. D. R. P. 201 542 (1908).
[14]) Graebe und Philips, B. **24**, 2298 (1891). — Gabriel, B. **19**, 837 (1886). — Bamberger, B. **28**, 848 (1895). — Dziewónski, B. **36**, 3770, 3773 (1903). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3254 (1907).
[15]) Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907).
[16]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3434 (1903).
[17]) D. R. P. Anmeld. Kl. 12o O. 8729 (1914).

Benzaldehyd ermöglicht es, die sonst nur sehr schwer farblos zu erhaltende p-Oxydiphensäure in farblose Krystalle zu verwandeln[1]). — Er wird auch sonst gelegentlich angewendet[2]).

Naphthalin[3]) ist für schwer lösliche Farbstoffe[4]), wie für Indigo[5]), Nitroalizarinblau[6]), $\alpha\beta$-Naphthazarin und Triphendioxazin[7]) anwendbar. Die erkaltete Masse wird mit Alkohol oder Äther ausgekocht, um das Naphthalin zu entfernen[8]).

Ähnliche Verwendung findet Anilin[9]), das auch als Krystallanilin beobachtet worden ist[10]).

Anilin muß vor dem Gebrauch unbedingt frisch destilliert sein, weil sonst leicht Verschmierung der zu lösenden Substanz erfolgt.

Von andern basischen Substanzen werden hie und da Dimethylanilin[11])[12]), Diphenylamin[13]) und Methyldiphenylamin[14]) benutzt. Letzteres Lösungsmittel ist für Dianthrachinonylderivate, Azine und Akridone der Anthrachinonreihe vorzüglich geeignet[15]).

Auch Anthracen ist schon versucht worden[20]).

## Phenole.

Das Phenol selbst ist in manchen Fällen ein vorzügliches Krystallisationsmittel[9])[16]). Es tritt auch als Krystallverbindung auf[17]).

Kresolgemische finden gelegentlich Verwendung[18]), speziell auch Metakresol[19]).

$\beta$-Naphthol hat Kaufler[20]) als Krystallisationsmittel benutzt.

Anisol[21]) wird vor dem Gebrauch über Natrium oder Phosphorpentoxyd destilliert (Timmermans), falls seine absolute Reinheit erforderlich ist.

---

[1]) Mudrovčič, M. **34**, 1441 (1913).
[2]) Böck, M. **26**, 590 (1905).
[3]) Siehe auch D. R. P. 123 695 (1901).
[4]) Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — Fischer und Ziegler, J. pr. (2) **86**, 299 (1912).
[5]) Witt, B. **19**, 2791 (1886). — Schneider, Z. anal. **34**, 349 (1895). — Clauser, Öst. Ch. Ztg. **2**, 521 (1899).
[6]) D. R. P. 59190 (1891).
[7]) Seidel, B. **23**, 184 (1890).
[8]) Siehe S. 448.
[9]) Gerber, Diss. Basel (1889), S. 50. — Aguiar und Baeyer, Ann. **157**, 367 (1871). — Kley, Rec, **19**, 12 (1899). — Nietzki und Becker, B. **40**, 3398 (1907). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 34.
[10]) D. R. P. 135 561 (1902).
[11]) Ann. **272**, 165 (1893). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3255 (1907). — Kaufler und Karrer, B. **40**, 3264 (1907). — W. Küster, Z. physiol. **94**, 145 (1915).
[12]) Möhlau und Fritzsche, B. **26**, 1035 (1893). — D. R. P. 73 354 (1894).
[13]) Kaufler, B. **36**, 931 (1903). — Cohn, Ph. C.-H. **53**, 27 (1912).
[14]) D. R. P. 167 461 (1905).
[15]) Eckert, Privatmitteilung. — Eckert und Halla, M. **35**, 761 (1914).
[16]) Witt, B. **19**, 2791 (1886). — Mehn, Jb. **1872**, 682. — Baeyer, B. **12**, 1315 (1879). — Stülcken, Diss. Kiel (1906), S. 38.
[17]) Arch. **224**, 625 (1886). — B. **20**, 3278 (1887). — Ann. **272**, 280 (1892).
[18]) Schlenk und Herzenstein, Ann. **372**, 29 (1910).
[19]) Matton, Diss. Zürich (1909), S. 39, 56.
[20]) Kaufler B. **36**, 931 (1903).
[21]) Noelting, B. **37**, 2597 (1904). — Hougoundry, Jb. **1897** I, 91. — Gnehm und Kaufler, B. **37**, 3032 (1904). — Kaufler und Karrer, B. **40**, 3263 (1907). — Friedländer, M. **28**, 991 (1907). — O. Fischer und Schindler, B. **41**, 390 (1908).

### Ester der aromatischen Reihe.

Methylbenzoat[1]) und Benzylbenzoat[2]) werden nur selten erwähnt, häufig dagegen Äthylbenzoat[3]) [4]).

Krystalläthylbenzoat fand Spallino[5]).

Sehr gute Lösungsmittel sind auch die neutralen Phthalsäureester[4]). Auch Phthalsäureanhydrid[6]) kann Vorteile bieten.

Benzoylchlorid[7]) ist das einzige Krystallisationsmittel für Mellithsäureanhydrid[8]). Von andern, seltener benutzten Lösungsmitteln der aromatischen Reihe seien Azobenzol[9]), Benzylcyanid[10]) und Phenylhydrazin[11]) [16]) genannt.

### Pyridin und seine Derivate.

Das Lösungsvermögen des Pyridins und seiner Homologen ist sehr von seiner Reinheit (Trockenheit) abhängig. Mit Wasser bildet es ein bei 94.4° siedendes Hydrat, das lange Zeit als „Cespitin" für eine eigentümliche Base angesehen wurde (siehe S. 62). Dieses Hydrat hat für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (Anthracen, Bitumen) usf. sehr geringes Lösungsvermögen[12]).

In manchen Fällen ist dagegen wieder feuchtes Pyridin besonders geeignet: Dimroth, Ann. **399**, 31 (1913).

Man trocknet die Pyridinbasen durch Schütteln mit Stangenkali oder Kochen mit Ätzkalk.

Trocknen mit Phosphorpentoxyd, wie es Freundler angibt, ist nicht zu empfehlen, da dadurch enorme Verluste entstehn (Timmermans).

Pyridin (Sdp. 116°) ist das beste Krystallisationsmittel für $\beta$-Cyanpyridin[13]) und auch für die gechlorten Derivate des Benzidins und Tolidins sehr am Platz[14]), ebenso für die Reinigung von Osazonen[15]). Auch sonst wird es vielfach für sonst schwer lösliche Substanzen mit Erfolg gebraucht[16]) [17]) [18]) [19]) [20]).

---

[1]) E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 33 (1910).

[2]) Koehler, Pharm. Ztg. **49**, 1083 (1904). — Mann, Seifens. Z. **32**, 234 (1905).

[3]) Will, B. **28**, 369 (1895). — Kehrmann und Bürgin, B. **29**, 1248 (1896). — Fischer und Hepp, B. **29**, 367( 1896). — Gabriel, B. **31**, 1278 (1898). — Scholl, B. **40**, 394 (1907). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3256 (1907). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1309 (1908). — Sachs und Brigl, B. **44**, 2103 (1911). — Siehe hierzu auch S. 11.

[4]) Friedländer, M. **30**, 249 (1909).

[5]) Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).

[6]) Jacobsen, Jb. **1872**, 682.

[7]) Kauffmann und Franck, B. **40**, 4011 (1907).

[8]) Hans Meyer und Steiner, B. **46**, 813 (1913). — M. **35**, 513 (1914).

[9]) Seidel, B. **23**, 184 (1890).

[10]) Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 470 (1910).

[11]) Martin und Kipping, Soc. **95**, 309 (1909).

[12]) Siehe Mackenzie, J. of Ind. and Eng. Chem. **1**, 360 (1909).

[13]) Fischer, B. **15**, 63 (1882).

[14]) Böttiger, Diss. Jena (1891).

[15]) Neuberg, B. **32**, 3384 (1899); **35**, 2631 (1902). — Tutin, Proc. **23**, 250 (1907). W. Mayer, Diss. Göttingen (1907), S. 26. — Siehe auch S. 646.

[16]) Hill und Sinkar, Soc. **91**, 1501 (1907).

[17]) Bülow, B. **40**, 3797 (1907).

[18]) Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — Fischer und Schindler, B. **41**, 391 (1908).

[19]) Baeyer und Villiger, B. **37**, 2872 (1904). — Basset, B. **37**, 3196 (1904). — Peters, B. **40**, 237 (1907). — Willstätter und Fritzsche, Ann. **371**, 88 (1910). — E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 38, 42 (1910).

[20]) Siehe auch S. 55 und 570.

Da das käufliche Produkt infolge eines Gehalts an Pyrrolbasen und schwefelhaltigen Verbindungen zu Schmierenbildung Veranlassung geben kann, verwende man Pyridin aus dem Zinksalz (Erkner) oder Pyridin „Kahlbaum". — Zieht man es vor, das Pyridin selbst zu reinigen, so erhitzt man es in einem mit Rückflußkühler versehenen Blechgefäß mit 4proz. Permanganatlösung, die man partienweise zufügt, solange zum Sieden, bis auch nach mehrstündigem Kochen keine Entfärbung mehr stattfindet, destilliert ab und schüttelt nach Zusatz von Ätzkali mit Äther aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird fraktioniert.

Krystallpyridin haben Nölting und Wortmann angetroffen[1]), ebenso Spallino[2]) und Heilbron[3]).

Die Homologen des Pyridins, die Picoline und Lutidine, sind als Reinigungsmittel hoch molekularer aromatischer Kohlenwasserstoffe von Bedeutung. Sie müssen ebenfalls vor dem Gebrauch getrocknet werden.

Über Krystallpicolin siehe Heilbron a. a. O.

Chinolin wird häufig[4]), vereinzelt auch Chinaldin[5]) in Verwendung genommen.

## Weitere Krystallisationsmittel.

Während das früher häufig benutzte[6]) Terpentin gegenwärtig nur mehr selten[7]) angewendet wird und auch Thiophen[8]) nur ganz ausnahmsweise genannt wird, haben sich Methylal[9]) $CH_2(OCH_3)_2$, Sdp. 42°, Acetal, Sdp. 104°[10]), und Amylal[11]) sehr bewährt. Auch Paraldehyd hat Anwendung gefunden[10]).

Chloral[12]) und besonders Chloralhydrat[13]) leisten gute Dienste, auch für mikrochemische Zwecke[14]). Namentlich Mischungen von Chloralhydrat und Wasser sind gute Krystallisations- und Lösungsmittel[15]), so ein Gemisch von zwei Teilen Chloralhydrat und einem Teil Wasser für schwerlösliche Semicarbazone[16]).

---

[1]) B. **39**, 645 (1906).
[2]) Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).
[3]) Diss. Leipzig (1910) S. 37.
[4]) Hüfner, Z. physiol. **7**, 57 (1883). — D. R. P. 129 845 (1902). — Scholl und Berblinger, B. **36**, 3429, 3441 (1903). — Dziewónski, B. **36**, 3772 (1903). — Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — D. P. A. 37 540 (1904). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3256 (1907). — Friedländer, M. **30**, 249 (1909).
[5]) D. R. P. 83 046 (1895).
[6]) Zwenger, Ann. **66**, 5 (1848); **69**, 347 (1849).
[7]) Jones, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 27 (1907). — Gérard, Ann. chim. phys. (6) **27**, 549 (1893).
[8]) Liebermann, B. **26**, 853 (1883).
[9]) O. Fischer, B. **36**, 3623 (1903). — Willstätter und Benz, Ann. **358**, 278, 280 (1908), ebenda: Dimethylacetal. — Abderhalden Bd. II, 681. — Willstätter und Isler, Ann. **390**, 329 (1912). — O. Fischer und König, B. **47**, 1079 (1914).
[10]) Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 468 (1910).
[11]) Von Merklin und Lösekann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen. — Knoevenagel und Weißgerber, B. **26**, 439 (1893).
[12]) Baeyer, B. **38**, 1156 (1905).
[13]) Jacobsen, J. B. **1872**, 682.
[14]) Herder, Arch. **244**, 120 (1906).
[15]) Mauch, Diss. Straßburg (1898). — Arch. **240**, 113, 166 (1902).
[16]) Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 30.

## Mischungen von Lösungsmitteln.

Sehr häufig löst man die umzukrystallisierende Substanz in einem Lösungsmittel, das sie leicht aufnimmt, und setzt dann vorsichtig eine zweite Flüssigkeit hinzu, die krystallinische Fällung verursacht (Aussüßen, Ausspritzen).

Oder man verwendet von Anfang an Gemische von zwei, selbst drei Lösungsmitteln.

Im allgemeinen liegt dann die Löslichkeit der Substanz in dem Gemisch zwischen der in den beiden einzelnen Lösungsmitteln, doch sind auch Ausnahmen bekannt.

Der Fall des choleinsauren Bariums ist schon erwähnt[1]).

Die Gliadine sind unlöslich in absolutem Alkohol und leichter löslich in 70—80proz. Alkohol als in Wasser[2]).

Analog ist nach Oudemans[3]) Cinchonin in Chloroform-Alkohol leichter löslich, als in jedem einzelnen der beiden Lösungsmittel.

Dimroth und Goldschmidt erhielten eine Säure $C_{12}H_{10}Br_2O_6$, die in Wasser und trocknem Aceton fast unlöslich, in 20% Wasser haltigem Aceton gut löslich war[4]).

Magnesiumdiphenyl ist in Benzol unlöslich, in Äther schwerlöslich, wird dagegen reichlich von Äther-Benzolmischungen aufgenommen. Dies erklärt sich daraus, daß es eine in Benzol leicht lösliche Krystallätherverbindung bildet[5]).

Von wichtigen Gemischen seien

Alkohol-(Wasser-)Äther[6]),
Benzol-Ligroin[7]),
Benzol-Chloroform,
Benzol-Pyridin,
Aceton-(Wasser-)Alkohol,
Aceton-Chloroform[8])

als besonders häufig gebraucht hervorgehoben.

Gelegentlich geben aber noch andre Mischungen, wie Xylol-Alkohol[9]), Anilin-Nitrobenzol[10]), Chloroform-Essigester[11]), Chloroform-Pyridin[12]), Xylol-Petroläther[13]), Schwefelkohlenstoff-Ligroin[6]), Glycerin-Methylalkohol[14]), Phenol-Xylol, Eisessig-Essigester[5]), Amylalkohol-Salpetersäure[15]), Pyridin-Ammoniak-(-Wasser)[16]) oder Äther-Methylal[17]) die besten Resultate.

---

[1]) S. 17.
[2]) Czapek, Biochemie der Pflanzen, II, 61 (1905).
[3]) Ann. **166**, 74 (1873).
[4]) Ann. **399**, 88 (1913).
[5]) Hilpert und Grüttner, B. **46**, 1680 (1913).
[6]) Baeyer, Z. physiol. **3**, 303 (1879). — Hüfner, J. pr. (2) **19**, 306 (1879). — Partheil, B. **24**, 636 (1891). — Liebermann und Cybulski, B. **28**, 581 (1895). — Bülow und Sprösser, B. **41**, 491 (1908).
[7]) O. Fischer und Schindler, B. **41**, 392 (1908). — Bülow und Sprösser, B. **41**, 491 (1908).
[8]) Z. B. Klimont. M. **26**, 565 (1905).
[9]) Scholl, B. **43**, 353 (1910).
[10]) Stülcken, Diss. Kiel (1906), S. 37.
[11]) Soc. **89**, 846 (1906).
[12]) Küster, Z. physiol. **40**, 391 (1904).
[13]) Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. (2) **40**, 344 (1889).
[14]) Erdmann, Ann. **275**, 258 (1893).
[15]) Livache, Mon. sc. (4) **23**, 278 (1909).
[16]) E. Fischer und Freudenberg, Ann. **273**, 59 (1910).
[17]) O. Fischer und König, B. **47**, 1079 (1914).

## II. Umkrystallisieren.

Zur Reinigung in einer passenden Flüssigkeit gelöste Substanzen erhält man durch eine der folgenden Methoden zurück.

### 1. Auskrystallisieren.

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 erhitzt, und hierauf sukzessive der zu lösenden Substanz so viel davon zugesetzt, daß sie sich in der Siedehitze (bis eventuell auf einen kleinen Rest von Verunreinigungen) eben löst. Man filtriert[1]) nun rasch durch ein mit dem siedenden Lösungsmittel gut durchfeuchtetes Faltenfilter unter Benutzung eines Trichters mit sehr kurzem Hals (Fig. 1).



Fig. 1. Filtriertrichter.

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

Man kann auch, 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, um allzurasches Auskrystallisieren zu verhindern, den die Lösung enthaltenden Trichter, 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 größern Krystallen leichter eintritt.

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

Aber selbst dann braucht die Substanz noch nicht rein zu sein, und man kann noch öfters durch Wechsel des Lösungsmittels weitere Reinigung und damit verbundene Erhöhung des Schmelzpunkts erreichen[2]).

Das Umkrystallisieren muß manchmal sehr lange fortgesetzt werden; so brachte Mach[3]), um reine Abietinsäure zu erhalten, das Rohprodukt dreißigmal wieder in Lösung.

Da es oft vorkommt, daß eine Substanz übersättigte Lösungen bildet, muß man sich stets einige Kryställchen des Rohprodukts zum „Impfen" aufbewahren.

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, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Anilin, Pyridin, Picolin, Eisessig, Phenol usw.

[1]) Weiteres über Filtrieren siehe S. 44 ff.
[2]) Ein Beispiel: Cohen, Rec. **28**, 384 (1909). — Weiteres siehe S. 17.
[3]) M. **14**, 190 (1903).

können Krystallverbindungen[1]) bilden, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist. Das Colchicin beispielsweise ist in krystallisierter Form überhaupt nur als Chloroformverbindung erhältlich[2]).

Um eine solche Krystallverbindung zu zerlegen, erhitzt man auf entsprechende Temperatur, oder leitet einen Dampfstrom darüber. Wo beides nicht angängig ist, kann man sich auch oftmals durch Umkrystallisieren aus einem andern Lösungsmittel oder Ausfällen helfen[3]).

Auch anderweitige Veränderungen kann die Substanz durch Umkrystallisieren erleiden, so wird das Bebirin[4]), das aus allen andern Lösungsmitteln amorph ausfällt, durch Methylalkohol in ein krystallisiertes Isomeres verwandelt.

Ebenso wird die Digitogensäure[5]) durch Umkrystallisieren aus Eisessig isomerisiert.

Während das Trimethoxyvinylphenanthren unverändert aus Alkohol umkrystallisiert werden kann, wird es durch Eisessig in Methebenol verwandelt[6]).

Manche andre Substanz verträgt nur das Lösen in niedrigsiedenden Solvenzien (Aloin, Tribrombrenztraubensäure[7]).

Leicht oxydable Substanzen löst man im Wasserstoff- oder Kohlendioxydstrom[8]), oder fügt dem Lösungsmittel, falls dies sonst angängig ist, etwas schweflige Säure zu.

Daß durch Umkrystallisieren von Säuren aus Alkohol Esterifikation, durch Essigsäure bei Hydroxylverbindungen Acetylierung eintreten kann[9]), ist nicht außer acht zu lassen; namentlich ist partielle Veresterung von Säuren und andern hydroxylhaltigen Körpern beim einfachen Umkrystallisieren aus Alkohol öfters beobachtet worden. Es ist dies eine allgemeine Eigenschaft der Chlorhydrate jener aromatischen Aminosäuren[10]), die das Carboxyl in einer aliphatischen Seitenkette enthalten, und wurde ferner u. a. bei Cholalsäure[11]) und Dehydrocholsäure[12]) von Lassar-Cohn, bei Weinsäure von Guerin[13]), bei Brenztraubensäure von Simon[14]), bei Oxalsäure von Erlenmeyer[15]) und bei den Carbinolen der Triarylmethane von Herzig und Wengraf[16]), O. Fischer und Weiß[17]) sowie

[1]) Ähnlich wie die Krystallwasserverbindungen als Hydrate, können die analogen Verbindungen mit andern Lösungsmitteln als Solvate bezeichnet werden. — Siehe auch S. 11, Anm. 1.

[2]) Zeisel, M. **7**, 571 (1886).

[3]) Ein gutes Beispiel: Rohde und Schärtel, B. **43**, 2278 (1910); Entfernung von Krystallbenzol durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther.

[4]) Scholtz, B. **29**, 2054 (1896). — Arch. **237**, 530 (1899). — Herzig und Hans Meyer, M. **18**, 385 (1897).

[5]) Kiliani, B. **37**, 1216 (1904).

[6]) Pschorr und Massaciu, B. **37**, 2789 (1904).

[7]) Siehe S. 16.

[8]) Z. B. Staudinger, B. **41**, 1499 (1908).

[9]) Siehe S. 17, 20, 103. — Ferner Wegscheider, Perndanner und Auspitzer, M. **31**, 1279 (1910).

[10]) Salkowski, B. **28**, 1922 (1895).

[11]) Z. physiol. **16**, 497 (1892).

[12]) B. **14**, 72 (1881). — B. **25**, 805 (1892).

[13]) Ann. **22**, 252 (1837).

[14]) Thèse, Paris (1895).

[15]) Jb. **1879**, 572.

[16]) M. **22**, 610 (1901).

[17]) Ann. **206**, 132 (1880). — B. **33**, 3356 (1900). — Z. f. Farben- u. Textilchemie **1**, 1 (1902).

von Baeyer und Villiger[1]), Rosenstiehl[2]) und Mamontoff[3]) konstatiert.

Ebenso verhalten sich die Dicinnamenylchlorcarbinole[4]) und die Acridiniumbasen, die durch Kochen mit Alkoholen in Carbinoläther übergehn (Decker[5]).

Schwer lösliche Substanzen werden unter Druck in der Einschmelzröhre umkrystallisiert. So krystallisierte Baeyer Phenolphthalein aus auf 150—200° erhitztem Wasser oder verdünnter Salzsäure[6]). Knecht und Hibbert erwärmten das undeutlich krystallisierte Benzopurpurin 4 B in einer Druckflasche mit Alkohol, wodurch nach kurzer Zeit schöne Makrokrystalle entstanden[7]).

Schüttelt man fein gepulvertes Rhodophyllin mit trocknem Äther, so wird, indem ein ganz kleiner Teil vorübergehend in Lösung geht, das Pulver in etwa einer halben Stunde in prächtig glitzernde Krystalle verwandelt[8]).

Manchmal ist es notwendig, das Auskrystallisieren durch starkes Abkühlen zu bewirken, und auch unter Kühlung abzusaugen[9]).

Man benutzt hierzu einen Eistrichter (Fig. 2), der leicht erhalten wird, indem man einen Trichter in einen umgekehrten Absaugkolben steckt, dessen Boden abgesprengt ist und dessen Ansatzrohr zum Abfließenlassen des Schmelzwassers dient.

Einen etwas kompliziertern Eistrichter hat Serger[10]) angegeben.

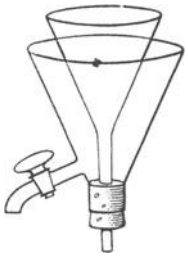


Fig. 2. Eistrichter.

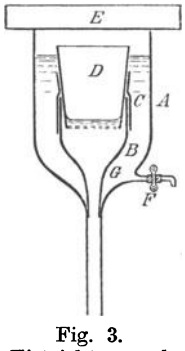



Fig. 3. Eistrichter nach Serger.

*A* ist ein gläserner Mantel, der den eigentlichen Trichter *B* umgibt; *B* ist in *A* bei *G* eingeschliffen. *C* ist eine Gummihülle, die den Gooch tiegel *D* luft- und wasserdicht mit *B* verbindet. *E* ist eine flache Glasschale und *F* ein Abfluß mit Quetschhahn. Zum Gebrauch wird der Raum zwischen Mantel und Trichter bis nahe an den Rand des Gooch-tiegels mit kleinen Eisstückchen gefüllt und ebenso die Schale *E* (Fig. 3).

Einen Apparat zum Ausfrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft beschreibt Brühl[11]).

## 2. Krystallisation durch Verdunsten.

Hat man zu viel Lösungsmittel genommen oder ist die Substanz überhaupt zu leicht löslich, um beim bloßen Stehn wieder Krystalle auszuscheiden,

[1]) B. **37**, 2861ff. (1904).
[2]) C. r. **120**, 192, 264, 331 (1895).
[3]) Russ. **29**, 220 (1897). — Siehe ferner S. 494 und Weishut, M. **34**, 1563 (1913).
[4]) Straus und Caspari, B. **40**, 2691 (1907). — Siehe hierzu Straus und Ackermann, B. **42**, 1820 (1909). — Straus und Hüssy, B. **42**, 2168 (1909).
[5]) B. **38**, 3072 (1905).
[6]) Ann. **202**, 71 (1880).
[7]) B. **36**, 1553 Anm. (1903).
[8]) Willstätter und Pfannenstiel, Ann. **358**, 226 (1908). — Über einen ähnlichen Fall siehe Maaß, B. **41**, 1637 (1908). — Dimroth und Pfister, B. **43**, 2763 (1910). — Willstätter und Stoll, Unters. üb. Chlorophyll, 1914, S. 347.
[9]) Willstätter und Piccard, B. **42**, 1905, 1913, 1915 (1909). — Siehe auch S. 48.
[10]) Ph. C.-H. **50**, 641 (1909).
[11]) B. **22**, 236 (1889).

oder ist sie in der Hitze nahezu ebenso löslich wie in der Kälte, so muß die erforderliche Konzentration entweder durch Abdestillieren oder durch Verdampfen hergestellt werden.

Zum Verdunsten des Lösungsmittels wird die in einer flachen Krystallisierschale befindliche Flüssigkeit in einen Vakuumexsiccator (am besten nach Hempel) gebracht, und ein geeignetes[1]) Absorptionsmittel zugesetzt. Um die Lösung längere Zeit warm zu erhalten, kann man in den Exsiccator eine Thermophorplatte legen.

Eine besondere Art des Krystallisierenlassens durch Verdunsten besteht darin, aus der Lösung der Substanz in dem Gemisch zweier Lösungsmittel, durch geeignete Absorptionsmittel dasjenige zu entfernen, in dem die Substanz leichter oder ausschließlich löslich ist.

Da bei dieser Art des Vorgehns die günstigsten Bedingungen für das vorübergehende Eintreten von Übersättigung gegeben sind, werden auch zumeist besonders gut entwickelte Krystalle erhalten; es wird so auch öfters Krystallbildung erreicht, die auf andere Weise nicht erzielbar ist.

So sind viele Säureamide in konzentriertem, wäßrigen Ammoniak löslich und fallen nach und nach in prächtigen Krystallen aus, wenn man das Ammoniak durch Stehnlassen der Lösung in einer offnen Schale, oder rascher durch einen Luftstrom, entfernt (Hans Meyer).

In gleicher Weise gewinnt man Silbersalze. So löst Krafft[2]) die Säure in kaltem Alkohol, fügt alkoholisches Silbernitrat zu und leitet Ammoniakgas bis zur Wiederauflösung des zunächst ausfallenden Silbersalzes ein. Letzteres krystallisiert dann beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung unter Lichtabschluß über Schwefelsäure, eventuell unter Druckverminderung, rein aus. Diels und Abderhalden[3]) lösen ein gelatinös ausgefallenes Silbersalz in Ammoniak, und erhitzen, bis das Salz, nunmehr in flimmernden Nadeln, auskrystallisiert.

Crossley und Renouf konnten die $\alpha\alpha$- und $\beta\beta$-Dimethyladipinsäure nur so voneinander trennen, daß sie das Gemisch der beiden Säuren in Wasser lösten, Salzsäuregas bis zur Sättigung einleiteten und nunmehr durch Entweichenlassen der Chlorwasserstoffsäure die $\alpha\alpha$-Säure zum Auskrystallisieren brachten[4]).

Ähnlich werden nach Rümpler[5]) Peptone und andre schwer in krystallisierte Form überführbare Körper in wäßrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Ätzkalk ins Vakuum gebracht. Der Alkohol verdunstet dann rascher als das Wasser, und die in letzterm unlösliche Substanz fällt in Krystallen aus.

Man kann auch das leichter lösende Solvens durch Ausschütteln nach und nach entfernen, wie dies Türkheimer[6]) gemacht hat: Eine alkoholisch-benzolische Lösung der rohen Diphenylenglykolsäure wurde noch warm mit warmem Wasser geschüttelt, bis das Wasser den Alkohol extrahiert hatte und die nunmehr unlöslich gewordene Säure ausfiel, während ihre Verunreinigungen im Benzol gelöst blieben.

---

[1]) Siehe S. 93.
[2]) B. **40**, 4786 (1907).
[3]) B. **36**, 3151 (1903).
[4]) Proc. **22**, 252 (1906). — Soc. **89**, 1552 (1906).
[5]) B. **33**, 3474 (1900).
[6]) Diss. Königsberg (1904). — Siehe auch Willstätter und Benz, Ann. **358**, 277 (1908).

Willstätter und Benz[1]) lösten das krystallisierte Chlorophyll in Alkohol, vermischten mit Äther, und wuschen den Alkohol wieder mit Wasser heraus. Aus der übersättigten ätherischen Lösung schied sich dann das Chlorophyll rasch ab. Auf ähnliche Weise gelang die Darstellung krystallisierter Cholsäure[2]) und des krystallisierten Bufotalins[3]).

Die geschilderten Manipulationen leiten zur dritten Art der Krystallgewinnung über.

### 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 usw.

Als Regel gelte, die Flüssigkeiten nicht bis auf jene Temperatur zu erhitzen, bei der die trockne Substanz schmelzen würde, damit man öliges Ausfallen der letztern tunlichst vermeidet.

Durch Ausfällen kann man auch Substanzen reinigen, die Umkrystallisieren aus erwärmten Lösungsmitteln wegen zu großer Zersetzlichkeit nicht vertragen. So wird das leicht veränderliche Nitrosodihydrocarbazol in kaltem Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in Krystallen ausgefällt[4]).

Ebenso wie mittels reiner Lösungsmittel kann man durch Zusatz von Salzlösungen die Löslichkeit der abzuscheidenden Substanz verringern (Aussalzen). Man verwendet zum Aussalzen wäßriger Lösungen namentlich kalt gesättigte Kochsalz- oder Ammoniumsulfatlösungen. Besser dürften noch Soda- und Glaubersalzlösungen wirken[5]).

Da auch Kalium- und Natriumhydroxyd stark aussalzen, werden Kalium- und Natriumsalze oftmals durch konzentrierte Lauge gefällt; natürlich spielt hierbei auch die Löslichkeitsverminderung durch das gleichartige Ion eine Rolle.

### 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 oder Carboxäthylderivate[6]) usw., und nach eventuellem Filtrieren und Umkrystallisieren oder Ausäthern die Verbindung in geeigneter Weise wieder zersetzt[7]). Unter den Salzen sind oftmals solche mit organischen Basen (Anilin[8]), Chinolin[9]), bzw. Säuren besonders geeignet.

---

[1]) Ann. **358**, 280 (1908).
[2]) Wieland und Weil, Z. physiol. **80**, 291 (1912).
[3]) Wieland und Weil, B. **46**, 3316, 3323 (1913).
[4]) Schmidt und Schall, B. **40**, 3229 (1907).
[5]) Über die Theorie des Aussalzens siehe: Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig, Joh. Ambr. Barth (1907), S. 148ff. — Siehe auch S. 16.
[6]) Nierenstein, B. **43**, 1267 (1910).
[7]) Beispiele hierfür: Jacobsen, B. **18**, 357 (1885). — Knoevenagel und Mottek B. **37**, 4475 (1904). — Bülow und Sprösser, B. **41**, 490 (1908).
[8]) Siehe S. 29.
[9]) Nierenstein, B. **43**, 1270 (1910).

Das intermediäre Umkrystallisieren muß manchmal mehrfach wiederholt werden. So führten Knorr und Hörlein[1]) das rohe Isokodein in das saure Oxalat über, krystallisierten letzteres zwölfmal um, schieden die Base ab, und erhielten sie nunmehr nach einmaligem Lösen in Essigester vollkommen rein.

Hat man z. B. ein Phenol zu reinigen, so löst man in Kalilauge und fällt wieder durch Einleiten von Kohlendioxyd. Eventuell gleichzeitig vorhandene Säuren bleiben in Lösung[2]). Analog werden Aminosäuren durch schweflige Säure gefällt usw.

Es muß auch daran erinnert werden, daß sich manche Säuren und Phenole aus ihren Salzen nicht direkt aschefrei abscheiden lassen (siehe S. 503, 594).

Selbst Ammoniumsalze können große Beständigkeit zeigen. So haben Errera und Guthzeit gefunden[3]), daß sich das Ammoniumsalz (und ebenso das Silbersalz) des 2,6-Dioxydinicotinsäureesters aus 50proz. Essigsäure umkrystallisieren läßt. — Mellithsäure hält ebenfalls, aus ihrem Ammoniumsalz in Freiheit gesetzt, sehr hartnäckig Ammoniak zurück. Zu ihrer vollständigen Reinigung muß man sie entweder nach Baeyer[4]) aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausschütteln, was sehr mühselig ist, oder, besser, nach Hans Meyer und Steiner[5]) aus Salpetersäure umkrystallisieren. Auch viele organische Sulfosäuren geben schwer durch Mineralsäuren zersetzliche Alkalisalze[6]).

Anderseits nehmen manche Substanzen, wie die Chlorophyllderivate, sehr leicht Mineralbestandteile auf, und es gelingt dann nicht, sie durch Umkrystallisieren oder Überführen in Salze völlig aschefrei zu erhalten[7]).

Hat man empfindliche Basen abzuscheiden, so fällt man durch Diäthylamin[8]), Bicarbonatlösung[9]) oder mit schwefligsaurem Alkali.

Als schwach saures Fällungsmittel haben Baeyer und Villiger[10]) auch wäßrige Benzoesäure verwendet. Über die Abscheidung von Pyridin- (Chinolin-) carbonsäuren siehe S. 394.

Aromatische Aminosäuren können durch salzsaures Hydroxylamin oder siedende Kaliumalaunlösung in Freiheit gesetzt werden[11]).

Reinigen durch Benzoylieren: Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4103 (1903). — Durch Überführen in den (sauren) Methylester: Windaus, B. **41**, 614 (1908)[12]). — Durch Acetylieren: Gorter, Ann. **359**, 219 (1908). — Durch Überführen eines Alkohols in seine Chlorcalciumverbindung: v. Braun und Bartsch, B. **46**, 3055 (1913).

[1]) B. **40**, 4888 (1907).

[2]) Dieser Satz gilt nicht in aller Strenge: durch Massenwirkung können schwer lösliche Säuren (ev. als saure Salze) partiell mit herausgefällt werden. Siehe S. 502.

[3]) B. **32**, 779 (1899).

[4]) Spl. **7**, 16 (1870).

[5]) M. **35**, 486 (1914).

[6]) Sisley, Bull. (3) **25**, 863 (1901). — Biehringer und Borsum, B. **48**, 1317 (1915). — Siehe auch S. 777.

[7]) Willstätter und Pfannenstiel, Ann. **358**, 208 (1908). — Siehe auch S. 13.

[8]) Bräuer, B. **31**, 2193 (1898). — Wohl und Schweitzer, B. **40**, 100 (1907). — Wohl, B. **40**, 4680, 4689 (1907).

[9]) Dabei kann sich eventuell das Carbonat der Base bilden. O. Fischer und Hepp, B. **22**, 357 (1889).

[10]) B. **37**, 2873 (1904).

[11]) Kliegl, B. **38**, 296 (1905).

[12]) Siehe auch S. 17 und Graebe, B. **33**, 2020 (1900). — Ferner Wheeler und Liddle, Am. **42**, 441 (1909).

Abscheiden und Reinigen von Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw. mittels ihrer Additionsprodukte mit aromatischen Nitroverbindungen.

Gewisse stark nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe[1]) (Dinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Trinitrobenzol, Pikramid, Pikrylchlorid) und Phenole (Trinitrophenol, Trinitroresorcin) verbinden sich mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern, Lactonen, Aldehyden und Ketonen[2]) der aromatischen Reihe zu nicht sehr beständigen, aber meist gut krystallisierenden Additionsprodukten, die meist charakteristische Schmelzpunkte besitzen und schwer löslich sind. Namentlich die Derivate der Pikrinsäure (s-Trinitrophenol) und der Styphninsäure (2, 4, 6 Trinitroresorcin) sind geeignet zur Charakterisierung, Abscheidung und Reinigung derartiger Benzolabkömmlinge.

Über die Bildungsmöglichkeit und Stabilität dieser Verbindungen läßt sich im übrigen nicht sehr viel Allgemeines aussagen. Daß das Vorhandensein von Seitenketten Einfluß ausübt, ergibt sich u. a. daraus, daß von den ungesättigten Phenoläthern die Propenylderivate $R \cdot CH = CH \cdot CH_3$ sich sehr leicht mit Pikrinsäure, Pikrylchlorid und Trinitrobenzol zu krystallisierten Produkten vereinigen, während die isomeren Allylderivate $R \cdot CH_3 \cdot CH = CH_2$ dies unter denselben Umständen nicht tun[3]).

Die Zahl der Molekeln des Nitrokörpers, die addiert werden können, ist im Grenzfall gleich dem der unabhängigen (also nicht kondensierten) Benzolkerne. So kann Azobenzol zwei, ebenso Dibenzyl, Stilben und Tolan zwei, Triphenylmethan drei Moleküle Pikrylchlorid addieren, Naphthalin, Anthracen und Phenanthren nur eins[4]).

Über das physikalisch-chemische Verhalten dieser Substanzen siehe namentlich: Paterno und Nasini, Gazz. **19**, 202 (1889). — Behrend, Z. phys. **15**, 183 (1894). — Kuriloff, Z. phys. **24**, 700 (1897). — Bruni und Carpené, Gazz. **28** II, 71 (1898). — Ssaposchnikoff, Russ. **35**, 1072 (1904). — Kremann, M. **25**, 1241, 1271 (1904); **26**, 143 (1905); **32**, 609 (1911).

Verbindungen mit Pikrinsäure[5]).

Unter diesen sind einerseits die Additionsprodukte mit Kohlenwasserstoffen, anderseits die Salze mit Basen von Bedeutung. Über letztere siehe S. 800. Pikrate von Oxoniumbasen: Willstätter, B. **47**, 2868 (1914).

Im allgemeinen[6]) werden diese Additionsprodukte nur von Substanzen gebildet, die mindestens einen wahren Benzolring enthalten.

Es gelten also für diese Substanzen die weiter oben gegebenen, allgemeinen Regeln von Bruni.

Dementsprechend gibt z. B. auch Reten ein Pikrat[7]), während Hexa-

[1]) Hepp, Ann. **215**, 379 (1882). — Schultz, Chemie des Steinkohlenteers (1882), S. 161.

[2]) Goedicke, B. **26**, 3042 (1893). — Reddelien, J. pr. (2) **91**, 239 (1915).

[3]) Bruni und Tornani, Gazz. **34** II, 474 (1904); **35** II, 304 (1905). — Thiele und Henle, a. a. O. — Siehe auch S. 959.

[4]) Bruni und Ferrari, Ch. Ztg. **30**, 569 (1906). — Thiele und Henle, Ann. **347**, 295 (1906).

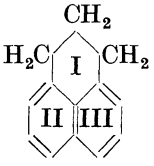
[5]) Fritzsche, Ann. **109**, 247 (1859). — Berthelot, Bull. **7**, 30 (1867). — Küster, B. **27**, 1101 (1894). — Sisley, Bull. (4) **3**, 919 (1908); Indol, Skatol. — Pelet-Jolivet und Henny, Bull. (4) **5**, 623 (1909); β-Naphthol. — Dziewoński und Leyko, B. **47**, 1687 (1914); Dekacyclen.

[6]) Doch liefert auch das Pinen ein Pikrat: Lexstreit, C. r. **102**, 555 (1886). — Tilden und Forster, Soc. **63**, 1388 (1893).

[7]) Fritsche, J. pr. (1) **75**, 281 (1858).

hydroreten, der Fichtelit, sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. Man hat dieses verschiedne Verhalten aromatischer und hydro-aromatischer Verbindung zur Trennung derselben, so z. B. zur Trennung des in der Natur neben Reten vorkommenden Fichtelits von letzterm[1]), zur Abscheidung des Pyrens aus dem Stuppfett[2]) und zur Konstitutionsbestimmung von komplizierten Kohlenwasserstoffen benutzt.

Langstein[3]) hat, unter Berücksichtigung des Umstands, daß weder Di- noch Tetra-[4]) noch Hexahydronaphthalin ein Pikrat liefern, einem aus Pyrensäure durch Reduktion und Kohlendioxydabspaltung erhaltenen Kohlenwasserstoff die Struktur eines Peritrimethylennaphthalins zugeteilt,




weil er (ebenso wie Acenaphthen) ein Pikrat liefert. Wäre Wasserstoff in die Kerne II oder III eingetreten (der durch Wasserstoff ersetzte Carbonylsauerstoff der Pyrensäure befindet sich in Kern I), so wäre der Kohlenwasserstoff in jedem Fall ein Dihydronaphthalin, dürfte also keine Pikrinsäure addieren.

Derartige Schlüsse müssen immerhin mit Vorsicht gezogen werden, denn — wie Hans Meyer, Bondy und Eckert[5]) betonen — das Tetra- und Oktohydroanthracen geben Pikrate, das Dihydroanthracen dagegen nicht[6]), und von den Hexahydroanthracenen reagiert nur eins mit Trinitrophenol[7]). Die Pikrinverbindungen der Kohlenwasserstoffe sind zum Teil gegen Alkohol, Aceton, manchmal auch Benzol, genügend beständig, um umkrystallisiert werden zu können. Es empfiehlt sich, dem Lösungsmittel etwas Pikrinsäure zuzusetzen.

In jedem Fall lassen sich diese Addukte durch wäßriges Ammoniak leicht zerlegen.

Zur Analyse kann man von dem in Wasser unlöslichen Kohlenwasserstoff abfiltrieren, das Filtrat eindampfen, und das zurückbleibende, bei 105—110° getrocknete Ammoniumpikrat wägen.

Titration der Pikrinsäure in diesen Verbindungen nach Küster: S. 800.

Über die Konstitution dieser Verbindungen siehe Reddelien, J. pr. (2) **91**, 216 (1915).

### Styphnate.

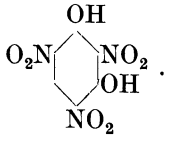
Ebenso wie die Salze und Additionsprodukte der Pikrinsäure, sind jene der Styphninsäure, des Trinitroresorcins, in vielen Fällen gut verwertbar[8]).

---

[1]) Fritsche, J. pr. (1) **82**, 322 (1861).
[2]) Goldschmiedt und Schmidt, M. **2**, 6 (1881).
[3]) M. **31**, 868 (1910).
[4]) Graebe, B. **16**, 3030 (1883).
[5]) M. **33**, 1460 (1912).
[6]) Godchot, Bull. (3) **31**, 1339 (1904).
[7]) Liebermann, Ann. **212**, 25 (1882).
[8]) Hlasiwetz, Jb. **1856**, 698. — Noelting und Salis, B. **15**, 1863 (1882). — Gorter, Arch. **235**, 320 (1897). — Summizer, Diss. Zürich (1907). — Ciusa und Agostinelli, Gazz. **37** I, 214 (1907). — Gibson, Soc. **93**, 2098 (1908). — Agostinelli, Gazz. **43** I, 124 (1912). — Dimroth, Ann. **399**, 34 (1913). — Dimroth und Scheurer, Ann. **399**, 59 (1913). — Willstätter und Fischer, Ann. **400**, 184 (1913).

So wurde das Ätioporphyrin[1]) am reinsten aus seinem krystallisierten Styphnat isoliert.

Darstellung der Styphninsäure[2])



Fein gepulvertes Resorcin wird in kleinen Portionen zur 5—6fachen Menge konzentrierter, ca. 40° warmer Schwefelsäure gesetzt, die sich in einer großen, flachen Schale befindet. Dabei muß kräftig gerührt werden. Man setzt weitere Resorcinmengen immer erst zu, wenn wieder klare Lösung erfolgt ist. Wenn alles eingetragen ist, bringt man aufs kochende Wasserbad; es tritt in Kurzem Ausscheidung der Resorcindisulfosäure ein, welche den Schaleninhalt in einen steifen Brei verwandelt.

Man läßt erkalten und kühlt auch während der folgenden Operation (indem man z. B. die Schale über fließendes kaltes Wasser bringt) soweit ab, daß die Temperatur sich zwischen 10—12° hält.

Nunmehr wird konzentrierte Salpetersäure, der ca. 10% Wasser zugefügt wurden, unter gutem Rühren eingetropft. Die Reaktionsmasse wird bald gelb. Man setzt weiterhin unverdünnte und endlich rauchende Salpetersäure zu, bis der Säurezusatz im ganzen das $2-2^1/_2$fache der theoretischen Menge ausmacht.

Die Reaktionsmasse wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmählich in das $1^1/_2-2$fache Volumen kalten Wassers eingetragen, worauf man das ausgeschiedne hellgelbe Nitroprodukt bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion wäscht und bei 100° trocknet.

Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen noch erhebliche Quantitäten gewonnen werden.

Die Styphninsäure ist, auf diese Art bereitet, bereits nahezu rein; durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol werden große, schwefelgelbe Krystalle vom Smp. 175—176° erhalten. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in 156 Teilen Wasser bei 14°, in 88 Teilen bei 62°.

Die Additionsprodukte an aromatische Kohlenwasserstoffe pflegen gegen Methyl- und Äthylalkohol und Aceton beständig, gegen Äther und Petroläther unbeständig zu sein. Achtung auf Krystallaceton!

Im Gegensatz zu den gelben oder roten Pikraten der Phenylhydrazone sind die entsprechenden Styphnate grün.

### 5. Krystallisation aus dem Schmelzfluß und durch Sublimation.

Manche Substanzen sind nur so gut zum Krystallisieren zu bringen, daß man sie schmilzt (ev. destilliert) und wieder erstarren läßt. Hierher gehört m-Oxybenzoesäuremethylester, vor allem aber Glycylvalinanhydrid, das überhaupt nur so krystallisiert erhalten werden kann, während es sich aus Lösungen stets in amorphem, gequollenem Zustand ausscheidet[3]). Ähnlich verhält sich Camphenhydrat, das nur durch Sublimation in Krystallform übergeht[4]).

[1]) Wie die Pyrrole überhaupt: Willstätter und Stoll, Chlorophyll, S. 390, 397, 412.
[2]) Merz und Zeller, B. **12**, 2037 (1879).
[3]) E. Fischer, B. **40**, 3558 (1907).
[4]) Aschan, B. **41**, 1092 (1908).

Leicht schmelzende Substanzen pflegt man durch Einbringen in eine Kältemischung (Eis-Kochsalz, festes Kohlendioxyd-Aceton) zur Krystallisation anzuregen. Es empfiehlt sich dabei sehr, die Substanz vorher mit Kieselgur anzuteigen[1]), wie ja überhaupt mechanische Reize (Reiben mit einem Glas- oder besser[2]) Kupferstab) den Eintritt der Krystallisation beschleunigen.

Ramberg[3]) bringt l-Brompropionsäure (die bei $-0.3$ bis $-0.5°$ schmilzt) in folgender Weise zum Krystallisieren. Die Säure wird auf etwa $-10°$ in einer Eprouvette abgekühlt, die sodann in ein Dewargefäß, auf dessen Boden sich etwas festes Kohlendioxyd befindet, gestellt wird.

Hierdurch wird ein starker Temperaturabfall in der Flüssigkeit erzeugt, es muß somit die Optimumtemperatur der Krystallisation irgendwo geben. An dieser Stelle beginnt die Ausscheidung der festen Phase.

Der beschriebne Kunstgriff kann auch in vielen andern Fällen mit Erfolg benutzt werden, u. a. als Ersatz des Impfens bei kryoskopischen Bestimmungen, indem man ein erbsengroßes Stück Kohlendioxyd (bzw. Eis) gegen die Wand des Gefrierrohrs preßt.

### 6. Impfen.

Wenn eine krystallisationsfähige Substanz hartnäckig überschmolzen bleibt, oder durch Verunreinigungen am krystallinischen Erstarren gehindert wird, kann man die Krystallisation durch Berührung mit einem Krystallsplitterchen (ev. des Rohprodukts) einleiten. Man kann diesen Vorgang auch zu Identifizierungen benutzen, da im allgemeinen nur ein Krystall der gleichen Art imstande ist, die Übersättigung aufzuheben[4]).

So hat Ladenburg[5]) die Spaltung des synthetischen, racemischen Coniins mittels des d-Bitartrats ausgeführt. Zu der sirupösen, nicht krystallisierbaren Lösung wurde ein Splitter natürlichen, rechtsdrehenden Coniinbitartrats hinzugefügt. Es begann 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 die Krystallisation schon durch Impfen mit chemisch nahestehenden Substanzen in Gang gebracht werden konnte.

So hat Städel[6]) Äthylacetanilid durch ein Stäubchen Methylacetanilid, m-Kresol[7]) durch eine Spur Phenol zum Krystallisieren gebracht.

Propylidenessigsäuredibromid[8]) erstarrt durch Impfen mit Äthylidenpropionsäuredibromid, Methenyldiparatolyltriaminotoluol durch Infizieren mit fester Äthenylverbindung[9]). Dimethylaminbishydrochlorid durch Impfen mit saurem Tetramethylammoniumchlorid[10]).

---

[1]) Hess, Mitt. d. Artill.- u. Geniewesens 1876. — Will, B. **41**, 1112, 1118 (1908). — Siehe Hans Meyer, M. **22**, 415 (1901).

[2]) Young, Am. soc. **33**, 148 (1911).

[3]) Ann. **370**, 235 (1909).

[4]) Krystallographische Identifikation durch Fortwachsen: Lehmann, Krystallanalyse, S. 9. — Winzheimer, B. **41**, 2381 (1908).

[5]) B. **19**, 2582 (1886).

[6]) B. **18**, 3444 Anm. (1885).

[7]) B. **18**, 3443 (1885).

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

[9]) Green, B. **26**, 2778 (1893).

[10]) Kaufler und Kunz, B. **42**, 385 (1909).

Noch bemerkenswerter ist ein von Anschütz beobachteter[1]), von Hans Meyer[2]) bestätigter Fall. Danach bleibt Citraconsäureanhydrid selbst bei — 18° flüssig, erstarrt aber sofort vollständig bei der Berührung mit einer Spur Itaconsäureanhydrid.

In gleicher Weise hat Skraup[3]) γ-Chlorchinolin durch α-Chlorchinolin zum Krystallisieren gebracht.

Dagegen kommen aber doch auch wieder Fälle vor, wo „reine" Substanzen durch Impfen nicht zum Erstarren gebracht werden können, die Impfkrystalle vielmehr selbst in Lösung gehn[4]). Offenbar gehn derartige Substanzen leicht in unkrystallisierbare Isomere über; denn daß sich ein Impfkrystall in der unterkühlten Schmelze der reinen Substanz löst, ist nach der Theorie unmöglich. Es genügen aber oft auch minimale, sonst kaum nachweisbare Mengen von Verunreinigungen, um die Krystallisationsgeschwindigkeit außerordentlich herabzusetzen (Zuckersirupe).

Eine eigentümliche Beobachtung von Gluud registrieren E. Fischer und Raske[5]). Die Isolierung von krystallisiertem Tetraacetylglucosepyridiniumbromid ist nur dadurch zu erreichen, daß man dem Gemisch der Komponenten (15 g β-Acetobromglucose in 30 g Pyridin gelöst) 5 ccm Phenol zusetzt. Das einmal krystallisierte Salz läßt sich dann aus Methyläthylketon reinigen.

## III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit (Einheitlichkeit).

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

Nicht immer ist man übrigens imstande, ein Gemisch zweier Substanzen durch Umkrystallisieren zu trennen[6]), namentlich wenn es sich um Isomere handelt[7]).

Diese Beobachtung hat z. B. V. Meyer[8]) bei der sog. α-Thiophencarbonsäure gemacht, die ein untrennbares Gemisch von α- und β-Thiophencarbonsäure von konstantem Schmelzpunkt, bestimmter Löslichkeit usw. bildet). Ähnlich verhalten sich die Tribromverbindungen des α- und β-Thiotolens[8]) [9]) und anscheinend auch α- und β-Thiophensulfosäure[9]).

Nach Voerman[10]) ist der Fall der α-Thiophencarbonsäure durch die

---

[1]) B. **14**, 2788 (1881).
[2]) M. **22**, 415 (1901).
[3]) M. **10**, 730 (1889).
[4]) Rainer, M. **25**, 1041 (1904). — Siehe auch Diels und Stephan, B. **40**, 4339 (1907).
[5]) Ostromisslensky, B. **41**, 3036 (1908).
[6]) Kolbe und Lautermann, Ann. **119**, 139 (1861). — Hlasiwetz und Barth, Ann. **134**, 276 (1865). — Cohn, Z. physiol. **17**, 306 (1892). — Perrier und Caille, C. r. **146**, 769 (1908). — Über die Trennung von Gemischen durch mechanische Operationen (Schlemmen, Sieben, Auslesen) siehe S. 12.
[7]) Über Mischkrystalle von Oxyfenchensäuren: Ann. **315**, 285 (1901). — Thuyonsemicarbazone: Ann. **336**, 255, 256, 265, 269, 270 (1904). — Terpenisoxime: Ann. **346**, 257 (1906). — Terpinmodifikationen: Ann. **356**, 204 (1907). — Benzoylcyclo-(1, 3-)methylhexanonoxim: Ann. **332**, 339 (1904).
[8]) Ann. **236**, 200 (1886). — Gattermann, Kaiser und V. Meyer, B. **18**, 3005 (1885). — Andre Fälle: Perrier und Caille, Bull. (4) **3**, 654 (1908).
[9]) V. Meyer und Kreis, B. **17**, 787 (1884).
[10]) Rec. **26**, 293 (1907).

Fähigkeit der $\alpha$- und $\beta$-Thiophencarbonsäuren, Mischkrystalle zu bilden, zu erklären. Stoffe aber, die Mischkrystalle bilden, sind natürlich sehr schwer, oder gar nicht trennbar[1]).

Wegscheider[2]) kommt im Anschluß an seine Beobachtungen über die Krystallisationsverhältnisse der isomeren Nitrohemipinmethylestersäuren[3]) zu folgendem Schluß:

„Wenn zwei Isomere bei allen Temperaturen die Regel von Carnelley und Thomsen[4]) über das konstante Löslichkeitsverhältnis genau befolgen, und wenn das Verhältnis der Löslichkeiten gleich ist der Zusammensetzung des eutektischen Gemisches, so geben ihre Gemische beim Umkrystallisieren neben andern Fraktionen, die bestenfalls den einen der beiden Stoffe rein liefern können, ein Gemisch von scharfem Schmelzpunkt, welches beim Umkrystallisieren höchstens mit Hilfe von Übersättigungserscheinungen oder mechanisch getrennt werden kann."

In seltenen Fällen bilden auch Substanzen verschiedner Zusammensetzung Mischkrystalle, so das aktive Carvoxim mit dem aktiven Carvotanacetoxim. Das entstehende Produkt hat auffallende Beständigkeit, ändert auch bei mehrfachem Umkrystallisieren seinen Habitus und Schmelzpunkt nicht merklich, und macht ganz den Eindruck einer durchaus einheitlichen Substanz[5]).

Läßt die Methode der Schmelzpunktbestimmung im Stich, so verwandelt man die Substanz, falls sie eine Säure ist, in verschiedne Fraktionen von Silber-, Magnesium- oder Bleisalzen, deren Metallgehalt bestimmt wird. Basen gelangen als Platin- oder Gold-Doppelsalze, Kohlenwasserstoffe als Pikrate oder Styphnate[6]) zur Untersuchung usw.

Falls es angängig ist, werden auch Gruppenreaktionen (Methoxylbestimmung usw.) ausgeführt.

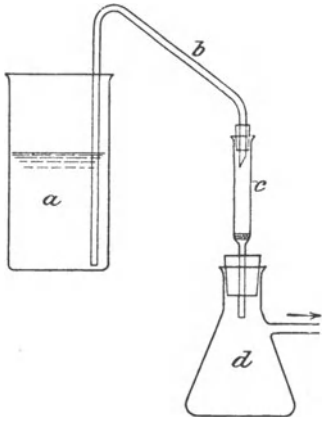



Fig. 4.
Filtration nach Stritar.

## IV. Filtrieren.

Eine außerordentlich praktische Vorrichtung zum raschen Filtrieren von Niederschlägen für die Analyse — so speziell auch zum Sammeln von Halogensilber — hat Stritar[7]) angegeben (Fig. 4). In das Becherglas *a*, das die zu filtrierende, womöglich warme, Flüssigkeit enthält, wird ein heberartig gekrümmtes Rohr *b* von ca. 5 mm lichter Weite, das seinerseits durch Kautschukstopfen mit dem gewognen Filtrierröhrchen *c* und dem Absaugkolben *d* luftdicht verbunden ist, eingeführt. Man saugt erst die überstehende Flüßigkeit, dann den Niederschlag und das Waschwasser ab, entfernt schließlich *b*, und wäscht *c* nochmals aus.

Das möglichst (ev. unter Zuhilfenahme von

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., IIa, 153 (1906).
[2]) Z. physiol. **80**, 509 (1912).
[3]) Wegscheider und Müller, M. **33**, 899 (1912).
[4]) Siehe S. 145.
[5]) Wallach, Ann. **403**, 83 (1914). — Siehe auch Harries, B. **34**, 1931 (1901).
[6]) Siehe S. 41.
[7]) Z. anal. **42**, 582 (1903). — Siehe auch Schaumann, Z. anal. **47**, 235 (1908).

Alkohol, dann Aceton oder Äther) trocken gesaugte Rohr wird entweder im Trockenkasten, oder, unter beständigem Durchsaugen von Luft und unausgesetztem Drehen über der Flamme eines Bunsenbrenners, zur Gewichtskonstanz gebracht.

Einen Apparat zum Filtrieren in einem beliebigen Gasstrom und daher auch bei Abschluß von Feuchtigkeit der Luft und Sauerstoff hat Steinkopf[1]) angegeben. Der Apparat (Fig. 5) gestattet, in ununterbrochener Reihenfolge im Wasserstoffstrom zu reduzieren, abzufiltrieren, umzukrystallisieren, auszuwaschen und zu trocknen.

In den Kolben *A* kommt die Substanz, worauf der ganze Apparat von den beiden an den Enden des Systems angeschlossnen Wasserstoffentwicklern

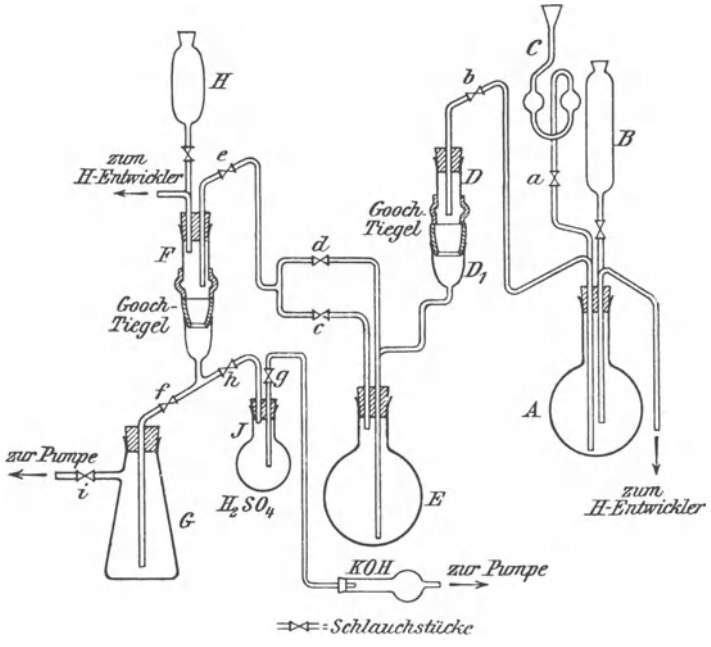



Fig. 5. Filtration nach Steinkopf.

an mit Ausnahme des durch den Hahn *h* ausgeschalteten Kolbens *J* evakuiert, dann von beiden Seiten mit Wasserstoff gefüllt wird. Dieser Vorgang wird wiederholt. Ist alle Luft durch Wasserstoff ersetzt, so wird *b* abgeschlossen, und vom rechten Entwickler aus nach Öffnen von *a* ein konstanter Gasstrom eingeleitet, wobei die Kugeln von *C* zum Abschluß gegen äußere Luft mit Wasser gefüllt sind. Aus *B* wird dann die Reaktionsflüssigkeit od. dgl. tropfenweise eingelassen. Ist die Reaktion in *A* beendet, so wird die Lösung vom Rückstand durch einen Goochtiegel, der mittels eines Schlauchstücks mit *D* und $D_1$ verbunden ist und in dem sich eine angefeuchtete, dünne Asbestschicht und darauf eine durchlöcherte Porzellanplatte befindet, in den Kolben *E* filtriert. Zu diesem Zweck wird nach Verschluß von *A* die Saugpumpe bei *i* in Tätigkeit gesetzt und nun *b* geöffnet, während Quetschhahn *d*

[1]) B. **40**, 400 (1907). — Siehe auch Beckmann und Paul, Ann. **266**, 4 (1891). — Dinglinger, D. R. P. 162 821 (1905). — Claaß, Z. anal. **54**, 47 (1915). — Apparat zum Filtrieren ätzalkalischer Flüssigkeiten: Rinne: Ch. Ztg. **31**, 411 (1907).

zur Verhinderung sofortigen Weiterdrückens der Flüssigkeit aus dem Kolben *E* geschlossen wird. Nach Schließen von *e* läßt man die Flüssigkeit in *E* erkalten, wobei das Salz auskrystallisiert. Um dieses von der Mutterlauge zu trennen, drückt man den Kohleninhalt von *E* nach Verschluß von *c* durch den mit einem gewöhnlichen Filter belegten Goochtiegel *F*, indem man *d* öffnet, bei *i* die Pumpe in Tätigkeit setzt und bei *e* öffnet. Nach Verschluß von *e* kann dann der Niederschlag von *H* aus mit irgendeiner Waschflüssigkeit ausgewaschen, auch, wenn nötig, getrocknet werden, indem man *f* verschließt und den mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Kolben *J* nach Öffnung von *g* evakuiert. Nach Schließen dieses Hahns wird dann durch *h* die Verbindung zwischen dem Niederschlag und dem Trockenapparat *J* hergestellt, aus dem linken Entwickler das Ganze mit Wasserstoff gefüllt, wieder evakuiert und so der Niederschlag im wasserstoffverdünnten, mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Raum zum Trocknen sich selbst überlassen.

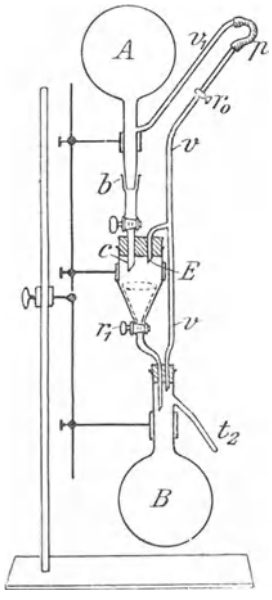



Fig. 6.
Apparat von Radulescu.

Der Apparat läßt sich auch für Gase mit höherm spezifischen Gewicht als Luft, z. B. Kohlendioxyd, verwenden; man muß nur *C*, sowie das in *G* und *J* reichende Rohr weiter herausziehen, damit die Luft nach oben verdrängt werden kann.

Einen weitern Apparat zum Filtrieren im geschlossenen, mit einem indifferenten Gas gefüllten Raum beschreibt Radulescu [1]) (Fig. 6). Er setzt sich aus den Behältern *A* und *B*, die durch die Leitung $vv_1$ verbunden sind, zusammen. Die gesamte Apparatur ist um die Mittelachse drehbar, so daß *A* nach unten, *B* also gleichzeitig nach oben gedreht werden kann. An *A* schließt sich das Hahnrohr *bc* an. In *E* kann nach Wunsch ein Filter (Papier, Asbest oder Glaswolle) eingesetzt werden. Die Reaktion wird in dem Kolben *A*, der sich dabei in Tiefstellung befinden muß und noch nicht mit *E* verbunden ist, ausgeführt; dann wird *bc EB* angeschlossen, *A* nach oben gedreht, der Schlauch *p* als Verbindung von *v* und $v_1$ eingefügt und die Hähne $r_0$ und $r_1$ geschlossen; $t_2$ wird dann mit einem Kühler verbunden, der zu einem Gefäß führt, das mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Durch Anstellen dieser wird die gesamte Vorrichtung luftleer gemacht und darauf das inerte, trockne Gas eingeführt. Man öffnet nun alle Hähne und setzt die Filtration tropfenweise in Gang. Die Filtration kann auch durch geeignetes Anstellen eines geringern Drucks im untern Teil der Apparatur erleichtert werden.

Zur Isolierung von Substanzen, die Kautschuk angreifen, zum Auswaschen mit Acetylchlorid usw. bei Feuchtigkeitsabschluß, verfährt E. Fischer folgendermaßen [2]): (Fig. 7.)

*a* ist der Stöpselzylinder, in dem die Reaktion vorgenommen wird, und *b* der Tonzylinder, in den mittels eines Gummistopfens das Rohr *c*, das fast bis zum Boden reicht, eingesetzt ist. Die Flasche *a* ist mit einem doppelt

[1]) Bulet. Soc. de Stiinte din Bucuresti **16**, 191 (1908). — Siehe auch Lachwitz, Diss. Rostock (1908).

[2]) B. **38**, 616 (1905). — Unters über Aminosäuren usw. S. 433 (1906).

durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den einerseits das Rohr *c* und anderseits das Rohr *d* durchgeht. *d* verzweigt sich in *e* und *f*, die beide mit Glashähnen versehen sind; *f* dient dazu, die Waschflüssigkeit aus der Flasche *g* zu entnehmen, *e* führt zu dem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Turm *h* und der mit Schwefelsäure gefüllten Flasche *i*, die dazu dienen, einen trocknen Luftstrom in *a* hineinzuleiten. Das Rohr *c* steht durch den Gummischlauch *k* mit der Saugflasche *l* in Verbindung. Wird bei *l* evakuiert, so geht die in der Flasche *a* enthaltene Flüssigkeit durch die Tonzelle und das Rohr dorthin. Gleichzeitig läßt man durch *e* einen langsamen, getrockneten Luftstrom in das Gefäß eintreten. Der größte Teil des Niederschlags setzt sich fest an die Tonzelle an. Um zu waschen, schließt man den Hahn bei *e* und öffnet bei *f*, worauf die Waschflüssigkeit aus der Flasche *g* nach *a* übertritt. *g* enthält frisches Acetylchlorid, sie wird später durch eine andere mit Petroläther, der über Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, ersetzt. Damit das Übersteigen der Waschflüssigkeit erleichtert wird, ist es ratsam, die Flasche *a*,

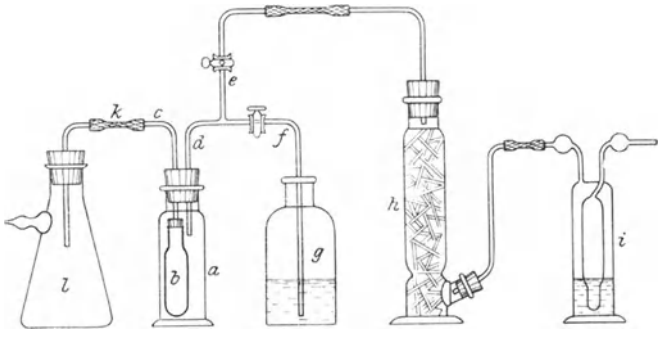



Fig. 7.
Auswaschen bei Feuchtigkeitsausschluß nach E. Fischer.

in der bei der hohen Tension der verwendeten Flüssigkeit nur sehr geringer Minderdruck herrscht, durch Einstellen in eine Kältemischung oder durch Aufspritzen von Äther momentan abzukühlen. Noch bequemer wird die Operation, wenn in die Flasche *a* ein drittes, in der Zeichnung fehlendes, Rohr mit Hahn einmündet, das direkt mit der Saugpumpe verbunden werden kann. Einmaliges Waschen mit so viel Acetylchlorid, daß die Flasche *a* bis zur Höhe des Niederschlags damit gefüllt ist, und zweimaliges Waschen mit der gleichen Menge Petroläther genügen, um ein analysenreines Präparat zu gewinnen. Zum Schluß wird unter gleichzeitigem Zutritt des getrockneten Luftstroms scharf abgesogen, dann der Niederschlag möglichst rasch in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Vakuumexsiccator übergeführt und hier zur Entfernung der letzten Reste Petroläther etwa eine Stunde getrocknet.

Das Verfahren ist wohl für manche ähnliche Fälle verwendbar. Selbstverständlich läßt sich hier auch die von Beckmann und Paul[1]) angegebne Waschvorrichtung anbringen, wenn man es mit Flüssigkeiten zu tun hat, die nicht, wie Acetylchlorid, Kautschukschläuche angreifen, oder wenn man mit Substanzen arbeitet, die die Luft nicht vertragen und deshalb in einem indifferenten Gasstrom filtriert werden müssen.

[1]) Ann. **266**, 4 (1891).

## V. Absaugen und Trocknen der Krystalle[1]).

Die beim Reinigen der Substanzen erhaltenen Krystalle werden von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen befreit. Ist die Substanz sehr leicht löslich, oder die Mutterlauge sehr zähflüssig, so preßt man die Krystalle zwischen nicht faserndem (gehärtetem) Filterpapier ab, oder streicht sie auf hart gebrannte unglasierte Tonplatten.

Skraup[2]) empfiehlt, im letztern Fall die auf der Tonplatte befindliche Substanz in einen Exsiccator zu bringen, der mit dem in der Mutterlauge enthaltenen 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.

Richards[3]) schlägt vor, die Abtrennung der Mutterlauge von den Krystallen durch Zentrifugieren zu bewirken. Man kann dabei auch ohne Maschine auskommen, wenn man folgendermaßen vorgeht. Ein kurzes, dickwandiges Reagensglas wird am Boden mit einem feinen Ausflußrohr versehen. Dieses Rohr ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen mit einem kleinern Reagensglas verbunden, das zur Aufnahme der Mutterlauge dient. Die Krystalle ruhen auf einem kleinen Platinkonus, einer Siebplatte, oder einer Kugel. Jedes Glas wird oben mit einer starken Drahtschlinge versehen und das Kleinere noch an das Größere mit Draht befestigt. Am Drahtgriff des obern Glases wird eine starke Schnur befestigt und das Ganze so schnell als möglich in einem Kreis von ca. 2 m Durchmesser in der Luft rotieren gelassen.

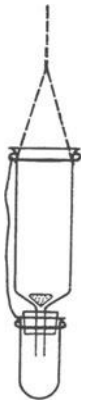


Fig. 8. Zentrifuge nach Richards.

Einen andern geeigneten Apparat beschreibt Baxter, Am. soc. **30**, 287 (1908).

Sehr feinkörnige oder schleimige[4]) Niederschläge, oder solche, die beim Auswaschen leicht kolloid werden, saugt man auf einem Filter ab, auf das man eine Schicht ausgeglühter Kieselgur gebracht hat[5]) oder vermischt sie damit.

Lösungen, die das Filterpapier angreifen, z. B. stark salzsaure, werden auf Nitrocellulose abgesaugt[6]), oder man benutzt die säure- und alkalifesten Filtriersteine von Schuller[7]), die mit Asbest oder Bleiwolle (z. B. beim Filtrieren konzentrierter schwefelsaurer Lösungen) abgedichtet werden.

Abpressen mit der hydraulischen Presse: Diels und Farkas, B. **43**, 1960 (1910).

Absaugen unter Abkühlen (auf $-30°$) Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 101, 132, 136 (1910). — Siehe auch S. 35.

---

[1]) Siehe auch S. 88 ff.

[2]) M. **9**, 794 (1888). — Blezinger, Diss. Erlangen (1908), S. 38.

[3]) Am. soc. **27**, 104 (1905). — B. **40**, 2771 (1907). — Am. soc. **30**, 285 (1908).

[4]) v. Lippmann, B. **46**, 3862 (1913).

[5]) Wiechowski, Bioch. **19**, 381 (1909). — E. Fischer und Delbrück, B. **42**, 2783 (1909).

[6]) Leuchs und Boll, B. **43**, 2370 (1910).

[7]) Isny, Württemberg. — Siehe Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 483 (1914)

## VI. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung.

Blau hat zuerst nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht[1]), 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 (Mischungskrystalle) geben[2]). Das Herabgehn des Schmelzpunkts beträgt bei Nichtidentität oft über 30°[3]), selbst 40°[4]), manchmal allerdings[5]) auch nur sehr wenig ($^1/_2$—1°).

Sehr wertvolle Dienste hat diese Methode u. a. zur Unterscheidung der Dipenten- und Terpinenderivate geleistet[6]).

Da man beim Mischen im allgemeinen nicht jenes Verhältnis der Komponenten voraus bestimmen kann, welchem das Maximum der Depression entspricht, empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen eine Mischschmelzpunktskurve aufzunehmen[7]).

Gemische zeigen im übrigen nur in gewissen Ausnahmsfällen scharfen Schmelzpunkt, sie werden daher ein dem Schmelzen vorangehendes Sintern erkennen lassen[8]).

Zeigt die zu identifizierende Substanz selbst beim Schmelzpunkt charakteristische Erscheinungen: Farbenänderungen, Sintern usw., so untersucht man auch die beiden Proben am selben Thermometer in gleichen Capillaren nebeneinander. (Siehe auch S. 101ff.)

Aktive Substanzen, deren racemische Form höhern Schmelzpunkt besitzt, kann man auch so identifizieren, daß man die gleiche Menge der optischen Antipode zumischt und beobachtet, ob der Schmelzpunkt steigt.

So erhielten Zerner und Waltuch[9]) ein rechtsdrehendes Osazon vom Smp. 162—163°, das sie für l-Xylosazon anzusehen gute Gründe hatten.

Um zu entscheiden, ob dieses Osazon wirklich dem Xylose- und nicht etwa dem Arabinosetypus entstamme, stellten die Autoren ein Gemisch annähernd gleicher Teile l-Xylosazon und des fraglichen Pentosazons her. Das Gemisch schmolz bei 200°, nach dem Umkrystallisieren bei 208—210° (und war optisch inaktiv und schwerer löslich). Reines d, l-Xylosazon schmilzt bei 210—215°. Das fragliche Osazon muß also d-Xylosazon sein.

## VII. Umscheiden.

Willstätter und Hocheder verstehn[10]) unter „Umscheiden" das Auflösen und Wiederabscheiden eines Stoffs aus der Lösung in nicht krystallisiertem Zustand.

[1]) M. **18**, 137 (1897). — Die Tatsache selbst und ihre Verwendbarkeit war schon früher bekannt, siehe Kipping und Pope, Soc. **63**, 558 (1893); **67**, 371 (1895). — Pope und Clarke, Soc. **85**, 1336 Anm. (1904). — Wegscheider, M. **16**, 111, 124 (1895); **28**, 823 (1907). — Anschütz, Ann. **353**, 152 (1907).

[2]) Wegscheider, Perndanner und Auspitzer, M. **31**, 1254 (1910).

[3]) Liebermann, B. **10**, 1038 (1877).

[4]) Haiser und Wenzel, M. **31**, 360 (1910).

[5]) Auwers, Traun und Welde, B. **32**, 3320 (1899). — Wallach, Ann. **336**, 16 (1904). — Diels und Stephan, B. **40**, 4339 (1907).

[6]) Wallach, Ann. **350**, 146 (1906).

[7]) Hans Meyer und Beer, M. **33**, 328 (1912); **34**, 1202 (1913). — Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1125, 1135 (1913).

[8]) Siehe hierzu auch Stock, B. **42**, 2059 (1909).

[9]) M. **34**, 1649 (1913). — Bioch. **58**, 412 (1913).

[10]) Ann. **354**, 221 (1907). — Siehe auch S. 14.

Man geht hierzu wie beim Umkrystallisieren vor, ermangelt aber meist der Kontrolle der zunehmenden Reinheit durch die Schmelzpunktsbestimmung.

Es ist daher beim fraktionierten Umscheiden steter analytischer Vergleich der Fraktionen geboten.

Diese Reinigungsoperation ist auch oftmals bei flüssigen Stoffen anwendbar.

So reinigten Willstätter und Hocheder[1]) das Phytol durch Lösen in Holzgeist und Filtrieren von der kleinen Menge ausgeschiedner Öltröpfchen. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols im Vakuum wurde diese Reinigung mit geringern Mengen des Lösungsmittels noch viermal wiederholt.

## Dritter Abschnitt.

# Sublimieren.

Die einfachste Methode des Sublimierens, zwischen zwei durch ein Filtrierpapier getrennten Uhrgläsern, die vorsichtig im Luftbad erhitzt werden, stammt von Kolbe[2]).

Statt des obern Uhrglases nimmt man zweckmäßiger einen Trichter, oder man verwendet einen Erlenmeyer-Kolben, ein Becherglas, in dem ein Dreifuß aus Glas steht, der die trennende Papierscheibe trägt[3]) und durch das man einen Kohlendioxydstrom schickt, eine Retorte[4]) oder einfacher eine Verbrennungsröhre usw.

Apparate mit Wasserkühlung haben Landolt[5]), Brühl[6]), Hertkorn[7]) u. a. angegeben, sie alle erfüllen nur in seltenen Fällen in befriedigender Weise ihren Zweck.

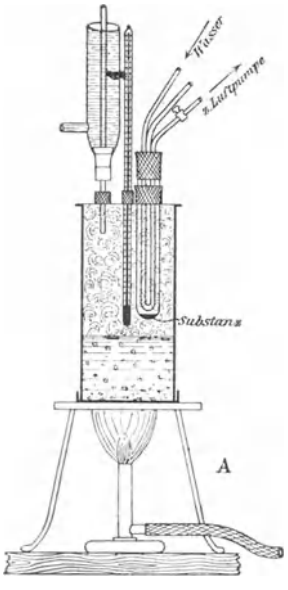
Weit besser sind Apparate, die Arbeiten im Vakuum gestatten. Von Wichtigkeit ist dabei die Einhaltung möglichst niedriger Temperatur. Volhard[8]) erhitzt die Substanz zwischen Asbestpfropfen in einer Verbrennungsröhre, die von einer Seite mit der Pumpe in Verbindung steht, während von der andern Seite getrocknete Luft eintritt, deren Menge durch einen Quetschhahn reguliert wird. Die Röhre befindet sich zum Teil in einem Lufttrockenkasten.

Der anbei reproduzierte praktische Apparat von Arctowski[9]), dessen Zusammenstellung sich aus den Figuren ergibt, gestattet sowohl mit Flüssigkeitsbädern (Fig. 9), als auch, für höhere Temperaturen, im Luftbad zu arbeiten (Fig. 10). Er ist ebenso wie der Volhardsche nur für die Verarbeitung geringer Substanzmengen gut geeignet.

Ein andrer Apparat ist von Riiber[10]) angegeben worden. Der eigentliche, ganz aus Glas gefertigte Sublimationsapparat (Fig. 12) besteht aus einem ver-

[1]) Ann. **354**, 245, 246 (1907).
[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]) B. **18**, 57 (1885).
[6]) B. **22**, 248 (1889).
[7]) Ch.-Ztg. **16**, 795 (1892).
[8]) Volhard, Ann. **261**, 380 (1891). — Siehe auch Sckworzon, Z. ang. **20**, 109 (1907).
[9]) Z. an. **12**, 225 (1896).
[10]) B. **33**, 1655 (1900).

tikalen Glaszylinder $A$, der mit der Pumpe in Verbindung gebracht wird und unten mit einem angeschliffenen Töpfchen $C$ verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in $C$, legt auf ein paar vor-



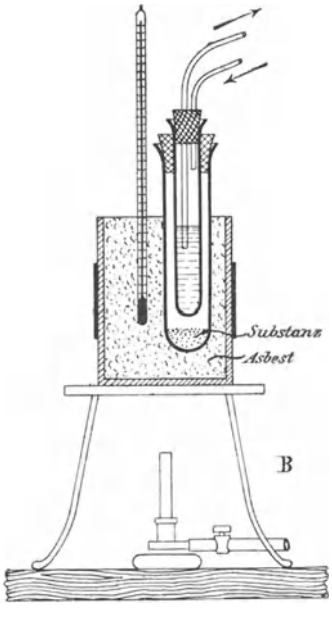




Fig. 9 und 10. Apparat zum Sublimieren nach Arctowski.

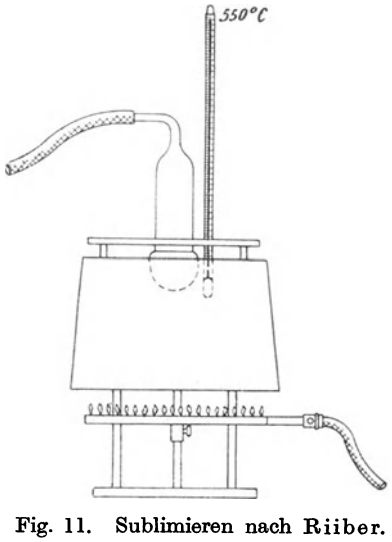



Fig. 11. Sublimieren nach Riiber.

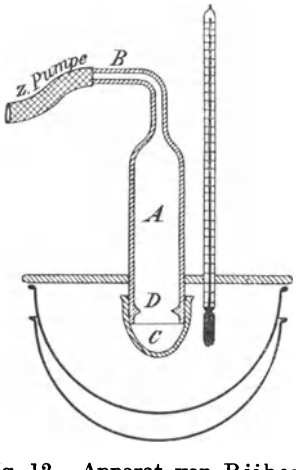



Fig. 12. Apparat von Riiber.

stehende Glaszäpfchen ein paar Scheiben Filtrierpapier, oder ein Uhrglas, verschließt den Zylinder und erhitzt entweder in zwei eisernen Schalen (Fig. 12) oder im Lothar Meyerschen Luftbad (Fig. 11), nachdem man mit der Pumpe verbunden hat.

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

Ein Kunstgriff, der darin besteht, daß der Schliff des Töpfchens an den Zylinder 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 ihrem Dampf sättigt und die Substanz wieder in den kältern Teilen des Apparats abgibt, wodurch die Sublimation auch ermöglicht wird, wenn die Dampfspannung des benutzten Stoffs weit unter dem angewendeten Druck liegt.

Der Riibersche Apparat hat sich in vielen Fällen gut bewährt. So gelingt[1]) nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen, die, wie Indigo[2]), Monobrom- und Dibromchinizarin bei dem gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter großen Substanzverlusten sublimieren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedner Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, daß schon die eine, dagegen noch nicht die andre sublimiert, was sich in dem Glasapparat sehr gut sehen läßt. Ferner läßt sich die Sublimationstemperatur gut ermitteln.

Man kann auch durch Wägen des ganzen Apparats und des untern 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 gebundenem Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Brom gut bewährt. Sollte die oxydierende Wirkung des Luftstroms die Anwendung eines indifferenten Gases wünschenswert machen, so läßt sich das durch eine kleine Änderung leicht erreichen.

Das am meisten benützte Modell hat 25 mm innern Durchmesser, wiegt ca. 80 g und genügt für 1—4 g Substanz; mit einem größern Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in drei Stunden sublimiert.

Um zu verhindern, daß das Töpfchen *C* nach dem Erhitzen an *A* haften bleibt, wird der Glasschliff mit ein wenig Graphitpulver eingerieben[3]).

### Apparat von Diepolder[4]).

Dieser in Fig. 13 abgebildete Apparat ist eine Modifikation des Riiberschen. Er hat vor diesem den Vorzug, daß er keinen Schliff besitzt und das Arbeiten bei verschiednem Druck und mit beliebigen Bädern und Gasen gestattet.

In das unten geschloßne, äußere Glasrohr passen möglichst genau ein Glasbecherchen und das Rohr zur Aufnahme des Sublimats. An letzteres Rohr ist ein dünneres angesetzt, das durch die Mitte des Stopfens nach außen führt. Die Substanz bringt man in das Glasbecherchen, läßt dieses in das Rohr hineingleiten und stellt dann den Apparat mit einem Gummistopfen so zusammen, wie es aus der Abbildung zu ersehen ist. Über das Becherchen kann man noch vorher ein Scheibchen Filtrierpapier legen, um Zurückfallen der bereits sublimierten Substanz zu verhüten. Man bringt dann das untere Ende des Apparats in ein beliebiges Bad. Durch das rechtwinklig gebogne Rohr,

---

[1]) Liebermann und Riiber, B. **33**, 1658 (1900).
[2]) Sommaruga, Ann. **195**, 305 (1879).
[3]) Der Apparat ist von den Firmen Max Stuhl, Berlin, Philippstr. 22 und E. Gerhardt, Bonn, das Lothar Meyersche Luftbad von C. Bühler, Tübingen, zu beziehen.
[4]) Ch.-Ztg. **35**, 4 (1911). — Eder, Arch. **253**, 14, 17 (1915).

welches seitlich im Stopfen angebracht ist, leitet man einen ganz langsamen Luft- oder Gasstrom, der die Dämpfe der Substanz in die Höhe führt und Absetzen des Sublimats zwischen den Röhren verhindert. Im Innern des Rohrs über dem Becherchen setzt sich das Sublimat meistens in sehr gut ausgebildeten Krystallen ab.

Will man im luftverdünnten Raum sublimieren, so verbindet man das gerade Rohr mit einer Luftpumpe und reguliert den Luft- oder Gasstrom, der dann durch das rechtwinklig gebogne Glasrohr eintritt, mit einem Schraubenquetschhahn so, daß nur ganz wenig Luft oder Gas eintritt und das Quecksilber in einem zwischen Apparat und Pumpe angebrachten Manometer kaum merklich fällt. Bei der Sublimation sehr flüchtiger Substanzen kann man den Apparat mit einem herumgewickelten, von Wasser durchfloßnen Bleirohr kühlen und allenfalls noch ein weiteres in geeigneter Weise gekühltes Gefäß anbringen. Nach beendeter Sublimation schließt man den Schlauch zur Pumpe ab und läßt durch den Quetschhahn langsam Luft eintreten, dann bringt man den Apparat in horizontale Lage und nimmt den Stopfen mit dem Rohr heraus. Aus dem innern Rohr läßt sich so das Sublimat leicht entfernen.

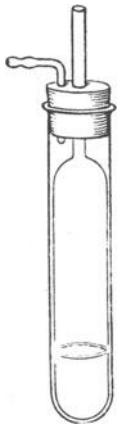


Fig. 13. Apparat von Diepolder.

Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch ihre Absorption untersuchen.

Sehr zweckmäßig ist auch ein von Kempf angegebner Apparat, der in Fig. 14 abgebildet ist.

Der ganz aus Glas gefertigte Apparat besteht aus drei Teilen, die durch zwei gut schließende Schliffe miteinander verbunden sind, nämlich einem birnförmigen, schräg nach unten gerichteten Gefäß zur Beschickung mit dem Sublimationsgut, einem weiten horizontalen Rohr zur Aufnahme des Sublimats und einer abschließenden Haube mit Hahnrohr.

Zum Gebrauch wird der Apparat bis zur punktierten Linie (vgl. die Figur) in die seitliche Öffnung eines Luftbads[1]) gesetzt und das letztere nach dem Evakuieren des Apparats erhitzt. Der birnförmige Teil des Apparats kann auch zugleich als Reaktionsraum bei chemischen Prozessen dienen, bei denen aus schwer flüchtigen Ausgangsstoffen ein leicht sublimierendes Reaktionsprodukt entsteht, z. B. bei der Darstellung mancher Säureanhydride durch Erhitzen der zugehörigen Säuren mit Phosphorpentoxyd[2]).

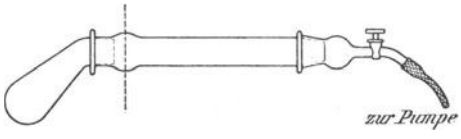



Fig. 14. Apparat von Kempf.

Mikrosublimation: Tuumann, Ber. Pharm. Ges. **21**, 312 (1911). — Eder, Ch. Ztg. **36**, 1207 (1912).

Sublimieren im Einschmelzrohr: Tollens, B. **15**, 1830 (1882).

Sublimieren im Vakuum des Kathodenlichts: Krafft und Dyes, B. **28**, 2583 (1895); **29**, 1316, 2240 (1896).

---

[1]) Auf die richtige Konstruktion des Luftbads kommt es sehr an. Wenn die Temperatur rings um die Birne nicht überall nahezu gleich hoch ist, tritt, namentlich bei schwer sublimierenden Substanzen, partielle Überhitzung ein.

[2]) Kempf, B. **39**, 3722 (1906). — Ch. Ztg. **30**, 1250 (1906). — Kristeller, Diss. Berlin (1906), S 32. — Decker und Felser, B. **41**, 3005 Anm. (1908).

Vierter Abschnitt.

# Ausschütteln und Extrahieren.

## 1. Ausschütteln.

Der Teilungskoeffizient ist von dem relativen Volum der Flüssigkeiten unabhängig, dagegen von Temperatur und Konzentration abhängig.

In bezug auf die Variierung der Temperatur ist nun aus mancherlei Gründen, unter denen Feuergefährlichkeit der meisten leicht verdampfenden Extraktionsmittel, Dampfspannung und niederer Siedepunkt erwähnt seien, im allgemeinen kein großer Spielraum gewährt; man schüttelt daher, im Scheidetrichter, oder in Flaschen auf der Schüttelmaschine, gewöhnlich bei Zimmertemperatur aus.

An Stelle des Ausschüttelns warmer Lösungen kann man in geeigneten Apparaten eine Extraktion ausführen, wie weiter unten besprochen wird.

Schüttelvorrichtungen für Thermostaten sind übrigens S. 136ff. beschrieben.

Über ein Schüttelgefäß mit Innenkühlung (Erwärmung) und Gasableitung siehe Kempf, Ch. Ztg. **30**, 475 (1906).

Wenn man also im allgemeinen den Temperaturfaktor nicht berücksichtigen kann, so wird man dagegen dem Berthelotschen Gesetz dadurch Rechnung tragen, daß man nicht einmal mit viel, sondern öfters mit kleinern Mengen Lösungsmittel ausschüttelt.

Man trachtet auch den Teilungskoeffizienten dadurch zu verändern, daß man in dem zu extrahierenden Medium (wohl fast immer Wasser) geeignete Stoffe auflöst, die „aussalzend" wirken. (Siehe S. 36, 37.)

Im Laboratorium dienen als geeignete Aussalzungsmittel namentlich Kochsalz und Ammoniumsulfat. In der Technik werden außerdem noch verschiedne andre Substanzen, wie Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat[1]), empfohlen.

Bilden die beiden Flüssigkeiten nach dem Schütteln eine Emulsion, so hilft oftmals Zusatz von Wasser oder dem Extraktionsmittel zur Vergrößerung der Unterschiede im spez. Gewicht und erleichtert die Schichtenbildung. Manchmal empfiehlt sich auch der Zusatz kleiner Mengen eines dritten Stoffs, der die Oberflächenspannung ändert, so von Alkohol oder Glycerin zu Äther, oder von Äther[2]) zu Kohlenwasserstoffen, oder von Kochsalz, Chlorcalcium oder Ammoniumsulfat zur wäßrigen Schicht[3]).

Fein verteilte Niederschläge oder hautartige Abscheidungen, die oftmals störend wirken, entfernt man, indem man die Emulsion durch ein Tuch filtriert[4]).

Hat man eine geeignete Zentrifuge zur Verfügung, so wird man sich ihrer, auch in verzweifelten Fällen, mit Erfolg bedienen können.

---

[1]) Z. B. D. R. P. 28 064 (1884).

[2]) Krämer und Spilker, B. **24**, 2788 (1891).

[3]) Schröder, Z. phys. **3**, 325 (1889). — B. **28**, 740 (1895). — Schulze und Likiernik, Z. phys. **15**, 147 (1895). — Neurath, M. **27**, 1152 (1906).

[4]) Eine sehr interessante Diskussion und mancherlei Angaben von Pickering über Emulsionen finden sich Proc. **23**, 256 (1907). — Pickering, Soc. **91**, 2001 (1907). — Siehe auch Marshall, Pharm. Journ. (4) **28**, 257 (1909). — Hofmann, Z. phys. **83**, 385 (1913).

Manche Lösungen können nicht direkt extrahiert werden, z. B. Milch oder Harn, weil das Extraktionsmittel zur Fällung kolloid gelöster Stoffe und damit zu kaum überwindbaren Emulsionen Veranlassung gibt. Solche Flüssigkeiten müssen entweder zuerst mit koagulierenden Stoffen behandelt und filtriert, oder eingedampft und wieder (eventuell nach vorhergehender Behandlung mit Alkohol) gelöst werden[1]).

Große Flüssigkeitsmengen schüttelt man nach Holde[2]) in einer Flasche mit doppelt gebohrtem Stopfen. Das mit der Mündung abschneidende Ablaßrohr *b* ist mit einem Quetschhahn *a* oder einem Glashahn verschließbar, das zweite Rohr *c*, das zur Luftzuführung dient, ist an seiner Spitze eng ausgezogen. (Fig. 15.)

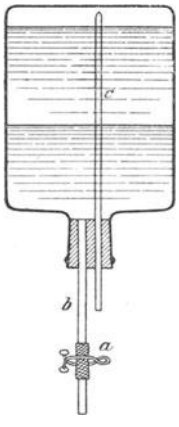


Fig. 15. Apparat zum Ausschütteln nach Holde.

Es wird natürlich während des Schüttelns ebenfalls verschlossen gehalten.

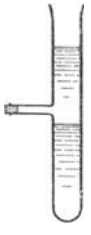
Die Anwendungsweise des Apparats ist ohne weiters aus der Zeichnung verständlich.

Hat man kleine Flüssigkeitsmengen zu extrahieren, so benützt man nach Doht[3]) eine Eprouvette, die ungefähr in halber Höhe einen seitlichen Ansatz besitzt. Letztere Öffnung wird verschlossen, bis fast zur Höhe des Ansatzrohrs die auszuschüttelnde Flüssigkeit und darüber das Extraktionsmittel gefüllt, das nach dem Schütteln durch die seitliche Öffnung entleert wird. (Fig. 16.)

Als Lösungsmittel werden meist Äther, Benzol, Chloroform, etwas seltener Essigester[4]) und Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff verwendet.

Von den Alkoholen kommt namentlich der Amylalkohol[5]), resp. das unter diesem Namen figurierende Gemenge, in Betracht.

Willstätter hat mit bestem Erfolg Methylalkohol verschiedner Konzentration zum Ausschütteln und Trennen der Petrolätherlösung von Chlorophyllfarbstoffen benutzt[6]).


Fig. 16. Apparat von Doht.

Für spezielle Fälle werden aber noch ganz andre Lösungsmittel herangezogen, wie z. B. Phenol[7]). Auch Methylformiat[8]) hat schon gute Dienste geleistet, ebenso Pyridin[9]).

Die zu verwendenden Extraktionsmittel müssen sorgfältig von Verunreinigungen befreit sein, die auf leicht veränderliche Substanzen wirken oder das extrahierte Produkt verschmieren könnten. Namentlich gilt das Gesagte vom Äther und vom Amylalkohol, von denen der erstere oftmals oxydierende Bestandteile, der letztere Basen enthält.

---

[1]) Ausführlicheres hierüber z. B. Lassar-Cohn, Praxis der Harnanalyse. 3. Aufl. Voß, Hamburg 1905.

[2]) Z. anal. **34**, 54 (1895).

[3]) Ch. Ztg. **29**, 309 (1905).

[4]) Z. B. Schultze, Ann. **359**, 143 (1908). — Diels und Farkaš, B. **43**, 1961 (1910).

[5]) Über Äthylalkohol als Extraktionsmittel: Lassar-Cohn, Z. physiol. **19**, 564 (1901). — B. **27**, 1340 (1904). — Kiliani, B. **41**, 2650 (1908).

[6]) Willstätter und Isler, Ann. **390**, 317 (1912). — Willstätter und Stoll, Unters. üb. Chlorophyll 1913, S. 58.

[7]) Bernthsen, Ann. **251**, 5 (1889). — Hirsch, B. **23**, 3705 (1890). — D. R. P. 58 001 (1891).

[8]) Hans Meyer, B. **37**, 3591 (1904).

[9]) Cremer, Z. Biol. **35**, 124 (1898).

Über den Wert wasserhaltiger Lösungsmittel: Willstätter und Stoll, Unters. üb. Chlorophyll, 1914, S. 17,70, 74.

Um die ausgeschüttelte Substanz aus der Lösung zu isolieren, dampft man, eventuell nach vorhergehendem Trocknen, ab, oder schüttelt sie selbst wieder aus.

So kann man Basen, die man einer wäßrigen Lösung entzogen hat, mit Säuren, saure Lösungen mit verdünnten Laugen behandeln usw.

Wie wertvolle Dienste dabei fraktioniertes Ausschütteln mit Säuren oder Basen von verschiedner Stärke zur Trennung von Gemischen leisten kann, haben die klassischen Studien von Willstätter[1]) in der Chlorophyllreihe gezeigt.

Auch bei der Aufarbeitung der natürlich vorkommenden Harze wird vielfach von der Methode des fraktionierten Ausschüttelns Gebrauch gemacht[2]).

Manche Phenole lassen sich aus alkalischer Lösung mit Äther ausschütteln und gehn dabei zum Teil als Phenolate in Lösung[3]).

In ähnlicher Weise lassen sich Pyridinbasen aus saurer Lösung extrahieren.

Aber auch die Salze wirklicher Carbonsäuren werden unter Umständen auf diese Art zum großen Teil zerlegt[4]).

So berichten Barth und Schmidt[5]), daß sich einer Lösung von protokatechusaurem Barium durch Äther freie Protokatechusäure entziehen lasse. Diese Tatsache wurde, als möglicherweise durch Bildung basischer Salze verursacht, erklärt.

Später fanden Barth und Schreder[6]), daß das in Wasser gelöste Natriumsalz der Meta- und der Para-Diphenylcarbonsäure beim oftmaligen Ausschütteln mit Äther 25% der Säure abgab. Die Autoren vermuten, daß das Salz sich in der wäßrigen Lösung zum Teil dissoziiert, daß der Äther dann die geringe Menge freier Säure aufnimmt, weil sie darin leichter löslich ist als in Wasser, daß dann wieder geringe Dissoziation eintritt usw., bis endlich die Menge des gebildeten Ätznatrons die Dissoziation nahezu zum Stillstand bringt, resp. die frei werdende Säure sofort wieder bindet, so daß der Äther nichts mehr aufnehmen kann. Wenn wir an Stelle des Wortes „Dissoziation" „Hydrolyse" setzen, so erhalten wir wohl ein richtiges Bild von dem Vorgang, denn die Diphenylcarbonsäuren sind sehr schwach und krystallisieren z. B. unverändert aus Ammoniaklösung aus.

Über analoge Vorgänge beim Entfärben mit Tierkohle siehe S. 5.

## 2. Extraktionsapparate.

Bequemer als das Ausschütteln und oftmals dadurch besonders vorteilhaft, weil man bei höhern Temperaturen arbeiten kann, ist das Extrahieren, für dessen Ausführung eine große Zahl von Apparaten beschrieben worden ist.

---

[1]) Mit Mieg, Hocheder, Utzinger, M. Fischer und Forsén, Ann. **350**, 1 (1906); **354**, 205 (1907); **371**, 37 (1910); **382**, 129 (1911); **390**, 305 (1912); **400**, 174 (1913). — Z. physiol. **87**, 439 (1913). — B. **47**, 2842 (1914).

[2]) Tschirch, Die Harze (1906).

[3]) Jahns, B. **15**, 816 (1882). — Klages, B. **32**, 1517 (1899). — Stoermer und Kippe, B. **36**, 3994 (1903); **39**, 3167 (1906).

[4]) Aus diesem Grund ist es auch notwendig, z. B. fettsaure Salze, die man durch Extraktion von neutralen Verbindungen reinigen will, vorher sorgfältig zu trocknen, was zweckmäßig nach dem Verreiben des Salzes mit geglühtem Sand geschieht.

[5]) Sitzber. d. Wiener Ak. d. Wiss. **1879**, 640.

[6]) M. **3**, 813 (1882).

Man kann dabei verschiedne Typen unterscheiden, je nachdem der Apparat bestimmt ist, feste oder flüssige Substanzen zu extrahieren.

### Zur Extraktion fester Stoffe

wird meist der mannigfach modifizierte Apparat von Soxhlet[1]) verwendet, der den Vorteil hat, die zu extrahierende Substanz ziemlich lange mit größern Mengen Lösungsmittel in Berührung zu lassen, aber eigentlich nur kalte Extraktion ermöglicht.

Etwas besser ist in letzterer Beziehung der von Haak (Wien, IX Marianengasse) erzeugte Apparat und noch viel einfacher und zweckmäßiger folgendes von Warren[2]) angegebne Verfahren (Fig. 17).

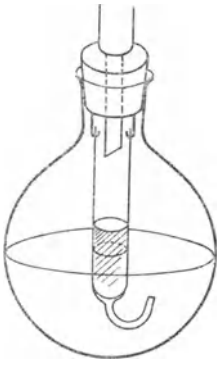


Fig. 17.
Extrahieren nach Warren.

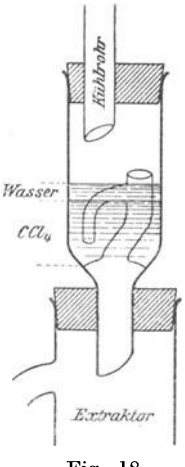



Fig. 18.
Wasserfänger nach Vollrath.

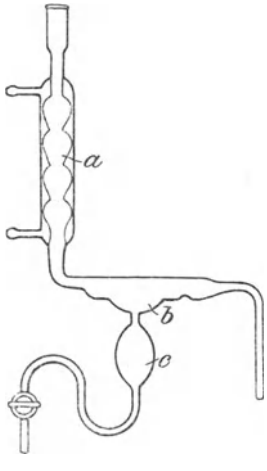



Fig. 19.
Wasserfänger.
D. R. P. 212854.

In einen Kolben mit recht breitem Hals wird in der durch die Figur skizzierten Weise ein unten hakenförmig gekrümmter und beiderseits offener Zylinder gehängt oder einfach gestellt, der in seinem Innern eine oben mit etwas Watte verschlossene Soxhlethülse mit der zu extrahierenden Substanz trägt. Man füllt Lösungsmittel durch den angesetzten Kühler in den Kolben und kocht auf dem Wasserbad. Das im Kühler kondensierte Lösungsmittel tropft in den Zylinder, der bis zur Höhe der außerhalb befindlichen Flüssigkeit gefüllt bleibt, und die Extraktion findet beim Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Bei der Fettextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff bildet der Feuchtigkeitsgehalt der Materialien eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle, da gleichzeitig mit dem kondensierten Chlorkohlenstoff auch Wassertropfen auf das Extraktionsgut fallen, es benetzen und dadurch vollständige Extraktion erschweren. Die Einschaltung des aus der Fig. 18 ohne weiters verständlichen

---

[1]) Eine einfache Vorrichtung zur Extraktion mit Lösungsmitteln von inkonstantem Siedepunkt beschreibt Wörner, Ch. Ztg. **32**, 608 (1908).

[2]) Ch. News **93**, 228 (1906). — Einen ganz ähnlichen Apparat beschreiben Jackson und Zanetti, Am. **38**, 461 (1907). — Siehe auch Medicus, Z. anal. **19**, 163 (1880). — Landsiedl, Ch. Ztg. **26**, 274 (1902). — Kumagawa und Suto, Bioch. **8**, 212 (1908). — Thar, Bioch. **58**, 503 (1914).

Wasserfängers zwischen Kühler und Extraktor vermag diesen Fehler zu beseitigen[1]). Dieser Kunstgriff wird sich auch sonst oftmals bewähren.

Extrahiert man mit Flüssigkeiten, die Korke angreifen, so überzieht man letztere nach Schulz[2]) mit dünner Bleifolie oder Stanniol.

Extraktion klebriger Stoffe: Blicke, Ch. Ztg. **39**, 424 (1915).

## Extraktion von Flüssigkeiten.

Man hat hier Apparate für die Extraktion mit Flüssigkeiten, die spez. leichter sind als Wasser (Äther, Benzol, Essigester) und solche, die spez. schwerer sind (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.) zu unterscheiden.

Von den zahlreichen hierfür vorgeschlagnen, seien nur drei bewährte Formen beschrieben.

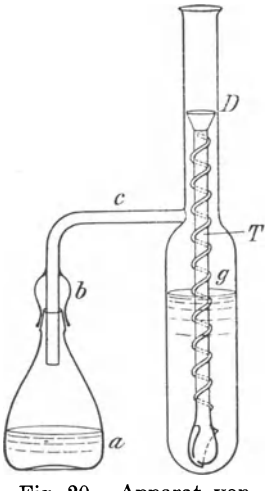



Fig. 20. Apparat von Kutscher und Steudel.

A. Der Apparat von Kutscher und Steudel[3]) dient zum Extrahieren mit Äther, Petroläther, Benzol und andern Lösungsmitteln, die spez. leichter sind als Wasser. Aus dem Erlenmeyer-Kölbchen *a* (Fig. 20) gelangt das Extraktionsmittel durch das mittels aufgeschliffener Glaskappe *b* an *a* befestigte Rohr *c* in den Hals des Extraktionsapparats *D* und weiter in einen Rückflußkühler. Hier kondensiert es sich, tropft in das Trichterrohr *T* (das genügend lang sein muß, um entsprechenden Druck der Äther- usw. Säule zu ermöglichen), an dessen unterm Ende es in die zu extrahierende Flüssigkeit eintritt. Der Weg, den das Extraktionsmittel durch die Flüssigkeit nehmen muß, ist dadurch sehr verlängert, daß es gezwungen ist, den Windungen der Glasspirale *g* zu folgen. Dadurch wird relativ sehr rasche Extraktion bedingt. Schließlich fließt der Äther wieder durch *c* nach *a* ab.

B. Extraktionsapparat für spezifisch leichte Flüssigkeiten von Zelmanowitz[4]).

Dieser ebenfalls recht empfehlenswerte Apparat, bei dem als Heizquelle am besten ein elektrisches Bad dient, wird folgendermaßen betrieben: Zuerst gießt man in das Gefäß *G* durch die kleine Öffnung *L* die zu extrahierende Flüssigkeit *F* und schichtet über sie Äther (*S*) bis nicht ganz zur Höhe von *F*; dann wird *L* durch einen Kork geschlossen. Nun wird das Kölbchen *D*, das mit der

[1]) Vollrath, Ch. Ztg. **31**, 398 (1907). — Einen andern Wasserfänger (Fig. 19) beschreibt das D. R. P. 212854 (1909). Man bringt an einem unten knieförmig gebognen Kühler *a* zwischen der Kühlvorrichtung und dem Reaktionsgefäß einen Abscheider *c* an. Über diesem Abscheider befindet sich zum Ansammeln des Flüssigkeitsgemisches eine Ausbuchtung *b*. Erhitzt man nun z. B. Wasser und Xylol, so werden die gemischten Dämpfe beider Flüssigkeiten im Kühler kondensiert und fließen in den Abscheider zurück. Hier trennt sich Wasser und Xylol. Letzteres steigt nach oben und das Wasser sammelt sich unten an. Wenn das Gefäß gefüllt ist, kann man das Wasser mechanisch oder automatisch wegfließen und das organische Lösungsmittel in das Gefäß zurückgelangen lassen.

[2]) Z. physiol. **25**, 20 (1898). — Siehe Staněk, Ch. Ztg. **30**, 347 (1906). — Kolbe, Ch. Ztg. **32**, 421 (1908).

[3]) Z. physiol. **39**, 474 (1903). — Einen ähnlichen Apparat beschreibt Kempf, Ch. Ztg. **37**, 774 (1913). — Siehe auch S. 1001.

[4]) Bioch. **1**, 252 (1906). — Siehe auch Emden und Lind, Bioch. **45**, 7, 32 (1912). — Kreis, Ch. Ztg. **38**, 76 (1914).

großen Flasche $F$ durch $t$ in Verbindung steht, erhitzt, die dadurch erzeugten Ätherdämpfe steigen durch das Ätherdampfleitungsrohr $Ae$ hinauf in den Kühler $K$, werden hier kondensiert und fallen in flüssiger Form in den Verteiler $V$. Von hier aus wird der Äther durch 4 Röhren, die am untern Ende zu einer kleinen mit mehrern Löchern versehenen Kugel auslaufen, in die wäßrige Flüssigkeit $F$ geleitet, nimmt hier die zu extrahierende Substanz auf und mischt sich mit der über der Flüssigkeit stehenden Ätherschicht $S$, die durch den fortwährend nachströmenden Äther vermehrt wird, und durch den seitlichen Tubus $T$ und $t$ nach $D$ fließen muß. Auf diese Weise arbeitet die Vorrichtung völlig selbsttätig.

Nach dem Ablassen der ausgeätherten Flüssigkeit schließt man bei $E$, entfernt den in der kleinen Öffnung $L$ am obern Teil des tubulierten Gefäßes befindlichen Kork und gießt durch diese Öffnung mittels eines kleinen Trichters Wasser hinein. Dieses fließt aus dem seitlichen Rohr wieder ab. Auf diese Weise wird die Flasche für eine neue Extraktion gebrauchsfähig gemacht. Man kann auch einen an die Wasserleitung angeschlossenen, kleinen Schlauch in die Öffnung einführen und so die Flasche reinigen. Der andre Vorteil, der durch den am Boden des Gefäßes angebrachten Tubus geboten wird, ist folgender: Es ist eine bekannte Tatsache, daß stark eingeengte Flüssigkeiten, besonders Harn usw., sehr zur Bildung von Emulsionen neigen. In diesem Fall ist es zweckmäßig, in folgender Weise zu verfahren. Man lasse die zu extrahierende wäßrige Flüssigkeit $F$ bis zu der untern Emulsionsschicht durch den Tubus ablaufen. Dann stelle man den im Gefäß $G$ angebrachten Schlangen- oder Wittschen Rührer $R$ so ein, daß eine Windung resp. die Löcher desselben knapp die obere Fläche der Emulsionsschicht berühren und lasse ihn nun ziemlich stark arbeiten. Nach kurzer Zeit schon wird man beobachten können, daß die Emulsion mehr und mehr verschwindet. Nun gieße man durch $L$ mit dem kleinen Trichter die kurz vorher abgelassene Flüssigkeit wieder in die Flasche zurück und fahre mit der Extraktion fort. Sollte nach einmaligem Ablassen der wäßrigen Flüssigkeit und Auffüllen derselben nach kurzer Zeit die Emulsion sich wieder zeigen, so verfahre man in derselben Weise noch einmal, achte aber bei Einstellen des Rührers darauf, daß er zuerst nicht die untern Schichten der Flüssigkeit, sondern die obern berührt. Auf keinen Fall ist es notwendig, neuen Äther zu verwenden.

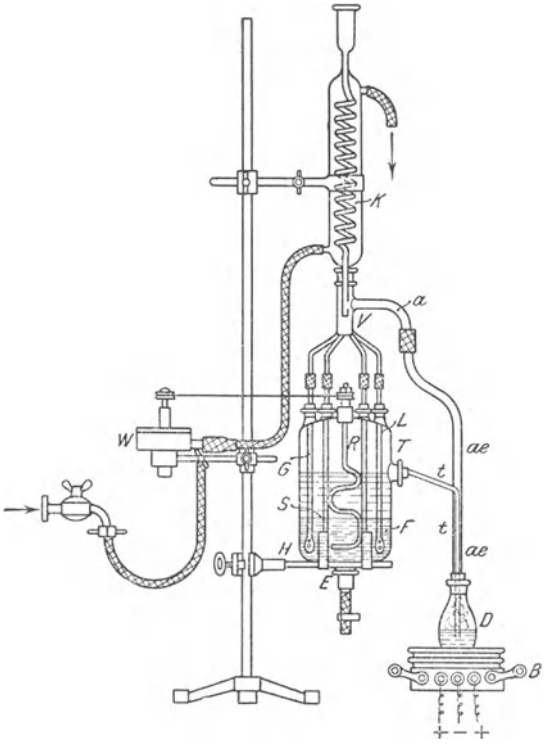



Fig. 21. Apparat von Zelmanowitz.

Der schon erwähnte Rührer *R*, der von der Wasserturbine *W* angetrieben wird, dient noch einem weitern Zweck, einer Beschleunigung der Extraktion. Mittels dieser Rührvorrichtung wird nämlich die wäßrige Flüssigkeit in ständiger Bewegung gehalten, wodurch der durch die 4 Röhren gedrückte Äther immer wieder mit neuen Flüssigkeitsteilchen in Berührung gebracht wird.

Der Apparat von Zelmanowitz ist von Tolmacz[1]) vereinfacht worden (Fig. 22). Die Neukonstruktion unterscheidet sich von der frühern dadurch, daß der kondensierte Äther aus dem Kühler nicht mehr in einen Verteiler gelangt und von da nicht mehr durch 4 Glasröhren in die zu extrahierende Flüssigkeit geleitet wird. Vielmehr schließt sich bei diesem Apparat an den Kühler ein Glasrohr an, das in die zu extrahierende Flüssigkeit reicht und in einer kreisförmigen, horizontalliegenden Schleife mit vielen Bohrungen endigt. Am Extraktionsgefäß selbst entfallen die 4 Tuben, durch welche die Glasrohre reichen, ferner besitzt es einen abnehmbaren Deckel, ist daher schnell auseinandernehmbar und leicht zu reinigen. Zur Erzeugung des Ätherdampfs kann man am zweckmäßigsten einen elektrischen Heizkörper verwenden, der eine Feuersgefahr bei etwaigem Zerspringen des Kolbens ausschließt.

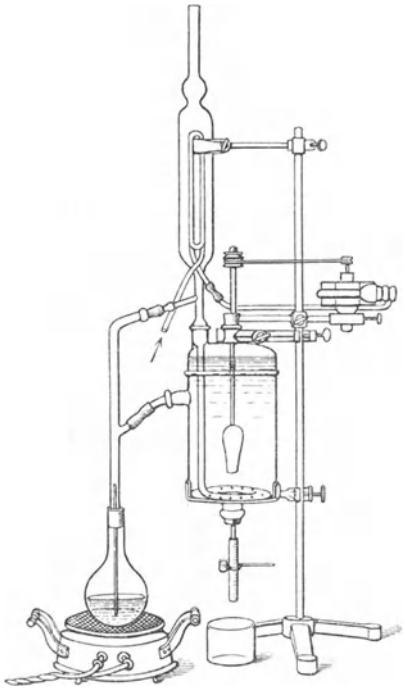


Fig. 22. Modifizierter Apparat von Zelmanowitz.

Die Handhabung des Apparats sowie der Gang der Extraktion ist sehr einfach. Zuerst wird die zu extrahierende Flüssigkeit in das Gefäß gegossen und mit Äther überschichtet. Dann wird das andre mit Äther gefüllte Kölbchen, das mit der großen Flasche in Verbindung steht, erhitzt. Die Dämpfe steigen durch das Ätherdampfleitungsrohr in den Kühler, werden hier kondensiert und in flüssiger Form durch die Glasröhre geleitet, wo sie durch die zahlreichen Öffnungen der kreisförmigen Rohrschleife austreten. Hier nimmt der Äther die zu extrahierende Flüssigkeit auf und mischt sich mit der über der Flüssigkeit stehenden Ätherschicht, die durch den fortwährend nachströmenden Äther vermehrt wird und durch den seitlichen Tubus in das kleine Kölbchen fließen muß.

### C. Extraktionsapparat für spezifisch schwere Flüssigkeiten von Stephani und Böcker[2]).

Durch den Einfülltrichter *H* (Fig. 23) wird das Extraktionsmittel bei geschlossenem Hahn *g* bis zum Niveau *a* eingefüllt und darüber bis *b* die zu extrahierende Lösung geschichtet. Das Siedegefäß *D* wird mit dem Extraktionsmittel

[1]) Ch. Ztg. **37**, 1381 (1913). — Von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf m. b. H. Bernhard Tolmacz & Co., Berlin NW 6, Luisenstraße 59, zu beziehen.

[2]) B. **35**, 2698 (1902). — Zu beziehen von C. Desaga, Heidelberg.

ungefähr bis zur Höhe $s$ gefüllt. Wird nun zum Sieden erhitzt, so gehn die Dämpfe durch $F-F_2$ in den Kühler $S$, wo sie kondensiert werden, und gelangen durch den Verteiler $V$ in die zu extrahierende Lösung.

Durch Regulierung des Hahns $g$ wird kontinuierliche Extraktion erzielt. In den engen Hals von $A$ stopft man etwas Glaswolle, die eventuell entstehende Emulsionen sofort beseitigt. Die Kühlschlange $G$ kann mit kaltem oder warmem Wasser beschickt werden.

Wird der Apparat zur Extraktion fester Substanzen benützt, so wird die Kühlschlange $G$ entfernt und der betreffende Körper bis $b$ geschichtet, und darauf, um gleichmäßige Verteilung des Lösungsmittels zu erzielen, einige Lagen Filtrierpapier ausgebreitet. Hierbei ist das Einsetzen der Glaswolle in den engen Hals von $A$ unerläßlich, um das Mitreißen fester Partikelchen zu verhüten. Es steht nun frei, die Extraktion so vorzunehmen, daß die Substanz vollständig im Extraktionsmittel schwimmt oder daß dieses sie nur durchrieselt.

Im erstern Fall ist der Hahn so zu stellen, daß sich, nachdem die Substanz vollständig benetzt ist, die Mengen der zu- und ablaufenden Flüssigkeit gleich bleiben. Im letztern Fall bleibt der Hahn $g$ ganz geöffnet.

Wenn hoch siedende und leicht kondensierbare Extraktionsmittel angewendet werden sollen, kann über $F_1$ ein Kühlermantel geschoben werden, durch den dann zwecks Erwärmung Wasserdampf geleitet wird.

Die einzelnen Dichtungen sind durch guten Kork hergestellt, damit sie einesteils, wenn sie unbrauchbar geworden sind, leicht ersetzt werden können, anderseits aber auch bequem die Erneuerung schadhaft gewordener Glasteile gestatten. Die Verwendung von Schliffverschlüssen statt der Korke ist selbstverständlich auch möglich.

Sollen Extraktionsmittel angewendet werden, die Kork angreifen, so kann statt des Hahnrohrs $c$ ein Durchlaßhahn (eventuell mit oben angeblasener Kugel) in den engen Hals von $A$ eingesetzt werden und zwar so, daß das in das Gefäß hineinragende Ende mit seiner Mündung ca. 1 cm über dem Kork steht. Kleine Mengen Quecksilber oder sonst einer passenden Substanz schützen dann diesen vor der Berührung mit dem Extraktionsmittel.

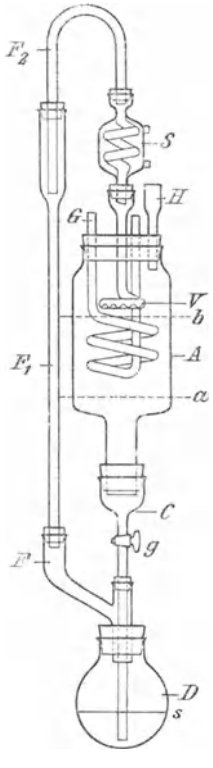



Fig. 23.
Apparat von Stephani u. Böcker.

Ein weiterer Vorteil des Apparats ist, daß er jederzeit erlaubt, das Extraktionsmittel vollständig abzulassen und neues zuzufügen, ohne die zu extrahierende Substanz zu entfernen.

## Fünfter Abschnitt.

# Fraktionierte Destillation[1]).

### 1. Allgemeines.

Die Konstanz des Siedepunkts ist das häufigst verwendete Kriterium der Reinheit von Flüssigkeiten.

[1]) Literatur: Meyer Wildermann, B. **23**, 1254, 1468 (1890). — Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, Leipzig (1885). — Nernst und Hesse, Siede- und Schmelz-

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 entsprechenden Verhältnis stehn; allein durch geeignete Behandlung vor der Destillation[1]) wird sich der eine Bestandteil (in der Regel wohl Wasser, höchstens noch Alkohol) entfernen lassen, so daß Irrtümer, wie der von Church und Owen[2]), die im Teeröl eine bei 92—93° konstant siedende Substanz, das Cespitin gefunden zu haben glaubten, nicht mehr vorzukommen brauchen.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Constam[3]) ist bekanntlich das Cespitin ein „Hydrat" des Pyridins von der Formel $C_5H_5N + 3\,H_2O$, das durch Trocknen mit Ätzkali vollkommen zerlegt werden kann.

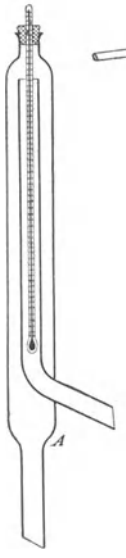


Fig. 24. Kahlbaumsches Siederohr.

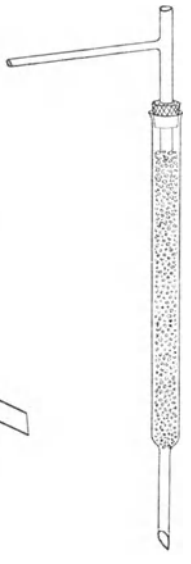


Fig. 25. Fraktionieraufsatz von Hempel.

Ein andres konstant siedendes Flüssigkeitspaar — Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol — hat Young aufgefunden[4]).

Unter den zahlreichen Fraktionieraufsätzen, die zur Ermöglichung einer feinern Trennung im Gebrauch sind, ist das von Kahlbaum[5]) angegebene „Normalsiederohr" für Substanzen, die unter 150° sieden, entschieden das zweckmäßigste. Seine Konstruktion ist aus Fig. 24 ersichtlich.

Vielfach ist auch der Hempelsche[6]) Aufsatz, namentlich in der Modifikation von Stefan[7]), in Gebrauch (Fig. 25), der aus einer mit Glasperlen gefüllten Röhre besteht. Vielleicht wäre es zweckmäßig, die beiden Apparate zu kombinieren und in die Kahlbaumsche Röhre Glasperlen einzufüllen[8]). — Sehr empfehlenswert ist auch der Kolonnenapparat von Young[9]).

Andre 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. **12**, 371 (1888); De Koninck, Z. ang. **6**, 229 (1893); Eckenberg, Ch. Ztg. **18**, 958 1894); Ganz, Ch. Rev. Nr. 31,

---

punkte, Braunschweig (1893). — Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, 2. Aufl. Bonn (1895). — Young, Fractional Distillation, London (1903). — v. Rechenberg, J. pr. (2) **79**, 475 (1909).

[1]) So kann man Alkohol aus Äther entfernen, indem man je einen Liter des letztern mit 50 g Kolophonium destilliert. Guignes, Journ. Pharm. Chim. **24**, 204 (1906).

[2]) Phil. Mag. (4) **20**, 110 (1868). — Fritzsche, Jb. **1868**, 402. — De Coninck, Bull. chim. Belg. **24**, 55 (1910).

[3]) B. **16**, 2977 (1883).

[4]) Soc. **83**, 77 (1904).

[5]) B. **29**, 71 (1896).

[6]) Z. anal. **20**, 502 (1881).

[7]) B. **42**, 3081 (1909).

[8]) Vgl. Hirschel, a. a. O.

[9]) Soc. **75**, 679 (1899).

3 (1901); Hirschel, Öst. Ch. Ztg. Nr. 21, 517 (1902); Angelucci, L'industria chimica **6**, 291 (1904); Houben, Ch. Ztg. **28**, 525 (1904); Vigreux, Ch. Ztg. **28**, 686 (1904); Schlemmer, Ch. Ztg. **31**, 692 (1907); Gadaskin, Russ. **41**, 66 (1909).

## 2. Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck[1]).

Höher siedende Substanzen, oder solche, die bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt sieden, werden unter Benutzung eines partiellen Vakuums, wie es durch die gewöhnlichen Wasserstrahlpumpen erzielt wird (bis zu 10 mm), destilliert.

Um dabei Stoßen (Siedeverzug) zu vermeiden, muß man unbedingt Siedeerleichterungen anwenden. Markownikow[2]) verwendet einseitig zugeschmolzene Capillarröhrchen; Anderlini[3]) 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 wird jedoch regelmäßiges Sieden der unter nicht allzusehr vermindertem Druck zu destillierenden Flüssigkeit dadurch erreicht, daß man die Destillation in einem schwachen, aber stetigen Gasstrom vornimmt. Arbeitet man dagegen unter Drucken von ca. 15 mm abwärts, so ist es besser in das Fraktionierkölbchen Siedesteine (Platintetraeder oder Granaten, weniger gut Tonstückchen) zu legen (siehe hierzu S. 75).

In den meisten Fällen bedient man sich eines Luftstroms, der für wasserempfindliche Substanzen getrocknet wird. Gegenüber der Bequemlichkeit und Sicherheit, die ein Gasstrom bietet, kommen andre Mittel nicht in Betracht (Anschütz).

Der Erfinder dieser Methode ist Dittmar[4]); die Verwendung des in die Flüssigkeit eintauchenden Capillarröhrchens ist zuerst in einer Arbeit von Kekulé und Franchimont[5]) beschrieben, doch scheint dieser Kunstgriff auch gleichzeitig von Wurtz aufgefunden worden zu sein[6]). 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 destillieren[7]). Bei Substanzen indes, die bei niedrigen Temperaturen so große Tension besitzen, daß vollständige Kondensation der Dämpfe nur schwer erreichbar ist (Paraldehyd) muß man den von der Pumpe gelieferten Zug dadurch verringern, daß man außer durch die Capillare noch durch eine andre Öffnung des Apparats Luft saugt.

Druckregulatoren haben namentlich Krafft[8]), Michael[9]), Claisen[10]),

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

[2]) Russ. **19**, 520 (1887).

[3]) Gazz. **24**, 1 (1894).

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

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

[6]) Henninger und Le Bel, Artikel „Destillation" in Wurtz, Dict. d. Ch., Suppl. **5**, 667 (1882).

[7]) Dadurch wird der Siedepunkt um ca. 90—140° herabgesetzt.

[8]) B. **15**, 1693 (1882); **27**, 820 (1894).

[9]) J. pr. (2) **47**, 199 (1893).

[10]) Anschütz, Dest., 2. Aufl. S. 20 (1895).

Evans und Anschütz[1]), Lothar Meyer[2]), Godefroy[3]), Moschner[4]) Perkin[5]), Bunte[6]), Staedel und Hahn[7]), Schumann[8]), Rutten[9]), Holtermann[10]) und Moye[11]) 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 benützt den von Krafft angegebnen kompendiösen Apparat (Fig. 26), der bis auf 0.1 bis 0.5 mm genaue Regulierung des Drucks gestattet. (Siehe auch S. 1000.)

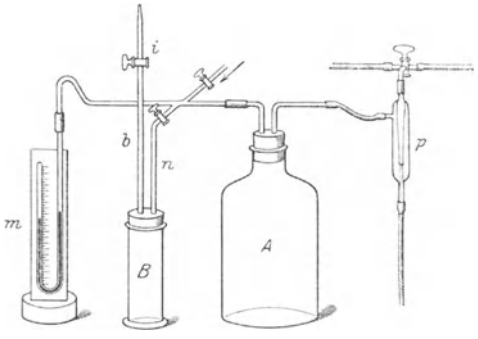


Fig. 26. Druckregulator von Krafft.

Zwischen Destillationsapparat und Wasserluftpumpe $p$ ist eine starkwandige, nicht zu kleine Flasche $A$ als Vakuumreservoir eingeschaltet, die durch das mit dem Glashahn $h$ versehene Rohr $n$ mit dem kleinen Zylinder $B$ in Verbindung steht. Durch eine zweite Bohrung des in $B$ eingesetzten Kautschukpfropfens geht das, durch den Hahn $i$ verschließbare Glasrohr $s$ hindurch, das in eine feine Spitze endet. Ferner steht $A$ in der durch die Figur angedeuteten Weise mit dem Manometer in Verbindung.


Fig. 27. Präzisionshahn für Druckregulierung.

Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Zentimeter 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 werden zu lassen, und schließlich genau beim gewünschten Punkt zu sistieren.

Einen Präzisionshahn für derartige Zwecke, bestehend aus einem Haupthahn mit parallel geschaltetem Hahn von geringerm Durchlass, erzeugt die Werkstätte für Forschungsgeräte G. m. b. H., Freiburg i. Br.[12]) (Fig. 27).

Bei der Anwendung läßt man den Hahn mit geringerm Durchlass zunächst geschlossen und stellt den Haupthahn annähernd auf eine etwas geringere, als die geforderte Menge ein. Dann gibt man mit Hilfe des kleinen Hahns soviel Durchlaßquerschnitt frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Ein-

[1]) Ann. **253**, 98 (1889).
[2]) B. **5**, 804 (1872).
[3]) Ch. Ztg. **8**, 492 (1884).
[4]) Ch. Ztg. **12**, 1243 (1888).
[5]) Soc. **53**, 689 (1888).
[6]) Ann. **168**, 139 (1873).
[7]) Ann. **195**, 218 (1882).
[8]) Wied. **12**, 44 (1881).
[9]) Chemisch Weekblad **1**, 635 (1904).
[10]) Ch. Ztg. **32**, 8 (1908).
[11]) Ch. Ztg. **32**, 103 (1908).
[12]) Ch. Ztg. **32**, 100 (1908).

kerbung an beiden Enden der Kükenbohrung zur weitern Erhöhung der Präzision. Die Einstellungsgenauigkeit dieses „Differentialhahns" ist bis zum maximalen Durchlaßquerschnitt des Haupthahns bei jeder beliebigen wirksamen Öffnung die gleiche, und eine weit höhere als bei gewöhnlichen Hähnen.

Der von Kahlbaum[1]) 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 erkennbar gemacht wird. Die Regelung geschieht zwischen Waschflasche und Pumpe mittels eines Glashahns.

Einen selbsttätigen Vakuum-Regulator hat Andrews[2]) angegeben (Fig. 28). Er besteht aus einer mit dem seitlichen Ansatzstück *B* versehenen Glasröhre, und hat an seinem untern Ende *A* eine kleine, durch einen abgerundeten Kautschukstopfen verschließbare Öffnung. Dieser Stopfen ist an dem kurzen Glasrohr *V* befestigt, das seitwärts mit einer Öffnung versehen und oben offen ist, und bildet so ein Ventil, das mittels einer Feder *S*, die durch den verstellbaren Stab *R* gehalten wird, nach unten gedrückt wird. Der seitliche Ansatz *B* führt zur Luftpumpe. Tritt diese in Tätigkeit, so nimmt der Druck des Ventils ab, bis der Punkt erreicht ist, wo das Ventil infolge des Außendrucks gehoben und infolge des Eintritts von Luft der ursprüngliche Druck im Innern wieder hergestellt und das Ventil geschlossen wird. Durch Verstellen von *R* kann der Feder jede gewünschte Spannung gegeben werden, so daß zur Öffnung des Ventils eben eine größere Luftleere erforderlich wird.

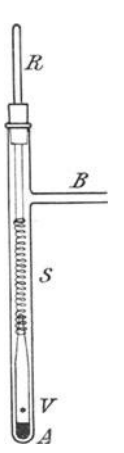



Fig. 28. Vakuumregulator von Andrews.

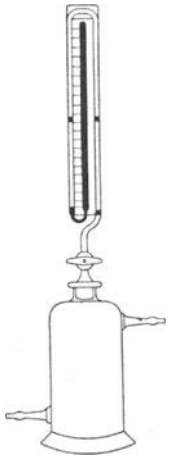


Fig. 29. Manometer nach Claisen.

Als Manometer dient mit Vorteil die Claisensche Anordnung (Fig. 29). Hier[3]) ist das (abgekürzte) Manometer durch Schliff mit 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 zurücksteigendes Wasser von selbst wieder zurückgesaugt wird. Die dickwandigen Seitenröhren gestatten bequemes An- und Ablegen der Schläuche. Ferner kann die Flasche leicht gereinigt werden und das Manometer selbst wird nicht durch übergerissene flüchtige Produkte verschmiert.

Über andre zweckmäßige Manometer siehe Kolbe, Ch. Ztg. **13**, 389 (1889); Krafft und Nördlinger, B. **22**, 820 (1889). — Siehe auch S. 75, 81 und 1001.

Fraktionierkolben. Diese dürfen nicht zu dünnwandig sein und müssen aus gut gekühltem Glas hergestellt werden; eine praktische Form (nach Emery) zeigt Fig. 30. Hat man größere Flüssigkeitsmengen zu

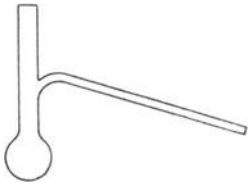


Fig. 30. Fraktionierkolben nach Emery.

[1]) Siedetemperatur und Druck S. 55.

[2]) Ch. News **96**, 76 (1907). — Der Apparat ist durch J. J. Griffin and Sons, London, zu beziehen.

[3]) Anschütz, Destill. S. 23.

destillieren, so verwendet man nach Bredt einen mit zwei Regulierhähnen versehenen Scheidetrichter und einen Kolben mit zwei Hälsen (Fig. 31). Man braucht dann zum Nachfüllen die Destillation nicht zu unterbrechen.




Fig. 31. Fraktionierkolben nach Bredt.



Fig. 32. Destillation nach Anschütz.

Anschütz hat Destillationskölbchen angegeben, die eine eingeschmolzene Capillare besitzen; praktischer ist es indessen, die letztere durch den Hals des Kölbchens zu führen, eventuell auch nach Anschütz (Fig. 32) die Capillare mittels eines übergeschobenen Gummischlauchs in den verjüngten Kolbenhals einzuführen, was den Vorteil hat, daß sich die Capillare dadurch leichter verschieben läßt, und für den Fall des Abbrechens bequem wieder an die tiefste Stelle des Kölbchens dirigiert werden kann.

Man regelt die Schnelligkeit des Gasdurchtritts vermittels aufgesetzten Schlauchstücks und Quetschhahns (*a*, Fig. 31) und verwendet nötigenfalls zur Abhaltung von Feuchtigkeit, Kohlendioxyd usw. ein entsprechend gefülltes Absorptionsrohr.

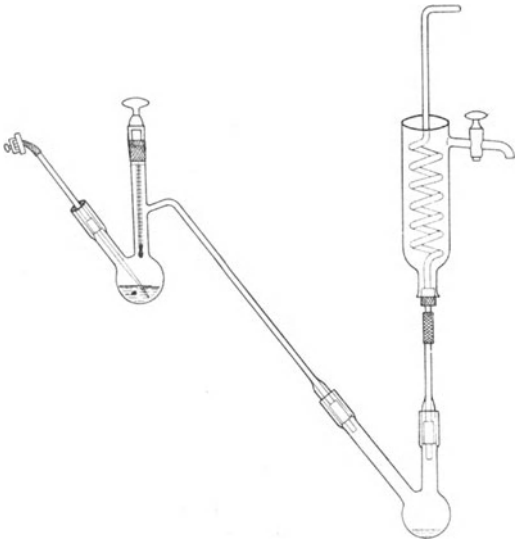


Fig. 33. Destillationsapparat nach Kahlbaum.

Auch kann man, wie dies Kahlbaum (Fig. 33), Michael[1]), Lederer[2]) und Claisen[3]) empfehlen, die Capillare durch eine zweite Öffnung des Kolbens eintreten lassen; in die andre Öffnung wird das Thermometer gesteckt, falls man es nicht vorzieht, das letztere nach Anschütz in das Innere der zur Capillare ausgezogenen Glasröhre zu bringen (Fig. 34).

Willstätter, Mayer und Hüni[4]) (Fig. 35) kombinieren ähnlich wie Michael den Wurtzschen Kugelaufsatz mit der Hempelschen Glasperlen-

[1]) J. pr. (2) **47**, 197 (1893).
[2]) Ch. Ztg. **19**, 751 (1895).
[3]) Ann. **277**, 178 (1893).
[4]) Ann. **378**, 149 (1911). — Ohne seitliches Einführungsrohr sind diese Kolben für die Destillation bei Atmosphärendruck sehr geeignet.

kolonne. Die Capillare wird durch das seitliche Ansatzrohr in die unterste Kugel eingeführt. Der Stopfen wird, um das Bespülen des Kautschuks zu verhüten, durch einen kleinen eingeschliffenen Helm ersetzt. Die Perlen, oder besser prismatischen Glasröhrchen, schichten sie nicht, wie Hempel, auf eine Glasröhre, sondern führen — nach dem Vorgang von Linnemann — an 2 bis 3 der verjüngten Stellen Netze von Platin-, Silber- oder Nickeldraht.

Diese Kolben sind namentlich für Substanzen geeignet, die im Vakuum nicht höher als bei etwa 170° sieden und Überhitzen vertragen.

Bei der Trennung von niedrig- und hochsiedenden Verbindungen unterbricht man zweckmäßig die Destillation, sobald die letztere rein übergeht, und spült den Rückstand in einen einfachen Kolben.

Bei viscosen Stoffen staut sich die Flüssigkeit zuweilen in einer mittlern Kugel, so daß man das Erhitzen jeweils unterbrechen muß. Für solche Öle eignet sich ein Fraktionierkolben mit Hempelscher Säule (Fig. 25); die Glasröhrchen liegen auf einem Netz, die Capillare geht durch ein Ansatzrohr direkt in die Kugel.



Fig. 34.
Anbringung des Thermometers nach Anschütz.

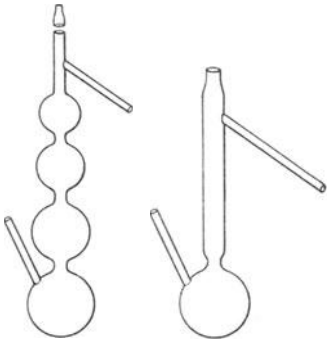


Fig. 35.
Fraktionskolben nach Willstätter.

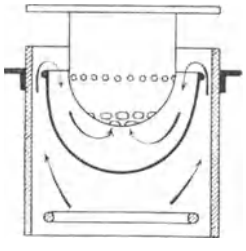


Fig. 36.
Luftbad nach Bredt.

Destillationen im luftverdünnten Raum müssen unbedingt unter Benutzung von Bädern ausgeführt werden.

Für Temperaturen bis ca. 80° werden Wasserbäder, bis 300° Öl- oder Paraffinbäder, für noch höhere Temperaturen Graphit-, Metall- oder Luftbäder benutzt.

Ein zweckmäßiges, von Bredt angegebnes Luftbad beschreibt Anschütz[1]). Es ist bei über 150° liegenden Destillationstemperaturen sehr verwertbar.

Die Form dieses Luftbads zeigt Fig. 36. In dem äußern, beiderseits offenen Zylinder ist ein etwas engerer, unten halbkugelig geschlossener Zylinder durch einige Nieten festgehalten. In diesen wird das innerste, unten durchlochte Gefäß, das als eigentliches Bad dient, eingesetzt. Der seitliche Rand dieses innersten Zylinders dient gleichzeitig als Deckel des äußern Mantels. Bei dieser Anordnung wird die Destillation gewissermaßen in einem dreifachen Luftbad vorgenommen, und so gleichmäßige Erwärmung des Siedegefäßes bewirkt. Das Bad ist aus Kupferblech, der mittlere Einsatz, welcher mit der Flamme in Berührung kommt, aus Eisenblech gefertigt, der äußere Zylinder zur Vermeidung der Abkühlung mit einem Asbestmantel bekleidet.

[1]) Destillation, 2. Aufl., S. 24 (1895).

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

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

Die Temperatur des Bads ist stets zu notieren und möglichst niedrig (10—30° über der Innentemperatur) zu halten. Wenn man Metallbäder benutzt, hat man das Destillierkölbchen vorher außen stark anzurußen.

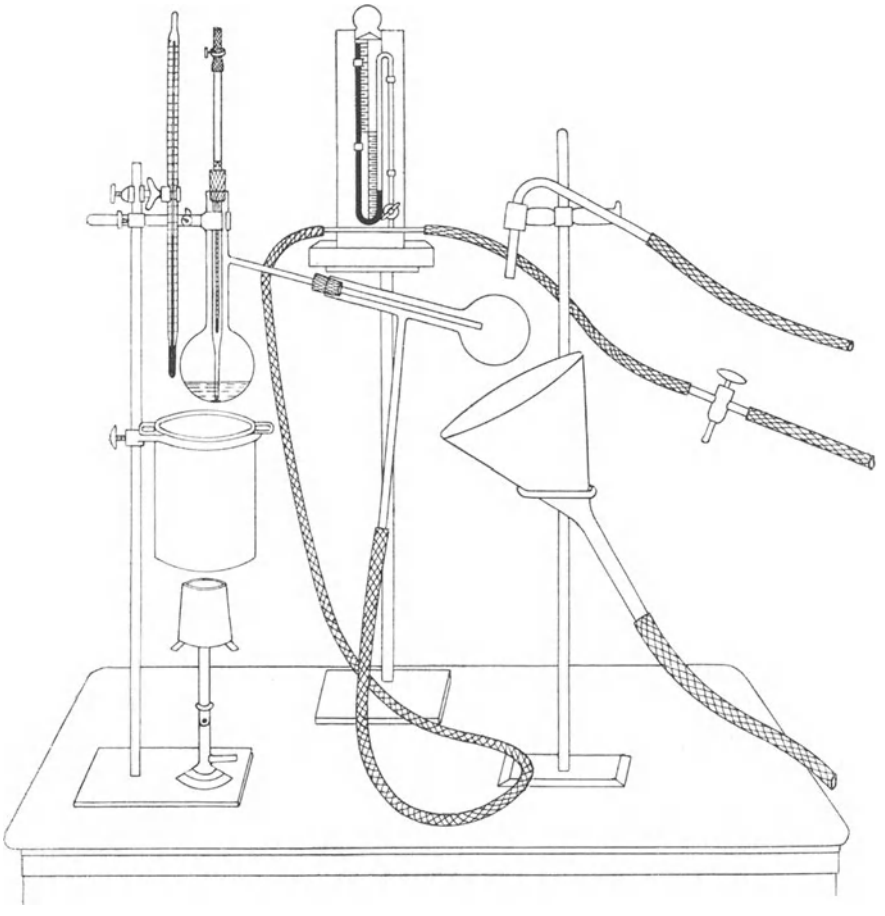


Fig. 37. Vakuumdestillation nach Anschütz.

Kühler zu verwenden ist nur bei (im Vakuum) unter 130° siedenden Flüssigkeiten angebracht, im allgemeinen genügt indessen auch hier die Anwendung eines Ansatzrohrs und Kühlung der Vorlage (Fig. 33, 37). Hat man es mit leicht erstarrenden Substanzen zu tun, so wählt man den Ansatz recht weit und benutzt für jede Fraktion neue Rohre, die daher am besten nach Emery[1]) angeschliffen werden. Solche Fraktionierkolben sind nicht nur bei hoch schmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um das Aufsammeln kleiner Mengen handelt (Fig. 38).

[1]) B. **24**, 596 (1891).

Über das Destillieren zähflüssiger Substanzen siehe auch: Rupe und Friesel, B. **38**, 111 Anm. (1905).

Ist die zu destillierende Substanz leicht zersetzlich, so verwendet man einen Anschützschen Kolben[1]), der in Fig. 39 wiedergegebnen Form.

Nach der Destillation wird die Vorlage bei *a* und *b* abgeschmolzen.

Für sehr hoch siedende Substanzen empfiehlt Anschütz noch eine andre Form des Kolbens (Fig. 40).

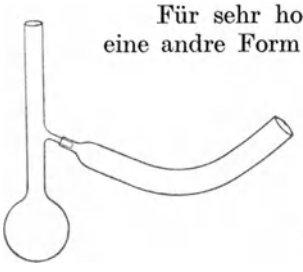


Fig. 38. Kolben mit Ansatz nach Emery.

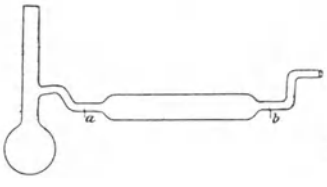



Fig. 39. Kolben nach Anschütz.

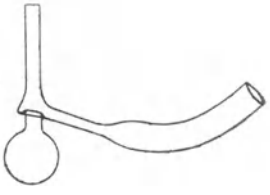


Fig. 40. Kolben mit Rinne nach Anschütz.

Der Kolbenhals ist hier nach unten erweitert und in der Weise über die Destillierblase gestülpt, daß im Innern des Gefäßes eine Rinne entsteht. 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, die es gestatten sollen, mehrere Fraktionen des Destillats aufzufangen, ohne zeitweise Unterbrechung der Destillation oder Druckschwankung zu bedingen.

Für die Verarbeitung größerer Substanzmengen ist der Apparat von Brühl[2]) recht geeignet, dessen Konstruktion aus der Fig. 41 ersichtlich ist.

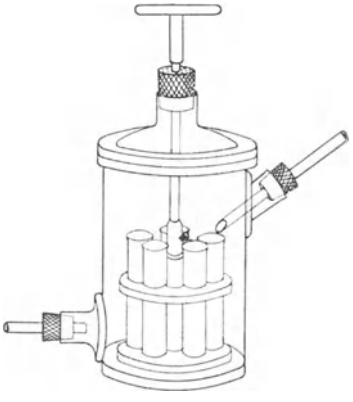


Fig. 41. Vorlage nach Brühl.

Das Prinzip dieses Apparats, durch Drehen mehrere Vorlagen der Reihe nach unter das Abflußrohr zu bringen, stammt von Bevan und Konowalow[3]). Ähnliche Apparate haben Gorboff und Keßler[4]), Pauly[5]), H. Wislicenus[6]), Schulz[7]), Biltz[8]), Billeter[9]), Raikow[10]), Gautier[11]), Kahlbaum[12]), Anderlini[13]),

[1]) Destillation usw. S. 43.
[2]) B. **21**, 3339 (1888).
[3]) Anschütz, Destill. S. 538. — Bevan, Z. anal. **19**, 188 (1880). — Konowalow, B. **17**, 1535 (1884).
[4]) B. **18**, 1363 (1885).
[5]) Ch. Ztg. **27**, 729 (1903).
[6]) B. **23**, 3293 (1890).
[7]) B. **23**, 3568 (1890).
[8]) Ch. Ztg. **19**, 304 (1895).
[9]) Bull. soc. sc. nat. Neufchâtel **16**, 13. Febr. (1888).
[10]) Ch. Ztg. **12**, 694 (1888).
[11]) Bull. (3) **1**, 675 (1889).
[12]) B. **28**, 393 (1895). — Z. an. **29**, 182 (1902).
[13]) Bull. (3) **12**, 1057 (1894).

Bertrand[1]), Alber[2]), Ubbelohde[3]), Delépine[4]) und andre[5]) angegeben.

Skraup[6]) hat eine außerordentlich zweckmäßige Modifikation des S. 75 erwähnten Thorneschen Vakuumvorstoßes angegeben.

Die Anordnung des Apparats ist aus Fig. 42 ersichtlich.

Das Ende *A* kommt mit dem Destillationskolben in Verbindung, *B* mit der Wasserstrahlpumpe. An *C* werden mittels Gummistöpsel die Vorlagen angesetzt. Soll die Vorlage gewechselt werden, so wird der Hahn *D*, der nur eine, aber sehr weite Bohrung hat, um 90° gedreht, sodann durch Drehen des Dreiweghahns *E* um 90° Luft in die Vorlage gelassen, die Vorlage abgenommen und durch eine neue ersetzt. Diese Operation wird sehr erleichtert, wenn man zunächst den am Ende des Vorstoßes hängenden Tropfen an die innere Glaswand der neuen Vorlage fließen läßt und erst dann auf den Kautschukstöpsel aufdreht. Nunmehr wird *E* in die alte

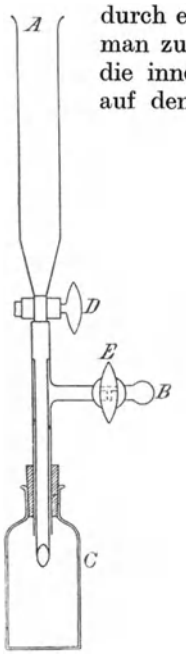



Fig. 42.
Vakuumvorstoß nach Skraup.

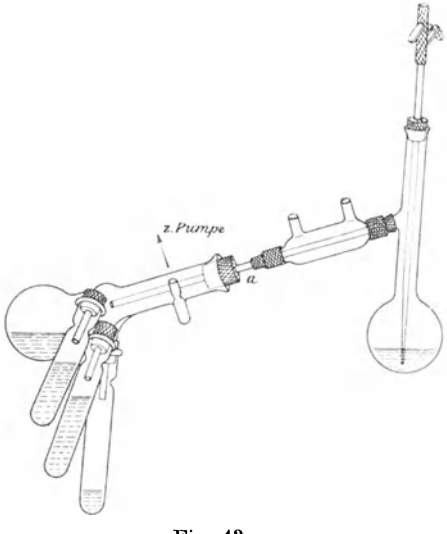



Fig. 43.
Vorlage von Bredt.

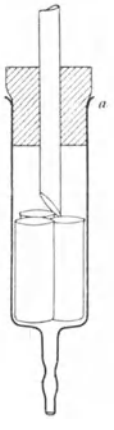



Fig. 44.
Burstynsche Vorlage.

Lage gebracht und, wenn das Manometer wieder den frühern Stand eingenommen hat, der Hahn *D* geöffnet. Das Destillat, welches sich inzwischen in dem Raum *AD* angesammelt hat, fließt dann leicht in die vorgelegte Flasche über.

Einfacher, und daher im allgemeinen zweckmäßiger, sind die Vorlagen von Bredt[7]) (Fig. 43) und Burstyn[8]) (Fig. 44); letzterer Apparat dient namentlich zur Destillation kleiner Substanzmengen.

[1]) Bull. (3) **29**, 778 (1903).
[2]) Ch. Ztg. **28**, 819 (1904).
[3]) Z. ang. **19**, 757 (1906).
[4]) Bull. (4) **3**, 411 (1908).
[5]) Siehe S. 70, 71, 75.
[6]) M. **23**, 1162 (1902). — Ähnliche Apparate: L. Meyer, B. **20**, 1833 (1887). — Lederer, Ch. Ztg. **19**, 751 (1895). — Fogetti, Ch. Ztg. **24**, 374 (1900). — Kolbe, Ch. Ztg. **32**, 487 (1908).
[7]) Anschütz, Destill. S. 39. — Siehe auch S. 73.
[8]) Öst. Ch. Ztg. **1901**, 563. — Siehe dazu Diels und Riley, B. **48**, 901 (1915).

Bei diesen Apparaten wird der Wechsel der Vorlage durch Drehen des Stopfens *a* (bzw. des ihn durchsetzenden Rohrs) bewirkt. Man macht den Stopfen innen durch Einstreuen von etwas Federweiß oder Schmieren mit Glycerin oder Phosphorsäure glatt.

Destilliert man höher schmelzende Stoffe unter vermindertem Druck in Emerys Säbelkolben, so hat man verschiedne Schwierigkeiten, die recht lästig werden können, zu überwinden. Das Wechseln der Vorlage z. B. ist nur durch Unterbrechung des Vakuums möglich, oft kommt es auch vor, daß die Schliffstelle zerspringt.

Diesen Übelständen geht man aus dem Weg, wenn man im Brühlschen Apparat destilliert, nur muß man dafür Sorge tragen, daß das Absteigrohr des Fraktionierkolbens mit einer Heizvorrichtung umgeben wird. Haehn[1])

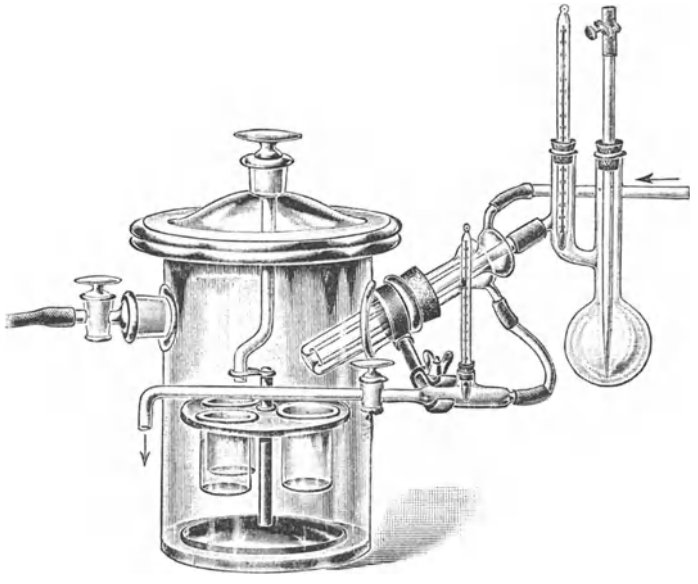


Fig. 45. Apparat von Haehn.

führt in den seitlichen Tubus des Rezipienten einen Kühler ein und verbindet ihn mittels dickwandigen Gummischlauchs mit dem kurzen, ca. 1 cm langen Absteigrohr eines Fraktionierkolbens (Fig. 45). Durch Paraffinöl kann der Kühler, der hier als „Wärmer" dient, auf den Schmelzpunkt der zu destillierenden Substanz erhitzt werden.

Man wählt ein weites Absteigrohr am Fraktionierkolben, damit man den Kühler zum Teil in das Rohr hineinstecken kann, wodurch die nicht erwärmte Stelle zwischen Kolben und Kühler recht klein wird.

Das Paraffinöl wird in einem Metallgefäß erwärmt und durch den Kühler gehebert. Nachdem es den Apparat verlassen hat, fließt es durch ein, mit Thermometer versehenes, T-Rohr.

Bei der Destillation öffnet man zunächst den Glashahn am T-Rohr und läßt kaltes Paraffinöl durchlaufen. Dann erhitzt man das Reservoir, und wenn das Thermometer im Paraffin den Schmelzpunkt der Substanz anzeigt, kann die

[1]) Z. ang. **19**, 1669 (1906). — Zu beziehen von F. Hugershoff, Leipzig. — Einen ähnlichen Apparat nach Desaga beschreibt Krafft, B. **40**, 4780 (1907).

eigentliche Destillation beginnen. Ist die Temperatur der Heizflüssigkeit nicht genügend hoch, so entstehn am Ende des Kühlers stalagtitenähnliche Gebilde.

Bei längerm Gebrauch wird der Gummistopfen im Tubus weich, wodurch der Kühler in den Rezipienten hineingezogen wird. Um dies zu verhindern, bringt man zwischen Gummistopfen und Glaswulst einen durchbohrten Korkstopfen. Die einzelnen Glasteile des Paraffinhebers werden durch kurze Druckschläuche verbunden.

Man kann mit der Temperatur der Heizflüssigkeit weit über 100° hinausgehn. Zimtsäure z. B., die bei 133° schmilzt, wurde ohne Schwierigkeit destilliert.

Anfangs überhitzt man die Substanz ein wenig, damit sich die ersten Dämpfe nicht an der Verbindungsstelle zwischen Kolben und Kühler verdichten. Die Siedetemperatur liest man an einem langen Thermometer ab, da sich ein kurzes im Dampf beschlägt.

Stoffe, die leicht sublimieren, setzen sich in der Vorlage in schönen Krystallen ab, weshalb die Sublimation solcher höher schmelzender Substanzen auch sehr gut in diesem Apparat vorgenommen werden kann.

Der Apparat von Haehn hat sich im allgemeinen gut bewährt, nur ist er ein wenig kompliziert, und hat vor allem an der Stelle, an der die Wärmevorrichtung mit dem Destillierkolben durch Gummischlauch verbunden ist, einen toten Raum. Diese Stelle kann nicht direkt, sondern nur durch beschleunigte Destillation geheizt werden und ist besonders bei hochschmelzenden Substanzen der Gefahr einer Verstopfung ausgesetzt.

Diesen Übelstand besitzt der nachfolgend beschriebene

### Apparat von Bredt und van der Maaren-Jansen[1])

nicht, der sich überhaupt durch einfache Konstruktion, leichte Regulierbarkeit der Temperatur des Abflußrohrs und namentlich auch dadurch auszeichnet, daß er gestattet, die Temperatur im Abflußrohr auf 300° und höher zu steigern.

Der Heizkörper *A* (Fig. 46) besteht aus einem 1.75 m langen, 0.2 mm dicken Nickeldraht, der auf ein 2 mm dickes Glasstäbchen b aufgewickelt ist; dieses Glasstäbchen wird in ein Glasrohr *c* von ca. 4.5 mm äußerm Durchmesser eingeschmolzen; die Befestigung des Stäbchens darf nur einseitig sein, damit es sich frei ausdehnen kann und auch bei hohen Temperaturen keine Krümmung erleidet. Die Länge *e e′* dieses Heizapparats hat sich nach der Länge des am Destillierkolben *B* befindlichen Abflußrohrs *a a′* von ca. 6 mm innerm Durchmesser, in das der Heizkörper eingesetzt wird, zu richten, bei dem meist benutzten Modell beträgt diese Länge ca. 27 cm.

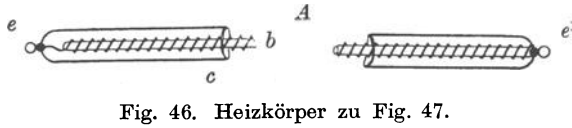


Fig. 46. Heizkörper zu Fig. 47.

Die Kontakteinrichtung in den Gummistopfen *f* und *f′* ist ohne weiters aus der Zeichnung ersichtlich. Die Drähte *a′ h* und *a f′*, welche frei liegen und mit dem Destillat in Berührung kommen, bestehn aus Platin und sind 0.3—0.4 mm stark, sie sollen jedenfalls so dick sein, daß sie sich beim Durchgang des elektrischen Stroms nicht, oder nur wenig, erhitzen. Da das Stück *s a′* des Abflußrohrs der Luftkühlung mehr ausgesetzt ist, als das Stück *s a* in den Vorlagen, so ist es besonders bei hochschmelzenden Verbindungen zweckmäßig,

[1]) Ann. **367**, 354 (1909).

dieses Stück $s\,a'$ mit einem Glasrohr als Schutzmittel, wie im Temperaturbestimmungsapparat $C$, zu umgeben.

Da die Destillate im Abflußrohr nicht weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden sollen, so ist es erforderlich, die durch die Heizvorrichtung erzeugte Temperatur annähernd festzustellen. Dies wird durch den Apparat $C$ zur Temperaturmessung erreicht, der aus einem ähnlichen, gleich langen Heizkörper, wie im Abflußrohr befindlich, und einem dicht daneben stehenden Thermometer $k$, die zusammen von einem als Wärmeschutzmantel dienenden Glasrohr $g$ eingeschlossen sind, besteht. Bei dieser Anordnung ergab es sich, daß durch Einschaltung beider Heizkörper in denselben Stromkreis die Temperatursteigerung im Abflußrohr $a\,a'$ annähernd derjenigen entsprach, welche das Thermometer $k$ anzeigte. Die Stromzufuhr wird zunächst durch Lampenwiderstände und dann für die genauere Einstellung durch einen Kreuzschieferwiderstand (von der Elektrizitätsgesellschaft Gebr. Ruhstrat in Göttingen, Maximalbelastung 5 Amp., Widerstand 36 $\Omega$) reguliert.

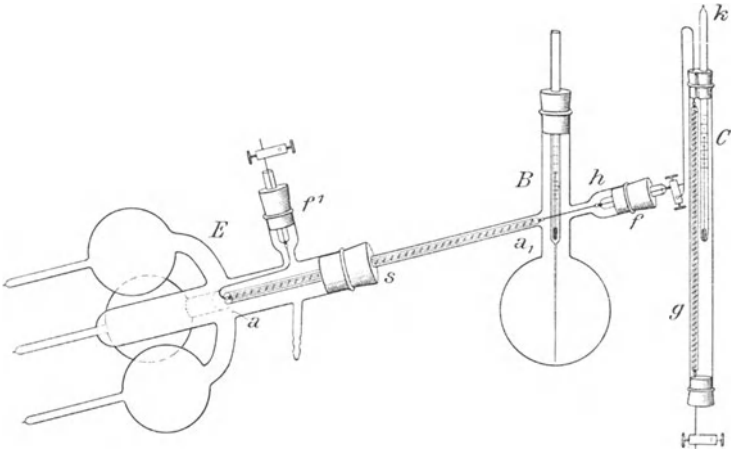



Fig. 47. Apparat von Bredt und van der Maaren-Jansen.

Als Vorlage dient eine abgeänderte Form des Bredtschen Sterns[1]), Fig. $E$, die das Herunterschmelzen der festen Substanzen durch Erhitzen mit direkter Flamme gestattet.

Der Apparat ist durch einen Korkstopfen $s$ mit dem Abflußrohr $a\,a'$ verbunden, und um dieses drehbar. Korkstopfen schließen, wenn sie fehlerlos und neu sind, ebenso luftdicht wie Gummistopfen und lassen sich um das Abflußrohr leicht drehen, selbst wenn es auf 300° erhitzt ist.

Die drei Kugeln, die an das Mittelstück der Vorlage mit gekrümmten Einflußröhren von 11—12 mm lichter Weite angeschmolzen sind, laufen an ihrem untern Ende in zugeschmolzene Glasröhren aus.

Nach beendigter Destillation wird die Vorlage abgenommen und jede einzelne Fraktion aus ihrer Kugel, nachdem die Glasspitze am äußersten Ende abgeschnitten worden ist, durch Umfächeln mit einer Gasflamme herausgeschmolzen.

Der Apparat wird dann durch Auswaschen mit Alkohol, Äther oder einem andern geeigneten Lösungsmittel gereinigt, er ist, nachdem schließlich die

[1]) S. 70.

Glasröhren vor der Lampe wieder zugeschmolzen sind, zu weiterm Gebrauch fertig. Vorübergehend lassen sich diese Glasröhren auch durch Überschieben eines kurzen Gummischlauchs, in dessen andres Ende ein Stück Glasstab eingeschoben ist, abschließen.

Die Kugelvorlage eignet sich auch für solche Substanzen, die sublimieren; das Sublimat setzt sich dann in dem geraden mittlern Rohr ab, während das Destillat in die darunter befindliche Kugel abfließt.

Dieselbe Vorlage kann auch zum fraktionierten Auffangen von Flüssigkeiten benutzt werden. Zur Abdichtung ist dann nur der mittlere Stopfen erforderlich und das seitliche Ansatzstück fällt weg.

### 3. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries[1]).

Die Vakuumdestillation nach Krafft und Weilandt (S. 80) 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 entstehn[2]), es wird auch schon unbequem, wenn etwas größere Mengen unzersetzt siedender Substanzen fraktioniert werden sollen, weil die hierbei gebräuchlichen Vorlagen nicht absolut luftdicht verschließbar sind, oder weil ihre Auswechslung das Eindringen von Luft mit sich bringt. In derartigen Fällen wirkt die Quecksilberluftpumpe viel zu langsam.

Diese Schwierigkeiten werden nach E. Fischer und Harries beseitigt:

1. Durch Anwendung einer sehr stark wirkenden mechanischen Luftpumpe, die einen Apparat von mehrern Litern Inhalt im Lauf von 10 Minuten bis auf etwa 0.15 mm Druck entleert;

2. durch Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft, wodurch alle Dämpfe und auch die meisten Gase (wie Ammoniak, Kohlendioxyd, Äthylen) kondensiert werden.

Als Luftpumpe dient die englische „Geryk"-Vakuumpumpe (Patent Fleuß, Typ C). Sie ist zweistieflig und die Kolben gehn in Öl, das sehr geringe Tension hat. Zum Antrieb braucht sie einen Motor (am bequemsten Elektromotor) von ca. $^1/_2$ PS.

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

Das Siedegefäß *a* (Fig. 48) 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 Schutz gegen Abkühlung mit Watte oder Asbestwolle umgeben.

Bei der außerordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig wie 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 stark gekühlter Chlorcalciumlösung

---

[1]) B. **35**, 2158 (1902). — Siehe auch D'Arsonval und Bordas, C. r. **143**, 567 (1906).

[2]) Riiber entfernt entstehendes Kohlendioxyd durch Absorption in einem mit Natronkalk und Calciumchlorid beschickten, durch eine Kältemischung stark abgekühlten U-förmigen Rohr. B. **35**, 2414 (1902).

gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene, von Thorne[1]) angegebne 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 leichtflüchtigen Dämpfe und Gase, und steht in einem Dewarschen Gefäß *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 *n*. 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 Mc Leod und Kahlbaum[2]). Die Kugel *o* faßt ungefähr 55 ccm und das Rohr *p* hat 8 mm im Lichten.

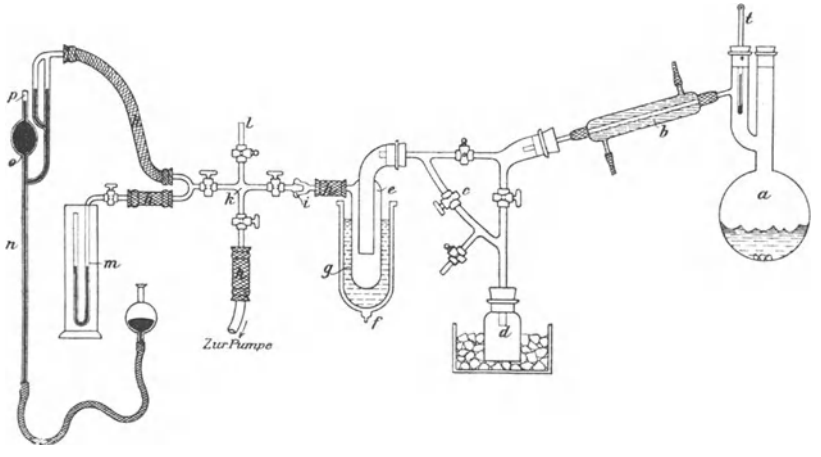



Fig. 48. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries.

Die Verbindungen *h* bestehn 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 andern Verschlüsse sind mit Gummipfropfen hergestellt. Um möglichst vollkommene Dichtung zu erzielen, werden sie nach der Zusammenstellung des Apparats an der Berührungsstelle von Stopfen und Glas mit konzentrierter Kautschuklösung, wie man sie zur Dichtung der Fahrradreifen benutzt, befeuchtet oder man benutzt die Krafftsche Mischung[3]).

Das so erzielbare Vakuum entspricht 0.15—0.2 mm Quecksilber[4]).

Um Siedeverzug zu verhindern, empfiehlt es sich, in den Kolben 2—3 linsengroße Stückchen Ziegelstein oder gebrannten Ton, noch besser einige Platintetraeder, einzubringen. Übrigens ist die Gefahr des Stoßens bei dem gleichmäßigen Druck, der im Apparat herrscht, gering.

---

[1]) B. **16**, 1327 (1883).

[2]) Ein andres Manometer empfiehlt Ubbelohde, Z. ang. **19**, 756 (1906); **20**, 321 (1907). — Siehe ferner S. 79.

[3]) Siehe auch S. 83.

[4]) Siehe hierzu S. 81.

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers unnötig, man verwendet dann die in Fig. 38—40 (S. 69) reproduzierten Vorlagen.

Das Verfahren bewährte sich speziell zur Fraktionierung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der komplizierten Gemische, die bei der Hydrolyse der Proteinstoffe entstehn. Hier trat der Vorteil der starken Siedepunktserniedrigung besonders zutage, weil die höher siedenden Ester bei längerer Dauer der Destillation unter 8—10 mm Druck schon merkliche Zersetzung erleiden. — Die Operation läßt sich bequem noch mit einem halben Liter Flüssigkeit ausführen. An Stelle von flüssiger Luft kann im Notfall auch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther als Kühlungsmittel Verwendung finden[1]).

Erdmann[2]) erzeugt ein bis unter 0.1 mm liegendes[3]) Vakuum, indem er das System mit reinem Kohlendioxyd füllt, und dieses dann durch flüssige Luft kondensiert.

Dieses Verfahren hat später auch Krafft[4]) angewendet.

Bloch und Höhn beschreiben eine praktische Anordnung[5]), die es gestattet, während der Destillation Rückstände aus dem Kolben herauszusaugen und große Substanzmengen in kontinuierlichem Betrieb zu verarbeiten.

### 4. Minderdruckdestillation nach Bedford[6]).

Der Apparat entspricht im großen Ganzen dem von Erdmann beschriebenen, nur sind daran zwei wesentliche Verbesserungen angebracht (Fig. 49). Zwischen Wasserstrahlpumpe und Mc Leodschem Manometer wird ein Quecksilberventil *c*, wie es Krafft[7]) anwendet, eingeschaltet. Sodann dient das mit Kokosnußkohle[8]) gefüllte Rohr *B* dazu, die letzten Spuren von Gasen durch Adsorption[9]) zu entfernen. Gummiverbindungen werden vollständig vermieden und überall Glas direkt mit Glas verbunden. Es sind also am Apparat, wie aus der Skizze näher zu ersehen ist, folgende durch Glasröhren vereinigte Teile zu unterscheiden.

1. Destillierkolben *K*, der mit einem seitlichen Einfüllrohr *S*, eventuell auch mit angeschmolzenem Fraktionieraufsatz *F* (nach Lebel und Henninger) versehen ist. Das kurze Thermometer *T* wird an einem Platindraht aufgehängt und dieser oben eingeschmolzen.

2. Vorlage *V*, bei deren Herausnahme die Verbindungsröhren an den punktierten Stellen $p_1$ und $p_2$ durchschnitten werden. Das Capillarrohr *k* dient zur Entleerung der Vorlage, das Ansatzrohr *d* zum Hineinblasen beim Zusammenschmelzen.

[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 Apparats nebst den Gummiverbindungen und Verschlüssen liefert der Glasbläser R. Burger, Berlin N, Chausseestraße 2e.

[2]) B. **36**, 3456 (1903). — Z. ang. **17**, 620 (1904). — B. **39**, 192 (1906). — Tafel, B. **39**, 3626 (1906).

[3]) Siehe auch hierzu S. 81.

[4]) B. **37**, 95 (1904). — Wittenstein, Diss. Heidelberg (1903).

[5]) B. **41**, 1978 (1908).

[6]) Diss. Halle (1906).

[7]) B. **37**, 95 (1904).

[8]) Siehe Anm. 2, S. 78.

[9]) Dewar, Ann. chim. phys. (8) **3**, 5 (1904). — C. r. **139**, 261 (1904). — Blythwood und Allen, Phil. Mag. **10**, 497 (1905). — Dewar, Ch. News **97**, 4, 16 (1908). — Dieses Adsorptionsrohr hat Bedford schon vor der Veröffentlichung von Wohl und Losanitsch, B. **38**, 4149 (1905), regelmäßig zur Destillation im hohen Vakuum angewendet, vgl. Erdmann, B. **39**, 192 (1906).

3. Gefäß $A$ von etwa 150 ccm Inhalt, durch flüssige Luft kühlbar. Es steht durch Hahn $h_1$ mit einem Kohlendioxydentwickler in Verbindung.

4. Gefäß $B$, ein 8 cm langer, 2.5 cm weiter Zylinder, der mit Holzkohle in kleinen Stücken gefüllt ist und ebenso wie $A$ durch flüssige Luft gekühlt werden kann. Die Holzkohle wird durch starkes Ausglühen von Kokosnußschale in einem bedeckten Porzellantiegel gewonnen[1]).

5. Ein Manometer nach Mc Leod, das mit Quecksilberventil $c$ versehen ist; letzteres steht in Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe und ist durch Hahn $h_2$ abzuschließen.

Die Destillation wird folgendermaßen ausgeführt: Die zu destillierende Substanz wird nebst ein paar Stückchen Bimsstein od. dgl. durch das Seitenrohr $S$ in den Kolben $K$ hineingebracht. $S$ wird dann zugeschmolzen, die Vorlage $V$ bei offnem Röhrchen $d$ zuerst an $p_2$, dann an $p_1$ eingefügt, zuletzt auch $d$ mit der Stichflamme einer kleinen Gebläselampe verschlossen.

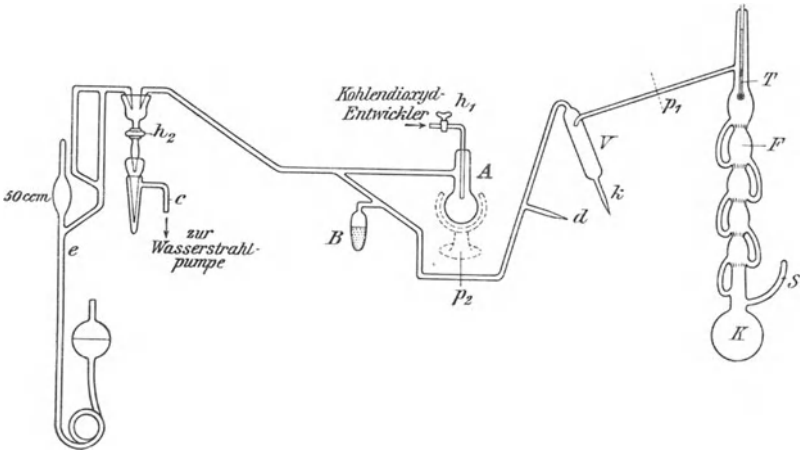



Fig. 49. Vakuumdestillation nach Bedford.

Nun wird $h_1$ geschlossen, $h_2$ geöffnet und der ganze Apparat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Nachdem $h_2$ dann geschlossen ist, wird $h_1$ vorsichtig geöffnet und dem, in einem Kippschen Apparat entwickelten, durch konz. Schwefelsäure getrockneten Kohlendioxyd Eintritt gestattet. Diese Operation des Auspumpens und Füllens mit Kohlendioxyd wird ein- bis zweimal wiederholt; schließlich wird mit der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evakuiert, und bei geschlossenen Hähnen Gefäß $A$ allmählich mit flüssiger Luft gekühlt. Der Druck beträgt jetzt ca. $^1/_2$ mm.

Nunmehr wird die Kohle in $B$ ebenfalls mit flüssiger Luft abgekühlt. Die letzten Reste der Gase werden durch die Kohle adsorbiert und der Druck beträgt nach 2—3 Minuten weniger als $^1/_{1000}$ mm.

Nach beendeter Destillation werden die Gefäße mit flüssiger Luft entfernt und durch $h_1$ wird Kohlendioxyd eingelassen. Dann wird das, an der Vorlage $V$ befindliche Capillarrohr geöffnet und das Destillat mit Kohlendioxyd herausgedrückt.

---

[1]) Siehe Anm. 2, S. 78.

### 5. Verfahren von Wohl und Losanitsch.

Auch Wohl und Losanitsch[1]) verwerten die adsorbierende Kraft mit flüssiger Luft gekühlter Blutkohle.

Am einfachsten läßt sich die Benutzung des Verfahrens gestalten, wenn man auf genaue Messung des Vakuums nach Mc Leod verzichtet. Es bedarf dann nur der Einschaltung eines $T$-Stücks in die zu evakuierende Apparatur. An dieses $T$-Stück wird mittels Gummischlauchs eine Vorlage und daran wiederum mit Gummischlauch das Adsorptionsgefäß mit 20—30 g Blutkohle angeschlossen, beide sind mit flüssiger Luft zu kühlen. Das letztere Gefäß kann dabei in einfachster Form aus einem größern Reagensglas mit seitlichem Ansatz bestehn, am besten oben verengt, das nach Einführung der Kohle verschmolzen oder durch einen weichen Gummistopfen geschlossen wird.

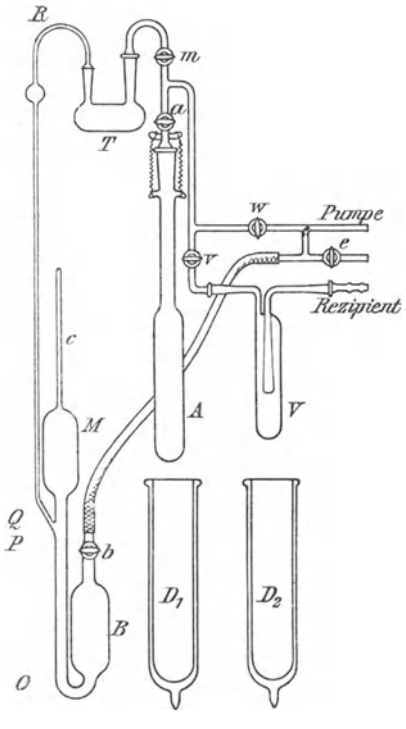



Fig. 50.
Apparat von Wohl und Losanitsch.
$OP$ = 14—17 cm, $PQ$ = 4—5 cm, $QR$ = 60 cm.

Wenn mit der Erzeugung des Vakuums dessen genaue Messung verbunden werden soll, benützt man folgenden Apparat (Fig. 50).

Der Adsorber $A$, der mit 20—30 g Blutkohle beschickt wird, ist mit dem Mc Leodschen Vakuummesser $M$, von dessen zweckmäßigster Form noch weiter unten die Rede sein wird, und der Wasserstrahlpumpe, sowie mit der Kondensationsvorlage $V$ durch Schliffe verbunden; an die mit flüssiger Luft zu kühlende Vorlage $V$ sind die Gefäße angeschlossen, welche evakuiert werden sollen. Durch die Hähne $w$ und $e$ kann Luft eingelassen werden. Zur Herstellung des Vakuums wird der Apparat mit dem angeschlossenen Gefäß vorsichtig[2]) durch die Wasserstrahlpumpe auf ca. 20 mm vorgepumpt, der Hahn $w$ geschlossen und der Adsorber durch allmähliches Heben des Dewar-Zylinders $D_1$ in die flüssige Luft hineingetaucht. Die Adsorption geht rasch vor sich.

Am besten ist es, erst den Adsorber vorzupumpen, den Hahn a zu schließen und, während die angeschlossenen Gefäße vorgepumpt werden, den Adsorber in die flüssige Luft hineinzutauchen. Man kann dieselbe Kohle dreimal wieder benützen, ohne sie aus dem Kühlgefäß heraus nehmen zu müssen. Natürlich muß, bevor der Adsorber eingeschaltet wird, mit der Wasserstrahlpumpe vorgepumpt werden.

Ist die Grenze der Aufnahmefähigkeit erreicht, so genügt es, die Kohle

[1]) B. **38**, 4149 (1905). — Einen ganz ähnlichen Apparat beschreibt Mol, Rec. **26**, 404 (1907). — Thèse, Leide, Adriani (1907).

[2]) Sonst wird die Tierkohle zu stark aufgewirbelt. — Nach Baerwald ist übrigens ein Zerkleinern der Kohle (er empfiehlt namentlich Kokos- und Lindenkohle) unnötig. Ann. Phys. (4) **23**, 84 (1907).

auf Zimmertemperatur zu erwärmen, wobei die gesamte adsorbierte Luftmenge abgegeben wird, um ohne weitres die volle Brauchbarkeit für die Wiederbenutzung herzustellen.

Um diese Methode der Luftverdünnung noch leichter zugänglich zu machen, wurden Versuche angestellt, als Kühlmittel einen Brei von Äther und festem Kohlendioxyd (−80°) zu benutzen, aber ohne recht befriedigenden Erfolg. Aceton gibt mit festem Kohlendioxyd −86°, Aldehyd −87°, aber das genügt auch nicht.

Der Apparat erhält endlich, auf einem Brett montiert, eine bequeme und tragbare Form dadurch, daß der Mc Leodsche Vakuummesser abgekürzt wird, ähnlich wie dies Stock[1]) für die Quecksilberpumpe vorgeschlagen hat. Zu diesem Zweck werden der Vakuummesser *M* und die Birne *B* aus einem Stück angefertigt. Die Birne *B* trägt den Hahn *b* und ist mit der Wasserstrahlpumpe durch Gummischlauch verbunden; sie wird bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Bei der Druckmessung sind die Hähne *b* und *e* geöffnet, das Quecksilber wird also durch den äußern Druck in die Höhe getrieben und preßt die im Apparat befindliche verdünnte Luft bis in die Capillare *c*. Das Zusammenpressen der Luft gerade bis zu einer ganz bestimmten Marke der Capillare, das beim unverkürzten Mc Leodschen Vakuummesser durch passendes Heben des Quecksilbergefäßes bewirkt wird, läßt sich hier nach Anbringen der von Wohl[2]) eingeführten Feilstriche am Hahn *b* leicht und bequem ermöglichen. Das Quecksilber wird in die Birne *B* zurückgeführt, indem man *e* schließt, die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit setzt und den Hahn *b* schließt, sobald das Quecksilber bis unter die Abzweigung des Mc Leodschen Gefäßes gesunken ist. Diese Art von abgekürztem Mc Leodschen Vakuummesser[3]) hat den Vorzug, daß das Quecksilber, das mit Gummi gar nicht in Berührung kommt, immer rein bleibt und aus demselben Grund auch die Dichtung des Vakuummessers selbst absolut sicher ist. Natürlich sind die Messungen mit jedem Vakuummesser nach dem Mc Leodschen Prinzip illusorisch, wenn die Luft in dem Apparat nicht ganz trocken ist. Deshalb muß das Trockenrohr *T* immer genug Phosphorpentoxyd enthalten. Niemals soll in den Vakuummesser unnötig Luft hineingelassen werden, und der Hahn m ist außer im Augenblick der Druckmessung geschlossen zu halten. Es ist auch ratsam, zwischen dem Apparat und der Wasserstrahlpumpe ein Chlorcalciumrohr oder noch besser ein Bariumoxydrohr (siehe S. 83) einzuschalten.

### 6. Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam[4]).

Ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe, 4 cm lichter Weite und 2 mm Wandstärke (siehe Fig. 51) mit hart eingelötetem Boden trägt am obern, äußern Rand eine 1.5 cm breite Verstärkung, so daß die obere Randfläche mindestens 5 mm breit wird. Letztere ist genau rechtwinklig zur Zylinderrichtung abgedreht und fein poliert. Mit Hilfe eines Gewindes, das die Verstärkung trägt, läßt sich ein außen kantiger Deckel aus Rotguß fest aufschrauben. Seine innere Fläche ist ebenfalls genau rechtwinklig zur Gewinderichtung abgedreht und poliert, so daß sich die Randfläche beim Zudrehen präzis anlegt, was für den

[1]) B. **38**, 2182 (1905).
[2]) B. **35**, 3495 (1902).
[3]) Vgl. Reiff, Ch. Ztg. **4**, 426 (1905). — Phys. Ztschr. **8**, 124 (1907). — Z. ang. **20**, 1894 (1907); **21**, 977 (1908). — Ubbelohde, Z. ang. **21**, 1454 (1908).
[4]) B. **40**, 3495 (1907). — Neukam, Diss. Würzburg (1908), S. 78. — Der Apparat wird von der Kupferwerkstatt J. Ostler, Würzburg, gefertigt.

luftdichten Schluß des Apparats wichtig ist. Der Deckel trägt einen zylindrischen Ansatz mit Stopfbüchse, wie sie zum Einsetzen von Wasserstandsgläsern üblich ist, mittels deren man in die 11—12 mm weite Bohrung ein knappschließendes, kräftiges Glasrohr mit angeschmolzener Vorlage luftdicht einsetzen kann. Besondre Aufmerksamkeit muß man den Dichtungen zuwenden, für die sich Asbest empfiehlt. In der leicht zu dichtenden Stopfbüchse verwendet man dicke Asbestschnur; Zylinder und Deckel werden durch einen ca. 1 cm breiten, flachen und exakt angepaßten, aus einer Platte geschnittenen Asbestring gedichtet, der folgendermaßen präpariert wird. Man schleift ihn mit feinstem Schmirgelpapier beiderseits und an den Rändern gut ab, bis er keine Unebenheiten mehr zeigt, feuchtet ihn stark mit Wasser an, legt ihn in den Deckel und dreht wiederholt den Zylinder fest mit der Hand ein, indem man den Asbestring mehrmals auf die andre Seite legt, bis er auf beiden Seiten feine, polierte Eindrücke zeigt. Dann läßt man ihn, ohne zu erwärmen, trocknen.

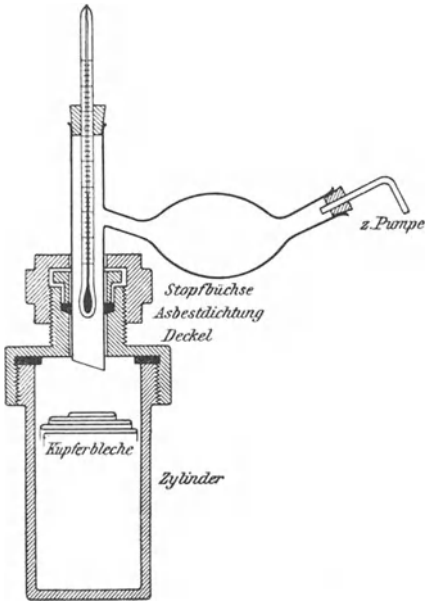



Fig. 51. Vakuumdestillation nach Pauly und Neukam.

Vor dem Gebrauch wird der Ring (ebenso wie auch die Stopfbüchsenschnur) mit hocherhitztem, zähflüssigem, auch bei hoher Hitze kaum flüchtigem, sondern nur verkohlendem Öl, wie es neuerdings für maschinelle Zwecke in den Handel kommt (kein Steinöl), gründlich, aber möglichst sparsam, eingerieben. Man erzielt in diesem Apparat mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ohne Schwierigkeiten ein auch bei höherer Temperatur konstantes Vakuum von 20 bis 25 mm. Den innern Raum des Zylinders füllt man dicht mit 6 cm breiten, hin und her gebogenen, aufrecht stehenden, dünnen Kupferplatten (Kupferblech elektrolytisch 0.1 mm von Kahlbaum), so daß schmale Luftschichten von 1—2 mm Dicke entstehn. Zwischen diese wird die mit der $1^1/_2$—2fachen Menge Kupferpulver innig gemischte Substanz fest eingefüllt. Die Erhitzung geschieht mit Öl- bzw. Metallbädern. Der Apparat nutzt sich kaum ab, selbst bei höhern Temperaturen bleiben die Schliffe glatt und dicht und die innern Wandflächen oxydieren sich fast gar nicht. Man kann 20—30 g Substanz in einer Portion verarbeiten.

### 7. Destillation im sog. Vakuum des Kathodenlichts.

Nach Krafft und Weilandt[1]) kann man die Siedetemperaturen schwer flüchtiger Substanzen unter Anwendung eines weit unter 1 mm liegenden Minderdrucks[2]) noch um ein bedeutendes (80—100°) weiter herabsetzen, als dies unter Benutzung des Wasserstrahlpumpenvakuums (10—15 mm) möglich ist.

[1]) B. **29**, 1316 (1896); **37**, 562( 1904). — Seidel, Diss. Heidelberg (1913) S. 24 u. 37.
[2]) Etwa ein Millionstel Atmosphärendruck — Siehe auch S. 1001.

Von Rechenberg macht nachdrücklich darauf aufmerksam[1]), daß Dampfdrucke von 0.001 mm und selbst von 0.1 mm, wenn sie wirklich im Siedekolben herrschen, für die Destillation praktisch wertlos sind, weil der Dampf zu verdünnt und das Destillat minimal ist.

Jede Verdampfung vollzieht sich unter dem Druck ihres eignen Dampfs. Will man richtige Siedepunktsbestimmungen machen, so muß man also den Siedekolben direkt mit einem Manometer verbinden und dort, wo die Temperatur des Dampfs gemessen wird, auch dessen Druck feststellen.

Bei der üblichen Anordnung wird dagegen die Siedetemperatur im Kolben, der Druck aber weit außerhalb des Dampfraums bestimmt. Man nimmt hierbei an, daß überall im Apparat gleicher Druck herrschen müsse. Das ist, genau genommen, nie der Fall.

Druck und Temperatur des Dampfs im Siedekolben sind in verschiedner Höhe über der Flüssigkeit verschieden, besonders bei lebhafter Verdampfung, was bei der Destillation hoch siedender Substanzen unter geringem Druck praktisch bemerkbar wird. Droßlung des Dampfs im Siedekolben ist bei Siedepunktsbestimmungen unter wenigen Millimetern Druck die Regel und es bildet sich dann ein Druckunterschied zwischen Kolben und Vorlage heraus, der von der Destillationsstärke abhängig ist und mehrere Millimeter betragen kann.

Bei einer Substanz vom normalen Siedepunkt über 200° entspricht aber eine fehlerhafte Beobachtung des Dampfdrucks um 1 mm einem Fehler von 3—5° bei der Siedepunktsbestimmung.

Die gewöhnlichen Bestimmungen des Siedepunkts unter wenigen Millimetern Druck dürften daher allgemein um viele Grade zu hoch sein.

Das sogenannte „absolute Vakuum" von Krafft dürfte einem Druck von etwa 0.5 mm entsprechen, der abgelesene Druck von 0.001 mm in Wirklichkeit 3—7 mm betragen.

Wichtiger, als zu versuchen, möglichst „absolutes Vakuum", oder unter 1 mm liegende Drucke zu erreichen, ist es daher, den Siedekolben vor jeder Abkühlung zu schützen, z. B. auch den Kolben ganz in das Heizbad einzutauchen, so daß eben noch der Stand des Quecksilbers am Thermometer abgelesen werden kann.

Der Ausdruck „Vakuumdestillation" ist also eigentlich unsinnig; an seine Stelle ist das Wort „Minderdruckdestillation" zu setzen.

Das Arbeiten im sogenannten „Vakuum des Kathodenlichts" gestaltet sich folgendermaßen (Fig. 52[2]).

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

Der Destillierkolben faßt 15 ccm. Das Thermometer 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 steigen. Nimmt man den Kolbenhals entsprechend länger, so wird der Kautschukstopfen sehr geschont.

[1]) J. pr. (2) **79**, 475 (1909).

[2]) Siehe Seidel, Diss. Heidelberg (1913).

Der Destillationskolben steht durch Schliff oder Kautschukschlauch mit einer Vorlage, die einesteils mit der Baboschen Pumpe, anderseits mit der Hittorfschen Röhre kommuniziert, und endlich mit einem gut eingeschliffenen Glashahn in Verbindung.

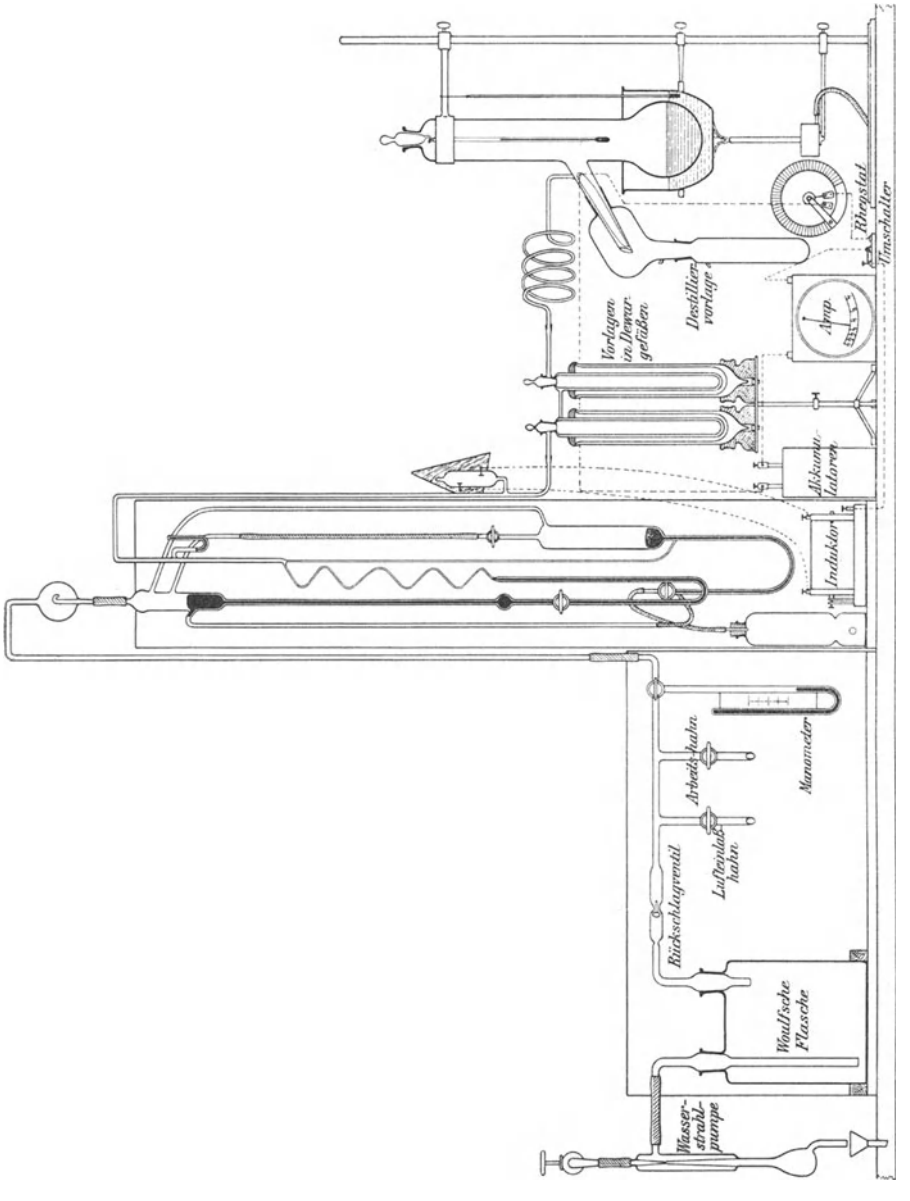



Fig. 52. Vakuumdestillation nach Krafft.

Die Vorlage wird mit nassem Filtrierpapier und Eisstücken bedeckt.

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

Bei Eiskühlung der Vorlage kommen für Substanzen, die im Vakuum bei

100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampfmengen in die direkt mit einem Glasrohr angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase fehlen, ist offenbar die Bildung von schwer kondensierbaren Bläschen und Nebeln nicht möglich. Zudem verwendet man den Kunstgriff, von Anfang an ein wenig Substanz 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 Versuchs, größere Anziehung aus, als die nackten Glaswände. Zum Anheizen dient zweckmäßig ein Bad aus Woodscher Legierung.

Es empfiehlt sich, zwischen Pumpe und Vorlage eine mit Bariumoxyd gefüllte, in Kältemischung gekühlte Vorlage einzufügen[1]).

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

## Sechster Abschnitt.

# Destillation mit Wasserdampf.

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

Man destilliert entweder die mit Wasser versetzte Substanzlösung einfach aus einer Retorte — für empfindliche Körper im Kohlendioxyd- oder Schwefelwasserstoffstrom[2]) — oder man setzt, zur Erhöhung des Siedepunkts, indifferente Salze zu[3]).

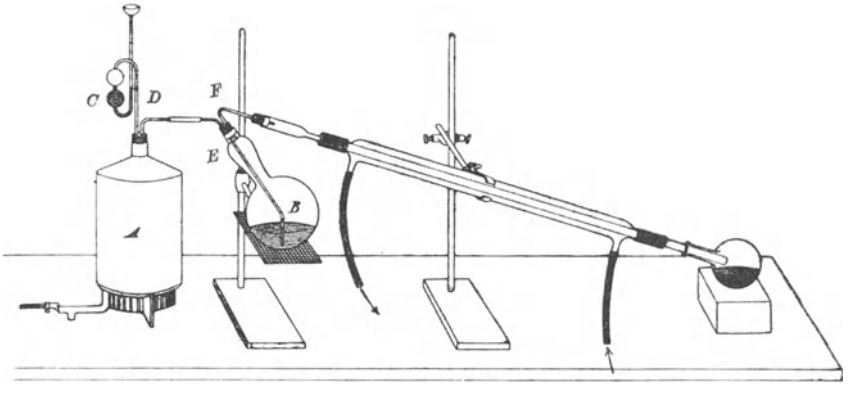



Fig. 53. Destillation mit Wasserdampf.

Hat man Säuren zu destillieren, so empfiehlt sich der Zusatz von nicht flüchtigen Mineralsäuren[4]) (Schwefelsäure, besser Phosphorsäure); dadurch wird nicht nur Siedepunktserhöhung erzielt, sondern auch die Dissoziation der organischen Säure zurückgedrängt und dadurch ihre Flüchtigkeit erhöht.

[1]) Lauk, Diss. Heidelberg (1914), S. 17.
[2]) Bechhold, B. **22**, 2378 (1889).
[3]) Vgl. Wagner, Technologie, 10. Aufl., S. 676. — Matthews, Soc. **71**, 323 (1897).
[4]) Z. B. Königs, B. **26**, 2338 (1893). — Auwers, B. **28**, 265 (1895). Siehe auch S. 544.

Analog ist bei Basen zu verfahren.

Dabei ist nicht zu vergessen, daß Säuren, die leicht ihr Carboxyl abspalten, hierdurch zersetzt werden; so werden Mono- und Dibromparaoxybenzoesäure beim Destillieren mit wäßriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure glatt in die entsprechenden gebromten Phenole verwandelt[1]). Ähnlich verhalten sich manche Sulfosäuren[2]).

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 Gefäß *A* und leitet ihn, wie Fig. 53 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.



Fig. 54.
Dampfentwickler von Hofmann.

Sehr bequem ist für diesen Zweck die Benützung eines größern metallenen Dampfentwicklers, wie solche von Hofmann und Landolt angegeben worden sind (Fig. 54, 55).

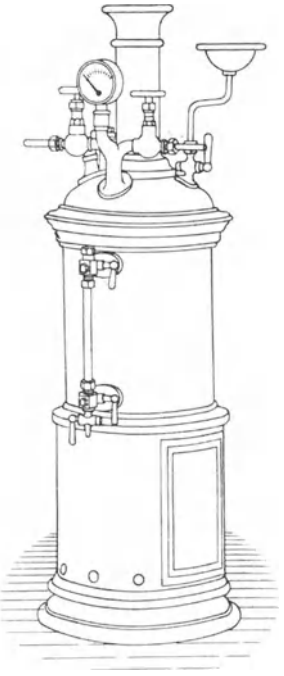


Fig. 55.
Dampfentwickler von Landolt.

Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf machen Hardy und Richens folgende Bemerkungen[3]):

1. In manchen Fällen kann die Destillation mit Wasserdampf vollständigere Trennung der Bestandteile einer Mischung von flüchtigen Substanzen herbeiführen als die gewöhnliche Destillation mit trockner Wärme. Wenn die zu trennenden Substanzen weit unter 100° sieden, ist die Methode der Dampfdestillation kaum von Wert.

2. Der Einfluß von Fraktionieraufsätzen ist wesentlich geringer als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

3. Die Destillationsgeschwindigkeit beeinflußt das Resultat nur wenig; in manchen Fällen ist es jedoch von Vorteil, den Dampf möglichst schnell durch das Gemisch gehn zu lassen.

4. Besonders gute Resultate können oft, wenn nicht immer, durch Dampfdestillation unter vermindertem Druck erhalten werden.

Nach Richmond[4]) geht unabhängig vom Siedepunkt die in Wasser schwerer lösliche Substanz aus ziemlich verdünnter wäßriger Lösung schneller über.

---

[1]) Hans Meyer, M. **22**, 439 (1901).

[2]) Siehe S. 455.

[3]) Analyst **32**, 197 (1907). — Siehe auch Lazarus, B. **18**, 577 (1885). — Tiemann und Krüger, B. **26**, 2677 (1893).

[4]) Analyst **32**, 197 (1907); **33**, 209 (1908).

Duclaux[1]) und Buchner und Meisenheimer[2]) konnten Buttersäure und Essigsäure durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf trennen.

Um Überschäumen bei stark Blasen bildenden Substanzen zu verhindern, leitet man nach einem Patent[3]) während der Destillation über die Oberfläche der kochenden Flüssigkeit einen Dampfstrom, oder, nicht ganz so gut, nach Fanto[4]) einen Gasstrom.

### Dampfdestillation unter vermindertem Druck.

Die Ausführung derartiger Destillationen hat sich in manchen Fällen, wo es sich um die Reindarstellung empfindlicher Substanzen handelte, sehr bewährt.

So gelang es Fränkel[5]) auf diese Weise, den rohen Diazoessigester in bequemster Weise zu reinigen. Man brauchte nicht die Operation in kleinen Mengen durchzuführen und hatte nicht Zersetzung zu fürchten, wie sie bei der üblichen Wasserdampfdestillation kaum zu vermeiden ist und sich durch Aufschäumen bemerkbar macht. Bei 20—30 mm Druck ging das Ester-Wassergemisch bei 30—35°, also bei einer Temperatur, bei der im alkalischen Medium kaum Zersetzung eintritt, über. Bei Verarbeitung von ca. 50 g Diazoessigester dauert die Destillation 45—60 Minuten. Sie ist beendet, wenn im Destillierkölbchen die gelbe Farbe verschwunden und nur eine schwach hellbraune geblieben ist. Bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und bei der, besonders im Anfang, lebhaften Destillation ist gute Kühlung der Vorlage notwendig, da sonst leicht übergehender Ester in die Pumpe gerissen wird. Eine gute Kochsalz-Eis-Kältemischung in einem großen Becherglas, das die Vorlage ganz umschließt, erwies sich als zureichend.

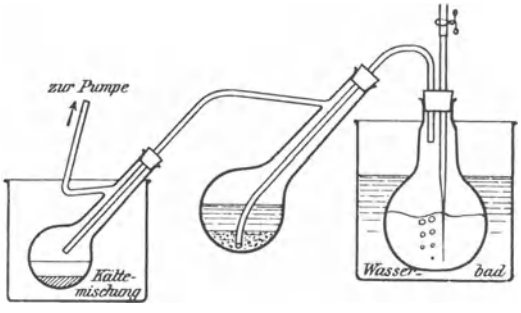



Fig. 56.
Dampfdestillation unter vermindertem Druck.

Die Versuchsanordnung gibt Fig. 56 wieder.

Eine etwas andre Anordnung beschreibt Welde[6]).

Auch Steinkopf empfiehlt die Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raum[7]). Er konnte Toluol, Anilin und selbst Nitrobenzol leicht bei sehr niedriger Temperatur übertreiben, und zwar ging Toluol bei 27 mm Druck und 27.5° Dampftemperatur, Anilin bei 20 mm Druck und 23°,

[1]) Traité de Microbiologie **3**, 384 (1900).

[2]) B. **41**, 1416 (1908).

[3]) D. R. P. 118 452 (1901). — In diesem Patent ist auch die Dampfdestillation unter vermindertem Druck ausführlich beschrieben.

[4]) Z. ang. **20**, 1232 (1907).

[5]) Diss. Heidelberg (1906), S. 11. — Bredig, Vhdlg. Naturh.-Mediz. Ver. Heidelberg **9**, 4 (1907).

[6]) Bioch. **28**, 511 (1910). — Bahrdt, Edelstein, Langstein und Welde, Z. f. Kinderheilk. **1**, 139 (1910). — Edelstein und Welde, Z. physiol. **73**, 152 (1911). — Edelstein und Csonka, Bioch. **42**, 372 (1912). — Siehe S. 1004.

[7]) Ch. Ztg. **32**, 517, 1083 (1908). — J. pr. (2) **81**, 109 (1910). — Monhaupt, Ch. Ztg. **32**, 573 (1908). — Geer, Ch. Ztg. **33**, 859 (1909).

Nitrobenzol bei 19 mm Druck und 22.5° über. Druck und Temperatur bleiben dabei sehr konstant. Die Trennung eines Gemischs von Toluol und Nitrobenzol durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck, wie sie Lazarus ausgeführt hat, gelang im luftverdünnten Raum nicht. Daß sich auch durch Wasser leicht zersetzliche Substanzen unter diesen Umständen mit Wasserdämpfen destillieren lassen, wurde am Benzoylchlorid nachgewiesen, das bei 16—17 mm Druck und 21°, allerdings nur in einer Ausbeute von 40%, überging. Es ist auch möglich, die Vakuumwasserdampfdestillation mit mäßig überhitztem Dampf vorzunehmen und so Substanzen bei verhältnismäßig tiefer Temperatur zu destillieren, die sonst nur mit stark überhitztem Dampf flüchtig sind.

Hoering und Baum[1]) machen darauf aufmerksam, daß das Dampfeinleitungsrohr und das Dampfableitungsrohr weites Lumen besitzen müssen. Bei schwerer flüchtigen Substanzen wird auch das Destilliergefäß in ein eigenes Wasserbad gestellt und ein genügend langer Kühler verwendet. Man kann dann bei 9—15 mm Druck destillieren.

### Destillation mit gespanntem Wasserdampf.

Ebenso, wie man durch Zusatz indifferenter Salze den Siedepunkt des Wassers erhöhen kann, bewirkt man auch oftmals eine Beschleunigung der Destillation durch Erhöhung des Drucks im Dampfkessel oder durch Leiten des Wasserdampfs durch überhitzte Röhren; manche Substanzen können überhaupt nur gut vermittels überhitzten Wasserdampfs übergetrieben werden, während wieder andre[2]) dadurch geschädigt werden können.

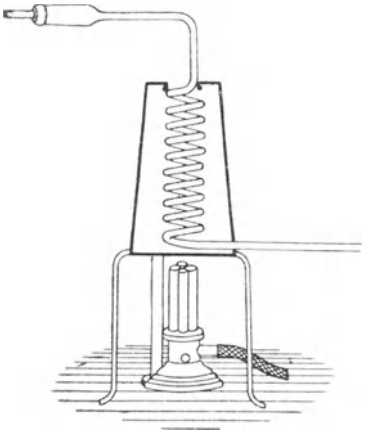


Fig. 57. Dampfüberhitzer nach Lassar-Cohn.

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

Einen geeigneten Apparat für diesen Zweck[3]) nach Lassar-Cohn stellt Fig. 57 dar. Er besteht aus einem 5 mm weiten Spiralrohr 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 einem 20 mm weiten Ansatz für einen Verbindungsstopfen, den man am besten durch Umwickeln des entsprechenden Glasrohrs mit angefeuchtetem Asbestpapier herstellt[4]).

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

Ein noch weit zweckmäßigerer Apparat (Patent Heizmann) wird von Hugershoff, Leipzig in den Handel gebracht. (Fig. 58.)

[1]) B. **42**, 3079, 3084 (1909).

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

[3]) Zu beziehen von W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, Giselastraße.

[4]) Pinnow und Müller, B. **28**, 150 (1895).

Der Überhitzer wird derart in die Dampfheizung zwischen *A* und *B* (Fig. 53) eingesetzt, daß die Austrittseite mit der Thermometer-Öltasche nach der Verwendungsstelle des überhitzten Dampfs gerichtet ist, und an einem Stativ befestigt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Leitung zwischen Überhitzer und Verwendungsstelle möglichst kurz ist, damit der Dampf nicht zu sehr abgekühlt wird. Man lötet am besten ein gebogenes Zinnrohr an, das in den Kolben *B* gesteckt wird.

Nachdem ein Stückchen Paraffin oder etwas Öl in die Öltasche gebracht wurde, wird ein Thermometer eingesetzt.

Unter dem Apparat wird in angemessener Entfernung ein Bunsenbrenner aufgestellt, der, nachdem man das Dampfeinlaßventil vor dem Überhitzer geöffnet hat, angezündet wird.

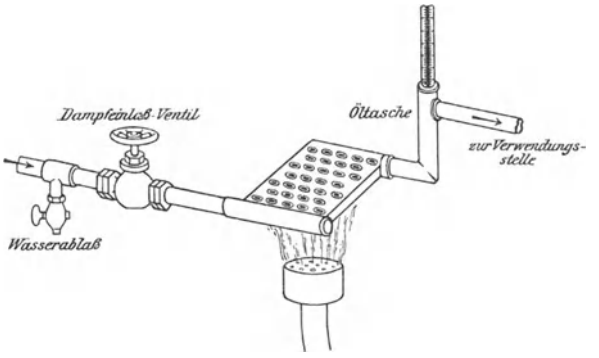



Fig. 58. Dampfüberhitzer nach Heizmann.

Nun wird das Dampfeinlaßventil so eingestellt, daß das Thermometer die gewünschte Temperatur des Dampfs anzeigt. Es ist zweckmäßig, dieses Ventil anfangs, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist, nur ganz wenig und dann, so lange die Temperatur zu weit steigt, vorsichtig mehr zu öffnen.

Beim Abstellen wird zunächst der Gashahn geschlossen, dann erst das Dampfventil.

Es empfiehlt sich, die Dampftemperatur nicht über 300° steigen zu lassen.

Ist der zu überhitzende Dampf feucht, so ist es angezeigt, vor dem Überhitzer ein Ventilchen an der untersten Stelle der Leitung oder an einem T-Stück (siehe Fig. 58) anzubringen, das zum Ablassen des Wassers zeitweise geöffnet wird.

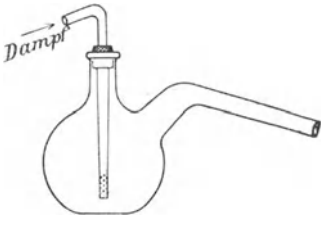



Fig. 59. Kolben von Ziegler.

Als Destillationskolben verwendet man zweckmäßig den Fraktionierkolben von Emery (Fig. 30) oder den von Ziegler[1]) (Fig. 59).

Über eine Methode zur selbsttätigen Regulierung der Destillation mit Wasserdämpfen: Matthews, Proc. **13**, 18 (1897). — Soc. **71**, 318 (1897).

Nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch mit den Dämpfen andrer Flüssigkeiten, von selbst niedrigerm Siedepunkt, sind manche Substanzen erheblich flüchtig, was oftmals ihre Reindarstellung erleichtert.

V. Meyer und Askenasy reinigten das Nitropropylen durch Destillation im Ätherdampfstrom[2]), Bunzel[3]) das α-Pipecolin durch Übertreiben mit Alkoholdämpfen.

Auf diesen Umstand ist auch bei der Isolierung von Substanzen durch

[1]) Ch. Ztg. **21**, 96 (1897).
[2]) B. **25**, 1702 (1892).
[3]) B. **22**, 1053 (1889).

Abdampfen des Lösungsmittels Rücksicht zu nehmen. So hat man große Verluste an Cinchomeronsäureanhydrid[1]), wenn man das überschüssige Essigsäureanhydrid, in dessen Schoß es gewonnen wird, abzudestillieren versucht, da auch ein großer Teil des Cinchomeronsäureanhydrids mit übergeht. Man muß daher im Vakuum über Stangenkali eindunsten.

Auch Acetonylaceton ist nach Knorr[2]) mit Ätherdämpfen flüchtig, ebenso die o-Nitrodialkylaniline[3]) und, begreiflicherweise, Ameisensäure[4]).

## Siebenter Abschnitt.

# Trocknen fester Substanzen und Krystallwasserbestimmung.

### 1. Trocknen bei höherer Temperatur.

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

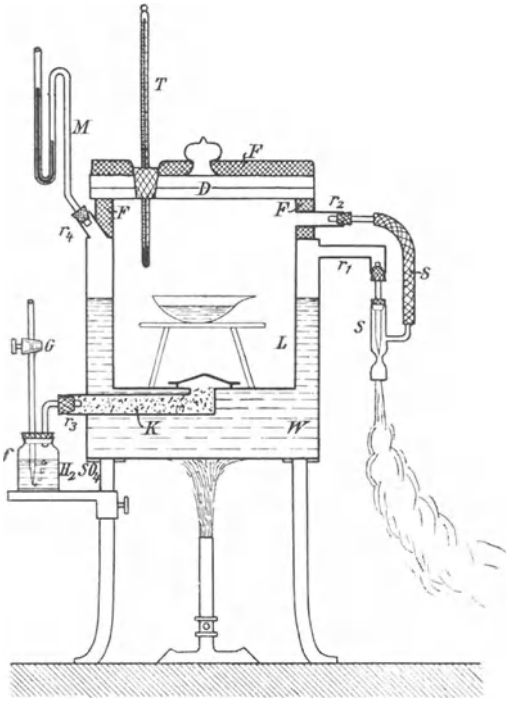



Fig. 60. Trockenschrank von Gallenkamp.

Die gewöhnlichen Heißwasser-Trockenschränke und -kästen der Laboratorien leiden an dem Übelstand, daß die ganze aus dem zu trocknenden Präparat 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 trockne Luft einströmen läßt. Dieses Saugen wird fast immer durch Aspiratoren oder durch die Wasserluftpumpe bewirkt. Erstere sind aber recht unbequeme Apparate; durch die letztere ist man an die Existenz einer Wasserleitung, in jedem Fall 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 Gallenkamp[5]). (Fig. 60.)

[1]) Strache, M. **11**, 134 (1890).
[2]) B. **22**, 169 Anm. (1889). — Ebenso Nitroglycerin, siehe S. 208.
[3]) Weissenberger, M. **33**, 823 (1912).
[4]) Kempf, B. **39**, 3721 (1906).
[5]) Ch. Ztg. **26**, 249 (1902). — Von der Firma Böhm & Wiedemann, München, zu beziehen.

$W$ ist ein Wasserbad, in das der eigentliche Trockenbehälter $L$ eingelötet ist, der seinerseits durch den aufgeschliffenen Deckel $D$ verschlossen wird. Aus dem Wasserbad 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, das in den Trockenbehälter $L$ führt. In den Boden dieses letztern mündet das Rohr $r_3$, das wiederum mit einer kleinen, vom Stativ getragenen Waschflasche $f$ in Verbindung steht, 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 Luftstroms reguliert man am Hahn $G$; damit die eintretende Luft nicht kalt in $L$ hineinströmt, ist das Rohr $r_3$ dicht mit Kupferspänen $K$ gefüllt, die 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 die Luft in $L$ abkühlen, sind sie mit Filz oder dichtem Flanell $F$ bedeckt. Auf diese Weise wird erreicht, daß selbst bei raschem Durchsaugen die Temperatur im Innern kaum um $^1/_2{}^\circ$ gegen stagnierende Luft sinkt. Wie bei allen Wasserbädern empfiehlt es sich auch hier, statt reinen Wassers eine Kochsalzlösung zu nehmen, damit die Temperatur im Innern von $L$ sicher 100° erreicht. Auch für konstantes Niveau läßt sich der Apparat einrichten; nur muß man natürlich die Zuflußstelle, 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 Dampfs anschließen wird.

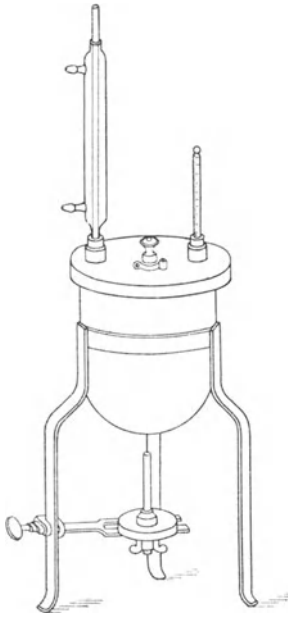


Fig. 61. Trockenschrank nach V. Meyer.

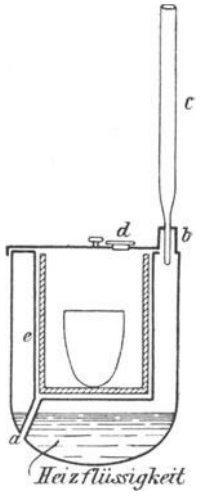



Fig. 62. Durchschnitt des Trockenschranks.

Von den gewöhnlich angewendeten Flüssigkeitstrockenschränken sind die von Viktor Meyer[1]) (Fig. 61 und 62) am meisten zu empfehlen.

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

[1]) B. **18**, 2999 (1885); **19**, 419 (1886).

Für eine Trockentemperatur von ca.:

30° Methylformiat,
55° Aceton,
60° Chloroform,
75° Äthylalkohol,
97° Wasser,
107° Toluol,
130° Chlorbenzol,
135° Xylol,
150° Anisol, Amylacetat, Brombenzol,
160° Teer-Cumol,
175° Anilin,
185° Dimethylanilin,
200° Naphthalin, Äthylbenzoat,
235° Chinolin,
255° Amylbenzoat,
270° Bromnaphthalin,
290° Benzophenon,
300° Diphenylamin,
390° Reten,
480° Chrysen.

Trocknen im Leuchtgasstrom[1]).

Hierfür eignet sich der in Fig. 63 abgebildete Apparat. Das Gas durchströmt das innere Rohr *A* des doppelwandigen Gefäßes *B* und streicht dabei über die in *A* zum Trocknen aufgestellte Substanz. In dem Brenner wird das Gas verbrannt und bringt Wasser oder eine andre Heizflüssigkeit in *C* zum Sieden. Der Dampf durchströmt den äußern Mantel des doppelwandigen Gefäßes und heizt dabei das innere Rohr *A*. Das Kondensat sammelt sich im Becherglas an. Wirken Bestandteile des Gases auf die zu trocknende Substanz ein, wie vielleicht Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd oder Schwefelkohlenstoff, so muß man in die Gaszuleitung ein Reinigungsgefäß mit der entsprechend zu wählenden absorbierenden Substanz einschalten. Ist der zu trocknende Körper sehr feucht, so kann es vorkommen, daß sich in der Brennerdüse Kondenswasser ansetzt und die Flamme verlöscht. In diesem allerdings seltenen Fall fügt man zwischen Trockenkammer und Brenner eine leere Waschflasche oder ein andres Zwischengefäß, in dem sich das Kondenswasser ansammeln kann.

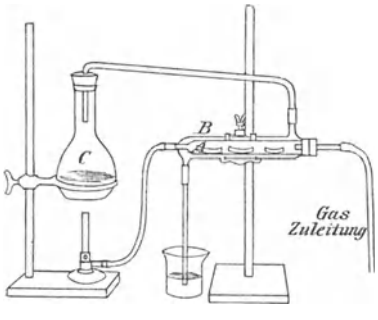



Fig. 63.
Trocknen im Leuchtgasstrom.

Weitres über Trockengefäße siehe S. 171.

## 2. Trocknen im Vakuum.

Viele Substanzen geben ihre Feuchtigkeit bzw. ihren Gehalt an Krystallwasser, Alkohol usw. erst bei Temperaturen ab, bei welchen unter Atmo-

[1]) Davis, Z. ang. **20**, 1363 (1907).

sphärendruck die Substanz nicht mehr unzersetzt bleibt. Für die Trocknung derartiger Körper sind heizbare Exsiccatoren[1]) angegeben worden. Zweckmäßiger, namentlich für die geringen Substanzmengen, die zur organischen Analyse notwendig sind, ist der von Storch[2]) modifizierte Habermann-Zulkowskysche Apparat, dessen Konstruktion aus der Zeichnung (Fig. 64) 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. Der andre trägt ein entsprechend langes Kühlrohr. Das Rohr *B* wird ca. 30 cm, *A* 45 cm lang gewählt, $d = 2$ cm. *C* wird mit der passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt, einige Porzellanschrote oder dgl. gegen Siedeverzug hinzugefügt und mit einer kleinen Flamme erhitzt. Man gibt dem Apparat schwache Neigung gegen den Kolben.

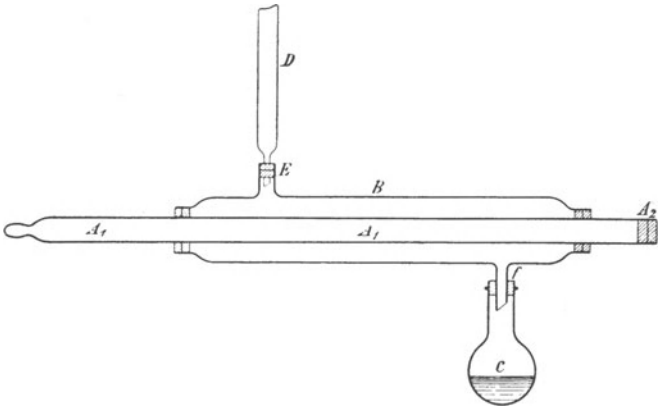



Fig. 64. Apparat von Storch-Habermann-Zulkowsky.

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 einer breiten Eprouvette geschnittene Röhre, die entsprechend mit einem Drahtstück als Handhabe zum Einführen und Herausziehen armiert und mit Chlorcalcium zwischen Wattepfropfen 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 Apparat, schließt den Saugschlauch durch einen Schraubenquetschhahn und ersieht an dem Manometer inwieweit der Apparat Vakuum hält.

Sollen Substanzen von andern flüchtigen Stoffen als Wasser befreit werden, so ist natürlich die Chlorcalciumschicht bei *A* unnötig. Man bringt dann in den Gummistopfen bei $A_2$ ein Chlorcalciumrohr, das mit einem Capillarenstück verschlossen ist und saugt bei einigen Zentimetern Quecksilberdruck einen kontinuierlichen Luftstrom hindurch. Stört Kohlendioxyd, so wird selbstredend ein Chlorcalcium-Natronkalkrohr an Stelle des Chlor-

[1]) Anschütz, Ann. **228**, 305 (1885). — Brühl, B. **24**, 2458 (1891).
[2]) Bericht der österr. Gesellsch. zur Förd. der Chem. Ind. **15**, 13 (1893).

calciumrohrs benutzt. Wirkt der Sauerstoff der Luft ein, so kann durch ein Capillarrohr aus einem vollgeöffneten Kippschen Apparat trockenes Wasserstoff- oder Kohlendioxydgas zugeleitet werden. Die Trocknung geht rasch vonstatten.

Bei Substanzen, die beim Trocknen Kohlendioxyd abgeben, kann man hinter das Röhrchen einen Kaliapparat bringen, im Wasserstoffstrom erhitzen und so auch die Kohlensäure bestimmen. — Verliert die Substanz Ammoniak, so fängt man es samt dem Wasser in Schwefelsäure auf.

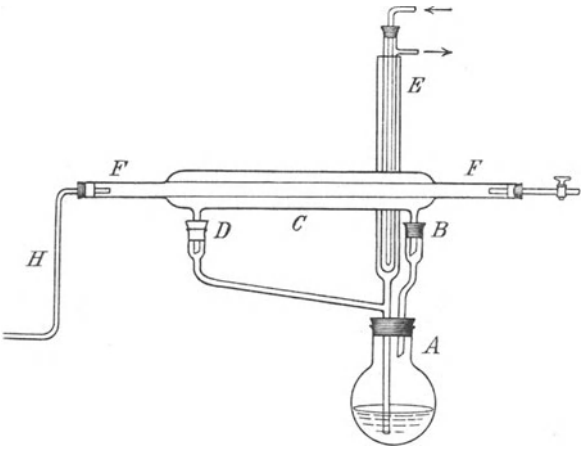



Fig. 65. Apparat von Delbridge.

Man kann als Trocknungsmittel natürlich auch Phosphorpentoxyd anwenden[1]).

Der Apparat ist verschiedentlich modifiziert worden. Die Anordnung von Delbridge (a. a. O.) gibt Fig. 65 wieder.

Zum Aufbewahren[2]) der getrockneten Substanz benutzt man mit Vorteil einen sog. „Krokodilexsiccator" nach Ludwig (Fig. 66), der mit den entsprechenden Trockenmitteln versehen ist.

Im Vakuum des Kathodenlichts[3]) können wasserhaltige Salze leicht bei gewöhnlicher Temperatur entwässert werden. Hierbei ist ein deutlicher, wenn auch nicht scharf begrenzter Unterschied im Verhalten von Krystall- und Konstitutionswasser zu beobachten; letzteres entweicht nur sehr langsam. Da Schwefelsäure im hohen Vakuum rasch verdampft, ist sie als Trockenmittel wenig geeignet und deshalb durch lockeres Bariumoxyd zu ersetzen. — Siehe auch S. 991.

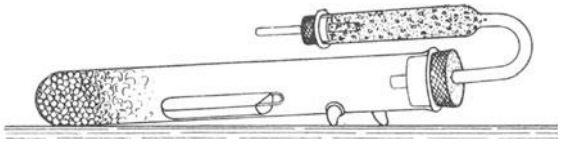


Fig. 66. Krokodilexsiccator.

### 3. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

Substanzen, die 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 der Luftverdünnung Gebrauch macht und für möglichst große Oberfläche der zu trocknenden Substanz sorgt.

---

[1]) Z. B. Delbridge, Am. **41**, 403 (1909). — Levene und Jacobi, B. **43**, 3143 (1910).
[2]) Siehe auch S. 171.
[3]) Krafft, B. **40**, 4770 (1907). — Siehe auch Shackell, Am. Journ. Physiol. **24**, 325 (1909). — Willstätter und Stoll, Chlorophyll (1913), S. 224.

Als passende Trocknungsmittel dienen zum Entfernen von

| | |
|---|---|
| Wasser: | Chlorcalcium, Ätzkali, Natronkalk, Bariumoxyd[1]), Konzentrierte Schwefelsäure[2]), Phosphorpentoxyd, Chlorzink[3]), |
| Alkohol: | Schwefelsäure, Paraffin[4]). |
| Äther: Chloroform: Benzol: Ligroin: | Olivenöl, Paraffin[4]), Kautschukabfälle. |
| Essigsäure: | Ätzkalk, Ätzkali, Natronkalk und Schwefelsäure[5]). |
| Essigsäureanhydrid: | Ätzkali, Natronkalk und Schwefelsäure[5]). |

Um ätherische Lösungen od. dgl. rasch abzudunsten, lassen Steinkopf und Bohrmann[6]) die Schale mit der Lösung auf einem Bad von konzentrierter Schwefelsäure schwimmen, mit der ein evakuierter Exsiccator über die Hälfte angefüllt ist (Schwimmexsiccator).

Verliert die Substanz im Vakuum Kohlendioxyd, so wird in einer Kohlendioxydatmosphäre getrocknet, verliert sie Ammoniak, so verwendet man als Trocknungsmittel eine Mischung von Ätzkali mit schwach angefeuchtetem Salmiak.

Man darf daher z. B. glutaminsaures Ammonium nicht über Schwefelsäure trocknen, weil es sonst Ammoniak verliert[7]).

Dextro-weinsaures d-Coniin kann nach Ladenburg[8]) bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet werden, verträgt aber Trocknen über Schwefelsäure nicht. Auch p-Nitrodiphenyltriketonhydrat verliert schon über Schwefelsäure einen Teil seines Konstitutionswassers und kann nur im Luftexsiccator getrocknet werden[9]).

Derartige Fälle sind wiederholt beobachtet worden. Es kann auch vorkommen, daß leicht zersetzliche Substanzen in geschlossenen Gefäßen, selbst im Vakuum, nicht aufbewahrt werden können, während sie in offenen Gefäßen oder über gewissen Trocknungsmitteln haltbar sind. So zersetzen sich viele Oxime[10]) und Salpetersäureester, wenn die spurenweise entwickelten, autokatalytisch den Zerfall beschleunigenden nitrosen Dämpfe nicht entweichen können.

Benzolsulfinsäureanhydrid ist über Natronkalk viel beständiger als über Schwefelsäure, oder in geschlossenen Gefäßen schlechthin: Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die geringen Mengen Schwefeldioxyd,

---

[1]) Krafft, B. **40**, 4772 (1907). — E. Fischer, B. **41**, 1022 (1908).

[2]) 300 ccm Schwefelsäure (1.8) sind imstande 100 ccm Wasser zu binden. Dammer, Handb. anorg. Ch. **1**, 639.

[3]) Spiegel, Diss. Berlin (1906), S. 24.

[4]) Eine zum Brei erstarrte Lösung von Paraffin in Paraffinöl (Liebermann und Finkenbeiner, B. **28**, 2236 Anm. (1895), oder mit Paraffin getränktes Filtrierpapier sind besonders zu empfehlen. Benzol wird am langsamsten absorbiert.

[5]) Hiemesch, Diss. Halle-Wittenberg (1907), S. 27.

[6]) B. **41**, 1047 (1908).

[7]) Schulze und Trier, B. **45**, 257 (1912).

[8]) B. **27**, 3065 (1894).

[9]) Wieland und Bloch, B. **37**, 1533 (1904). — Siehe auch Edinger, B. **41**, 940 (1908).

[10]) Siehe S. 662.

welche die Substanz schon bei Zimmertemperatur abspaltet, nur im Natronkalkexsiccator, durch Salzbildung, beseitigt werden[1]).

Bei schon durch Spuren von Feuchtigkeit dissoziierbaren Bromhydraten darf kein Stangenkali, sondern nur Phosphorpentoxyd als Trocknungsmittel verwendet werden[2]).

Näheres über die Wirkungsweise der einzelnen Trockenmittel siehe:

Liebermann, B. **12**, 1294 (1879).
Müller-Erzbach, B. **14**, 1096 (1881); — Arch. **222**, 107 (1884).
Morley, Z. phys. **20**, 91 (1896).
Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).

## 4. Weitere Angaben.

### Krystallwasserbestimmung.

Manche Substanzen vertragen selbst das Trocknen im Vakuum nicht. Säuren bzw. Basen kann man titrieren und findet so den Wassergehalt[3]) aus dem vergrößerten Molekulargewicht.

In den aus den Halogenalkylaten der Oxychinoline erhältlichen Ammoniumhydroxyden läßt sich keine direkte Krystallwasserbestimmung ausführen, da sie sich beim Erwärmen zersetzen. Claus und Howitz[4]), sowie Bärlocher[5]) und Reif[6]) machen hier deshalb eine indirekte Bestimmung, indem sie das aus den Basen durch Eindampfen mit Salzsäure erhältliche Chloralkylat wägen.

Der p-Chinolinaldehyd sublimiert bereits bei jener Temperatur, bei der er sein Krystallwasser abgibt. Hier kann das Krystallwasser nur durch Elementaranalyse bestimmt werden[7]), wie dies auch sonst[8]) öfters der Fall ist.

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. Orthobenzoylbenzoesäure entwässern[9]).

Umgekehrt muß man Gynocardin, das, aus Alkohol krystallisiert, stets kleine Mengen des Lösungsmittels zurückhält, zur Entfernung des Alkohols mit Wasser kochen[10]).

Man gelangt auch oft zum Ziel, wenn man die zu trocknende Substanz in einem andern Lösungsmittel aufnimmt und in geeigneter Weise ausfällt. So lösen Rohde und Schärtel[11]) ein empfindliches benzolhaltiges Säureamid in Äther und fällen mit Petroläther.

---

[1]) Knoevenagel und Polack, B. **41**, 3325 (1908).
[2]) Scholl und Berblinger, B. **37**, 4182 Anm. (1904).
[3]) Jacobsen, B. **15**, 1854 (1882). — Schroeter und Schmitz, B. **35**, 2086 (1902). — Delbridge, Am. **41**, 399 (1909).
[4]) J. pr. (2) **43**, 523 (1891).
[5]) Diss. Freiburg (1893), S. 14.
[6]) Diss. Freiburg (1906), S. 32.
[7]) Philipp, Diss. Freiburg (1906), S. 13.
[8]) Z. B. Marckwald, B. **33**, 3004 Anm. (1900). — Bucherer und Schenckel, B. **41**, 1351 (1908). — Leuchs und Schneider, B. **42**, 2996 (1909).
[9]) Anwendung von Chloroform: Graebe und Ullmann, Ann. **291**, 9 (1896); von Xylol: v. Pechmann, B. **13**, 1612 (1880). — Siehe auch S. 99.
[10]) De Jong, Rec. **28**, 24 (1909).
[11]) B. **43**, 2278 (1910).

Manche flüssige Substanzen bilden feste Hydrate, zerfließen daher im Exsiccator[1]).

Über die Erzeugung eines guten Vakuums im Exsiccator mittels Schwefelsäure und Äther siehe Benedict und Manning[2]) und Gore[3]).

Über den Einfluß des Lichts auf die Krystallwasserabgabe: McKee und Berkheiser[4]).

## Achter Abschnitt.

# Trocknen von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten von hohem Siedepunkt lassen sich von Wasser, Alkohol, Äther usw. 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 leitet[5]), wobei man eventuell noch das Vakuum zu Hilfe nimmt.

Ist man im Besitz genügender Substanzmengen, so schüttelt oder erhitzt man auch oftmals mit einem wasserentziehenden Trocknungsmittel, von dem man dann abdestilliert oder abfiltriert.

Meist aber empfiehlt es sich[6]), Flüssigkeiten nicht unverdünnt, sondern in einem passenden Lösungsmittel verteilt, zu trocknen. Natürlich muß dazu eine Flüssigkeit von weit niedrigerm Siedepunkt gewählt werden, die leicht durch Fraktionieren wieder zu entfernen ist und auch keinerlei schwer entfernbare Verunreinigungen enthält[7]).

Die Trockenmittel sollen im allgemeinen dazu dienen, Wasser und Alkohol aus den resp. Flüssigkeiten zu entfernen. Sie müssen derart Wasser- (Alkohol-) anziehend sein, daß sie keine merkliche Dampfspannung besitzen, dürfen die zu trocknende Substanz nicht angreifen und müssen leicht entfernbar sein.

All diesen Anforderungen entspricht am besten das Phosphorpentoxyd, das daher in sehr vielen Fällen mit Erfolg angewendet wird.

Die käuflichen Produkte enthalten aber meist niedere Oxyde, die reduzierend oder sonst verunreinigend wirken können. Für empfindliche Substanzen wird man daher nur ein nach Shenstone[7]) durch Sublimieren im Sauerstoffstrom über fein verteiltes Platin gereinigtes Präparat anwenden dürfen. Meist genügt aber das von E. Merck oder von Schering erhältliche Präparat.

Das Phosphorpentoxyd ist namentlich zum Trocknen der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Halogenalkyle, des Schwefelkohlenstoffs, der Äther und Ester und der Säurenitrile geeignet. Letztern Körperklassen entzieht es auch vollständig den Alkohol, der mit ihnen Gemische mit Minimum-Siedepunkt gibt.

---

[1]) Gabriel, B. **41**, 2013 (1908). — Freund und Bode, B. **42**, 1761 (1909). — Hans Meyer, M. **24**, 204 (1903).

[2]) Am. **27**, 340 (1902).

[3]) Am. soc. **28**, 834 (1906).

[4]) Am. **40**, 303 (1908).

[5]) Brühl, B. **24**, 3391 (1891).

[6]) Liebermann, B. **22**, 676 (1889).

[7]) Siehe hierzu Timmermans „Sur la purification et les constantes physiques de quelques liquides organiques." Bull. soc. Belg. **24**, 244ff. (1910).

Nicht geeignet ist das Pentoxyd für Fettsäuren, die man besser durch Ausfrierenlassen entwässert. Ameisensäure wird durch dieses Agens nach Sapojnikow[1]) und Hopfgartner[2]) zerstört.

Beim Trocknen des Pyridins mit Phosphorpentoxyd hat man, entgegen der Angabe Freundlers, enorme Verluste.

Auch Ketone (Aceton) und Chloroform werden bei länger andauernder Digestion durch Phosphorpentoxyd verändert.

Von den andern Trocknungsmitteln ist der Ätzkalk das wertvollste. Er dient vor allem zum Entwässern der aliphatischen Alkohole, mit Ausnahme des Methylalkohols (Crismer) und der Pyridinbasen.

Er ist nicht anwendbar für Ketone, die selbst in der Kälte polymerisiert werden.

Was speziell das Trocknen von Alkohol mit Ätzkalk anbelangt, so hat Kailan[3]) gezeigt, daß das günstigste Verhältnis pro Liter Alkohol von 92—94% ca. 0.55 kg Kalk ist: damit erhält man nach ca. $3^1/_2$ Stunden 99.5-proz., nach 6 Stunden mindestens 99.9 proz. Alkohol. Größere Kalkmengen wirken noch rascher, bedingen aber auch größere Alkoholverluste. Man kocht am Rückflußkühler in einem von Wenzel angegebenen Apparat[4]), oder 24 Stunden lang auf dem Wasserbad (Timmermans).

Etwas weniger gut wirkt Ätzbaryt, $Ba(OH)_2$, da er, infolge einer reversiblen Reaktion (z. B. an Alkohole), wieder etwas Wasser abgeben kann, dagegen ist aber Bariumoxyd manchmal sehr wohl verwendbar[5]).

Auch das zum Trocknen von Pyridinbasen, Aminen usw. gebräuchliche Kaliumhydroxyd kann leicht Zersetzung herbeiführen, namentlich beim Erhitzen.

In neuerer Zeit wird auch Aluminiumoxyd empfohlen.

Metallisches Natrium[6]) ist das beste Mittel, um Kohlenwasserstoffe und Äther von Wasser und Alkohol zu befreien, und auch vorzüglich geeignet zum Trocknen von Methylal (das durch Phosphorpentoxyd zerstört wird) und von Methylalkohol.

Man kann damit auch in einem Lösungsmittel (meist Äther) aufgenommene Flüssigkeiten trocknen[7]).

Man läßt die zu trocknende Flüssigkeit längere Zeit mit Natriumdraht stehn, bis, auch nach dem Hinzufügen neuer Mengen von Natrium, keine Wasserstoffentwicklung mehr erkennbar ist, oder erhitzt, bei empfindlichen Substanzen im Wasserstoffstrom. Wohl ebensogut wie Natrium wirkt Calcium[8]), das entweder geraspelt oder in Form von Drehspänen zur Anwendung gelangt. Es wird namentlich zum Trocknen von Alkoholen (Crismer) und Kohlenwasserstoffen (McKey) empfohlen.

Wegen ev. Nitridgehalts des Calciums soll so getrockneter Alkohol, um

---

[1]) Russ. **25** II, 626 (1893); **28** II, 229 (1896).
[2]) M. **32**, 523 (1911).
[3]) M. **28**, 927 (1907).
[4]) Zu beziehen von Stefan Baumann, Wien.
[5]) E. Fischer, B. **41**, 1022 (1908).
[6]) Siehe S. 10.
[7]) Sachs, Diss. Breslau (1898), S. 40.
[8]) Winkler, B. **38**, 3612 (1905); **39**, 2769 (1906). — Klason und Norlin, Arkiv för Kemi **2**, Nr. 24 (1906). — Perkin und Pratt, Proc. **23**, 304 (1907). — Andrews, Am. soc. **30**, 356 (1908). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 29, 33. — Gyr, B. **41**, 4322 (1908). — Rewald, Diss. Berlin (1908), S. 24. — Plücker, Z. Unters. Nahr. Gen. **17**, 454 (1909). — McKey, Soc. **95**, 605 (1909).

entstandenes Ammoniak zu binden, über Alaun destilliert werden[1]). Auch muß man frisch gedrehte Späne verwenden[2]).

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

Dagegen erzielt man ausgezeichnete Resultate[3]) mit Aluminiumamalgam, das nach Neesen folgendermaßen dargestellt wird.

Entölte Aluminiumspäne oder Aluminiumgries werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Man läßt nun ca. $^1/_2$proz. Sublimatlösung zwei Minuten lang einwirken, wiederholt diese gesamten Operationen, um den auftretenden schwarzen Schlamm zu entfernen, spült gut und schnell nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther ab und bewahrt die Masse unter leichtsiedendem Petroläther auf.

Gleich gute Resultate liefert 2—10proz. Magnesiumamalgam[4]). Zur Darstellung des Magnesiumamalgams verreibt man Magnesiumpulver mit dem gleichen Gewicht Quecksilber unter 98proz. Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht mit absolutem Alkohol.

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.

Ahrens[5]) hatte aus diesem Alkaloid durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur Jodmethyl erhalten und dementsprechend das Vorhandensein der Gruppe $N \cdot CH_3$ in diesem Pflanzenstoff angenommen. Später zeigten Herzig und Hans Meyer[6]), daß das Jodmethyl seine Entstehung einem geringen Alkoholgehalt des Präparats verdankte.

Schon früher hatte Bamberger gefunden[7]), daß das gewöhnlich bei 288° siedende Spartein, längere Zeit im Wasserstoffstrom mit Natrium bei 100° getrocknet, erst bei 311° kocht.

Wenn man auf die vollständige Entfernung der Feuchtigkeit verzichtet, kann man als Trockenmittel Salze anwenden, welche der Flüssigkeit das Wasser entziehen und als Krystallverbindung festhalten. Man darf aber nicht vergessen, daß die Dampfspannung all dieser Salze nicht unbeträchtlich ist, so daß man sogar eine vollkommen trockne Flüssigkeit, dadurch, daß man sie mit einem nicht völlig von Krystallwasser befreiten Salz zusammenbringt, wieder feucht machen kann.

Als meist verwendete Salze kommen die folgenden in Betracht:

Chlorcalcium. Dieses Salz hat den großen Vorteil, sowohl Wasser, als auch Alkohol zu binden. Es ist aber mit großer Vorsicht anzuwenden, da es

---

[1]) D. R. P. 175 780 (1906); 176 017 (1906). — Dabei riskiert man freilich, wieder etwas Wasser in den Alkohol zu bringen.

[2]) Sudborough und Gittins, Soc. **93**, 211 (1908).

[3]) Wislicenus und Kaufmann, B. **28**, 1324 (1895). — Beckmann, Z. an. **51**, 237 (1906). — Pozzi-Escot, Bull. Ass. de Chim. de Sucr. et Dist. **26**, 580 (1909). — Siehe dagegen Wegscheider, M. **20**, 693 (1899).

[4]) Evans und Fetsch, Am. soc. **26**, 1158 (1904). — Konek, B. **39**, 2264 (1906). — Andrews, Am. soc. **30**, 356 (1908). — Gyr, B. **41**, 4325 (1908).

[5]) B. **21**, 828 (1888).

[6]) M. **16**, 602 (1895).

[7]) Ann. **235**, 369 (1886).

sich mit vielen Verbindungen[1]), namentlich mit Alkoholen[2]), Fettsäuren, Säureamiden[3]) und Estern[4]), sowie Phenolen[5]) vereinigt, und auf andre Substanzen[6]) zersetzend einwirkt.

Kaliumcarbonat, durch Glühen von reinem Bicarbonat erhalten, ist zum Trocknen von Estern geeignet, denen es auch die ev. vorhandene freie Säure entzieht. Vielfache Verwendung finden auch die sehr indifferenten neutralen Sulfate des Kaliums, Natriums, seltener des Magnesiums[7]) und Eisenoxyduls[8]); besonders häufig wird das weiße, wasserfreie Kupfersulfat[9]) benutzt, das namentlich von Perkin zum Trocknen von Aldehyden und Ketonen, die von den meisten andern stärker wirkenden Trocknungsmitteln angegriffen werden, empfohlen wird. Übrigens ist nach Timmermans das Aceton auf die Dauer auch gegen dieses Salz nicht resistent. — Bemerkenswert ist, daß sich das Kupfersulfat in wasserhaltigem Methylalkohol löst.

Über das Trocknen von Organbrei mit Natriumsulfat siehe Njegovan, Bioch. **43**, 203 (1912).

Ähnlich wird bekanntlich Milch zur Fettbestimmung mit entwässertem Gipspulver eingedampft.

Zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper dient nach Lassar-Cohn[10]) das Calciumnitrat.

Gelegentlich werden auch noch andre[11]) Trockenmittel, so Carnallit, Natronkalk, Kaliumbisulfat, Thionylchlorid, Siliciumtetrachlorid oder Schwefelsäure herangezogen.

Speziell rauchende Schwefelsäure ist nach Oddo und Scandola[12]) ein vorzügliches Trockenmittel.

Man fügt den vorgetrockneten Basen ein wenig rauchende Säure zu. Das saure Sulfat der Base, das sich im ersten Augenblick bildet, ist im allgemeinen voluminös und trocknet infolgedessen beim Umschütteln die übrige, flüssige Masse der freigebliebenen Base schnell und vollständig. Beim Destillieren wird Schwefeltrioxyd erst gegen Ende der Operation übergetrieben.

Die festen Trockenmittel müssen selbstverständlich kurze Zeit vor dem Gebrauch möglichst vollständig entwässert, bzw. geschmolzen werden.

Will man rasch die Hauptmenge (bis auf ca. 0.5%) der Feuchtigkeit aus einem Lösungsmittel entfernen, das mit Wasser nicht mischbar ist, so genügt es, die Flüssigkeit wiederholt durch schwach (z. B. mit Wasserdampf) angefeuchtete Faltenfilter laufen zu lassen, oder, besser, nach Jackson und Fiske[13]) mit schwach befeuchteten Filterpapierschnitzeln zu schütteln.

---

[1]) Liebig, Ann. **5**, 32 (1833). — Kane, Ann. **19**, 164 (1836). — Strecker, Ann. **91**, 355 (1854). — Schreiner, Ann. **97**, 12 (1856). — Hlasiwetz und Habermann, Ann. **155**, 127 (1870). — Lieben, M. **1**, 919 (1880). — R. Meyer, B. **14**, 2395 (1881). — Allain, Jb. **1885**, 1189. — Göttig, B. **23**, 181 (1890). — Skraup und Piccoli, M. **23**, 284 (1902). — Menschutkin, Russ. **38**, 1010 (1906).

[2]) Auch mit Glycerin: Grün und Husmann, B. **43**, 1296 (1910).

[3]) Kusnezow, Russ. **41**, 379 (1909).

[4]) Naumann, B. **42**, 3796 (1909).

[5]) D. R. P. 100 418 (1898).

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

[7]) Hohenemser, Diss. Kiel (1908), S. 43. — Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).

[8]) Für Äthylnitrit: Fischer, Diss. Leipzig (1908), S. 9.

[9]) Z. B. Abderhalden und Wurm, Z. physiol. **82**, 162 (1912).

[10]) Arbeitsmethoden, 4. Aufl., S. 263. — Siehe Biltz, B. **35**, 1529 (1902).

[11]) Entfernen von Alkohol durch Destillieren der Substanz mit Kolophonium: Siehe S. 19.

[12]) Z. phys. **66**, 138 (1909).

[13]) Am. **44**, 438 (1910).

Man kann so z. B. Äther, Benzol, Chloroform, Jodmethyl und Bromoform trocknen, aber auch Verunreinigungen, namentlich Jod, aus der Lösung ausschütteln.

**Nachweis von Feuchtigkeitsspuren in organischen Substanzen.**

Hierzu kann nach Biltz[1]) in besonders guter Weise das Kaliumbleijodid dienen. Dieses nahezu farblose Salz wird nämlich schon durch minimale Spuren Wasser unter Abscheidung von Bleijodid gelb.

Darstellung des Reagens. Eine filtrierte, warme Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 ccm Wasser wird nach der Vorschrift von Herty[2]) mit einer warmen Lösung von 15 g Kaliumjodid in 15 ccm Wasser vermischt. Zunächst fällt Bleijodid aus; beim Erkalten verschwindet der gelbe Niederschlag mehr und mehr und die ganze Masse gesteht zu einem Brei fast weißer, innig verfilzter Nädelchen der Doppelverbindung. Das scharf abgesaugte Präparat wird in 15—20 ccm Aceton zu einer gelben Flüssigkeit gelöst, und die Lösung filtriert. Das Reagens kann entweder als solches verwendet werden, oder man fällt das Salz in Substanz mit dem doppelten Volumen Äther. Der amorphe, fast weiße Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Um zu prüfen, ob organische Flüssigkeiten Wasser enthalten, tränkt man getrocknetes Filterpapier in einem getrockneten, verschlossenen und mit Tropftrichter versehenen Erlenmeyer-Kolben durch Eintropfen mit einer ungefähr 20proz. Reagenslösung, befreit in einem durch konzentrierte Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom von Aceton, und füllt dann die zu untersuchende Lösung aus einem zweiten im Stopfen des Kolbens befindlichen Tropftrichter ein. Bequemer, wenn auch vielleicht nicht ganz so exakt, ist die Verwendung von festem Salz. Das schwach gelbe Pulver wird z. B. beim Schütteln mit sog. absolutem Alkohol, der mit entwässertem Kupfersulfat nicht mehr reagiert, sofort tiefgelb. Läßt man aber den Alkohol einige Zeit mit dem Reagens in Berührung und filtriert dann unter Feuchtigkeitsabschluß in ein andres Gefäß, das bereits mit dem Reagens beschickt ist, so bleibt die Reaktion aus, oder wird wesentlich schwächer.

Möglicherweise wird demnach das Kaliumbleijodid gelegentlich zur Darstellung völlig wasserfreier Flüssigkeiten Verwendung finden können.

Über den Nachweis geringer Wassermengen mittels der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur siehe S. 146.

Nachweis von Feuchtigkeit und Wasserbestimmung durch Zusatz von Calciumcarbid und Messung des entwickelten Acetylens: Dupré, Analyst **31**, 213 (1906). — Durch Erhitzen mit Petroleum, Toluol, Xylol oder Amylacetat und Messen des mit übergehenden Wassers: Marcusson, Mitth. Mat. Prüf. **22**, 48 (1904). — **23**, 58 (1905). — Hoffmann, Woch. f. Brauerei, 1904, Nr. 12. — Graefe, Braunkohle **3**, 681 (1906). — Aschman und Arend, Ch. Ztg. **30**, 953 (1906). — Thörner, Z. ang. **21**, 148 (1908). — Schwalbe, Z. ang. **21**, 400 (1908). — Hoffmann, Z. ang. **21**, 2095 (1908). — Fabris, Z. Unters. Natr. Gen. **22**, 354 (1911). — Sadtler, Z. Unters. Natr. Gen. **23**, 146 (1912). — Mai und Rheinberger, Z. Unters. Natr. Gen. **24**, 125 (1912). — v. Hogdin, Z. Unters. Natr. Gen. **25**, 158 (1913). — Michel, Ch. Ztg. **37**, 353 (1913). — Schläpfer, Z. ang. **27**, 52 (1914).

[1]) B. **40**, 2182 (1907).
[2]) Am. **14**, 107 (1892).

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 vonnöten: 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 einer einheitlichen Substanz dienen dabei die physikalischen Konstanten. Erfahrungsgemäß zeigt fast 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, resp. der kritischen Lösungstemperatur und des spezifischen Gewichts geben.

Auf die andern, im allgemeinen seltener in Frage kommenden, oder im chemischen Laboratorium schwieriger ausführbaren Untersuchungen physikalischer Eigenschaften braucht hier um so weniger eingegangen zu werden, als zur Ermittlung derselben vorzügliche Spezialwerke zur Verfügung stehn.

## Erster Abschnitt.

## Schmelzpunktsbestimmung [1].

(Schmelzpunkt, Fusionspunkt = Smp. 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 Schmelzpunkts 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 genaueste[2]), aber für die Zwecke

[1]) Über die Bestimmung des Erstarrungspunkts siehe Schimmel & Co., B. 1910, II, S. 152, ferner Holleman, Hartogs und van der Linden, B. **44**, 705 (1911) und Timmermans, a. a. O.

[2]) Landolt, Z. phys. **4**, 357 (1889). — Über genaue Schmelzpunkts- (Gefrierpunkts-) bestimmungen mit Hilfe eines elektrischen Widerstandsthermometers und sorgfältig kon-

des Chemikers vollkommen ausreichend. Das meist angewendete Verfahren (Näheres S. 106 ff.) besteht in der Beobachtung des Inhalts eines die Substanz enthaltenden Capillarröhrchens, das, an einer Thermometerkugel befestigt, im Luft- oder Flüssigkeitsbad erhitzt wird.

Als Schmelzpunkt[1]) ist jene Temperatur anzusehen, bei der die Substanz nach[2]) der Meniscusbildung vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Bei vollkommen reiner Substanz pflegt das „Schmelzintervall" innerhalb eines oder höchstens zweier Grade zu liegen.

Es wird daher bei einer reinen Substanz unscharfes Schmelzen nur dann eintreten, wenn sie sich beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunkts zersetzt und daher beim Schmelzpunkt ein Gemisch der ursprünglichen Substanz mit deren Zersetzungsprodukten bildet[3]).

Sehr bemerkenswert sind die Angaben von Lehmann[4]) über Schmelzpunktsbestimmungen. Das wichtigste davon ist im folgenden reproduziert.

Theoretisch ist der Schmelzpunkt einer Substanz immer der gleiche, ob ein weites oder enges, ein dick- oder dünnwandiges Capillarrohr benutzt wird. Daher würde der Übergang von der festen zur flüssigen Formart in Wahrheit auch nur dann richtig beobachtet werden können, wenn es möglich wäre, den Schmelzvorgang an einem einzelnen Molekül zu beobachten. In der Praxis sieht man jedoch nichts andres als die von außen nach innen allmählich weiter fortschreitende Verflüssigung eines kompakten Substanzkegels, die mit einem scheinbaren Schwitzen der Substanz, der Sinterung, beginnt und bei fortwährend steigender Temperatur mit dem Verschwinden des letzten festen Partikelchens, der klaren Schmelze, beendet ist. Die in das Schmelzröhrchen hineingestopfte Substanzmenge leitet nämlich die Wärme so langsam, daß ihre Verflüssigung, zumal wenn es sich um mechanische Mischungen zweier fremder Stoffe handelt, eben nicht plötzlich und scharf bei einem bestimmten Temperaturgrad sichtbar vor sich gehn kann, sondern naturgemäß an den Wandungen des Röhrchens zuerst eintritt und in Form der Sinterung wahrgenommen wird. Wenn nun, was zumeist beobachtet wird, die Füllung noch zu einem aufrechtstehenden winzigen Kegel zusammenschrumpft, so bildet die umgebende Dampfhülle einen so schlechten Wärmeleiter, daß noch relativ viel Zeit vergeht und das Thermometer wesentlich über den Sinterungsgrad hinaus ansteigt, bis die halbfeuchte Substanzsäule zusammenschmilzt. In Wirklichkeit wird also bei der üblichen Schmelzpunktsbestimmung ein Temperaturintervall festgestellt, dessen Größe von der Geschwindigkeit abhängig ist, mit der das Capillarröhrchen auf höhere Wärmegrade erhitzt wird. Um den Substanzkegel bei konstanter Temperatur klar zu schmelzen, sind in der Tat viel größere Zeiträume erforderlich, als sie z. B. von den D. A. B. V-Vor-

struierter Flüssigkeitsthermometer siehe Timmermans, Bull. soc. Belg. **25**, 300 (1911); **27**, 334 (1913). Hier auch Angaben über den „reduzierten Schmelzpunkt" (Verhältnis der absoluten Temperatur des Schmelzpunkts zur absoluten kritischen Temperatur). Im allgemeinen ist bei Isomeren der reduzierte Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt) um so höher, je größer die Symmetrie des Moleküls.

[1]) Das Deutsche Arzneibuch V definiert den Schmelzpunkt als die Erscheinung des Zusammenfließens des Substanzkegels zu einer noch von festen Teilchen durchsetzten Flüssigkeitssäule.

[2]) Einige Substanzen werden bereits vor dem Schmelzen vollkommen transparent, ohne zu erweichen: V. Meyer und Locher, Ann. **180**, 151 (1875). — Kachler, Ann. **191**, 146 (1878). — Van Erp, Rec. **14**, 37 (1896).

[3]) Wegscheider, M. **16**, 81 (1895). — Ch. Ztg. **29**, 1224 (1905). — Z. phys. **80**, **511** (1912).

[4]) Ch. Ztg. **38**, 388 (1914).

schriften ausbedungen sind oder in der Praxis eingehalten zu werden pflegen. Bei Mischungen zweier Körper werden die Verhältnisse noch verwickelter durch Lösungsvorgänge der einen Substanz in der andern, die erfahrungsgemäß bei einer Temperatur beginnen, die je nach der chemischen Natur der Bestandteile und ihren Massenverhältnissen tiefer liegt als der Schmelzpunkt eines derselben. Die Sinterungserscheinung ist dann der Beginn, die klare Schmelze das Ende des Lösungsvorgangs.

Es empfiehlt sich dementsprechend, das Erhitzen etwa 10° unterhalb der zu erwartenden Schmelztemperatur so langsam vorzunehmen, daß das Thermometer genau innerhalb einer Minute um 1° steigt. Dadurch wird Überhitzung des gutleitenden Quecksilbergefäßes gegenüber den schlecht leitenden Substanzröhrchen am besten vermieden.

Sehr wichtig ist es auch, die Substanz vor Ausführung des Schmelzpunkts fein gepulvert 24 Stunden lang im evakuierten Exsiccator stehn zu lassen oder, wenn angängig, bei höherer Temperatur zu trocknen. Das gilt nicht nur von frisch dargestellten Substanzen, denen naturgemäß noch Lösungsmittel anhaftet, sondern auch von käuflichen Präparaten, die oft zu frisch aus der Fabrikation zum Versand gekommen sind, und denen man nicht die erforderliche Zeit zum „Ablüften" gelassen hat. Ihnen haften noch Spuren der organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Petroläther, Toluol u. dgl., aus denen sie umkrystallisiert wurden, an, oder sie haben in einer derartigen Atmosphäre gelagert und „angezogen", wie der terminus technicus lautet. Derartige Produkte zeigen, wenn sie nicht nachträglich, also unmittelbar vor der Untersuchung im Exsiccator, abgelüftet werden, oft starke Depression der Sinterungs- und natürlich auch der Schmelzkonstante. Selbst die nicht immer einwandfreie Laboratoriumsluft kann bei empfindlichen Stoffen z. B. bei Cumarin, Heliotropin, Vanillin, Thymol, Borneol, Naphtholäthern, Anthranilsäureestern, Zimtsäure u. dgl. Veranlassung geben, daß die betreffenden Stoffe „anziehen" und frühere Sinterung zeigen, als wenn sie ordnungsmäßig vorher im Vakuum gelegen haben.

Um den Einfluß fremder Moleküle auf die Sinterungstemperatur einer Substanz, speziell des Vanillins zu studieren, hat Lehmann eine ganze Reihe sehr heterogener Stoffe mit den verschiedensten Eigenschmelzpunkten zu je 5% reinem Vanillin beigemischt und gefunden, daß diejenigen Körper, die selbst am leichtesten flüchtig sind, bei gleicher Temperatur also den größten Dampfdruck besitzen, die tiefste Sinterung erzeugen. Dabei ist die Schmelztemperatur der betreffenden Substanz ohne jeden Einfluß, denn z. B. Campher mit einem allerdings etwas kleinern Molekulargewicht, aber um fast 70° höhern Schmelzpunkt drückt die Sinterung doch um 2° tiefer herab als die gleiche Menge Terpinhydrat. Noch sinnfälliger ist der Unterschied in der Wirkung zwischen den fast gleichgroßen Strychnin- und Rohrzuckermolekülen, deren Eigenschmelzpunkte um mehr als 100° differieren: Das höher schmelzende Strychnin erniedrigt die Sinterung um 4°, der unflüchtige Rohrzucker um 0°. Wider Erwarten rief auch die o-Phthalsäure keine Depression hervor, während ihr Anhydrid sogar sehr stark erniedrigend wirkte.

Fließende Krystalle. Gewisse Substanzen[1]), die im übrigen 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).

[1]) Man kennt bereits weit über 100 derartige Substanzen. — Siehe weitres S. 116.

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

Manchmal ist es von Vorteil, beim Reinigen durch wiederholtes Umkrystallisieren das Lösungsmittel zu wechseln.

Daß beim Umkrystallisieren aus Alkoholen partielle Veresterung eintreten kann, ist schon erwähnt worden[1]).

Die Malachitgrünbase und einige andre Aminocarbinole werden z. B. schon durch Stehnlassen mit Alkoholen in der Kälte ätherifiziert. Daher kommt es, daß sich beim Umkrystallisieren dieser Basen aus Alkohol der Schmelzpunkt fortwährend ändert, meist niedriger wird. So wird der Schmelzpunkt des Tetramethyldiaminobenzhydrols in der Literatur zu 96° angegeben, während die Base, aus alkoholfreien Mitteln (z. B. Ligroin) umkrystallisiert, bei 101—103° schmilzt (O. Fischer).

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 wurden, oft innerhalb zehn und mehr Graden differierende Schmelzpunkte. Derartige Körper sind der $\beta$-Aminocrotonsäureester[2]), der $\beta$-Phenylaminoglutaconsäureester[3]) und dessen Anilid[4]).

Das farblose Monoenol des Acetondioxalsäureesters[5]) schmilzt frisch bereitet bei 104°. Beim Umkrystallisieren oder einfachen Stehnlassen der festen Substanz sinkt der Schmelzpunkt durch Dienolbildung um 3—4°.

Der Schmelzpunkt des Phytosterins aus Tilia europaea erniedrigt sich ebenfalls mit der Zeit[6]). Der Schmelzpunkt des Cedrons sinkt bei längerm Aufbewahren von 282 auf 260—270°[7]).

$\beta$-Acetochlorgalaktose schmilzt, wenn man das Rohprodukt aus Petroläther umkrystallisiert, bei 75—76°, nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 82—83°; löst man aber wieder in Petroläther und impft mit einer Spur des niedrig schmelzenden Präparats, so sinkt der Schmelzpunkt bis 77—78° und bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation bis 76—77°[8]).

Erhitzt man den sauren $\gamma$-Methylester der Cinchomeronsäure sehr langsam auf 154° und hält einige Zeit auf dieser Temperatur, so schmilzt er und lagert sich in Apophyllensäure um; erhitzt man rascher, so tritt erst bei 172° Schmelzung ein (Kirpal[9]).

Geringe, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen, die chemisch gar nicht nachweisbar sind, können oftmals den Schmelzpunkt wesentlich alte-

[1]) S. 34.
[2]) Behrend, B. **32**, 544 (1899). — Knoevenagel, B. **32**, 853 (1899).
[3]) Besthorn und Garber, B. **33**, 3439 (1900).
[4]) a. a. O. S. 3444.
[5]) Willstätter und Pummerer, B. **37**, 3705, 3707 (1904).
[6]) Klobb, Ann. chim. phys. (8) **24**, 410 (1911).
[7]) Herzig und Wenzel, M. **35**, 67 (1914).
[8]) Skraup und Kremann, M. **22**, 375 (1901). — E. Fischer und Armstrong, B. **35**, 837 (1902). — Ähnliche Fälle werden auch von Pollak, M. **14**, 407 (1893) berichtet. — Siehe auch Pauly und Neukam, B. **40**, 3494 Anm. (1907). — Ellinger und Flamand, Z. physiol. **55**, 21 (1908).
[9]) M. **23**, 239 (1902).

rieren[1]). So schmilzt beispielsweise durch Oxydation von Teer- oder Tierölpicolin erhaltene Nicotinsäure immer um etwa 10—15° niedriger als die synthetisch aus dem Cyanid oder die aus Nicotin erhaltene Substanz, und man ist selbst durch oftmals wiederholtes Umkrystallisieren nicht imstande, 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 ihrem Charakter ab. Im allgemeinen pflegt sie den Schmelzpunkt herabzudrücken.

Wenn aber die Verunreinigung mit der Substanz isomorph ist und höhern Schmelzpunkt besitzt als diese, kann auch die Mischung höher schmelzen als die reine Substanz.

Ein besonders charakteristisches und lehrreiches Beispiel hierfür bieten nach Bruni[2]) Beobachtungen, die Piccinini[3]) gemacht hat. Durch Abbau der Granatwurzelalkaloide erhielt er eine ungesättigte Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_4$ (Smp. 228°), also mit zwei doppelten Bindungen. Die endgültige Feststellung der Konstitution obgenannter Alkaloide hing jetzt von der Frage ab, ob jene Säure eine normale oder eine verzweigte Kette besaß. Im erstern Fall mußte die Säure durch Reduktion 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 vorliege. Der Schmelzpunkt fiel jedoch durch fünf Krystallisationen bis auf 125° und stieg dann durch drei weitere wieder auf 140°, so daß sich also der vorliegende Stoff wirklich als Korksäure erwies.

Oftmals schmelzen auch Fettsäuren, die durch ihre Alkalisalze[4]), Säureamide[5]), die durch das zugehörige Ammoniumsalz, oder Ester, die durch freie Säure[6]), deren Salze[7]) oder (bei Polycarbonsäuren) durch die entsprechenden sauren Ester verunreinigt sind, höher als die reinen Substanzen. Ebenso sinkt der Schmelzpunkt der Phthalonsäure mit zunehmender Reinigung von der leicht aus ihr entstehenden Phthalsäure; der Schmelzpunkt des o-Oxybiphenyls geht bei fortgesetzter Reinigung von den Isomeren von 80° auf 67° und 56° herunter[8]) und das Camphen zeigt im reinsten Zustand den Schmelzpunkt 49°, während minder reine Fraktionen bei 55—56° und bei 71 bis 72° verflüssigt werden[9]).

Perger[10]) fand den Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Acetyl-1-Amino-2-Oxyanthrachinons infolge Gehalts an Triacetat um 10—20° zu hoch.

Der Schmelzpunkt der Jodsalicylsäure wird durch einen Gehalt an Dijodsalicylsäure erhöht[11]).

Substanzen, die sich beim Schmelzen verändern (durch Anhydridbil-

---

[1]) Fittig, Ann. **120**, 222 (1861). — Beilstein und Reichenbach, Ann. **132**, 818 (1864).

[2]) „Über feste Lösungen". Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge von Ahrens, Bd. **6**, 468 (1901).

[3]) Gazz. **29** (II), 111 (1899) und mündliche Mitteilung an Bruni.

[4]) Saalmüller, Ann. **64**, 110 (1847). — Hans Meyer und Eckert, M. **31**, 1227 (1910).

[5]) Blau, M. **26**, 96 (1905).

[6]) Knoevenagel und Mottek, B. **37**, 4472 (1904). — Hans Meyer, M. **28**, 36 (1907).

[7]) Willstätter und Pummerer, B. **37**, 3744 (1904).

[8]) Hönigschmid, M. **22**, 567 (1901).

[9]) Wallach, B. **25**, 919 (1892). — Siehe ferner Epstein, Ann. **231**, 32 (1885). — Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. **36**, 4073 Anm. (1903).

[10]) J. pr. (2) **18**, 143 (1878).

[11]) Demole, B. **7**, 1439 (1874).

dung[1]), Kohlendioxydabspaltung usw.) zeigen auch oftmals einen charakteristischen „Zersetzungspunkt" oder „Aufschäumungspunkt"[2]). Meist ist aber in solchen Fällen der Beginn des Sichtbarwerdens der Reaktion von der Schnelligkeit des Erhitzens sowie von der Temperatur abhängig, bei der die zu untersuchende Substanz in das Luft- oder Flüssigkeitsbad eingebracht wurde. Beispielsweise ist der Schmelzpunkt der Hydrazone und Osazone[3]), ebenso der Chloroplatinate[4]) in hohem Grad von der Schnelligkeit der Temperatursteigerung abhängig; man erhält nur beim raschen Erhitzen vergleichbare Resultate.

Auch leicht racemisierbare, aktive Substanzen zeigen einen von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängigen Schmelzpunkt. So gelingt es durch hinreichend langsames Erhitzen die Schmelzpunkte der aktiven Xanthogenbernsteinsäuren bis fast zum Schmelzpunkt der racemischen Säure zu erhöhen[5]).

Es ist in solchen Fällen unerläßlich, der Schmelzpunktsangabe die „Badtemperatur" und die Angabe, um wieviel Grade pro Minute die Temperatur erhöht wurde, beizufügen.

Die Verläßlichkeit der Schmelzpunktsbestimmung läßt auch bei vielen Anilsäuren, die dabei unter Wasserabspaltung in die Anile übergehn[6]), bei Orthodicarbonsäuren, welche Anhydride liefern[7]), bei Diamiden, aus denen Imide entstehn usw., im Stich.

Man untersucht in solchen Fällen zweckmäßig das beim Schmelzen entstehende Anhydroprodukt, nach eventueller nochmaliger Reinigung.

Krystallwasser (-Alkohol usw.) haltige Substanzen sind vor der Schmelzpunktsbestimmung zu trocknen. Manche Substanzen zeigen übrigens im getrockneten und im krystallwasser- (usw.) haltigen Zustand verschiedene, charakteristische Schmelzpunkte[8]), oder sind überhaupt nur mit Krystallwasser usw. in nicht amorphem oder überhaupt festem Zustand zu erhalten, wie z. B. Colchicin, das nur als Chloroformverbindung krystallisiert[9]), und Chelidamsäurediäthylester, der wasserfrei flüssig ist[10]).

Viele Betaine sind in krystallwasserfreiem Zustand enorm hygroskopisch.

Über die Schmelzpunktsbestimmung solcher hygroskopischer Substanzen siehe S. 118.

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 starkes Schrumpfen

[1]) Z. B. Bertheim, B. **31**, 1855 (1898). — Baeyer und Villiger, B. **37**, 2862 (1904). — Nölting und Philips, B. **41**, 584 (1908). — Windaus und Stein, B. **47**, 3705 Anm. (1914).

[2]) Bamberger, B. **45**, 2746, 2752 (1912).

[3]) E. Fischer, B. **20**, 826 (1887); **21**, 984 (1888). — Fehrlin, B. **23**, 1581 (1890). — Beythien und Tollens, Ann. **255**, 217 (1890). — Franke und Kohn, M. **20**, 888 Anm. (1899). — Busch und Meussdörfer, J. pr. (2) **75**, 135 (1907). — E. Fischer, B. **41**, 74 (1908). — Achterfeld, Diss. Erlangen (1908), S. 26.

[4]) Epstein, B. **20**, 163 Anm. (1887). — Pechmann und Mills, B. **37**, 3835 (1904).

[5]) Holmberg, B. **47**, 175 (1914).

[6]) Kerp, B. **30**, 614 (1897). — Über die Verwertung der Schmelzpunktsbestimmung von Anilsäuren und Anilen für die Charakterisierung von Dicarbonsäuren: Auwers, Ann. **285**, 225 (1895).

[7]) Weidel und Herzig, M. **6**, 976 (1885). — Graebe, Ann. **238**, 321 (1887). — B. **29**, 2802 (1896). — Bredt, Ann. **292**, 118 (1896). — Siehe auch Anm. 1.

[8]) Z. B. Strophantin. Brauns und Closson, Arch. **252**, 305 (1914).

[9]) Zeisel, M. **7**, 568 (1886).

[10]) Hans Meyer, M. **24**, 204 (1903).

und Anlegen der Substanz an eine Seite der Röhrenwand, Farbenänderung oder Dunkelfärbung beobachten, Begleiterscheinungen, welche für die betreffende Substanz charakteristisch sein können.

### Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarröhrchen.

Die Capillarröhrchen müssen rein und trocken sein und sollen aus resistentem Glas hergestellt werden. Ihr inneres Lumen beträgt $^3/_4$—1 mm, die Wand 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 außerhalb der Flamme auszieht. Auf dieselbe Weise werden dann aus einem massiven Glasstab Fäden gezogen, die so dick sind, daß sie eben in die Capillarröhrchen passen.

Zum Gebrauch werden die Röhrchen in Abständen von etwa 3 cm mit 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 es sich nicht biegen darf, dann sucht man einen passenden Glasfaden aus, der sich anschließend bis auf den Boden der Capillare einschieben läßt.

Man erhitzt meist in einem Paraffinöl- oder besser Schwefelsäurebad.

Sehr geeignet für Temperaturen zwischen 250—400° ist[1]) eine Mischung von 3 Teilen Kaliumacetat und 2 Teilen Natriumacetat (Smp. ca. 220°) oder von gleichen Teilen der beiden Acetate[2]) (Smp. 224°). Man schmilzt die Salze z. B. in einem Aluminiumbecher zusammen und gießt von da in das Bestimmungsgefäß.

Auch ein Gemisch von 27.3 Teilen Lithiumnitrat, 54.5 Teilen Kaliumnitrat und 18.2 Teilen Natriumnitrat ist sehr zu empfehlen[3]).

Es schmilzt bei 120° und kann bis mindestens 400° benutzt werden. Ebenso hat sich die bei 218° schmelzende Mischung von 45.5 Teilen Natrium- und 54.5 Teilen Kaliumnitrat, die bis über 450° verwendbar ist, bewährt[4]). Weniger gut ist Silbernitrat, das sich leicht trübt und beim Erkalten meist die Gefäßwände sprengt. Es ist darauf zu achten, daß diese Nitrate bei Temperaturen über 250° das Glas der Thermometer angreifen; namentlich gilt das vom Lithiumnitrat.

Als zweckmäßige Badflüssigkeiten für Schmelzpunktsbestimmungen empfiehlt ferner Scudder[5]) eine Mischung von 7 Gewichtsteilen Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) und 3 Teilen Kaliumsulfat, die bei Zimmertemperatur flüssig bleibt und oberhalb 325° siedet, sowie eine Mischung von 6 Teilen Säure mit 4 Teilen Sulfat (Smp. 60—100°, Siedepunkt über 365°). Diese Flüssigkeiten sind hygroskopisch und deshalb nicht lange verwendbar.

Die trockne[6]), in einer Achatschale fein geriebene Substanz wird nun eingefüllt, indem man durch Eintauchen des offnen Capillarenendes in die aufgehäufte Substanz ein wenig davon aufnimmt und dann mit dem

[1]) Pauly, Z. physiol. **64**, 79 (1910).
[2]) Hans Meyer und Beer, M. **34**, 1173 (1913).
[3]) Smith und Menzies, Am. soc. **32**, 899 (1910).
[4]) Carveth, J. Physic. Chem. **2**, 207 (1898). — Scudder, Am. soc. **25**, 161 (1903).
[5]) Am. soc. **25**, 161 (1903).
[6]) Siehe dazu S. 102.

Glasfaden auf den Grund des Röhrchens schiebt, dort feststampft und diese Operation wiederholt, bis sich eine 2 mm hohe Schicht im Röhrchen befindet.

Mit einem Tropfen Gummilösung oder 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 Quecksilberkugel befindet. Das Röhrchen muß rechts oder links der Skaleneinteilung angebracht werden.

Hinter den Apparat stellt man einen Schmetterlingsbrenner und beobachtet als Schmelzpunkt den Moment, in dem der Capillareninhalt durchsichtig wird, resp. sich Meniscusbildung zeigt.

Vor jeder Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen mit noch unbekannten 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. Denn schon die geringen Mengen, die in das Capillarröhrchen gefüllt werden, können zu einer Zertrümmerung des ganzen Apparats führen[1]). Bei der Untersuchung explosiver Substanzen hat man nach S. 117 zu verfahren.

Die meist verwendeten Apparate zur Schmelzpunktsbestimmung sind die von Anschütz und Schultz und von Roth; der Apparat von J. Thiele sei für über 50° liegende Temperaturen besonders empfohlen.

### Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz[2]).

Der Apparat (Fig. 67) besteht aus einem Kolben von ca. 250 ccm Inhalt, in dessen Hals ein 10 cm langes Reagensrohr von ca. 15 mm lichter Weite derart eingeschmolzen ist, daß sein unteres Ende etwa 5 mm vom Boden des Kolbens entfernt bleibt.

Der Kolben ist mit der Tubulatur *a* versehen, in welche die Röhre *b* oder *c* eingeschliffen ist. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure.

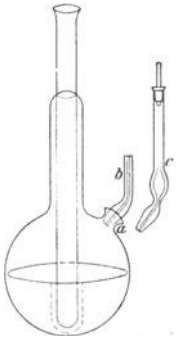


Fig. 67. Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz.

Thermometer und angefügtes Schmelzpunktsröhrchen werden mit einem eingekerbten Kork derart in dem Reagensrohr befestigt, daß sich die Thermometerkugel sowie die in gleicher Höhe befindliche Substanz, ohne an irgendeiner Seite der Gefäßwand anzuliegen, einige Millimeter über dem Boden der Eprouvette, dabei aber vollständig unterhalb des Schwefelsäureniveaus befindet.

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

Die Schwefelsäure bedarf erst nach vielen Monaten einer Erneuerung. Man kann in diesem Luftbad Schmelzpunkte bis zu 290°, im Notfall bis ca. 300° beobachten, für höhere Temperaturen verwendet man eine der S. 106 angeführten Badflüssigkeiten.

---

[1]) Curtius, J. pr. (2) **76**, 386 (1907).
[2]) B. **10**, 1800 (1877).

## Apparat von Roth[1]),

eine Abart des vorigen, liefert direkt korrigierte Schmelzpunkte.

In einem Rundkolben *a* (Fig. 68) von 65 mm Durchmesser und mit 20 cm langem, 28 mm weitem Hals *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben mit dem Kolbenhals *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus, der seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen Tubus paßt ein eingeschliffner, hohler Glasstöpsel *e*, an dem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

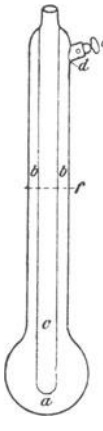



Fig. 68. Apparat von Roth.

Vor dem Gebrauch wird der Kolben *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure 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 erhitzt, so steigt die Badflüssigkeit in *b* in die Höhe, und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis ca. 280° in einem von heißer Schwefelsäure umschlossenen Luftbad.

Die verhältnismäßig große Säuremenge im Apparat bietet den Vorteil, Überhitzung vollständig zu verhindern, hingegen lassen sich schwer höhere Temperaturen als 250° erzielen[2]).

Landsiedl[3]) hat den Apparat durch Zufügen eines Glasschutzmantels modifiziert (Fig. 69). Es wird hierdurch das leichtere Erzielen höherer Temperaturen ermöglicht.

## Apparat von Landsiedl.

Die zur Aufnahme des Thermometers *T* und des Capillarröhrchens dienende, etwa 25 cm lange und 15 mm weite, unten geschlossene Glasröhre *a* ist in den bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kolben eingeschliffen, dessen Körper zur Erzielung einer möglichst großen Heizfläche linsenförmige Gestalt hat. Die Verbindung des Kolbeninnern mit der äußern Luft wird entweder durch einen kleinen, mit einer Kappe oder mit angeschliffner Chlorcalciumröhre versehenen Tubus oder durch eine am Schliff der Röhre *a* angebrachte und mit einem kleinen Loch im Hals des Kolbens *b* korrespondierende Einkerbung vermittelt. Diese letztere Einrichtung gestattet, während der Apparat nicht benutzt wird, die Schwefelsäure vollständig von der äußern Luft abzuschließen, erfordert aber selbstverständlich eine gewisse Aufmerksamkeit, da das Öffnen und Offenhalten des Verschlusses beim Anwärmen nicht übersehen werden darf. Der Kolben ist etwa bis zur Hälfte in ein engmaschiges, starkes Drahtnetz *n* sorgfältig eingebettet und in seiner obern Hälfte zur möglichsten Vermeidung von Wärmeverlust mit einer Hülle *d* aus Asbestpappe bedeckt, auf welcher der, dem gleichen Zweck dienende, oben durch einen Deckel *e* verschlossene Glaszylinder *c* ruht.

Zum Festhalten der oben trichterförmig erweiterten Capillarröhrchen dient die ungefähr 4 mm weite Glasröhre *r*. Ihr unteres Ende ist etwas abgeschrägt und bis auf eine Öffnung von etwa 2 mm zugeschmolzen, so daß das Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen, das man von oben her hineingleiten läßt, nicht durchfällt, sondern mit seinem erweiterten Ende darinnen

[1]) B. **19**, 1970 (1886). — Siehe auch Houben, Ch. Ztg. **24**, 538 (1900).
[2]) Ann. **276**, 342 (1893) bespricht Hesse die Vorzüge dieses Apparats.
[3]) Öst. Ch. Ztg. **8**, 276 (1905). — Ch. Ztg. **29**, 765 (1905).

hängen bleibt, wobei es infolge der Stellung der Öffnung eine schräge, dem Thermometergefäß zustrebende Lage einnimmt. Die richtige Einstellung des Capillarröhrchens ist leicht durch Verschieben bzw. Drehen der Röhre *r* zu bewirken. Thermometer und Einführungsröhre *r* werden in ihrem untern Teil durch einen dünnen Ring aus Spiraldraht *s*, der einfach darüber geschoben wird, zusammengehalten, so daß stets korrekte Einstellung des Schmelzpunktsröhrchens gesichert ist. Will man die Bestimmung im Röhrchen ausführen, so macht man es etwas länger und schmilzt es im obern Drittel zu. Die Entfernung der Röhrchen aus dem Apparat erfolgt höchst einfach und rasch in nie versagender Weise mittels eines entsprechend langen Zündholzspans, den man, nachdem man sein unteres, zugespitztes Ende etwas befeuchtet hat, durch die Röhre *r* unter leichtem Druck und drehend in die Capillare einführt, so daß sie daran haften bleibt, und mit herausgezogen werden kann.

Will man die gewöhnlichen zylindrischen Capillarröhrchen verwenden, so wird *r* mit einem etwa 4 mm vom untern, etwas ausgezogenen Ende abstehenden Näpfchen versehen, welches das eingeführte Capillarröhrchen auffängt. Da leicht mehrere Einführungsröhren angebracht werden können, ist auch die Möglichkeit zu Parallelversuchen gegeben. Die Einführungsröhren verhindern auch nicht die Befestigung von Schmelzröhrchen in der sonst üblichen Weise am Thermometer.

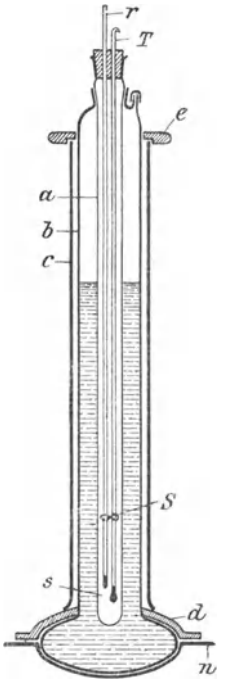


Fig. 69. Apparat von Landsiedl.

Zur Ausführung einer Bestimmung heizt man den Apparat an und läßt zu gelegener Zeit das mit der Substanz beschickte Röhrchen in den Apparat gleiten, stellt durch Verschieben von *r* richtig ein und beobachtet mit Hilfe der Lupe, und zwar in der Regel am besten bei seitlicher Beleuchtung, das beginnende Schmelzen. Die Einführung des Röhrchens kann bei einer dem Schmelzpunkt der Substanz sehr nahe liegenden Temperatur erfolgen, da es nur wenige Sekunden dauert, bis das Röhrchen die Temperatur der Umgebung angenommen hat. (So begann z. B. bei 234° schmelzendes Phthalimid in dem auf 235° erwärmten Apparat in 8—10 Sekunden zu schmelzen.) Ist eine Bestimmung gemacht, so kann das Schmelzröhrchen in der angegebenen Weise sofort entfernt und — bei derselben Substanz, nachdem man den Apparat etwas unter die Schmelztemperatur hat abkühlen lassen, bei Untersuchung einer höher schmelzenden Substanz sofort oder später — durch ein andres ersetzt werden, so daß sich rasch eine Anzahl von Bestimmungen ausführen läßt.

### Apparat von Johannes Thiele[1]).

Außerordentlich praktisch und bequem ist ein von J. Thiele[2]) angegebener Apparat (Fig. 70).

[1]) B. **40**, 996 (1907). — Zu beziehen von Karl Kramer, Freiburg i. Br. — Die Firma Heraeus, Hanau, liefert diesen Apparat aus Quarzglas. — Über einen auf dem gleichen Prinzip beruhenden Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunkts siehe Holleman, Hartogs und van der Linden, B. **44**, 705 (1911).

[2]) Siehe auch Delbridge, Am. **41**, 405 (1909).

Er besteht aus einem Rohr von ca. 2 cm Weite und 12 cm Länge, an das ein Bogen von 1 cm Weite so angesetzt ist, daß er das untre Ende des Rohrs mit der Mitte verbindet.

Zum Gebrauch füllt man so viel Schwefelsäure (oder für sehr hochschmelzende Substanzen eine der S. 106 angegebenen Heizflüssigkeiten) ein, daß sie die obere Mündung des Bogens gerade sperrt, wenn das Thermometergefäß sich etwa in der Mitte zwischen den Schenkeln des Bogens befindet. Erhitzt man jetzt die Krümmung des Bogens, so beginnt die Schwefelsäure in dem Apparat zu zirkulieren, wie das Wasser in einer Warmwasserheizung; in dem Rohr bewegt sie sich dabei von oben nach unten. Infolgedessen schmelzen die im obern Teil der (mittels eines Schwefelsäuretröpfchens an das Thermometer geklebten) Capillare haftenden Substanzstäubchen früher als die Hauptmasse und geben so in erwünschtester Weise zu erkennen, wann man in die Nähe des Schmelzpunkts gelangt ist.

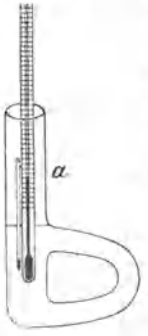


Fig. 70. Apparat von Thiele.

Der Apparat arbeitet viel gleichmäßiger als alle andern ohne mechanischen Rührer, er heizt sich sehr schnell an, geht fast gar nicht nach und kühlt sich sehr schnell wieder ab.

Diels[1]) empfiehlt, das Rohr *A* noch um ca. 10 cm zu verlängern, Pratt[2]) heizt nicht mit der Gasflamme, sondern mit einem Mangan- oder Nichromdrahtwiderstand.



Fig. 71. Apparat von Olberg.

Für Substanzen, die unter 50° schmelzen, ist die Verwendung des Thieleschen Apparats nicht zu empfehlen.

Es sei übrigens bemerkt, daß, wie aus vorstehender Abbildung des Olbergschen Apparats (Fig. 71) hervorgeht, das Prinzip dieses Verfahrens schon lange bekannt war[3]).

### Schmelzpunktsbestimmung farbiger oder gefärbter Substanzen.

Farbige Substanzen oder solche, die beim Erhitzen dunkel werden, zeigen oftmals das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens, das Durchsichtigwerden, nur unvollkommen. Da in solchen Fällen auch die Meniscusbildung nicht leicht zu beobachten ist, empfiehlt Piccard[4]) folgendermaßen zu verfahren (Fig. 72).

Eine gewöhnliche Glasröhre wird 2—3 cm vor ihrem Ende trichterförmig verengt, weiter unten capillar ausgezogen und an dieser Stelle U-förmig gebogen. Man bringt etwas Substanz durch den weiten Schenkel hinein, erhitzt sie zum Schmelzen, so daß sich unten an der Biegung, da wo die Röhre anfängt capillar zu werden, ein kleiner Pfropfen *d* bildet; dann bringt man noch ein Tröpfchen Quecksilber auf die Substanz *c*, schmilzt den weiten Schenkel an der vorher verengten Stelle zu und läßt den dünnen, langen Schenkel

[1]) Privatmitteilung.
[2]) Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**, 47 (1912).
[3]) Repert. anal. Ch. **1886**, 95.
[4]) B. **8**, 688 (1875).

offen. Über der Substanz befindet sich nun ein großer Luftbehälter *b*. Man befestigt die Capillarröhre mit einem Kautschukring am Thermometer, so daß die Substanz in die Mitte der Thermometerkugel, der Luftbehälter unter das Niveau des Bades zu stehn kommt und erhitzt im Becherglas unter Umrühren. In dem Augenblick, wenn die Substanz schmilzt, wird sie durch die zusammengedrückte Luft des Behälters mit Kraft in die Capillarröhre hinaufgeschnellt.

Kratschmer[1]) empfiehlt ein ähnliches Verfahren für Fette, ebenso Zaloszieckі[2]) und Thorp[3]).

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht auch die Methode von Prouzergue[4]).

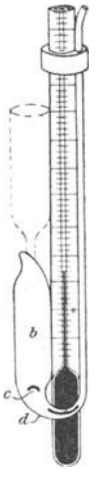


Fig. 72. Apparat von Piccard.

### Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unschmelzbaren Verbindungen[5]).

Substanzen, die vor dem Schmelzen sublimieren oder sich unter Abspaltung von Wasser, Salzsäure usw. zersetzen, müssen in beiderseits zugeschmolzenen Capillarröhrchen erhitzt werden.

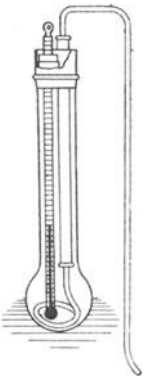
Über geeignete Badflüssigkeiten siehe S. 106.

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

Als Apparat dient eine weite Eprouvette von schwer schmelzbarem Glas, in der sich der übliche Glasrührer befindet (Fig. 73). Zum Vermeiden von Überhitzung ist es nötig, eine dicke, mit kreisrundem Ausschnitt 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, mittels einer Platindrahtschlinge an das Thermometer befestigte[6]), in der beiderseits zugeschmolzenen Capillare befindliche Substanz ein, oder man befestigt die Capillare an einem separaten Schieber, der durch dieselbe Korkbohrung geht wie das Thermometer und dicht an letzterm anliegt.

Zieht man es vor, in einem Luftbad[7]) zu arbeiten, das mit einer Metallegierung (Wood oder Rose) erwärmt wird, so bringt man ein wenig Asbest auf den Boden der Eprouvette, die nur wenig in das Metallbad eintauchen darf, und wirft bei der geeigneten Temperatur — die durch das in der Eprouvette freihängende Thermometer angezeigt wird — das Substanzröhrchen ein.


Fig. 73. Apparat für hochschmelzende Verbindungen.

[1]) Z. anal. **21**, 399 (1882).
[2]) Ch. Ztg. **14**, 780 (1890).
[3]) Pharm. Journ. (4) **30**, 204 (1910). — Siehe auch Dallimore, Pharm. Journ. **81**, 802 (1908).
[4]) Ann. chim. anal. appl. **17**, 56 (1912).
[5]) Graebe, Ann. **263**, 19 (1891). — Michaël, B. **28**, 1629 (1895); **39**, 1913 (1906).
[6]) Um den Platindraht fest haften zu machen, setzt man 2—3 cm über der Thermometerkugel ein Glaspünktchen an, welches dann das Herabrutschen des Drahts verhindert.
[7]) Ein Doppelluftbad mit äußerm Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann, haben Kutscher und Otori empfohlen, siehe S. 118.

Die Füllung hat derart zu geschehen, daß die Substanz nicht bis ganz an das untre Ende der Capillare heruntergestampft wird, vielmehr sich unter ihr noch ein mehrere Millimeter hoher, luftgefüllter Raum befindet. Die Capillare wird an beiden Enden zugeschmolzen. Substanzen, die leicht dissoziieren, z. B. Chlorhydrate, die leicht ihre Salzsäure abgeben, schmilzt man in ein mit dem entsprechenden Gas gefülltes U-Röhrchen von 2—3 mm Durchmesser ein[1]).

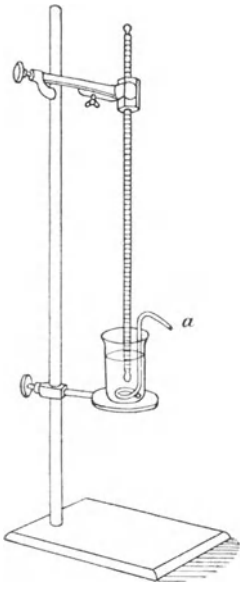


Fig. 74. Schmelzpunktsbestimmung mit Rührer.

Hochschmelzende Substanzen untersucht man auch oft einfach in einem Bechergläschen, das mit einer geeigneten Badflüssigkeit beschickt wird und benutzt zur Temperaturregelung einen Rührer (Fig. 74).

**Schmelzpunktsbestimmungsapparat für hohe Temperaturen von Schwinger[2]).**

Auf das obere Ende eines Bunsenbrenners *B* (Fig. 75) wird der äußere Teil eines sogenannten „Auerlichtsparbrenners" *A* soweit hinaufgeschoben, wie die Abbildung zeigt. Nötigenfalls umwickelt man das Brennerrohr mit etwas Asbestpapier. Auf den Auerbrenner wird ein dazugehöriger Zylinder *C* gesteckt. Am besten eignen sich dafür die Zylinder aus Jenaer Glas mit runder, die Beobachtung nicht störender Fabriksmarke. Der Zylinder bildet ein außerordentlich leicht regulierbares Luftbad, in das ein Salpeterbad eingesenkt wird. Es besteht aus der 18—20 cm langen, nicht allzu dünnwandigen Eprouvette *E*, die an ihrem obern Ende in einem Stativ befestigt ist, und je nach Bedarf eine kleinere oder größere Menge eines geschmolzenen, äquimolekularen Gemisches von Kali- und Natronsalpeter enthält. Dieses zylindrische Salpeterbad hat gegenüber den sonst üblichen kugelförmigen manche Vorzüge: Die Spannungen sind darin bedeutend geringer; daher braucht der geschmolzene Salpeter nicht nach dem Gebrauch ausgegossen zu werden, sondern kann in der Eprouvette erstarren, ohne daß Zerspringen zu befürchten wäre. Das Bad ist, selbst wenn sich darin feine Luft- oder — bei hoher Temperatur — Sauerstoffbläschen bilden, noch genügend durchsichtig, um bequeme Beobachtung zu gestatten. Die Salpeterschicht kann so hoch gewählt werden, daß sich der Quecksilberfaden eines gekürzten Thermometers ganz darin befindet und man so den korrigierten Schmelzpunkt leicht bestimmen kann. Das verhältnismäßig kleine Bad bedarf zu seiner Erhitzung nur wenig Wärme[3]) und ist daher rasch auf die ge-

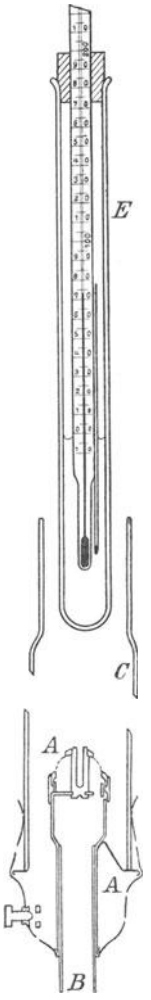


Fig. 75. Apparat von Schwinger.

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

[2]) M. **34**, 977 (1913).

[3]) Der Gasverbrauch ist so gering, daß man bei häufigerm Gebrauch das Bad ständig etwas über dem Schmelzpunkt des Salpetergemisches (etwa 220°) hält.

wünschte Temperatur zu bringen. Durch den Heißluftmantel wird es recht gleichmäßig erwärmt.

Das Thermometer ist in der üblichen Weise mit einem eingeschnittenen Kork befestigt.

Zur genauen Regulierung der Gaszufuhr ist es sehr zweckmäßig, an dem Gashahn einen 10—15 cm langen Zeiger anbringen zu lassen, der auf einer Skala einspielt.

Der Hauptvorteil des beschriebnen Schmelzpunktsapparats liegt in seiner raschen und bequemen Handhabung. Man kann das Bad nach einigem Vorwärmen mit kleiner Flamme rapid bis in die Nähe der gewünschten Temperatur anheizen. Kleinstellen der Heizflamme bedingt fast augenblickliches Aufhören des Ansteigens der Badtemperatur, denn die erhitzte Luft wird sogleich durch nachströmende kühlere ersetzt. Die Einstellung auf bestimmte Temperatur ist leicht durchführbar und fast unabhängig von Zugluft. Die mit dem Apparat ermittelten Schmelzpunkte zeigen gute Übereinstimmung. 550° sind leicht zu erreichen. Von großem Vorteil ist noch der Umstand, daß der Apparat verhältnismäßig wenig Wärme seitlich ausstrahlt, wodurch das Arbeiten bedeutend angenehmer wird.

### Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind,

nimmt Tafel[1]) im Vakuum vor. Ein dünnwandiges, 10 cm langes Glasrohr von ca. 5 mm äußerer Weite wird in der Mitte zur Capillare ausgezogen und abgeschmolzen, wodurch man zwei Bestimmungsröhrchen erhält. Nach dem Einfüllen der Substanz wird das offene, weite Röhrenende mit der Pumpe verbunden und nach einer Minute die Capillare möglichst nahe dem weiten Ende abgeschmolzen.

Schon früher hat Goldschmiedt[2]) Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, bei denen während der ganzen Dauer des Versuchs die Capillare mit der Wasserluftpumpe verbunden blieb.

Man kann auch in mit Kohlendioxyd gefüllten Capillaren erhitzen[3]).

### Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen[4]).

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

Beim Gebrauch gibt man in den Zylinder einige Kubikzentimeter flüssiges Schwefeldioxyd, in das die Thermometerkugel eintaucht, und evakuiert nun mit der gut schöpfenden Luftpumpe, deren Wirkung man durch langsames Schließen der Regulierhähne allmählich steigert, um das immer weniger verdampfende Schwefeldioxyd ohne anfängliches Überschleudern stark abkühlen zu lassen. Das Thermometer sinkt selbst bei warmem Zimmer rasch

[1]) Ann. **301**, 305 Anm. (1898). — Tafel und Dodt, B. **40**, 3753 (1907). — Pauly, Z. physiol. **64**, 79 (1910).

[2]) M. **9**, 769 (1888). — Siehe auch Hilpert und Grüttner, B. **46**, 1681 (1913).

[3]) Schlenk, Weickel und Herzenstein, Ann. **372**, 4 (1910).

[4]) Krafft, B. **15**, 1694 (1882). — Siehe auch S. 1004.

auf — 40 bis — 50° und darunter. Um die Substanz, die mittlerweile erstarrt sein wird, beobachten zu können, befestigt man den Zylinder mit Hilfe eines großen durchbohrten Stopfens in einem entsprechend weiten Stehzylinder, so daß er in diesem frei schwebt, und gibt in den abgeschloßnen Zwischenraum einige Tropfen Alkohol.

Durch allmähliches Öffnen der Regulierhähne läßt man den Druck im Apparat und somit auch den Siedepunkt und die Temperatur des Schwefeldioxyds nach und nach steigen, kann auch durch passende Hahnstellung die Temperatur minutenlang in der gleichen Tiefe halten und die erste Schmelzpunktsbestimmung durch wiederholtes Fallen- und Steigenlassen der Temperatur kontrollieren. Die Ablesung wird fast noch sicherer, wenn man das Thermometer nicht unmittelbar in das Schwefeldioxyd eintauchen läßt, sondern zunächst in eine teilweise mit Alkohol gefüllte Glasröhre einsetzt.

Noch weit größere Temperaturintervalle hat man natürlich zur Verfügung, wenn man das Schwefeldioxyd durch flüssige Luft ersetzt.

Schmelzpunktsbestimmung niedrig schmelzender Substanzen mittels Lufthermometer: Haase, B. **26**, 1052 (1893).

Anwendung eines Konstantan-Kupferpaars und Galvanometers: Guttmann, Proc. **21**, 206 (1905).

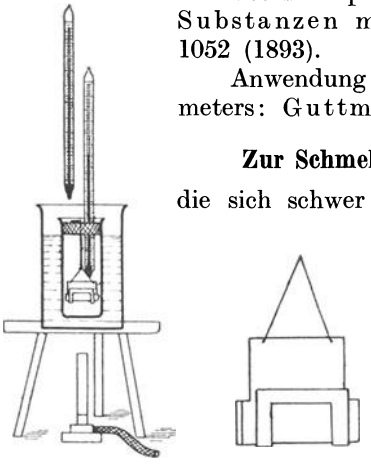


Fig. 76. Apparat von Kuhara und Chikashigé.

**Zur Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen,**

die sich schwer in ein Capillarröhrchen bringen lassen, kann man nach Kuhara und Chikashigé[1]) die Substanz zwischen den beiden Hälften eines Deckgläschens zerdrücken, die man in ein umgebognes und, wie die Fig. 76 zeigt, ausgeschnittenes Platinblech klemmt, das an das Thermometer gehängt wird. Im Moment des Schmelzens wird das Deckgläschen durchsichtig. Als Luftbad dient ein Bechergläschen, das vermittels eines Korks und Thermometers in ein größeres, mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas gehängt wird.

**Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen salbenartiger Konsistenz.**

Außer der oben beschriebnen Methode von Kuhara und Chikashigé dienen zur Schmelzpunktsbestimmung von Fetten und ähnlichen, niedrig schmelzenden Substanzen namentlich noch folgende Verfahren:

Verfahren von Le Sueur und Crossley[2]). (Fig. 77).

Die Methode gründet sich darauf, daß Flüssigkeiten das Phänomen der Capillarität zeigen, während dies feste Körper nicht tun. In ein kleines, dünnwandiges Glas *A* von etwa 75 mm Länge und 7 mm Weite wird eine feine beiderseits offene Capillare *B* gebracht, deren Durchmesser nicht mehr als $^3/_4$ mm betragen darf. Dann wird von der zu untersuchenden Substanz so viel eingefüllt, daß das untre Ende der Capillare davon umgeben ist. Das Ganze wird mit zwei Gummibändern an ein Thermometer befestigt und in einem Wasserbad unter Umrühren langsam erwärmt. Als Schmelzpunkt

[1]) Am. **23**, 230 (1900). — Vgl. auch Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **1900**, 107.
[2]) Soc. Ind. **17**, 988 (1898).

wird derjenige Punkt notiert, bei dem man Flüssigkeit in der Capillare aufsteigen sieht.

Verfahren von Kopp[1]) und Cook[2]).

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 dem auch der Schmelzpunkt abgelesen wird, oder man bringt einfach die Probe auf Quecksilber und bedeckt mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen, um Luftwechsel und Abkühlung von außen her zu verhüten.

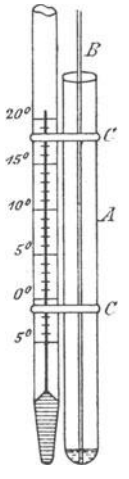



Fig. 77. Schmelzpunktsbestimmung nach Le Sueur und Crossley.

Verfahren von Pohl[3]), Wien. Akad. Sitzb. **6**, 587 (1851). — Verfahren von, Cross und Bevan, Soc. **41**, 111 (1882). — Verfahren von Ebert, Ch. Ztg. **15**, 76 (1891). — Verfahren von Vandenvyver, Ann. chim. anal. appl. **13**, 397 (1899). — Verfahren von Thorp, Pharm. Journ. (4) **30**, 204 (1910). — Andre namentlich für technische Zwecke dienende Methoden siehe Benedikt, Anal. der Fette und Wachsarten, 3. Aufl., S. 96ff.

Ledden Hülsebosch[4]) bringt die Substanz in ein auf Wasser schwimmendes, uhrglasförmiges Aluminiumschälchen und beobachtet mit der Lupe.

Für höher schmelzende Substanzen dient Quecksilber, bzw. Weichlot[5]).

### Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop.

Sehr geringe Substanzmengen werden nach Lehmann[6]) und Loviton[7]) unter dem mit heizbarem Objekttisch versehenen Mikroskop untersucht.

Nach V. Goldschmidt[8]) liefert die Untersuchung aus unterkühltem Schmelzfluß erstarrender Substanzen mittels des Mikroskops wertvolle Ergebnisse. Die Erscheinungen „sind so mannigfaltig und so charakteristisch verschieden, 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 zu unterscheiden, so wird man sie doch in Gruppen trennen können, in denen eventuell eine Schmelzpunktsbestimmung oder eine Verbrennung zur genauen Bestimmung ausreicht."

Seither hat sich namentlich Vorländer[9]) mit der Untersuchung or-

---

[1]) B. **5**, 645 (1872).

[2]) Proc. **13**, 74 (1896).

[3]) Siehe dazu Halla, Öst. Ch. Ztg. (2) **13**, 29 (1910). — Meldrum, Ch. News **108**, 199, 223 (1913).

[4]) Ph. C.-H. **37**, 231 (1892).

[5]) Havas, Ch. Ztg. **36**, 1438 (1912). — Grandmougin und Smirous, B. **46**, 3431 (1913).

[6]) Z. Kryst. **1**, 97 (1887). — Ein heizbares Mikroskop hat Siedentopf, Z. El. **17**, 593 (1906) angegeben. — Ausführliche Angaben über Schmelzpunktsbestimmungen unter dem Mikroskop macht auch Cram, Am. soc. **34**, 954 (1912).

[7]) Bull. (2) **44**, 613 (1885).

[8]) Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg, N. F. **5**, 2. Heft (1893). — Z. Kryst. **28**, 169 (1897).

[9]) B. **39**, 803 (1906); **40**, 1415, 1970, 4527 (1907). — Vorländer und Gahren, B. **40**, 1966 (1907). — Z. phys. **57**, 357 (1907).

ganischer Verbindungen nach dieser Richtung, speziell mit Rücksicht auf das Auftreten anisotroper flüssiger Phasen (fließender Krystalle) beschäftigt.

Die Resultate dieser Forschungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Substanzen, die beim Schmelzen oder beim Erstarren den krystallinisch-flüssigen Zustand annehmen — es sind ihrer weit über hundert bekannt — finden sich besonders bei vielen Arten von Benzolderivaten, und zwar bei:

| Stickstofffreien Verbindungen | Stickstoffhaltigen Verbindungen | Kombiniert mit |
|---|---|---|
| Carbonsäuren: | Azoverbindungen: | $-O\cdot CH_3$ |
| $-COOH$ | $-N=N-$ | $-O\cdot C_2H_5$ |
| $\alpha$-ungesättigte Säuren und | Azoxyverbindungen: | $-O\cdot C_3H_7$ |
| Säureester: | $-N-N-$ | $-O\cdot CO\cdot CH_3$ |
| $-C=C\cdot COOH$ (R) | $\backslash O/$ | |
| Methylketone: | Arylidenamine und Azine: | $-O\cdot CO\cdot C_6H_5$ |
| $-C:O\cdot CH_3$ | $-C=N-$ | $-O\cdot COO\cdot C_2H_5$ |
| $\alpha$-ungesättigte Ketone: | | |
| $-C=C\cdot C:OR$ | | |
| ungesättigte Phenoläther: | Arylidenoxamine: | $-NH_2$ |
| $-C=C-$ | $-C-N-$ | $-N(CH_3)_2$ |
| | $\backslash O/$ | |
| Cholesterin- (Phytosterin-[1]) | | |
| Derivate: | Nitrile: | $-NO_2$ |
| $-C=C-$ | $-C\equiv N$ | $-C_6H_5$ |

2. Der krystallinisch-flüssige Zustand ist abhängig von der chemischen Konstitution; folgende Faktoren wurden als maßgebend nachgewiesen:

a) Alphylierung und Acylierung der Hydroxyle;

b) Gegenwart ungesättigter Gruppen, C:O, C:C, C:N, N:N usw.;

c) Parastellung der in der oben gegebenen Tabelle angeführten Gruppen.

3. Der Dimorphie und Polymorphie bei krystallinisch-festen Substanzen ist das Vorkommen der krystallinisch-flüssigen Phasen insofern an die Seite zu stellen, als die Bildung der labilen krystallinischen Modifikation im flüssigen wie im festen Zustand von der Unterkühlung der Substanzen abhängt.

4. Es gibt auch Substanzen, die zwei verschiedne krystallinisch-flüssige Phasen nebeneinander oder mehrere krystallinisch-feste Phasen bilden.

5. Bei der Bildung mehrerer krystallinisch-fester Modifikationen ist im Gegensatz zu den krystallinisch-flüssigen keine bestimmte Beziehung zur chemischen Konstitution zu erkennen.

Weitres über krystallinisch-flüssige Substanzen und eine vollständige Literaturübersicht siehe Vorländer, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge von Ahrens, **12**, Heft 9/10 (1908).

### Schmelzpunktsbestimmung mittels des elektrischen Stroms.

Löwe hat zuerst vorgeschlagen[2]), zur Schmelzpunktsbestimmung die Tatsache zu verwerten, daß der elektrische Strom eines schwach wirkenden Elements bei geschloßner Kette einen in den Kreis eingeschalteten kleinen elektromagnetischen Wecker in Tätigkeit versetzt. Wird dagegen bei geschloßner Kette ein mit einer nicht leitenden Substanz überzogener Platindraht eingeschaltet, so ist der Strom unterbrochen, und erst beim Schmelzpunkt beginnt der Wecker zu läuten.

[1]) Jäger, Koninkl. Akad. Amsterdam **1907**, 481, 483.

[2]) Dingl. **201**, 250 (1872).

Der Apparat zu diesem Verfahren wurde von Wolf[1]) verbessert; auch zur Schmelzpunktsbestimmung von Metallen ist diese Methode verwertbar (Himly[2]), Liebermann[3]). Krüss brachte noch weitere kleine Abänderungen an[4]) und Maler[5]) skizziert die Vorrichtung, welche im Laboratorium der Handelsbörse in Paris gebraucht wird. Endlich ist die wiederholt beschriebene Methode von Christomanos[6]), Vandenvyver[7]), Chercheffsky[8]), Dowzard[9]), Mafezzoli[10]), Thierry[11]) und Limbourg[12]) nochmals erfunden worden.

In eine auf dem Sandbad zu erhitzende, mit Quecksilber gefüllte, etwa 100 ccm fassende zweihalsige Flasche *A* ist einerseits das Thermometer *C* und ein zur Batterie *E* und Klingel *D* führender Platindraht *f*, anderseits ein unten capillar ausgezogenes Glasrohr *d* gesteckt, dessen Spitze mit der geschmolzenen Substanz angefüllt wird. Nach dem Erstarren 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).

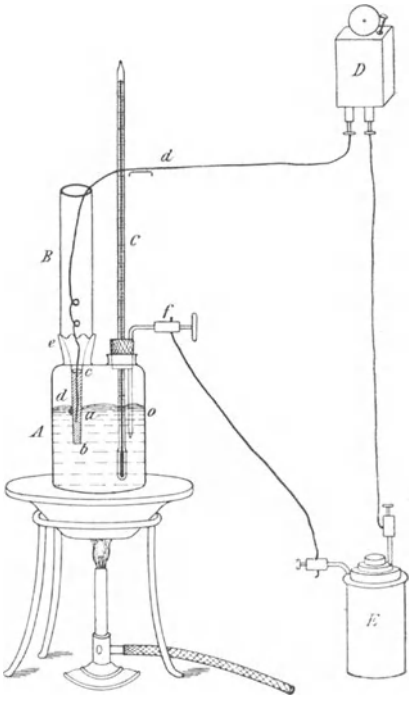


Fig. 78. Apparat von Christomanos.

**Bestimmung des Schmelzpunkts in der Wärme zersetzlicher oder explosiver Substanzen.**

Wenn sich eine Substanz schon bei relativ niedriger Temperatur stürmisch zersetzt, ist der Schmelzpunkt so zu bestimmen, daß man verschiedene Proben in vorgewärmte Bäder von allmählich steigender Temperatur eintaucht[13]).

Hodgkinson[14]) verfährt folgendermaßen:

Der zu prüfende Stoff wird in ein kleines Platinblechnäpfchen *B*, das 2 mm weit und tief ist, gebracht und letzteres an einem Platindraht befestigt, so daß es frei schwebend in der Mitte der Eprouvette neben dem Thermometer hängt (Fig. 79).

---

[1]) Arch. **206**, 534 (1876).
[2]) Pogg. **160**, 102 (1878).
[3]) B. **15**, 435 (1882).
[4]) Z. f. Instrum. **3**, 326 (1884).
[5]) Analyst **15**, 85 (1889).
[6]) B. **23**, 1093 (1890). — Z. anal. **31**, 551 (1892), woselbst ein Literaturverzeichnis.
[7]) Rev. de chim. anal. **1897**, 104; vgl. Poulenc, Les nouveautés chimiques **1898**, 67.
[8]) Ch. Ztg. **23**, 597 (1899).
[9]) Ch. News **79**, 150 (1900).
[10]) Progresso **28**, 100 (1901).
[11]) Arch. sc. phys. nat. Genève **20**, 59 (1905).
[12]) Ch. Ztg. **32**, 151 (1908).
[13]) Dimroth, B. **40**, 2381 (1907).
[14]) Ch. News **71**, 76 (1894).

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

Der Kolben steht auf einer doppelten Lage Drahtnetz und wird durch eine kleine Flamme vorsichtig erhitzt. Den Stand des Thermometers im Moment der Verpuffung oder Entflammung liest man am besten aus einiger Entfernung mit dem Fernrohr ab.

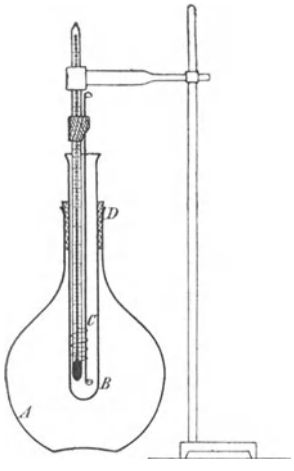



Fig. 79.
Apparat von Hodgkinson.

Kutscher und Otori[1]) benutzen einen Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann.

Man kann auch oftmals den „Explosionspunkt" nach der Methode von Kopp und Cook[2]) bestimmen.

### Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Substanzen[3]).

Hübner gelang die Schmelzpunktsbestimmung bei der außerordentlich hygroskopischen Benzolsulfosäure nur so, daß er sie im offenen Capillarröhrchen im Paraffinbad längere Zeit auf 100° erhitzte und dann das Röhrchen schnell zuschmolz.

### Schmelzpunktsbestimmung mittels des „Bloc Maquenne".

Dieses in Frankreich viel geübte Verfahren[4]) ist von Maquenne angegeben worden[5]).

An Stelle des Flüssigkeitsbads wird ein Parallelepiped aus Messing (Fig. 80) benützt, das durch eine Reihe kleiner Flämmchen erhitzt wird. Das Thermometer *T* ruht horizontal in einem Kanal, der den Messingblock 3 mm unter der Oberfläche der Länge nach durchsetzt. In der Oberfläche des Blocks befindet sich eine Anzahl kleiner Aushöhlungen *c*, in die 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 Schmelzpunkt entspricht, eben aus dem Block herausragt. Die Substanz gibt man

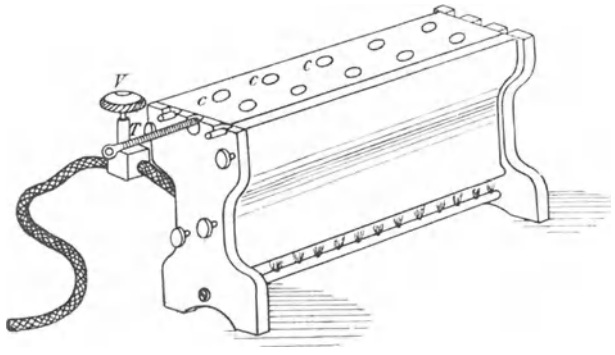



Fig. 80. „Bloc Macquenne".

[1]) Z. physiol. **42**, 193 (1904).
[2]) S. 115.
[3]) Hübner, Ann. **223**, 240 (1884). — Siehe auch S. 1005.
[4]) Freundler und Dupont, Manuel S. 32. — Tetny, Bull. (3) **27**, 184 (1902). — Tanret, C. r. **147**, 75 (1908).
[5]) Bull. (2) **48**, 771 (1887); (3) **31**, 471 (1904).

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, weniger gut stark sublimierende[1]).

### Apparat von Hermann Thiele[2]).

In ähnlicher Weise wie Maquenne vermeidet Thiele die Unbequemlichkeiten eines Flüssigkeitsbads. Sein Apparat gestattet indes nur die Bestimmung unkorrigierter Schmelzpunkte. Die Konstruktion ist aus Fig. 81 ohne weitere Beschreibung verständlich.

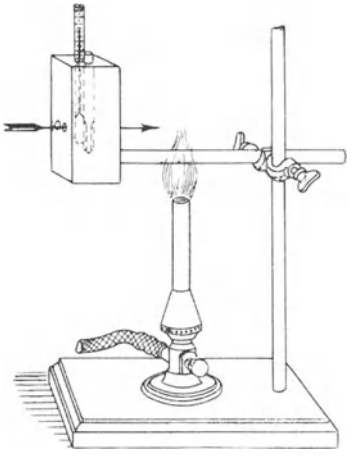


Fig. 81. Apparat von H. Thiele.

### Ermittlung des korrigierten Schmelzpunkts.

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

Zur Korrektur für den herausragenden Faden können die S. 127 bis 129 abgedruckten Rimbachschen Tabellen dienen.

Fast noch zweckmäßiger ist es, da ja das Kaliber usw. der Capillare bei der Schmelzpunktsbestimmung eine Rolle spielt, im gleichen Apparat mit einer gleichen Capillare den Schmelzpunkt einer leicht rein zu erhaltenden Substanz zu ermitteln, deren Verflüssigung bei annähernd gleicher Temperatur erfolgt, wie die der zu untersuchenden Probe. Eine einfache Rechnung läßt dann aus der Differenz des für die „Type" gefundenen und des wirklichen Schmelzpunkts ermitteln, um wieviel Grade der Schmelzpunkt des Versuchsobjekts zu korrigieren ist.

Im folgenden ist eine Anzahl korrigierter Schmelzpunkte von hinreichend leicht zugänglichen Substanzen zusammengestellt[3]).

| Schmelzpunkt: | Substanz: |
|---|---|
| 13.0° | Paraxylol, |
| 23.0° | Diphenylmethan, |
| 39.0° | Benzoesäureanhydrid, |
| 49.4° | Thymol, |
| 62.6° | Palmitinsäure, |

[1]) Tollens und Müther, B. **37**, 313 (1904) und Hesse, B. **37**, 4694 (1904) haben mit dem Apparat keine befriedigenden Erfahrungen gemacht.

[2]) Z. ang. **15**, 780 (1902).

[3]) Vgl. Reissert, B. **23**, 2242 (1890).

| Schmelzpunkt: | Substanz: |
|---|---|
| 80.0° | Naphthalin, |
| 90.0° | m-Dinitrobenzol, |
| 103.0° | Phenanthren, |
| 114.2° | Acetanilid, |
| 121.2° | Benzoesäure, |
| 132.6° | Carbamid, |
| 147.7° | o-Nitrobenzoesäure, |
| 159.0° | Salicylsäure, |
| 170.5° | Benzoylphenylhydrazin, |
| 182.7° | Bernsteinsäure, |
| 190.3° | Hippursäure, |
| 201.7° | Borneol, |
| 216.5° | Anthracen, |
| 229.0° | Hexachlorbenzol, |
| 240.0° | Carbanilid, |
| 252.5° | Oxanilid, |
| 271.0° | Diphenyl-$\alpha$-$\gamma$-diazipiperazin, |
| 285.6° | Anthrachinon, |
| 317.0° | Isonicotinsäure, |
| 354.0° | Acridon, |
| 402.0° | Dekacyclen. |

### Schmelzpunktsregelmäßigkeiten[1]).

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

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

In der aromatischen Reihe besitzen daher im allgemeinen die 1 · 4- und die 1 · 3 · 5- substituierten Substanzen den höchsten Schmelzpunkt.

In der Pyridinreihe steigt der Schmelzpunkt von den Derivaten der $\alpha$-Reihe über die $\beta$-Reihe zur $\gamma$-Reihe (mit Ausnahme der Ester).

Äthylenverbindungen schmelzen höher als die isomeren Äthylidenverbindungen.

2. Die Schmelzbarkeit ist um so geringer, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist.

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

3. In homologen Reihen[2]) steigen die Schmelzpunkte mit wachsendem Molekulargewicht. Vergleicht man die geraden Glieder einer Reihe 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.

[1]) Petersen, B. **7**, 59 (1874). — Nernst im Neuen Handw. d. Ch. von Fehling **6**, 258. — Marckwald in Graham-Otto I, **3**, S. 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). — Henri, Bull. Ac. roy. Belg. **1904**, 1142. — Blau, M. **26**, 89 (1905). — Tsakalotos, C. r. **143**, 1235 (1906). — Hinrichs, C. r. **144**, 431 (1907).

[2]) Siehe hierzu Biach, Z. phys. **50**, 43 (1904).

Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben (bei den gesättigten aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren und den Amiden von 6—14 Kohlenstoffatomen) niedrigern Schmelzpunkt als die um ein C reichern 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 Aminogruppe durch Methyl[1]).

Methylester schmelzen gewöhnlich von den Alkylestern am höchsten[2]).

6. Bei Substitution durch Halogene steigt der Schmelzpunkt mit dem Atomgewicht 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 Amino- oder Nitrogruppe erhöht den Schmelzpunkt.

8. Säureamide pflegen höher, Ester und Chloride sowie Anhydride[3]) niedriger zu schmelzen als die entsprechenden Carbonsäuren, bei den Sulfosäuren schmelzen dagegen die Anhydride am höchsten[4]).

Die Säurechloride und Amide der Pyridinmonocarbonsäuren 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 Aminoverbindungen der aromatischen Reihe steigt der Schmelzpunkt mit der Sauerstoffentziehung bis zu den Azoverbindungen, und fällt dann wieder bis zu den Aminoderivaten.

11. Schmelzpunktsregelmäßigkeiten bei Oxyflavonen: Ruhemann, B. **46**, 2188 (1913).

## Zweiter Abschnitt.

# Bestimmung des Siedepunkts.

(Siedepunkt = Sdp., 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 genügenden Vorrat an Substanz verfügt, die Methode der Destillation an und bezeichnet als Siedepunkt die Temperatur, bei der das Thermometer während nahezu der ganzen Operation konstant bleibt.

[1]) So schmelzen die Methylamide niedriger als die Amide. Franchimont, Kon. Amst. Proc. **16**, 376 (1913).

[2]) Der Anisoylterephthalsäuredimethylester [Giese, Diss. Straßburg (1903), S. 28] und der o-Cyanbenzoesäuremethylester [Hoogewerff und Van Dorp, Rec. **11**, 96 (1892)] schmelzen niedriger als die resp. Äthylester.

[3]) Anhydride, die höher schmelzen als die zugehörigen Säurehydrate: Auwers, B. **28**, 1130 (1895). — Fichter und Merckens, B. **34**, 4176 (1901). — Der Nitroopiansäure-$\psi$-Ester schmilzt höher als die zugehörige Säure: Fink, Diss. Berlin (1895), S. 39. — Rušnov, M. **24**, 797 (1903). — Kušy, M. **24**, 800 (1903). — Wegscheider, M. **29**, 713 (1908). — Diese Erscheinung bildet bei den Halogenphthalsäuren die Regel.

[4]) Hans Meyer und Schlegel, M. **34**, 561 (1913).

Es ist hierbei zu beachten, daß zwar die Thermometerkugel fast augenblicklich die Temperatur des Dampfs 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 obern Teilen des Siedekölbchens kondensierte Flüssigkeit am Thermometer herunter und kühlt die Kugel ab. Dadurch werden die ersten Tropfen des Destillats, selbst konstant siedender Flüssigkeiten, (scheinbar) bei einer unter dem eigentlichen Siedepunkt liegenden Temperatur übergehn.

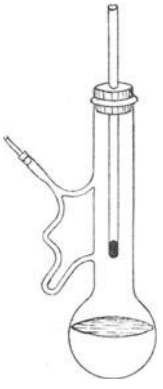


Fig. 82. Siedekolben nach L. Meyer.

Anderseits wird eine, wenn auch oft geringfügige, Veränderung der Substanz während des andauernden Siedens (durch Zersetzung, Polymerisation usw.) unvermeidlich sein, ebenso wie sich Überhitzung des Dampfs am Schluß der Operation kaum vermeiden läßt. Dadurch wird die Destillationstemperatur schließlich über den eigentlichen Siedepunkt steigen.

Es ist daher im allgemeinen besser, die Flüssigkeit in einem mit angeschmolzenem Rückflußkühler versehenen, z. B. dem L. Meyerschen Kölbchen[1]) (Fig. 82) bis zum Konstantwerden der Temperatur im ruhigen Sieden zu erhalten. Das Thermometer muß selbstverständlich ganz im Dampf sein. Das Kühlerende kann zum Schutz gegen Feuchtigkeit mit einem Absorptionsröhrchen versehen werden.

Zur Vermeidung von Überhitzung dient eine mit entsprechender kreisförmiger Durchlochung versehene Asbestplatte, auf der das Kölbchen ruht, oder elektrische Anheizung innerhalb des Kolbens[2]).

Zur Verhinderung des stoßweisen Siedens, „Siedeverzugs", bringt man in das Kölbchen einige Platinschnitzel, Granaten, Porzellanschrottkügelchen od. dgl. Sehr geeignet für diesen Zweck sind die Magnesia-Siedestäbchen[3]).

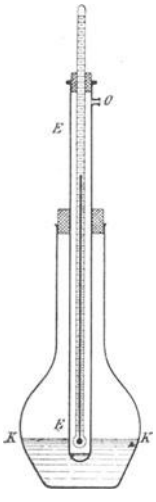



Fig. 83. Siedepunktsbestimmung nach Pawlewski.

Zur

**Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen**

empfiehlt Pawlewski[4]) ähnlich wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vorzugehn.

Ein Kölbchen *K* (Fig. 83) von 100 ccm Kapazität ist, je nach der Höhe des zu erwartenden Siedepunkts, mit Glycerin, Schwefelsäure oder einer andern geeigneten Badflüssigkeit (S. 106) beschickt. In seinem Hals befindet sich ein Stopfen mit engem Seitenkanal und einer Öffnung in der Mitte, durch die ein dünnwandiges Probierglas *E* (15—20 cm lang, 5—7 mm breit) geht. Das untre, geschloßne Ende dieses Probierglases taucht in die Badflüssigkeit. Über dem Hals des Kölbchens ist in der Eprouvette eine kleine Öffnung *O* von 2 mm Durchmesser. Man bringt in die Eprouvette einige Tropfen (0.5 bis 1.5 ccm) der zu untersuchenden Flüssigkeit und befestigt darüber ein Thermometer. Das Quecksilber steigt beim Er-

[1]) Neubeck, Z. phys. **1**, 652 (1887). — Siehe auch Paul und Schantz, Z. anal. **54**, 42 (1915).

[2]) Richards und Mathews, Am. soc. **30**, 1282 (1908).

[3]) Von der Verein. Magnesiakompagnie u. Ernst Hildebrandt A. G. in Berlin-Pankow.

[4]) B. **14**, 88 (1881).

wärmen des Apparats rasch und bleibt bei einem bestimmten Punkt einige Zeit beständig — dieser Punkt ist der gesuchte Siedepunkt.

Noch geringere Substanzmengen beansprucht die ebenfalls recht brauchbare

Methode von Siwoloboff[1]).

Man führt einen Tropfen der reinen Substanz in die Glasröhre (Fig. 84) ein, und bringt in dieselbe ein Capillarröhrchen, das knapp vor dem untern 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, nach Richter[2]) am besten ein Luftbad, und erwärmt unter stetem Rühren. Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Capillarröhrchen einzelne Luftbläschen, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen ganzen Faden kleiner Dampfperlen bilden. Dies ist der Moment, in dem das Thermometer abgelesen wird. Man wiederholt den Versuch mehrmals, jedesmal mit einer frischen Capillare und nimmt das Mittel der Ablesungen. Ist die Flüssigkeit zersetzlich, so muß auch zu jeder Bestimmung eine neue Probe verwendet werden.



Fig. 84. Methode von Siwoloboff.

Etwas anders gehn Perkin und O'Dowd[3]) vor. Sie schmelzen die Capillare an ihrem obern Ende zu, und betrachten als Siedepunkt jene Temperatur, bei welcher der Strom der Gasblasen ohne weitere Wärmezufuhr stockt und die Flüssigkeit in das Röhrchen zurückzusteigen droht.

Um nach dieser Methode unter vermindertem Druck zu arbeiten, verbindet man nach Biltz[4]) das Substanzröhrchen mit einer Saugpumpe und einem Manometer.

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

Verfahren von Smith und Menzies[5]). (Fig. 85.)

Das von den genannten Autoren angegebene Verfahren dient ebenfalls zur Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen. Man kann damit aber auch den Verdampfungspunkt fester, unschmelzbarer Substanzen bestimmen, wofür bisher nur ein sehr unvollkommenes Verfahren von V. Meyer und Harris[6]) bekannt war.

Überdies kann man nach dieser Methode eine fraktionierte Destillation in kleinstem Maßstab durchführen und dadurch Verunreinigungen erkennen und entfernen, und endlich die Siedepunktsbestimmung bei beliebigem Druck ausführen, bzw. zu einer Dampfdruckbestimmung[7]) gestalten.

Eine kleine Glaskugel mit 3—4 cm langer Capillare von nicht unter 1 mm Durchmesser *A* wird, wie S. 174 angegeben, zur Hälfte mit der zu unter-

[1]) B. **19**, 795 (1886). — Schmidt, Arch. **252**, 122 (1914). — Tschitschibabin und Jelgasin, B. **47**, 1848 (1914).
[2]) Pharm. Ztg. **56**, 436 (1911).
[3]) Ch. News **97**, 274 (1908).
[4]) B. **30**, 1208 (1897).
[5]) Am. soc. **32**, 897 (1910).
[6]) B. **27**, 1482 (1894).
[7]) Siehe S. 131.

suchenden Flüssigkeit gefüllt, oder die feste Substanz, deren Verdampfungspunkt bestimmt werden soll, eingetragen und im erstern Fall vor, im zweiten nach dem Füllen, wie *B* zeigt, umgebogen und dann am Thermometer befestigt, in das Bad gebracht und unter Rühren erhitzt.

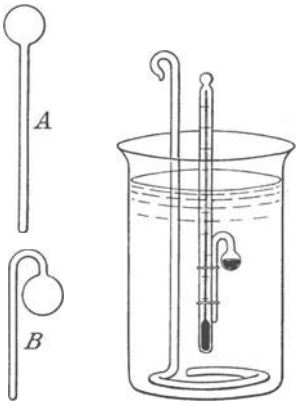



Fig. 85. Verfahren von Smith und Menzies.

Unter das Bad stellt man eine Metallschale, die im Fall des Springens des Apparats die Badflüssigkeit (Wasser, Schwefelsäure, Paraffinöl oder Nitratgemisch) aufnimmt.

Ist der Siedepunkt erreicht, so steigen, nachdem alle Luft aus dem Gefäßchen entwichen ist, wenn die Substanz nicht in der Badflüssigkeit löslich ist, Dampfblasen in regelmäßiger rascher Folge an die Oberfläche; läßt man das Bad um wenige Bruchteile eines Grads abkühlen, so hört diese Dampfentwicklung spontan auf, um beim Wiederanheizen sogleich wieder zu beginnen.

Man läßt, um okkludierte Gase und Spuren von Verunreinigungen (Feuchtigkeit) zu entfernen, einige Augenblicke sieden, bevor man, unter energischem Rühren, das Aufhören und Wiederbeginnen der Dampfentwicklung beim Entfernen und Wiederanstellen der Flamme als Siedepunkt bestimmt. Der Versuch wird mehrmals wiederholt, und schließlich Thermometer samt Kügelchen aus dem Bad gezogen, um Eindringen von Flüssigkeit zu vermeiden.

Ist die Substanz in der Badflüssigkeit löslich, so ist die Temperatur, bei der die Dampfblasenbildung aufhört, nicht scharf bestimmbar.

Man liest dann ab, wenn die Badflüssigkeit bis zu einem bestimmten Punkt, den man sich an der Thermometerskala anmerkt, etwa 5—10 mm von der Capillarenöffnung, eingedrungen ist.

Über die Bestimmung der Dampftension nach dieser Methode siehe S. 131.

### Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunkts.

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

#### Bestimmung des Siedepunkts unter Reduktion des Barometerstands auf 760 mm.

Zu diesem Behuf sind verschiedne Apparate angegeben worden: L. Meyers Druckregulator[1]) gestattet den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen; Staedel und Hahn[2]) haben einen Apparat konstruiert, mit dem man Destillationen bei Über- und Unterdruck vornehmen kann. Schumann[3]) hat noch Verbesserungen an dem Verfahren angegeben. Ein weitres Verfahren rührt von Krafft[4]).

Am bequemsten arbeitet man nach der Methode von Bunte[5]) folgendermaßen.

[1]) Ann. **165**, 303 (1873).
[2]) Ann. **195**, 218 (1879). — B. **13**, 839 (1880).
[3]) Wied. **12**, 44 (1881).
[4]) B. **22**, 820 (1889).
[5]) Ann. **168**, 140 (1873).

Der Apparat besteht (Fig. 86, 87) aus drei Hauptteilen: 1. einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat (Fraktionierkölbchen usw.) für Siedepunktsbestimmungen mit tubulierter Vorlage; 2. einer 5—6 l 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 andrer Schenkel in einen starken Kautschukschlauch gesteckt ist; in die andre Öffnung des letztern ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Kautschuk- und Glasröhren mit der tubulierten Vorlage des Destillationsapparats in luftdichter Verbindung steht.

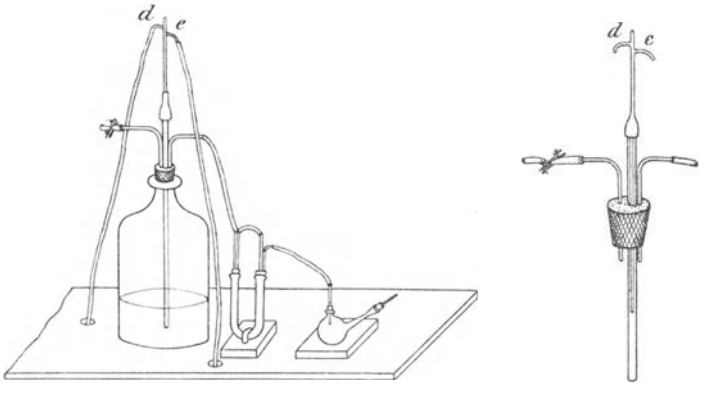



Fig. 86 und 87. Apparat von Bunte.

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 seine obere Mündung 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 obern 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 solche Höhe, daß die seitlichen Ansätze soviele Millimeter von dem Wasserspiegel der Druckflasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muß, die den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt; d. h., daß die Höhe der Wassersäule $h = 13.596 \times \times (760 - B)$ 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 Rohrs ausfließt, preßt in demselben Moment den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammen und schließt durch den Quetschhahn die eingepreßte Luft ab.

Zugleich läßt man Wasser von *e* nach *d* fließen.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparat aus und es fließt etwas Wasser aus dem Rohr *d*, 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 Drucks nicht möglich, da die Wassersäule stets konstant erhalten wird.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach Kopp[1]) für je 2.7 mm unter 760 mm dem (korrigierten) Siedepunkt 0.1° hinzuaddieren. Nach Landolt[2]) erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760 mm um 0.043° (= 0.116° für 2.7 mm[3]).

Nach Kahlbaum[4]) berechnet sich die Verschiebung des Kochpunkts zwischen

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

### Korrektur für den herausragenden Faden.

Falls man nicht unter Verwendung entsprechend abgekürzter Thermometer zu arbeiten imstande ist, so daß der gesamte Quecksilberfaden sich im Dampf befindet, muß man den Siedepunkt je nach der Länge des herausragenden Teils und nach der herrschenden Lufttemperatur korrigieren, was genauer als durch Formeln (Kopp[5]), Holtzmann[6]), Thorpe[7]), Mousson[8]), Wüllner[9]) nach den auf empirischem Weg ermittelten Korrektionstafeln von Rimbach geschieht.

Weitere Angaben zur Siedepunktskorrektur mittels des „Fadenthermometers" sind von Guillaume, Bull. (3) **5**, 547 (1893) und von Mahlke, Z. f. Instrumentenkunde **1893**, 58 gemacht worden.

In vielen Fällen hilft man sich einfach nach Baeyers Vorschlag[10]) so, daß man in demselben Apparat unter Benutzung desselben Thermometers bei gleichem Barometerstand eine Flüssigkeit von ähnlichem, aber genau bekanntem Siedepunkt destilliert und die entsprechende Korrektur errechnet.

Nach Ramsay und Young[11]) ist das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch nahe verwandter Stoffe, die unter gleichem Druck stehn, nahezu konstant. Crafts[12]) empfiehlt daher, nach Berücksichtigung der Fadenkorrektur den absoluten Siedepunkt (durch Addition von 273°) zu berechnen und unter den nachstehenden Stoffen den ähnlichsten zu wählen. Der beistehende Faktor wird mit der absoluten Siedetemperatur

[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]) Ann. **94**, 263 (1855).
[6]) Fehling, Handw., Artikel „Schmelzpunkt".
[7]) Soc. **37**, 160 (1880).
[8]) Ann. **133**, 311 (1855).
[9]) Experim. Physik III, 379.
[10]) B. **26**, 233 (1893).
[11]) Phil. Mag. (5) **20**, 515 (1885); **21**, 33, 135 (1886); **22**, 32 (1886). — Z. phys. **1**, 249 (1887).
[12]) B. **20**, 709 (1887).

multipliziert, wodurch man die Korrektur erhält, die pro Millimeter Abweichung vom Normaldruck anzubringen ist.

| | |
|---|---|
| Wasser | 0.000 100 |
| Äthylalkohol | 096 |
| Propylalkohol | 096 |
| Amylalkohol | 101 |
| Methyloxalat | 111 |
| Methylsalicylat | 125 |
| Phthalsäureanhydrid | 119 |
| Phenol | 119 |
| Anilin | 113 |
| Aceton | 117 |
| Benzophenon | 111 |
| Sulfobenzid | 104 |
| Anthrachinon | 115 |
| Schwefelkohlenstoff | 129 |
| Äthylenbromid | 118 |
| Benzol | 122 |
| Chlorbenzol | 122 |
| m-Xylol | 124 |
| Brombenzol | 123 |
| Naphthalin | 121 |
| Diphenylmethan | 125 |
| Bromnaphthalin | 119 |
| Anthracen | 110 |
| Triphenylmethan | 110 |
| Quecksilber | 122 |

In den nachfolgend reproduzierten Tabellen von Rimbach[1]) bedeutet:

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

Tabelle I.

Korrektionen für den herausragenden Faden bei sog. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab- und Einschluß). 0—100° in $^1/_{10}$° geteilt. Gradlänge ca. 4 mm.

| t—t° | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | t—t° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 1.45 | 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.

Korrektionen 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° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 0.11 | 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 | 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 | 0.28 | 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 | 0.32 | 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 | 2.63 | 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 | 3.38 | 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 | 7.87 | 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.

Korrektionen für den herausragenden Faden bei Stabthermometern 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° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 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 | 0.03 | 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 | 2.93 | 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 | 4.30 | 4.52 | 4.64 | 4.77 | 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 | 5.06 | 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 der ihr Dampfdruck die Größe des herrschenden Atmosphärendrucks erreicht. Man kann daher auch den Siedepunkt bestimmen, indem man die Temperatur mißt, bei welcher die Dampftension der untersuchten Substanz dem Barometerstand entspricht.

Zu diesem Zweck sind Methoden von Main[1]), Handl und Přibram[2]), Hasselt[3]), Chapman Jones[4]), Schleiermacher[5]) sowie Smith und Menzies[6]) angegeben worden.

### Methode von Schleiermacher.

Diese Methode dürfte von den angegebenen die bequemste sein. Sie kann namentlich auch zur Siedepunktsbestimmung sehr geringer (auch fester) Substanzmengen Verwendung finden und gestattet außerdem, die verwendete Substanz wiederzugewinnen.

Die Substanz befindet sich im geschloßnen Schenkel eines U-Rohrs, der mit Quecksilber gefüllt ist. Der offne Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf (Fig. 88). Um das Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück gewöhnliches, 6—8 mm weites Biegerohr, das rein und trocken sein muß, an einem Ende zu einer etwa 1—2 mm weiten Capillare aus (selbstverständlich so, daß kein Wasserdampf aus der Flamme in das Rohr hineingelangt). Die Capillare wird da, wo sie an das weitere Rohr grenzt, nochmals zu einer haarfeinen, etwa 5 cm langen Capillare ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. Das Rohr wird nun zum U gebogen, so daß der offne Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschloßne, 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 dann parallel stehn und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offnen Schenkel bringt und durch die Biegung in den geschloßnen Schenkel überführt. Hierauf läßt man in den offnen Schenkel (am bequemsten aus einer Hahnbürette) Quecksilber einfließen, bis es auf beiden Seiten etwa 2 cm unter dem geschloßnen Ende steht. Ist die Substanz 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 offnen Rohr zurückgebliebene Teile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschloßnen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, daß Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Capillare entweicht. Dann läßt man vorsichtig so viel Quecksilber zufließen, daß das obere Ende des geschloßnen Schenkels bis in die weitere Capillare hinein mit der flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist

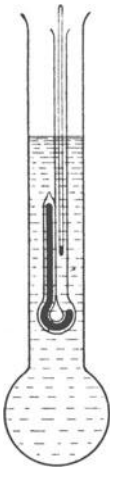


Fig. 88. Methode von Schleiermacher.

[1]) Ch. News **35**, 59 (1876).
[2]) Carls 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). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 121, 132, 137 (1910).
[6]) Am. soc. **32**, 907 (1910).

und schmilzt die feine Capillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der capillaren Spitze nur eine minimale Gasblase zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluß ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegenteil vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offnen Schenkel bis zur Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschloßnen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt.

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizrohr eines V. Meyerschen Dampfdichteapparats, das mit einer passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt ist. Das U-Rohr wird möglichst vertikal und freischwebensd so aufgehängt, daß es sich mit seinem untern Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäßes und mit seiner capillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offne Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 88.

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

Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man die Quecksilberkuppen durch abwechselndes geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur bald in der einen und bald in der andern 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 in jedem Fall mit 0,1 g aus.

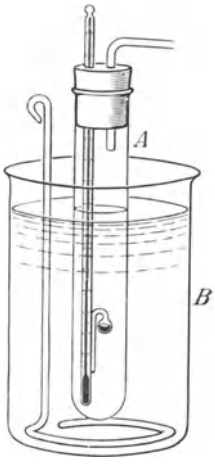


Fig. 89.
Methode von Smith und Menzies.

Methode von Smith und Menzies.

Das Verfahren ist ganz das S. 123 beschriebene, nur befindet sich das Substanzröhrchen in einem innern Gefäß *A* (Fig. 89), das dieselbe Badflüssigkeit enthält wie *B*, und mittels der Luftpumpe bzw. durch einen Kompressor auf beliebigen Minderdruck, oder auf den Normaldruck von 760 mm gebracht werden kann.

## Siedepunktsregelmäßigkeiten[1]).

### 1. Regelmäßigkeiten bei homologen Reihen[2]).

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

[1]) Hesse in Fehlings Handwörterb. **6**, 655ff. — Marckwald, Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Berlin 1888. — Siehe auch S. 134.

[2]) Siehe hierzu auch Biach, Z. phys. **50**, 43 (1904).

So zeigen die homologen Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone eine ungefähre Differenz[1]) von 19—25° für jedes $CH_2$.

Bei den Homologen des Benzols ist diese Siedepunktsdifferenz fast konstant 20—22°.

Bei den aromatischen Aminbasen beträgt sie nur 10—11°.

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

Die Differenzen der Siedepunkte der normalen Paraffine und aliphatischen Alkylhalogene nehmen von ca. 35° Differenz zwischen den beiden ersten Gliedern an, für je $CH_2$ um zwei Grade ab.

Für die aus normalen Alkoholen gebildeten Äther und Ester gilt die Regel, daß die Differenzen der Siedepunktsunterschiede um so kleiner werden, je größer das eintretende Radikal ist.

### 2. Regelmäßigkeiten bei Isomeren.

Hier gilt der Satz, daß, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist, desto niedriger der Siedepunkt. Willstätter, Mayer und Hüni[2]) haben indessen bei den Abbauprodukten des Phytols, zumal bei den Ketonen $C_9H_{18}O$ und $C_{11}H_{22}O$, aber auch bei dem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ und dem Olefin $C_{15}H_{30}$, die alle viele Verzweigungen enthalten, abnorm hohe Siedepunkte (bis zu 30° über dem Siedepunkt des normalen Isomeren) gefunden.

Für die Ketone kann hierfür in der Annahme, daß sie als Enole vorliegen, eine Erklärung gegeben werden.

Von den isomeren aliphatischen Kohlenwasserstoffen $C_nH_{2n+2}$ hat der mit normaler Struktur den höchsten Siedepunkt.

Eine Seitenkette erniedrigt den Siedepunkt um so mehr, je näher sie dem endständigen C-Atom der normalen Kette steht. Zwei Seitenketten an verschiedenen C-Atomen bewirken beträchtliche Herabsetzung des Siedepunkts. Der niedrigste Siedepunkt kommt dem Isomeren zu, bei dem beide Seitenketten an das vorletzte C-Atom gebunden sind.

Bei den aliphatischen Alkoholen ist die Stellung der Seitenkette zur Hydroxylgruppe maßgebend, nicht, wie man früher geglaubt hat, die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur des Alkohols.

Auch für andre isomere aliphatische Verbindungen, wie Halogen-, Amino-, Carboxylderivate gilt die Regel, daß der Siedepunkt um so niedriger ist, je näher die Seitenkette (resp. die Seitenketten) zum Substituenten steht.

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

Enthalten die Verbindungen mehrere Halogenatome oder Hydroxylgruppen, so liegt der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Halogenatome (Hydroxyle) 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. Regelmäßigkeiten 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]) Bei sekundären Alkoholen ist die Differenz öfters geringer: 13—15°. Muset, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 775.

[2]) Ann. **378**, 79, 121, 126 (1910).

Wird ein Wasserstoffatom des Methylrests eines gechlorten oder gebromten Äthans (Äthylens) durch ein Bromatom ersetzt, so steigt der Siedepunkt je nach der Stellung des eintretenden Bromatoms um 38 oder $2 \times 38°$.

Die Flüchtigkeit der Cyanverbindungen wird dagegen durch den Eintritt negativer Radikale erhöht[1]).

Die Siedepunkte mancher aromatischer Fluorverbindungen liegen niedriger als jener der Muttersubstanz; und zwar liegen die Siedepunkte der Metaderivate am tiefsten, die der Orthoderivate am höchsten[2]).

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

Bei Dihalogenverbindungen beträgt die Differenz das Doppelte, bei Trihalogenderivaten das Dreifache dieser Zahlen[3]).

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 starke, beim weitern Übergang der letztern in Diketone viel geringere Erhöhung des Siedepunkts statt, namentlich bei Orthodiketonen. Beim Übergang eines Alkohols in die entsprechende Säure, eines Äthers in den Ester und weiter das Säureanhydrid findet jedesmal Steigerung des Siedepunkts um ca. 45° statt.

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

Allgemein ist nach Henry bei gleichen Atomgewichten die Verminderung der Flüchtigkeit, die durch Eintritt eines negativen Elements an Stelle 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, die aus zwei Komponenten unter Wasseraustritt entstehn.

Nach Beketow und Berthelot ergibt sich, wenn zwei Verbindungen unter Wasserabspaltung reagieren, 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° niedriger als die entsprechenden Säuren.

Denkt man sich nach Flawitzky die verschiedenen Alkohole aus Carbinol durch Paarung mit andern Alkoholen unter Wasseraustritt entstanden,

---

[1]) Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 114 (1910).
[2]) Hans Meyer und Hub, M. **31**, 935 (1910).
[3]) Earl, Ch. News **100**, 245 (1909).

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°, für solche mit Isoradikalen 33°, für sekundäre Alkohole 50°, für tertiäre 51.8°.

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 Siedepunkts ein. In andern Substanzen ist wieder Chlor mit der Äthoxylgruppe gleichwertig.

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

### Literatur über Siedepunktsregelmäßigkeiten.

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).
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 und Franchimont, Ann. **162**, 39 (1872).
Graebe, B. **7**, 1629 (1874).
Städel, B. **11**, 746 (1878).
Hahn, 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, S. 169—172.
Großhans, Rec. **4**, 153, 248, 258 (1885); **5**, 118 (1886).
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. d. allg. Chemie S. 337.
Ramage, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, V, 445 (1904).
Young, Phil. Mag. **9**, 1 (1905).
Henry, C. r. **103**, 603 (1886); **106**, 1089, 1165 (1888). — Bull. Ac. roy. Belg. **1907**, 842.
Muset, Bull. Ac. roy. Belg. **1907**, 775.
Hinrichs, C. r. **144**, 431 (1907).
Menschutkin, Ch. News **100**, 293 (1909).

### Prüfung der Thermometer[1]).

Da die käuflichen Thermometer wohl niemals genau sind, müssen sie vor erstmaligem Gebrauch und auch späterhin von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. Im allgemeinen genügt es dabei, den Nullpunkt (Schmelzpunkt des Eises), ferner den dem Siedepunkt des Wassers (100° bei 760 mm), des Naphthalins (217.7 bei 760 mm), des Diphenyls (254.9 bei 760 mm) und des Benzo-

[1]) Crafts, Am. **5**, 307 (1884). — B. **20**, 709 (1887). — Wiehe, Z. anal. **30**, 1 (1891). — Marchis, Z. phys. **29**, 1 (1899). — Jaquerod und Wassmer, B. **37**, 2533 (1904).

phenons (305.4 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 Druck entsprechenden Siedepunkte dieser leicht in vollkommen reinem Zustand erhältlichen Verbindungen:

| b | Wasser | Naphthalin | Diphenyl | Benzophenon |
|---|---|---|---|---|
| 720 mm | 98.5° C | 215.4 | 252.5 | 302.9 |
| 725 | 98.7 | 215.7 | 252.8 | 302.2 |
| 730 | 98.9 | 216.0 | 253.1 | 305.5 |
| 735 | 99.1 | 216.2 | 253.4 | 303.8 |
| 740 | 99.3 | 216.5 | 253.7 | 304.2 |
| 745 | 99.4 | 216.8 | 254.0 | 304.5 |
| 750 | 99.6 | 217.1 | 254.3 | 304.8 |
| 755 | 99.8 | 217.4 | 254.6 | 305.1 |
| 760 | 100.0 | 217.7 | 254.9 | 305.4 |
| 765 | 100.2 | 218.0 | 255.2 | 305.8 |
| 770 | 100.4 | 218.3 | 255.5 | 306.1 |

Man nimmt die Prüfung am besten im Mantel einer V. Meyerschen Dampfdichtebestimmungsröhre vor, der oben mit Rückflußkühler versehen wird, in den das Thermometer mittels eines Platindrahts freischwebend einige Zentimeter über dem Spiegel der siedenden Flüssigkeit aufgehängt wird.

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

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

## Dritter Abschnitt.

# Löslichkeitsbestimmung[1].

## I. Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten.

Unter Löslichkeit oder „Löslichkeitszahl" eines festen Körpers gegenüber einer bestimmten Flüssigkeit sei das Maximum der Gewichtsmenge verstanden, das, 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 Temperatur; meist wächst sie mit einer Erhöhung derselben, doch ist auch der umgekehrte Fall (namentlich bei organischen Calcium- und Zinksalzen) nicht allzu selten.

[1] Siehe hierüber auch Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig 1907, S. 21ff.

Die Verfahren zur quantitativen Löslichkeitsbestimmung bei der herrschenden Zimmertemperatur einerseits und bei höhern oder tiefern bestimmten Temperaturen anderseits sind etwas verschieden.

## A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur.

Diese Operation wird gewöhnlich nach der Methode von V. Meyer[1]) folgendermaßen vorgenommen.

Die zu untersuchende Substanz, bzw. die miteinander zu vergleichenden Substanzen werden in einem (bzw. zwei gleich großen), 50 bis 60 ccm fassenden Reagensglas in dem heißen Lösungsmittel gelöst, hierauf die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben[2]) so lange kräftig umgerührt, bis der Röhreninhalt die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Nach zweistündigem ruhigem Stehen notiert man die Temperatur, rührt nochmals sehr heftig um, filtriert dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockne 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 Substanz.

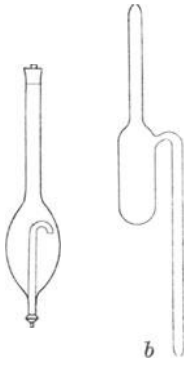



Fig. 90. Pipette *a* von Landolt, *b* von Ostwald.

Natürlich muß man so viel Substanz zur Bestimmung verwenden, daß beim Erkalten noch ein Teil wieder ausfällt, eventuell wird Übersättigung durch Impfen mit einem Krystallstäubchen verhindert. Setzt sich die ungelöste Substanz gut ab, so kann auch einfach ein bestimmter Teil der Lösung herauspipettiert werden, wozu am besten die Landolt-(*a*)[3]) oder Ostwaldsche (*b*)[4]) Pipette (Fig. 90) dient.

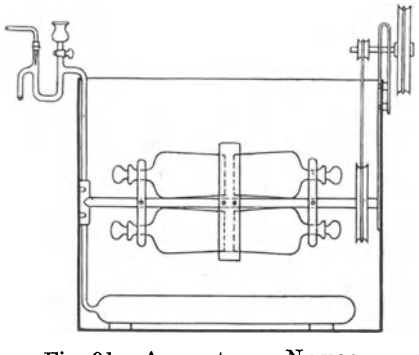


Fig. 91. Apparat von Noyes.

Oft sind geringe Übersättigungen[5]) nur sehr schwer zu beheben; man muß daher für genaue Bestimmungen einen andern, etwas umständlichern Weg einschlagen. Man beschickt in solchen Fällen[6]) gläserne Flaschen mit dem Lösungsmittel und überschüssiger fein gepulverter Substanz und läßt sie im Thermostaten[7]) mehrere Stunden bis zwei oder drei Tage lang rotieren. Der hierzu von Noyes benutzte Apparat (Fig. 91) ist folgendermaßen konstruiert.

An den Mittelpunkt eines horizontalen Messingschafts, der innerhalb des Thermostaten angebracht ist, werden zwei ringförmige Metallbänder ge-

[1]) B. **8**, 999 (1875).

[2]) Auch durch Schütteln unter Zusatz von Glasperlen kann man die Auflösungsgeschwindigkeit erhöhen. Willstätter und Piccard, B. **42**, 1905 (1909).

[3]) Z. phys. **5**, 101 (1890).

[4]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 132 und 283.

[5]) Namentlich bei in Wasser gelösten Säuren; Paul, Z. phys. **14**, 112 (1894).

[6]) Noyes, Z. phys. **9**, 606 (1892). — Paul, Z. phys. **14**, 110 (1894).

[7]) Über Thermostaten siehe auch Marshal C. 1912 I, 459. — Ferner den Katalog „Thermostaten" von Fritz Köhler, Leipzig 1914.

lötet, deren Durchmesser so beschaffen ist, daß die Böden der zu schüttelnden Flaschen gerade hineinpassen. Um die Flaschen in ihrer horizontalen Lage festzuhalten, wird der Hals einer jeden zwischen zwei elastische Metallstücke eingeklemmt. Ein Gummiriemen, der über ein Rad nahe dem Ende des Schafts und über ein zweites kleineres Rad auf einer horizontalen Achse an der Spitze des Thermostaten geht, dient dazu, die Kraft eines kleinen Motors zu übertragen. Der Schaft macht ungefähr 20 Umdrehungen in der Minute. Eine ähnliche, von Ostwald angegebene Konstruktion[1]) zeigt Fig. 92.

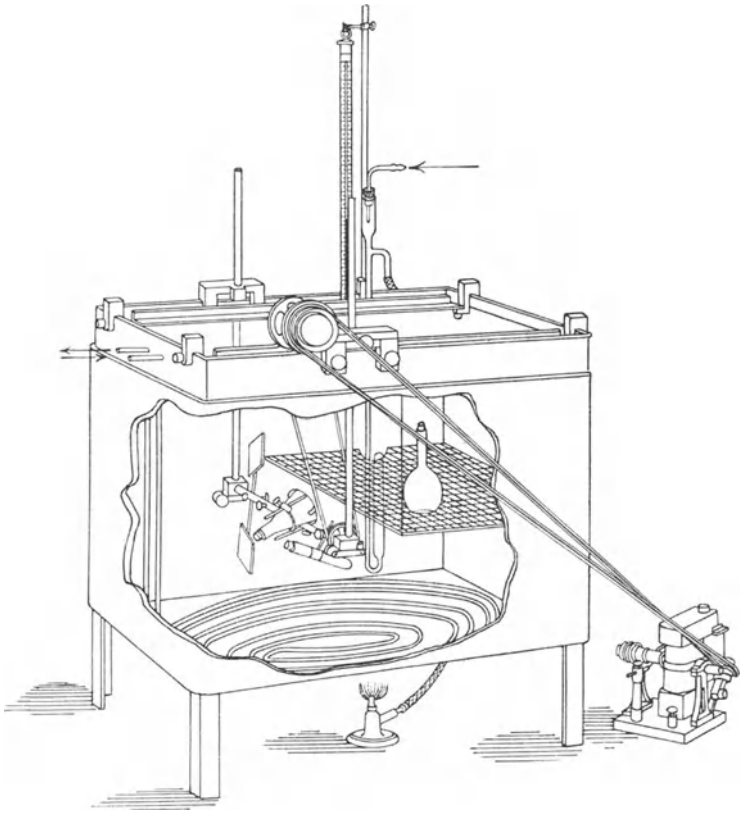


Fig. 92. Thermostat von Ostwald.

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, die in Schienen liegen und leicht abzunehmen sind, bedeckt.

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

[1]) Zu beziehen von Max Kaehler & Martini, Berlin W, Wilhelmstraße 50, und von Fritz Köhler, Leipzig.

Die Konstruktion eines dritten, von Schröder[1]) angegebenen Apparats ist aus Fig. 93 ohne nähere Beschreibung verständlich.

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 Proben[2]).

Einen einfachen und praktischen Apparat zur Beschleunigung der Lösung hat Hopkins angegeben[3]) (Fig. 94). Ein Glaszylinder mit doppelt durchbohrtem Stopfen trägt ein 6 mm weites Glasrohr, das oben einen Schlauch mit Quetschhahn besitzt und unten in ein Y-Rohr ausläuft. Der dritte Arm des letztern ist an seinem Ende, wie 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.

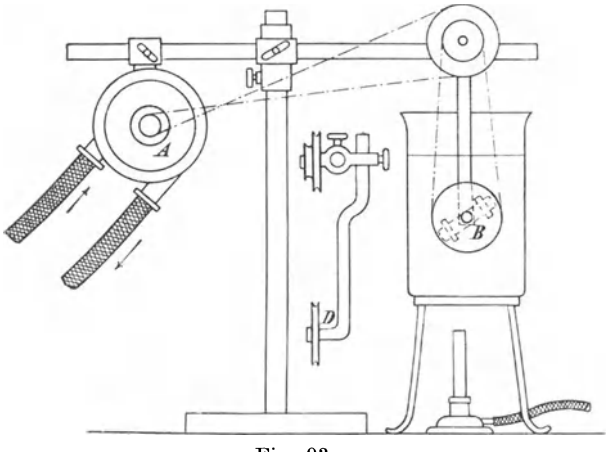



Fig. 93.
Apparat von Schröder.

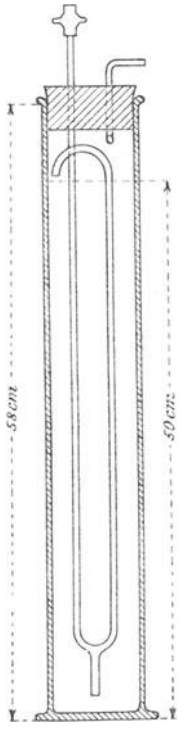



Fig. 94. Apparat von Hopkins.

Einen Rührer hat Meyerhoffer[4]) beschrieben.

## B. Löslichkeitsbestimmungen bei höherer Temperatur.

### *a*) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu.

Für diesen, den weitaus häufigern Fall sind zahlreiche Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden[5]).

---

[1]) Z. phys. **11**, 454 (1893).
[2]) Ostwald, Z. phys. **34**, 405 (1900). — Hulett, Z. phys. **37**, 385 (1901).
[3]) Am. **22**, 407 (1899). — Vgl. Richards, Am. **20**, 189 (1898).
[4]) Z. ang. **11**, 1049 (1898).
[5]) Natürlich sind hierfür auch die meisten unter A. angeführten Versuchsanordnungen brauchbar.

## Methode von Pawlewski[1]).

In das Probierröhrchen $A$ (Fig. 95), in dem sich die zu untersuchende Substanz 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. $A$ steht durch $C$ mit dem Wägegläschen $B$, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuchs leer ist, in Verbindung.

$A$ sowie $B$ sind mit den Röhren $ER$ und $DR_1$ verbunden, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Mittels dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der andern Richtung Luft durchgesaugt werden. An $ER$ und $DR_1$ sind bei Anwendung flüchtiger Lösungsmittel kleine Kühler $K$ und $K_1$ angesetzt. Durch Aussaugen der Luft bei $R$ wird Mischen der Lösung und ihre Sättigung bewirkt. Durch Einblasen von Luft durch $R$ wird die gesättigte Lösung durch Gaze oder Leinwand filtriert und in das Gläschen $G$ hinuntergedrückt. Nach Ausführung eines Versuchs wird das Becherglas $B$ beiseite gestellt, abgekühlt, äußerlich getrocknet und gewogen; nach dem Abwägen wird die Lösung abgedampft.

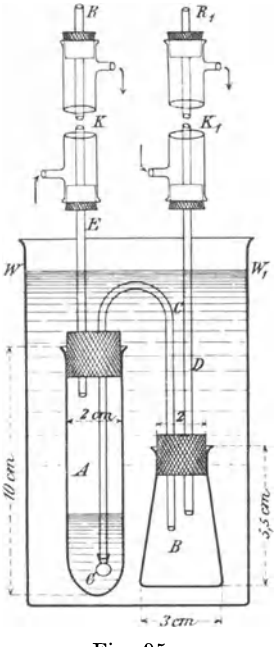



Fig. 95.
Apparat von Pawlewski.

Ein ähnliches Verfahren stammt von Göckel[2]). Es dient speziell zur Löslichkeitsbestimmung fester Substanzen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln beim Siedepunkt der letztern.

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

Dieses Ableitungsrohr ist mit einem Heizmantel umgeben, durch den man einen Strom heißen Wassers (1—2° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels) hindurchleitet.

Ein zweites Kölbchen, das 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 untre Ende des Röhrchens ein, das 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 die Substanz in gepulvertem

---

[1]) B. **32**, 1040 (1899). — Dolinski, Chemik Polski **5**, 237 (1905). — Manchot und Furlong, B. **42**, 3035 (1909).

[2]) Forschungsberichte über Lebensmittel usw. **4**, 178 (1897). — Z. anal. **38**, 446 (1899).

Zustand sowie eine unzureichende Menge des Lösungsmittels in das Kölbchen gebracht, mit Hilfe eines Wasserbads 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.

Wenn man sicher sein kann, daß die Flüssigkeit gesättigt ist, unterbricht man die Verbindung des Gebläses mit dem obern Ende des auf das Wägekölbchen aufgesetzten Kühlers und verbindet das Gebläse nun mit dem auf dem Lösekölbchen befindlichen Kühler. Dadurch treibt man durch das Filter und das von außen erwärmte Abflußröhrchen einen entsprechenden Teil der Lösung in das zweite Kölbchen. Man wägt letzteres und bestimmt in der Lösung die Menge der aufgenommenen Substanz.

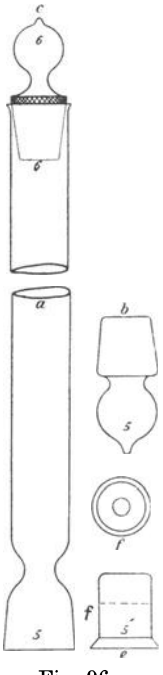


Fig. 96. Lysimeter von Rice.

Das

Lysimeter von Rice[1])

leistet ebenfalls, wenn das zu verwendende Lösungsmittel nicht kostbar und die Substanz nicht allzuleicht löslich ist, gute Dienste. Es gestattet in einfacher Weise die Bestimmung bei beliebiger Temperatur vorzunehmen, ohne durch Verflüchtigung des Lösungsmittels (die bei den weiter oben angeführten Methoden nicht ganz vermieden werden kann) Verluste zu veranlassen.

Der Apparat (Fig. 96) besteht aus einem 15 cm langen, 1 cm weiten Glasrohr, oben durch den Glasstopfen *c*, unten entweder durch einen bei *f* durchlochten Einsatz *e* oder auch durch einen Stopfen *b* verschließbar. *E* wird mit Baumwolle gefüllt, in das Rohr eingesetzt und mit Platindraht festgebunden. Man hängt den Apparat in ein, auf die gewünschte Temperatur erhitztes, das Lösungsmittel und überschüssige Substanz enthaltendes, weites Reagensglas so weit ein, daß nebst dem Stopfen *C* nur ein kleiner Teil des Rohrs über den Flüssigkeitsspiegel herausragt. Wenn Temperaturausgleich stattgefunden hat, zieht man *C* heraus und läßt dadurch die filtrierte Lösung in *a* eintreten. Man läßt nun die Lösung nochmals durch Heben des Rohrs zurückfließen und wiederholt das Füllen. Dadurch wird gleichmäßige Konzentration der Flüssigkeit erzielt. Schließlich wird die teilweise gefüllte Röhre *A* mit *C* verschlossen, herausgehoben, umgekehrt, *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 titriert, falls dies möglich ist.

Einen ähnlichen Apparat hat übrigens schon Rüdorff[2]) beschrieben.

---

[1]) Am. soc. **16**, 715 (1894).

[2]) Z. ang. **3**, 633 (1890). — Weitere Methoden zu Löslichkeitsbestimmungen: V. Meyer, B. **8**, 998 (1875). — Michaëlis, Ausführl. Lehrbuch der anorg. Ch. **1**, 186. — Köhler, Z. anal. **18**, 239 (1879). — Alexejew, Wied. **28**, 305 (1886). — Meyerhoffer, Z. phys. **5**, 99 (1890). — Reicher und van Deventer, Z. phys. **5**, 560 (1890). — Bodländer, Z. phys. **7**, 315, 358 (1891). — Trevor, Z. phys. **7**, 469 (1891). — Goldschmidt, Z. phys. **17**, 153 (1895). — Küster, Z. phys. **17**, 362 (1895). — Hartley und Campbell, Soc. **93**, 742 (1908). — Schröder, Z. anal. **48**, 250 (1909). — Forbes, Ch. News **106**, 300 (1912).

## Verfahren von Tschugaeff und Chlopin[1]).

Dem im nachstehenden beschriebenen Apparat (Fig. 97, 98) liegt das folgende Prinzip zugrunde: Alle Löslichkeitsbestimmungen werden bei Siedetemperatur der gesättigten Lösung durchgeführt, wobei man diese durch Druckänderung variiert.

Die Ausführung der Bestimmungen bei Siedetemperatur der Lösung ermöglicht erstens ein gehöriges Umrühren derselben und zweitens gestattet sie die Arbeit ohne Thermostaten, da bei konstantem Druck die Siedetemperatur konstant bleibt. Die Änderung des Drucks wird mit einer Wasserstrahlpumpe, und seine Konstanz und Größe bei genauern Bestimmungen mit einem Quecksilberdruckregulator erreicht. Bei weniger genauen Bestimmungen kann ein ziemlich konstanter Wert des Drucks dadurch erzielt werden, daß man in das System zwei hintereinander stehende Gefäße von verhältnismäßig großem Volumen einschaltet.[2])

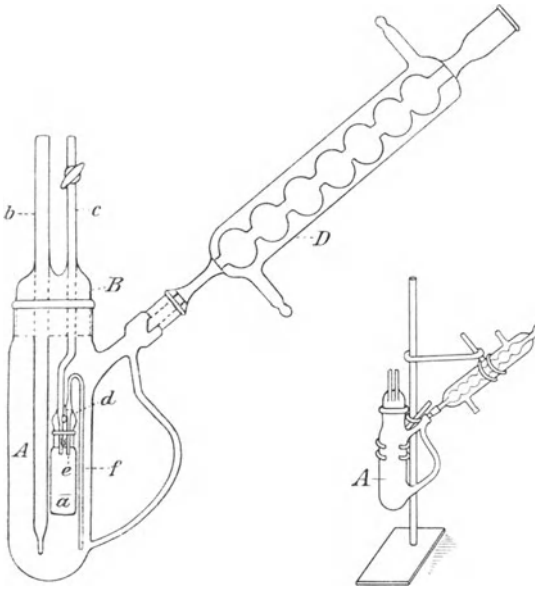



Fig. 97.

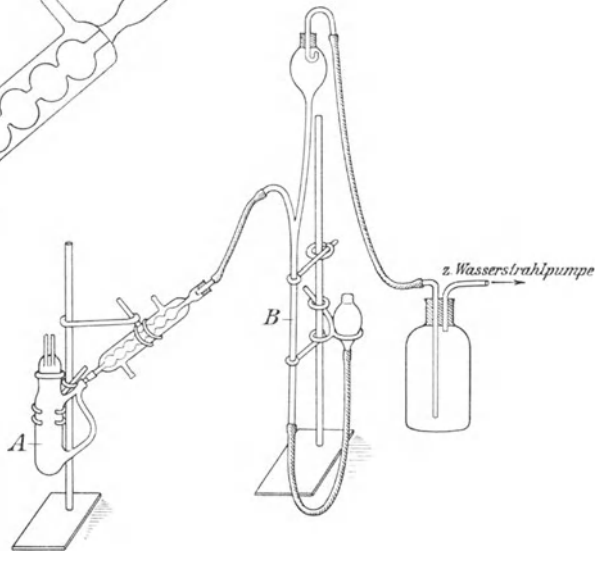



Fig. 98.

Apparat von Tschugaeff und Chlopin.

Der Apparat besteht aus einem größern Gefäß $A$, in dem die Sättigung der Lösung vorgenommen wird. Zu diesem Zweck bringt man auf den Boden des Gefäßes die feste, gepulverte Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden soll, im Überschuß. Dann wird das Lösungsmittel hineingegossen und zwar gewöhnlich so, daß es eben den untern Teil des Wägegläschens $a$ bedeckt. Man schließt hierauf $A$ mit einem Glasstöpsel $B$, der mit zwei Röhren $b$ und $c$ versehen ist. In $b$ wird ein Thermometer (geteilt in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Grad) hineingeschoben, dessen Quecksilbergefäß in die Flüssigkeit eintaucht. Das Rohr $c$

[1]) Z. an. **86**, 154 (1914).

[2]) Die Druckänderungen, die bei Ausführung der Bestimmungen nach dieser Methode stattfinden (der Druck ist immer kleiner als Atmosphärendruck), können eine Änderung des Löslichkeitswertes nur in Hundertstel von Prozenten hervorrufen, was bei Bestimmungen dieser Art entschieden innerhalb der Versuchsfehler liegt. (Vgl. z. B. Rothmund, „Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussungen", Leipzig 1907, S. 81.)

ist mit einem Glashahn versehen und trägt an seinem untern Ende einen Glasstöpsel *d*, auf den man ein kleines Wägegläschen *a* aufsetzt (siehe Fig. 97). Um einem etwaigen Abspringen des Gläschens *a* während des Versuchs vorzubeugen, sind auf dem Stöpsel wie auch auf dem Gläschen selbst kleine Glashaken angebracht, die man nach dem Aufsetzen mittels eines Spiraldrahts fest verbindet. In *d* befindet sich noch ein Röhrchen *e*, das eine Filtriervorrichtung (Wattepfropfen bzw. Asbest) trägt, und oben mit einem Schliff endet, auf den man einen Heber *f*, dessen unteres Ende in die Flüssigkeit eingetaucht ist, aufsetzt. *A* wird mit dem Kühler *D* verbunden und das ganze System samt dem Druckregulator mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht (siehe Fig. 98). Auf die obern Enden der Röhre *b* und *c* wird ein dickwandiger Gummischlauch aufgesetzt, der einen Schraubenquetschhahn trägt. Nachdem die Pumpe in Tätigkeit gesetzt worden ist, erzielt man einen gewissen Minderdruck, indem man die Menge der in *A* durch *b* und *c a f* einströmenden Luft reguliert. Wenn der nötige Druck erreicht ist, wird *A* in ein Ölbad eingetaucht und die Temperatur des Bads etwas oberhalb (5—10°) der Siedetemperatur der Lösung bei gegebenem Druck gehalten. Man läßt die Flüssigkeit sieden bis der Sättigungsgrad erreicht wird, was gewöhnlich während einer Stunde geschieht, und filtriert dann eine bestimmte Menge der gesättigten Lösung in *a*. Wenn genügend großes Vakuum vorhanden war, kann die Filtration und das Einsaugen der Lösung einfach dadurch hervorgerufen werden, daß man die Luft in *A* durch den Kühler eintreten läßt und dadurch eine gewisse Menge Flüssigkeit nach *a* treibt. War das erzielte Vakuum ungenügend, um diesen Effekt hervorzurufen, so verfährt man wie folgt: Man verbindet für einige Zeit *c* mit der Pumpe und saugt durch *f* die nötige Menge gesättigter Lösung nach *a*. Nach Beendigung des Versuchs wird das Gefäß *A* geöffnet, *a* heruntergenommen, abgewischt und gewogen, dann entweder das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand abermals gewogen, oder die Konzentration nach einer andern Methode ermittelt.

Zur Löslichkeitsbestimmung in Wasser kann ein Apparat verwendet werden, in dem sämtliche Verbindungen durch Gummistopfen bzw. Schläuche bewerkstelligt werden.

Hat man mit einem Lösungsmittel, das stark Feuchtigkeit oder Kohlendioxyd absorbiert, zu tun, so muß die durchgesaugte Luft entsprechend gereinigt werden, wozu man vor den Röhren *b* und *c* zwei geeignete Absorptionsröhren einschaltet.

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 großer Löslichkeit vernachlässigt werden.

Gehaltsbestimmung mittels des versenkten Schwimmers: Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch 2. Aufl., 146, 284.

Löslichkeitsbestimmungen von sehr leicht löslichen Substanzen.

Kenrick[1]) verfährt zur Löslichkeitsbestimmung von sehr leicht löslichen Substanzen, die außerdem nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehn, folgendermaßen.

[1]) B. **30**, 1752 (1897).

Der Apparat (Fig. 99) besteht aus einem Glasgefäß *a* von 1,4 cm Weite und 8 cm Länge. Es wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, das um die Achse *b* drehbar ist und durch die Kurbel *c* des Gattermannschen Rührers in oszillierende Bewegung gesetzt wird. Mit dem verengten Teil *d*, der Baumwolle enthält, ist das zweite zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäß *f* durch das Capillarrohr *e* verbunden. Die Verschlußröhre *g* ist unten mit einem Stück Gummischlauch versehen und trägt in der Mitte ein einfaches Ventil, das 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 Gummistopfen 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- bis 5stündigem Schütteln entfernt man die Verbindungsstange *i* und gibt dem Apparat die durch punktierte Linien gezeichnete Stellung. Der Verschluß wird dann gelockert und die Spitze *k* abgebrochen, wobei der Überdruck in *a* meist genügt, um das ganze Filtrat in *f* hineinzutreiben, nötigenfalls bläst man Luft bei *h* hinein, durch Quetschen eines damit verbundenen kurzen Kautschukschlauchs. Das Ventil verhindert das Zurücktreten der Flüssigkeit. Nach Entfernung des Apparats aus dem Bad bricht man das Capillarrohr bei *e* ab und läßt das Filtrat in ein gewogenes Wägeröhrchen fließen.

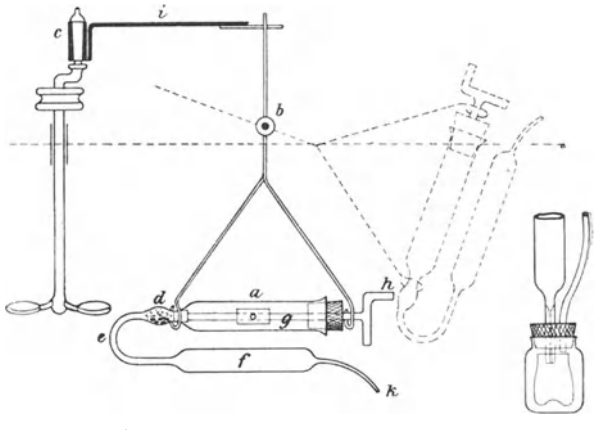


Fig. 99. Apparat nach Kenrick.

Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Capillarröhre vorzubeugen, kann man sich der in Figur 99, rechts, gezeichneten Anordnung bedienen, wobei das Filtrat direkt in ein gewogenes, von einer etwas größern Flasche umgebenes Wägeröhrchen fließt. Der Hauptvorteil des Apparats ist, daß man mit einem vollständig verschloßnen Gefäß 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 Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898. — Kohlrausch und Rose, Wied. **50**, 127 (1893). — Z. phys. **12**, 234 (1893); **44**, 197 (1903). — Böttger, Z. phys. **46**, 521 (1903).

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

In solchen Fällen wird man analog verfahren, wie Jacobsen[1]) bei der Untersuchung des xylidinsauren Zinks.

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

Für die höhern (über 30° liegenden) Temperaturen geschah die Bestimmung in sehr bequemer Weise, indem eine mehr und mehr verdünnte Lösung von bekanntem Gehalt im Wasserbad, oder für 100° übersteigende Temperaturen, in Glasröhren eingeschmolzen im Luftbad 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 die 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 xylidinsaure 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.

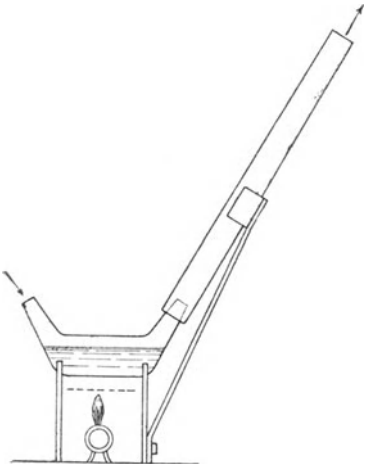


Fig. 100. Liebigsche Ente.

Um die gesättigten Lösungen eindampfen zu können, ohne Verluste durch Verspritzen usw. befürchten zu müssen, bedient man sich nach Trevor[1]) der sogenannten Liebigschen Ente[2]) aus resistentem Glas, an die, wie Fig. 100 zeigt, eine Glasröhre als Schornstein angefügt wird. Die Gewichtszunahme der Ente wird bestimmt.

### C. Fraktionierte Löslichkeitsbestimmungen

können zur Untersuchung auf Einheitlichkeit der Substanz verwertet werden, z. B. bei der Prüfung eines Barium- oder Kaliumsalzes auf einen etwaigen Gehalt an Isomeren. Siehe Schönholzer, Diss. Zürich (1907), S. 14, 16.

Identifikation und Reinheitsprüfung mittels der Löslichkeitszahl.

Obermiller[3]) verwendet bei der Untersuchung der aromatischen Sulfosäuren, die ohne eigentlichen Schmelzpunkt zu verkohlen pflegen, die Feststellung der „Löslichkeitszahl ihrer Salze", d. h. die Bestimmung des spezifischen Gewichts ihrer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung, was übrigens keineswegs mit peinlicher Genauigkeit ausgeführt zu werden braucht.

Liegt z. B. ein Gemenge von mehreren Salzen vor, so erhält man beim Umkrystallisieren eine Mutterlauge, deren spezifisches Gewicht stets erheblich größer ist als die Löslichkeitszahl eines der Komponenten, soweit (was relativ selten vorkommt) kein isomorphes Gemisch vorliegt.

---

[1]) Z. phys. **7**, 469 (1891).

[2]) Anwendung dieser Ente zum Trocknen und zur Wasserbestimmung: Link, Arch. **230**, 311 (1892). — Voss und Gadamer, Arch. **248**, 71 (1910).

[3]) Z. ang. **27**, 38 (1914). — Siehe auch Witt, B. **48**, 767 Anm. (1915).

Bleibt anderseits beim Umkrystallisieren eines Salzes das spezifische Gewicht seiner Mutterlauge konstant, so darf das Salz mit großer Sicherheit als rein angesprochen werden.

### D. Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff.

Ostromysslensky stellt[1]) folgende drei Sätze auf:
Jede Verbindung löst sich in ihren Homologen.
Alle stellungsisomeren Verbindungen sind ineinander löslich.
Alle polysubstituierten Verbindungen eines beliebigen Stoffs lösen sich ineinander auf, falls die wasserstoffsubstituierende Gruppe eine und dieselbe ist.

Schwerlösliche bzw. unlösliche aromatische Hydroxylverbindungen lösen sich, wenn man sie mit Wasser und leicht wasserlöslichen Hydroxylverbindungen zusammenbringt.

10 Teile Phenol mit 3 Teilen Resorcin gemischt sind in jedem Verhältnis in Wasser löslich, ebenso werden die verschiedenen Kresole durch die 2—3fache Resorcinmenge mit Wasser mischbar usw.[2]).

Von zwei isomeren Körpern besitzt derjenige mit dem niedrigern Schmelzpunkt die größere Löslichkeit; das Verhältnis der Löslichkeiten zweier isomerer Substanzen ist konstant und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. (Regel von Carnelley und Thomsen[3]).

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

Von isomeren Verbindungen ist ferner diejenige meist löslicher (wenigstens in Wasser), die 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 Kohlenstoffgehalt ab, mit Zunahme der Sauerstoffatome dagegen zu.

Stark hydroxylhaltige Stoffe (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.

### Literatur über Löslichkeitsregelmäßigkeiten.

Carnelley, Phil. Mag. (5) **13**, 180 (1882). — Carnelley und Thomson, Soc. **53**, 782 (1888).
Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Aufl., **1**, 1067 (1891).
Henry, C. r. **99**, 1157 (1890); **100**, 60, 943 (1890).
Schroeder, Z. phys. **11**, 449 (1893).
Lobry de Bruyn, Rec. **13**, 116 (1894).
Walker und Wood, Soc. **73**, 618 (1898).
Vaubel, J. pr. (2) **51**, 444 (1895); **57**, 72 (1898); **59**, 30 (1899).
Lamouroux und Massol, C. r. **128**, 998 (1899).
van de Stadt, Z. phys. **31**, 250 (1899).
Holleman, Rec. **17**, 249 (1898); **22**, 273 (1903).
Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, S. 112ff. (1907).

[1]) J. pr. (2) **76**, 264 (1907).
[2]) D. P. A. F. 21 578 (1906).
[3]) Siehe dazu Van't Hoff, Vorl. üb. theor. und phys. Chemie II, 130 (1899).

## II. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur[1]). (K. L. T.)

Franz.: T.C.D. = Température critique de dissolution. — Engl.: C.S.P. = critical solution point, C.T.S. = critical temperature of solution.

Bringt man zwei nicht vollkommen mischbare Flüssigkeiten A und B zusammen, so bilden sie zwei Phasen, deren eine aus der gesättigten Lösung von A in B, die andre aus der gesättigten Lösung von B in A besteht.

Bei Erhöhung der Temperatur ändert sich die Konzentration der Lösungen gewöhnlich in dem Sinn, daß die beiden konjugierten Löslichkeiten größer werden, bis schließlich bei einem bestimmten Punkt die Zusammensetzung der beiden Phasen identisch wird, d. h. vollkommene Mischbarkeit eintritt (kritische Lösungstemperatur).

Der bevorstehende Übergang der beiden Phasen in eine macht sich durch das Auftreten der kritischen Trübung[2]) bemerkbar: einer schönen Opalescenz, die im auffallenden Licht blau, im durchgehenden braunrot erscheint.

Die kritische Lösungstemperatur ist für reine Substanzen eine Konstante, deren Bestimmung in vielen Fällen für den Organiker von Wert sein kann.

So hat sie z. B. für die Analyse der Alkohole[3]), von Nitroglycerin[5])[8]), der Fette[4]), Petroleumarten[5]) und des Harns[6]) Anwendung gefunden.

Die K. L. T. ist nämlich schon durch sehr kleine Zusätze einer dritten Substanz, die nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich sein soll, alterierbar.

Durch die Bestimmung der K. L. T. kann man daher sowohl die Reinheit, bzw. Gleichartigkeit verschiedener Fraktionen eines Destillats ermitteln[7]), als auch vor allem Feuchtigkeitsspuren, z. B. in Alkoholen, nachweisen und — da nach Crismer die Veränderung der K. L. T. dem Wassergehalt nahezu proportional ist — der Menge nach abschätzen.

Beispielsweise stieg die K. L. T. eines absoluten Alkohols, der 25 Minuten an der Luft gestanden hatte, um 4°, nach $1^1/_2$ Stunden um 12.4°.

Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn man in offenen Gefäßen arbeiten kann. Verwendet man z. B. ca. 99proz. Alkohol, so liegt die K. L. T. für Butter bei etwa 54°, im Maximum 62°, während Margarine 78° zeigt. Für 91proz. Alkohol dagegen liegt die K. L. T. der Butter bei ca. 100°, erfordert also die Anwendung von Einschmelzröhren.

Als geeignete Flüssigkeitspaare dienen etwa:

Öle, Wachse, Fette, Nitroglycerin — Alkohol;
Aceton, Alkohole — Petroleum;
Fette — Eisessig;
Pyridinbasen, Phenole, Fettsäuren — Wasser;
Harn — Phenol.

---

[1]) Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, Ambr. Barth, (1907), S. 31, 66ff., 76ff., 158, 162.

[2]) Nähere Angaben und Literatur: Rothmund, Löslichkeit u. s. f., S. 76.

[3]) Mossler und Markus, Oest. Jahrb. f. Pharm. **15**, 74 (1914),

[4]) Crismer, Bull. de l'assoc. Belge des chim. **9**, 145 (1895); **10**, 312 (1896); **11**, 359 (1897). — Benedikt-Ulzer, Fette und Wachsarten, 5. Aufl. (1908), S. 104. — Hoton, Ann. de falsif. **2**, 535 (1909); **3**, 28 (1910).

[5]) Crismer, Ac. roy. Belg. **30**, 97 (1895).

[6]) Gelston Atkins, Brit. Med. Journ. **1908**, 59. — Atkins und Wallace, Bioch. Journ. **7**, 219 (1913).

[7]) Holleman, Bull. Soc. Chim. Belg. **1905**. — Timmermans, Z. El. **12**, 644 (1906). — Z. phys. **58**, 129 (1907). — Andrews, Am. soc. **30**, 354 (1908). — Flaschner, Soc. **95**, 671, 677 (1909).

[8]) Crismer, Bull. Soc. Chim. Belg. **18**, 1 (1904); **20**, 294 (1906).

Eine Tabelle über alle bis dahin benutzten Flüssigkeitspaare gibt Timmermans[1]).

Wo man, wie z. B. beim Petroleum[2]), keine einheitliche Flüssigkeit zur Verfügung hat, muß man für jede Versuchsreihe dasselbe Spezimen verwenden und durch einen Vorversuch, etwa mit ganz reinem (trocknem) Alkohol, die K. L. T. des Reagens ermitteln.

Beispiel 1. Bestimmung der K. L. T. von Äthylalkohol — Petroleum.

Erfordernisse: Eine in $^1/_2$ ccm geteilte Eprouvette von 10 ccm Inhalt. Käuflicher absoluter Alkohol[3]) — amerikanisches Petroleum in größerm Vorrat.

Ein in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer, das mittels Kautschukstopfens in die Eprouvette paßt. Es muß bei den Versuchen mit der ganzen Kugel in die Flüssigkeit tauchen.

Man füllt in die Eprouvette 2 ccm Alkohol, hierauf 2 ccm Petroleum und erhitzt über einem Bunsenbrenner unter Umschütteln, bis die Flüssigkeit homogen wird, entfernt die Flamme und notiert die Temperatur, bei der Trübung eintritt.

Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden.

Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur fügt man 1 ccm Petroleum zu, bestimmt wieder die Temperatur, bei der Trübung eintritt, usf.

Dann setzt man sukzessive Alkoholmengen zu und bestimmt wieder die Sättigungstemperaturen.

Man erhält etwa folgende Serie:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 2 Vol. Alkohol | + 2 Vol. | Petroleum | (= 2:2) | **31.7°** |
| | + 1 „ | „ | (= 2:3) | 30.8° |
| | + 1 „ | „ | (= 2:4) | 30.1° |
| | + 2 „ | Alkohol | (= 4:4) | **31.7°** |
| | + 1 „ | „ | (= 5:4) | 31.4° |

Aus diesen Zahlen folgt, daß das kritische Gebiet erreicht wird, wenn man gleiche Volumina der Flüssigkeiten verwendet.

2. Kontrolle der Entwässerung von Alkohol.

Die Bestimmung mit dem Typ habe ergeben (in einem 100 cm-Rohr):

| | | | Sättigungstemperatur | |
|---|---|---|---|---|
| 30 ccm Alkohol + | 18 | ccm Petroleum | 11.8° | K. L. T. |
| | 20 | | 13.3° | |
| | 24.2 | | 14.6° | |
| | 25.4 | | 14.7° | |
| | 27 | | 14.8° | |
| | 28.2 | | 14.8° | |
| | 29.8 | | 14.8° | |
| | 31.8 | | 14.75° | |
| | 32.8 | | 14.7° | |
| | 34 | | 14.2° | |

Die K. L. T. ist also konstant für 27—31.8 ccm Petroleum auf 30 ccm Alkohol, oder für 4.5—5.4 ccm Petroleum auf 5 ccm Alkohol.

[1]) Bull. Soc. Chim. Belg. **20**, 305, 386 (1906).

[2]) Man reinigt Petroleum nach Andrews, indem man eine Zeitlang Wasserdampf durchschickt und es nachher sorgfältig trocknet. Am. soc. **30**, 354 (1908).

[3]) Derselbe enthält 0.2—1.0% Wasser.

Setzt man zu einer Probe dieses Alkohols der K. L. T. 14.8° ein Zehntel Prozent Wasser, so wird die Konstante auf 16.6° erhöht; ein Teilstrich des in Zehntelgrade geteilten Thermometers entspricht daher 0.005%; die Methode ist also auf $\pm$ $^1/_{100000}$ des Wassergehalts genau, entsprechend einer Präzision von der Größenordnung einer Dichtebestimmung auf 5 Dezimalen, braucht aber unvergleichlich weniger Zeit, Material und Mühe.

### 3. Bestimmung der K. L. T. von Phenol — Wasser.

In eine reine Eprouvette wird ca. 1 ccm Phenol gegeben, dann aus einer Pipette etwas Wasser zugefügt und erwärmt, bis die Flüssigkeit homogen erscheint. Tritt beim Wiederabkühlen keine Opalescenz auf, so fügt man wieder etwas Wasser zu und wiederholt den Versuch, bis sich beim Abkühlen Opalescenz zeigt.

Man notiert die Temperatur, bei der dicke Trübung, die der Schichtenbildung vorangeht, auftritt.

Nun wird wieder etwas Wasser zugegeben, bis die Opalescenz ihr Maximum an Deutlichkeit erreicht; die Temperatur, bei der jetzt beim stärkern Abkühlen Undurchsichtigkeit (Nebelbildung) auftritt, entspricht der K. L. T. Durch wiederholtes Bestimmen dieses Punkts durch Anwärmen und wieder Abkühlen erhält man einen genauen Mittelwert.

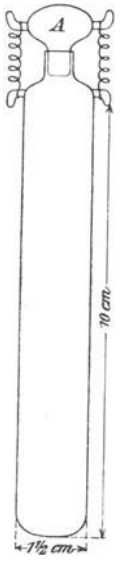



Fig. 101. Apparat nach Timmermans.

### 4. Bestimmung der K. L. T. dieser Phenolprobe mit Harn.

Man geht in ganz gleicher Weise vor und beobachtet das Auftreten der kritischen Trübung, indem man die Eprouvette gegen einen schwarzen Hintergrund hält.

Die Differenz der beiden K. L. T. beträgt bei Harn aus einer gesunden Niere 11—16° und soll nicht unter 8° liegen.

Eine Versuchsreihe erfordert nicht mehr als 5 ccm Harn.

Ist man gezwungen, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, so kann man auch meist die Einschmelzröhren vermeiden. Timmermans[1]) benutzt in solchen Fällen den in Fig. 101 skizzierten Apparat.

Der Glasstopfen *A* wird durch zwei Federn festgehalten, welche den Verschluß bewerkstelligen. Wenn der Dampfdruck im Innern größer wird als der Atmosphärendruck, wirkt der Stopfen wie ein Sicherheitsventil; er hebt sich einen Augenblick, um die Dämpfe austreten zu lassen, aber gleich darauf nimmt der Druck ab und die Feder schließt den Apparat automatisch.

Dieser Apparat wird mit einem Kautschukring an ein Thermometer befestigt und das Ganze in ein Bad von Wasser oder Glycerin gebracht, so daß das untere Ende der Röhre, welche die zu untersuchenden Stoffe enthält, neben die Thermometerkugel in gleiche Höhe mit ihr gestellt wird und daß die Röhre ungefähr 5 cm in das Bad eintaucht.

[1]) Z. phys. **58**, 180 (1907).

Vierter Abschnitt.

# Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Für die Zwecke der organischen Analyse kommt fast nur die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten in Betracht[1]).

## Anwendung des Pyknometers.

Für genaue Bestimmungen dient am besten das von Ostwald[2]) modifizierte Sprengelsche[3]) Pyknometer (Fig. 102).

Das konstante Volum desselben reicht von der Spitze *b* bis zur Marke *a*. Man füllt in der durch die Fig. 103 veranschaulichten Weise. Steht die Flüssig-

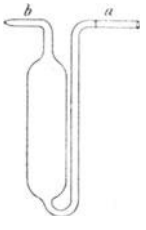



Fig. 102. Pyknometer nach Sprengel-Ostwald.

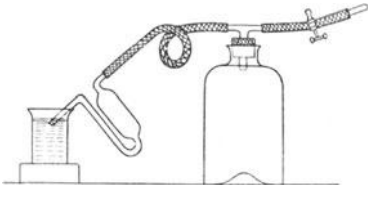


Fig. 103. Füllen des Sprengelschen Pyknometers.



Fig. 104. Pyknometer nach Perkin.

keit über *a* hinaus, so berührt man *b* mit einem Röllchen Filtrierpapier, bis der Meniscus *a* erreicht hat. Fehlt ein wenig Flüssigkeit, so bringt man mittels eines Glasstabs einen Tropfen an das bei *a* befindliche Ende, der Überschuß wird wieder mit Filtrierpapier weggenommen. Für Bestimmungen, die auf $\pm$ 0,0001 genau sein sollen, genügt ein Pyknometer von 5 ccm Inhalt.

Timmermans[4]) empfiehlt eine Modifikation dieses Pyknometers nach Perkin, die durch Fig. 104 wiedergegeben ist.

Um besonders auch Dichtebestimmungen stark ausdehnbarer, flüchtiger und hygroskopischer Flüssigkeiten vornehmen zu können, hat Minozzi[5]) die aus der Fig. 105 ersichtlichen Abänderungen 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* mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen, in dessen einer Öffnung ein Trockenrohr steckt, mit dem die Flüssigkeit enthaltenden Gefäß verbunden sind.

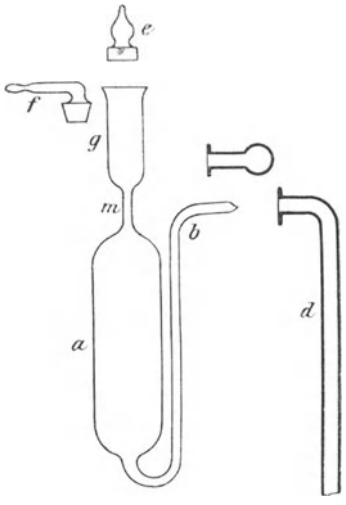



Fig. 105.
Pyknometer von Minozzi.

[1]) Bestimmung des spez. Gew. von festen organischen Körpern nach der Schwebemethode von Retgers, Z. phys. **3**, 289, 497 (1889), siehe Bechhold, B. **22**, 2378 (1889). — Lobry de Bruyn, Rec. **9**, 187 (1890).

[2]) J. pr. (2) **16**, 396 (1877); **18**, 328 (1878). — Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 142. — Vgl. Brühl, Ann. **203**, 4 (1880).

[3]) Pogg. **150**, 459 (1875).

[4]) Bull. soc. chim. Belg. **24**, 246 (1910).

[5]) Atti Linc. (5) **8**, 450 (1899).

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

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:

$$d_t = \frac{P_2 - P}{P_1 - P}.$$

Reduktion der Dichtebestimmung auf 4° 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 das des Wassers in Luft bei 20°, Q dessen Dichte bei 20° (0.998 27) und $\lambda$ die mittlere Dichte der Luft (0.0012) bedeuten, also:

$$d\frac{20}{4} = \frac{m \cdot 0.997\,07}{w} + 0.0012.$$

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

$$\frac{0.997\,07}{w} = C.$$

Es ergibt sich dann das auf Wasser von 4° und auf den leeren Raum bezogene spezifische Gewicht:

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

Bei Bestimmungen bis zur fünften Decimale (die aber im allgemeinen vom Chemiker nicht ausgeführt werden) muß die Formel zur Korrektur wegen des Luftauftriebs geändert werden, da die Zahl 0,0012 nur einen Mittelwert repräsentiert. Siehe dazu Wade und Merriman, Soc. **95**, 2174 (1909) und Timmermans, Bull. soc. Chim. Belg. **24**, 250 (1910).

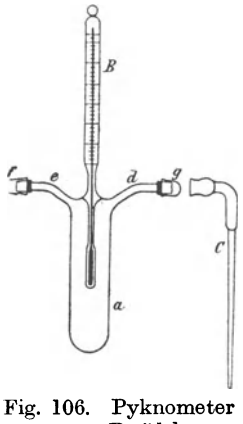


Fig. 106. Pyknometer von Brühl.

Dichtebestimmungen bei beliebiger Temperatur (man wählt gewöhnlich t = 20°) vorzunehmen, gestattet der Apparat von Brühl[1]) (Fig. 106).

In den obern Teil des zylindrischen Glasgefäßes *a* ist das in $^1/_5$-Grade geteilte Thermometer *B*, zu beiden Seiten desselben die Röhrchen *e* und *d* angeschmolzen. Das Rohr *e*, das etwa in der Mitte eine Marke trägt, besitzt eine Bohrung von ca. $^1/_2$ mm Durchmesser, während *d* eine haarfeine Capillare bildet. Beide Röhren sind mit konischen Ansätzen versehen, auf welche die Glashütchen *f* und *g* luftdicht passen. Auf den Konus des Rohrs *e* ist auch der Ansatz des Saugrohrs *C* luftdicht zugeschliffen.

Die Füllung des Pyknometers geschieht, indem man *C* und *e* verbindet und die Flüssigkeit mit Hilfe eines auf *d* aufgesetzten Kautschukschlauchs

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

durch $C$ aufsaugt. Das Rohr $C$ und der Schlauch werden hierauf abgenommen und $a$ einige Sekunden mit der Hand fest umschlossen, bis die Temperatur 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 die Temperatur bis auf 20° gesunken.

Man berührt kurz vorher $d$ mit einem Streifen Filtrierpapier, und zwar so lange, bis die Flüssigkeit in $e$ auf die Marke eingestellt ist. Die Einstellung ist ebenso genau als rasch ausführbar. Sobald die Flüssigkeit den gewünschten Stand erreicht hat, wird der Apparat aus dem Wasserbad 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 Substanz, mit Hilfe eines Glasstabs $d$ gehalten, wird 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 Schlauchs, an dem ein Gummiball befestigt ist, die Flüssigkeit durch $e$ hinausdrängt.

Zur Dichtebestimmung sehr zähflüssiger Substanzen dient ein andrer Apparat von Brühl, dessen Konstruktion aus Fig. 107 ersichtlich ist.

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

Zur Dichtebestimmung geringer Substanzmengen hat Eichhorn[1]) ein Aräopyknometer konstruiert (Fig. 108). Zwischen der Quecksilberkugel und der leeren Schwimmkugel ist eine etwa 10 ccm fassende Hohlkugel angeblasen, die zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dient. Beim Gebrauch 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° bzw. 17,5° gefülltes Gefäß. Die an dem Instrument angebrachte Skala zeigt dann direkt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit beim Ablesen des Stands am Wasserspiegel. Der Apparat kann ebensogut für Flüssigkeiten, die leichter, als für solche, die schwerer sind als Wasser, konstruiert werden.

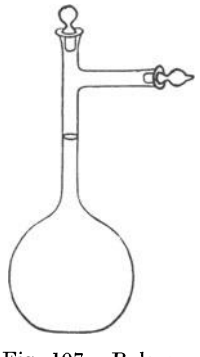


Fig. 107. Pyknometer für zähflüssige Substanzen.



Fig. 108. Aräopyknometer.

Einen ähnlichen Apparat hat Rebenstorff[2]) angegeben.

## Dichtebestimmung mit der Pipette[3]).

Hat man nur ganz geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so kann man nach Ostwald immer noch auf 0.001 genaue und rasch ausführbare Bestimmungen in folgender Weise machen. In eine Pipette von 1 ccm Inhalt,

[1]) Pharm. Ztg. **1890**, 252. — Z. anal. **30**, 216 (1891). — D. R. P. 49 683 (1891).
[2]) Ch. Ztg. **28**, 889 (1904).
[3]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., S. 142, 144.

die mit fast capillaren Röhren versehen ist (Fig. 109), saugt man die Substanz bis zur Marke ein und bringt sie mittels eines aus Draht gebogenen Trägers auf die Wage. Der Capillardruck verhindert ein Ausfließen vollständig, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine Tara hergestellt, die gleich dem Gewicht der leeren Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergibt die erforderliche Zulage unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.

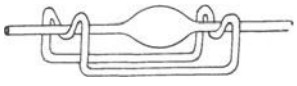


Fig. 109. Pipette nach Ostwald.

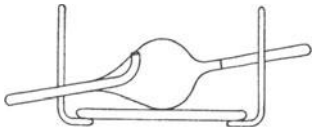


Fig. 110. Pipette von Schweitzer und Lungwitz.

Schweitzer und Lungwitz[1]) haben ein noch verläßlicheres Instrument angegeben, dessen Konstruktion aus Fig. 110 ersichtlich ist.

## Anwendung der hydrostatischen Wage.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten, die in genügender Menge zur Verfügung stehn, kann auch die Mohr[2])-Westphalsche[3]) Wage benutzt werden, mit der man die spezifischen Gewichte direkt mit für drei Dezimalen reichender Genauigkeit ablesen kann (Fig. 111).

Die Wage besteht aus einem Stativ, dem 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 ab schieben sowie feststellen läßt. Das Oberteil trägt an einer Seite das Achsenlager $H$, auf der andern eine Spitze $J$, die für die Einstellung des Nullpunkts dient.

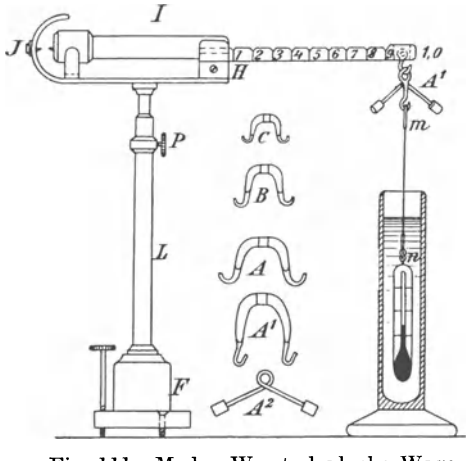



Fig. 111. Mohr-Westphalsche Wage.

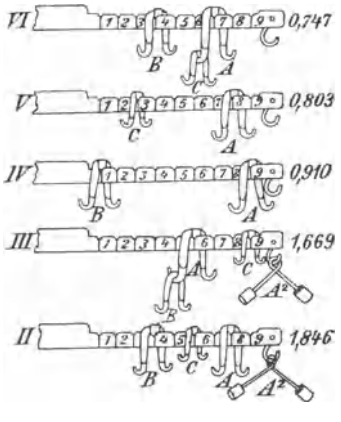



Fig. 112. Anwendung der hydrostatischen Wage.

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°. Am obern Ende des Körpers

[1]) Am. soc. **15**, 190 (1893).
[2]) Pharmazeutische Technik 1853.
[3]) Arch. **10**, 322 (1867). — Z. anal. **9**, 23 (1870).

ist eine Platinöse eingeschmolzen. Der Aufhängungsdraht wird in die Öse eingefügt und anderseits mit dem stärkern Aufhängeglied $m$ verbunden.

Die Gewichte sind so hergestellt, daß die drei größten ($A$, $A_1$ und $A_2$) dem Gewicht des vom Körper verdrängten destillierten Wassers bei 15° als Normaltemperatur gleich sind. Die Schwere des Reiters $B$ ist $^1/_{10}$, die von $C$ $^1/_{100}$ 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 Figur 112 Gleichgewicht hergestellt.

Hat man eine Flüssigkeit, die schwerer ist, so benutzt man noch, wie die Beispiele II und III zeigen, die Reiter $A$, $B$ und $C$. Ist die Flüssigkeit leichter als Wasser, so wird $A_2$ abgehängt (IV, V, VI).

Die dritte Dezimalstelle läßt sich mit Genauigkeit bestimmen, die vierte, wenn die Flüssigkeit wenig adhäriert, noch schätzen.

Die Drähte, an denen der Körper hängt, sind verhältnismäßig fein. Trotzdem tut man gut, die bei der Justierung der Gewichte angewendete Einsenkungstiefe bei den folgenden Bestimmungen beizubehalten. Sie wird so fixiert, daß nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück einfachen Drahts sich in der Flüssigkeit befindet.

Oftmals wird es unangenehm empfunden, daß der feine Aufhängedraht schwierig gerade zu bringen ist, da er ob seiner geringen Dicke bei dem leisesten Fingerdruck bogenförmige Krümmungen annimmt. Man richtet ihn bequem schnurgerade, ohne daß der Schwimmkörper Gefahr läuft, verletzt zu werden, indem man ihn durch die Flamme einer Spirituslampe zieht, so daß er eben zu glühen beginnt, und dabei ein wenig spannt[1]).



Fig. 113.
Wage nach Reimann.

Eine abgeänderte Konstruktion (nach Reimann[2]) gestattet, mit den üblichen Gewichtsatzstücken auszukommen. Die Konstruktion des Apparats ist aus Figur 113 ersichtlich.

Der Senkkörper wird so justiert, daß er gerade 1, 5 oder 10 g Wasser verdrängt.

Bei der Wägung in Luft wird der Auftrieb nicht berücksichtigt. Zur Korrektur dieses Fehlers kann man entweder einen Reiter benutzen, dessen Gewicht gleich dem des durch den Senkkörper verdrängten Luftvolumens ist, oder man rechnet[3]) das wahre spez. Gewicht $\pi$ aus dem gefundenen Wert $k$ nach der Korrektion (für 15°):

$$\pi = k - 0.001\,225\ (k - 1).$$

---

[1]) Gawalovski, Z. anal. **30**, 210 (1891).
[2]) D. R. P. 791 (1877). — Arch. (N. F.) **7**, 338 (1878).
[3]) De Koninck, Bull. de l'assoc. Belge des chim. **18**, 86 (1904).

Drittes Kapitel.

# Elementaranalyse.

Unter „Elementaranalyse" der organischen Substanzen wird die quantitative Bestimmung der in Kohlenstoffverbindungen vorhandenen Elemente auf dem Weg der Oxydation mit überschüssigem Sauerstoff verstanden. Elementaranalyse im engern Sinn ist die Bestimmung von Kohlenstoff als Kohlendioxyd, im allgemeinen kombiniert mit der Wägung des zu Wasser verbrannten Wasserstoffs.

Eine qualitative Untersuchung auf Kohlenstoff bzw. Wasserstoff anzustellen, ist kaum nötig und auch auf anderm Weg 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 bzw. verwechselt werden können, wie der Schwefel, der ein zwei Sauerstoffen 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 analysiert[1]) und ihm die Formel $C_4H_7O_{10}N$ zugeteilt. Pelouze und Dumas[2]) haben diese Analyse wiederholt und bestätigt.

Erst Redtenbacher[3]) entdeckte 1846 den Schwefelgehalt dieser, nunmehr $C_4H_7O_6NS_2$ formulierten Substanz. „Es ist" — sagt Redtenbacher — „ganz klar, wie es leicht möglich war, daß die früheren Untersucher 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 bestimmte[4]) die Formel der von ihm aus dem Muskelfleisch verschiedener Tiere isolierten Inosinsäure aus der Analyse des Kalium- und Bariumsalzes zu $C_{10}H_{14}O_{11}N_4$. — Gregory[5]) und Creite[6]) hatten seither die Substanz in Händen; Limpricht[7]) untersuchte das Bariumsalz von neuem und formulierte es $C_{13}H_{17}O_{14}N_5Ba_2$.

Endlich, nachdem die Substanz ein halbes Jahrhundert bekannt war, fand Haiser[8]), daß sie Phosphorsäure enthält und der Formel

[1]) Ann. **27**, 287 (1838).
[2]) Ann. **27**, 292 (1838).
[3]) Ann. **57**, 171 (1846).
[4]) Ann. **62**, 317 (1847).
[5]) Ann. **64**, 107 (1847).
[6]) Z. f. ration. Med. **36**, 195.
[7]) Ann. **133**, 301 (1865).
[8]) M. **16**, 194 (1895).

$C_{10}H_{13}O_8N_4P$ entspricht. Der Unterschied in der Formel, die Liebig für die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten inosinsauren Bariums aufgestellt hat, und Haisers Formel besteht darin, daß letztere an Stelle von zwei Sauerstoffatomen ein Atom Phosphor enthält. Dadurch ist eine Differenz im Molekulargewicht von zwei Einheiten bedingt und deshalb können nur geringfügige Unterschiede in bezug auf die Werte der einzelnen Bestandteile eintreten.

Daß Liebig den Phosphorgehalt 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" usw.; 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 Benedikt[1]) über Hämatein und Brasilein, in denen er sowohl nach der Dumasschen als auch nach der Varrentrapp-Willschen Methode 1.36 bis 1.6% Stickstoff fand, während diese Substanzen[2]) durchaus keinen Stickstoff enthalten.

Benedikt, der diese Verbindungen für außerordentlich schwer verbrennlich hielt, „mußte die mit Kupferoxyd innig gemischte Substanz 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-[3]) oder Geruchsreaktionen sehr vorsichtig sein muß.

So wurde z. B. der eigentümliche „Mäusegeruch", der vielen Säureamiden anzuhaften pflegt, für ein charakteristisches Merkmal derselben gehalten[4]), bis es sich zeigte[5]), daß er durch Umkrystallisieren der Amide aus Äther oder Benzol vollkommen zum Verschwinden gebracht wird.

Wie das Ausbleiben der „Indopheninreaktion" zur Entdeckung des Thiophens geführt hat, erzählt Thorpe sehr anschaulich in seiner Gedächtnisrede für Viktor Meyer[6]): „Im Verlauf seiner Vorlesungen über Benzolderivate war es, daß Meyer zu der vielleicht schönsten aller seiner Entdeckungen gelangte — zu der des Thiophens ... Er wollte seinen Hörern die Indopheninreaktion Baeyers vorführen, die zu dieser Zeit zum Benzolnachweis 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 Sand-

[1]) Ann. **178**, 98 (1875).

[2]) Halberstadt und Reis, B. **14**, 611 (1881). — Buchka und Erck, B. **18**, 1142 (1885).

[3]) Siehe auch Grafe, M. **25**, 1017 (1904). — Geschmack: Siehe S. 1005.

[4]) Siehe z. B Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch **3**, 461 (1884). — Beilstein, 2. Aufl. (1886), S. 983.

[5]) Mason, Ch. News **57**, 241 (1888). — Bonz, Z. phys. **2**, 967 (1888). — Hofmann, Ann. **250**, 315 (1889). — L. Meyer, B. **22**, 26 (1889). — Hentschel, B. **23**, 2395 (1890).

[6]) Soc. **77**, 189 (1900).

meyer — 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 Lose 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 Schopf 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 nachzugehn. Alle Sorten Benzol, die in Zürich aufzutreiben 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 Produkts erhielt er einige Kubikzentimeter eines farblosen, dünnflüssigen, schwefelhaltigen Öls, das gegen 83° siedete und eine intensive Indopheninreaktion gab."

Dieses Produkt, daß V. Meyer zuerst Thianthren, dann Thiophan und Thiol nennen wollte, wurde schließlich Thiophen genannt, wodurch es als schwefelhaltiges Analogon des Benzols 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, die in organischen Substanzen gefunden werden können.

## Erster Abschnitt.

# Elementaranalyse.

(Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.)

### 1. Geschichtliches[1]).

Die Geschichte der organischen Elementaranalyse beginnt mit Lavoisiers grundlegenden Arbeiten, die diesen genialen Forscher zum Nachweis der Irrigkeit der phlogistischen Hypothese führten.

---

[1]) Kopfer, Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse. Diss. Tübingen (1877). — Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart (1899).

Bereits im Jahre 1784 spricht Lavoisier[1]) die noch heute geltenden Grundsätze aller Methoden, welche die quantitative Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalts der organischen Substanzen bezwecken, mit bewunderswerter Schärfe und Klarheit aus, daß nämlich bei der Verbrennung der organischen Substanzen mit einem Überschuß von Sauerstoff nur Kohlendioxyd 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'ésprit de vin et des huiles il doit se former de l'eau et de l'acide charbonneux et que le poids total des matières doit se trouver augmenté de toute la quantité d'air vital qui s'est combinée avec la substance qui a été brûlée. Cette Theorie de la combustion est démontrée en partant des bases que j'ai cherché 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."

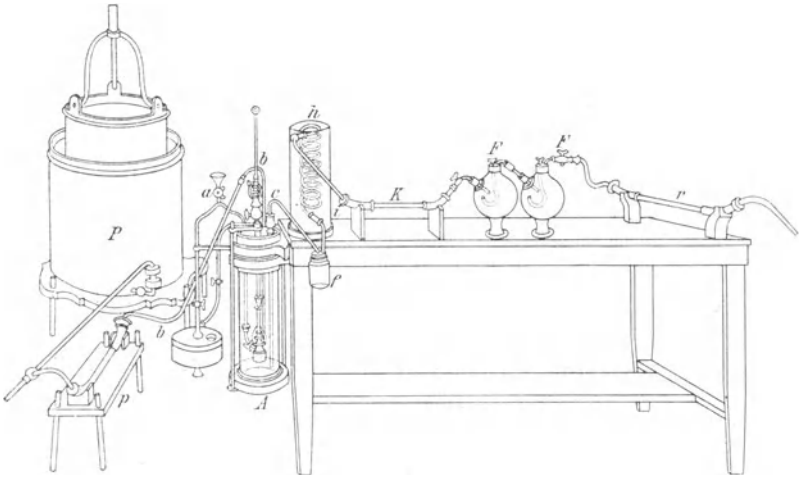



Fig. 114. Verbrennung nach Lavoisier.

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 Fig. 114 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

[1]) Mem. de l'Acad. royal des sciences **1784**, 593. — Siehe auch ferner Mem. de l'Acad. **1784**, 448. — Traité de chimie, 2. ed., **2**, 171. — Oeuvres de Lavoisier, **3**, 773 (1865). — Kopp, Geschichte der Chemie **4**, 249.

und Anordnung schon den Keim der noch heute üblichen Methoden" (Dennstedt).

Die Verbrennung geschah in einem becherartigen Glasgefäß *A*, dessen Deckel in einer Rinne mit Quecksilber hermetisch aufgesetzt werden konnte. Der Deckel hatte drei Bohrungen. Durch die eine ging das heberförmige Rohr *a*, das 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 Bohrung 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 dessen letzte Spuren teils in dem Schlangenrohr *h* kondensiert, teils in dem mit einem hygroskopischen 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. Die letzte enthielt 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 das erzeugte Kohlendioxyd 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 bzw. der Kohlensäure.

Auch die Benutzung von Sauerstoff abgebenden Metalloxyden, wie Quecksilberoxyd und Braunstein, ferner von chlorsaurem Kalium wird schon von Lavoisier angegeben.

Die so erhaltenen Resultate sind zwar praktisch — aus mehrern 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 vorauseilend, 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 spätern 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 Thenard[1]) (Fig. 115).

Getrennt abgewogene Quantitäten der zu verbrennenden Substanz und von feingepulvertem chlorsaurem Kalium, dessen Gehalt an wirkendem Sauerstoff vorher genau bestimmt worden war, wurden innig miteinander gemengt, die Mischung mit Wasser befeuchtet und nun in kleine Kugeln geknetet, die bei 100° 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 angewendeten chlorsauren Kaliums betrug immer ein halbmal 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

[1]) Ann. de chim. **74**, 47 (1810). — Recherches chimico-physique **2**, 265 (1811). — Gilberts Ann. **37**, 401 (1811).

nach nötige Menge des Oxydationsmittels angewendet, um einer etwaigen Oxydation des Stickstoffs vorzubeugen. Die Verbrennung geschah in einer 2 dm langen, 8 mm weiten aufrechtstehenden Glasröhre. Diese war mit einem seitlichen Ableitungsrohr versehen, das die entweichenden Gase über Quecksilber aufzusammeln gestattete. Am obern Ende der Verbrennungsröhre war ein Hahn angebracht, der nicht durchbohrt war, sondern nur eine Vertiefung hatte. Vor Anstellung der eigentlichen Verbrennung wurde das untre 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 erst wurde eine gewogene Anzahl Kugeln, die im ganzen höchstens 0,6 g organische Substanz enthielten, eine nach der andern in die Röhre gebracht und die entwickelten Gase in passenden Gefäßen aufgesammelt. Die Analyse der Gase bestand darin,

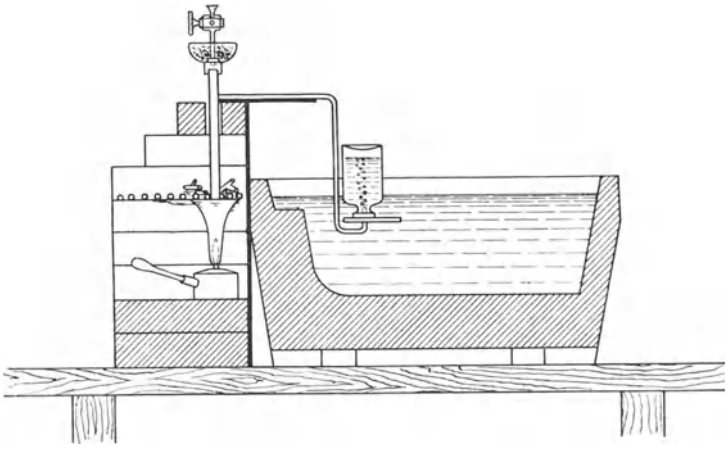


Fig. 115. Verbrennung nach Gay-Lussac und Thénard.

daß man sie mit $^1/_4$ ihres Volums Wasserstoffgas verpuffte und die Menge der erzeugten Kohlensäure durch Absorption mit Ätzkali bestimmte. Da so die Menge der verbrannten Substanz, die Menge des zur Oxydation verbrauchten Sauerstoffs und die Menge der entstandenen Kohlensäure bekannt war, 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 stickstoffreien und 4 stickstoffhaltigen Substanzen zum Teil sehr genaue Resultate.

Berzelius[1]) vermied die Unzukömmlichkeiten des aufrechtstehenden Rohrs. Sein Verfahren, das so weit vollkommen war, daß es ihn zur Erkenntnis der für die organischen Substanzen geltenden stöchiometrischen Gesetze führte[2]), war folgendes:

5 bis 8 Gran (Troy-Gewicht[3]) der reinen trocknen Substanz wurden mit 30 bis 40 Gran feingepulvertem chlorsaurem Kalium in einem trocknen Porzellanmörser gemischt und die erhaltene Mischung mit ihrem zehnfachen Gewicht Chlornatrium vermengt. In eine genügend lange, $^1/_2$ bis $^5/_8$ Zoll weite

[1]) Thomsens Annals of philosophy **4**, 401 (1814).
[2]) Annals of philosophy **5**, 93, 174, 260, 273 (1815).
[3]) 0.3 bis 0.5 g.

Verbrennungsröhre, die an einem Ende zugeschmolzen war, wurde nun zunächst eine Mischung von Kochsalz mit etwa 3 Gran chlorsaurem Kalium 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 offnen Seite zu einer langen Spitze *B* ausgezogen und mit Hilfe von Backsteinen in eine schwach gegen den Horizont geneigte Lage gebracht (siehe Fig. 116). Von außen war die Verbrennungsröhre mit Zinnblech umwickelt, das 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 die sich ein mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr *R* von 20 Zoll Länge anschloß. Das entwickelte Kohlendioxyd wurde über Quecksilber in der Glocke *G*, deren Kapazität etwa 33 Kubikzoll betrug, aufgesammelt und dort durch Ätzkalistückchen, die sich in einem kleinen Glasgefäß *g* befanden, absorbiert.

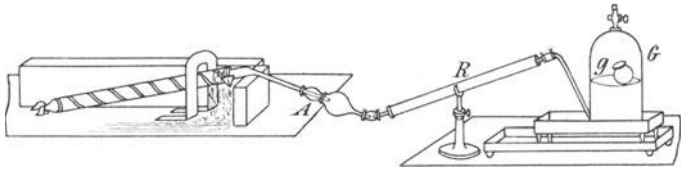



Fig. 116. Verbrennung nach Berzelius.

Am Schluß der Verbrennung wurde der hinterste Teil der Röhre stark erhitzt, wobei sich das daselbst befindliche Chlorat zersetzte und das entwickelte Sauerstoffgas alles etwa noch in der Verbrennungsröhre oder den andern Teilen des Apparats enthaltene Kohlendioxyd nach der Glocke *G* trieb.

Zu diesen Verbrennungen verwendete Berzelius ausschließlich Bleisalze organischer Substanzen. Da aber hierbei das zurückbleibende Bleioxyd einen Teil des überschüssig vorhandenen Kochsalzes zersetzte, unter Bildung von Chlorblei und Ätznatron, welch letzteres Kohlendioxyd zurückhalten mußte, wurde die Kohlendioxydmenge, die 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 Wasserstoffgehalts der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Die letztern ließen bei der Verbrennung stets einen beträchtlichen Teil ihres Stickstoffs als salpetrige Säure austreten, und die Analyse ergab infolgedessen meist Resultate, die sich von den richtigen weit entfernten.

Gay-Lussac[1]) gebührt das Verdienst, durch Einführung des Kupferoxyds[2]) den ersten Grund zu einer genauen Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen gelegt zu haben; indem er die mit ihrem zwanzigfachen Gewicht Kupferoxyd gemengte Substanz in ein aufrecht stehendes einseitig

[1]) Ann. de chim. **95**, 184 (1815); **96**, 53 (1815). — Vgl. Döbereiner, Schweig. Journ. **17**, 369 (1816).

[2]) Über die Verwendbarkeit andrer Metalloxyde: Kurtenacker, Z. anal. **50**, 548 (1911). — Am geeignetsten wäre danach Kobaltokobaltioxyd. — Auzies empfiehlt Thorerde, Bull. (4) **9**, 814 (1911).

zugeschmolzenes Glasrohr brachte, in das noch Kupferdrehspäne gefüllt wurden, war er imstande, die Analyse der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure und andrer 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, 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 Heft des Jahrgangs 1831 von Poggendorffs Annalen durchliest und die dazugehörige und hier wiederholte Abbildung (Fig. 117) betrachtet, so gewinnt man anfangs zumal bei der schlichten Art der Darstellung gewiß nicht den Eindruck, als habe man es mit einer Arbeit von epochemachender Bedeutung zu tun. Diesen Eindruck haben auch Liebigs 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 Abgelauschtes zu eigenem Ruhme zu verwerten suchten.

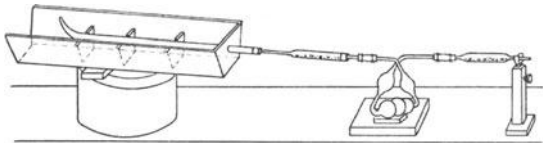


Fig. 117. Verbrennung nach Liebig.

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 bajonettförmige 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 unsaubern Kohlenfeuerung, Anwendung des beiderseits offnen Rohrs

usf., tangiert nicht das Wesen des Verfahrens, nach welchem nunmehr seit über achtzig Jahren in der ganzen Welt fast ausschließlich gearbeitet wird.

Nur noch eines Apparats sei kurz gedacht, des von Hess[1]) in Vorschlag gebrachten, später von Erdmann und Marchand[2]) modifizierten, mit Wein-

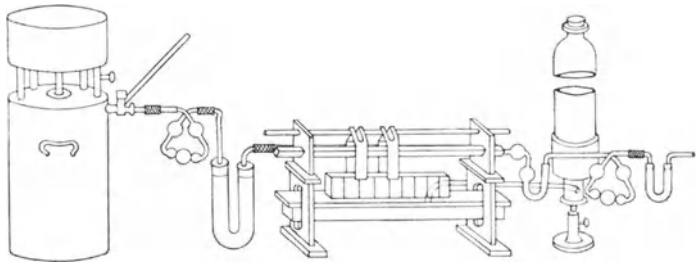


Fig. 118. Verbrennung nach Erdmann und Marchand.

geistofen gespeisten Verbrennungssystems, das zum erstenmal vollkommen die Anordnung aller Bestandteile zeigt, wie sie seither in Anwendung stehn (Fig. 118).

## 2. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzen, die außer diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig.)

### A. Nicht besonders flüchtige Substanzen.

Diese werden in einem beiderseits offnen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, oder, noch besser, aber natürlich weit kostspieliger, aus Quarzglas[3]), das um 12—15 cm länger ist als der benutzte Ofen, verbrannt. Die Beschickung des Rohrs, das 10—14 mm lichte Weite haben soll — bei einer Wandstärke von zirka 2 mm — ist aus folgender Skizze zu ersehen (Fig. 119):

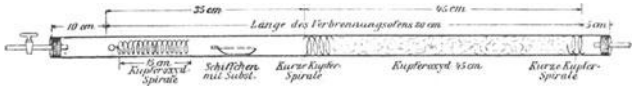



Fig. 119. Verbrennungsrohr.

Das benutzte Kupferoxyd wird am besten durch Oxydation von Kupferdraht oder Kupferdrehspänen gewonnen, auch gekörntes Oxyd ist wohl verwendbar. Es wird beiderseits von kurzen, gut anschließenden Röllchen aus Kupferdrahtnetz zusammengehalten, die beim nachfolgenden Ausglühen des Rohrs im Sauerstoffstrom oxydiert und dadurch an ihrer Stelle fixiert werden.

Die Substanz (0.15—0.3 g) wird in einem Platin-, Kupfer- oder Porzellanschiffchen von 3—5 cm Länge abgewogen.

Hinter dieses schiebt man eine Spirale aus oxydiertem Kupferdraht von 10—15 cm Länge, die um einen am hintern Ende zu einer Schlinge gedrehten starken Draht gewickelt ist.

---

[1]) Pogg. **46**, 179 (1839).

[2]) J. pr. (1) **27**, 129 (1842).

[3]) Von Heraeus für ca. 130 Mk. zu beziehen. — Dennstedt, B. **41**, 604 (1908). — Willstätter und Pfannenstiel, Ann. **358**, 232 (1908).

Das Rohr wird durch gut schließende, einfach durchbohrte Kautschukstopfen[1]), die nahezu zylindrische Form haben sollen, einerseits mit den Gasometern bzw. Trockenapparaten, anderseits mit den Absorptionsröhrchen verbunden.

Einen Quecksilberverschluß an Stelle des Kautschukstopfens verwendet Marek.[2])

Man braucht je einen großen Luft- und Sauerstoffgasometer[3]) und trocknet die Gase vor ihrem Eintritt in das Rohr zunächst in mit Schwefelsäure beschickten Waschflaschen, läßt sie dann durch Absorptionstürme oder Röhren, die Natronkalk, Chlorcalcium und Ätzkali enthalten, passieren und schließlich in einen Habermannschen Hahn treten, der gestattet, nach Wunsch Luft oder Sauerstoff in genau reguliertem Strom austreten zu lassen. Zwischen den Habermannschen Hahn und das Verbrennungsrohr schaltet man noch einen kleinen, mit wenigen Tropfen Schwefelsäure beschickten Blasenzähler ein.

Das Plus (bis zu 0.3%) an Wasserstoff, das man gewöhnlich findet, soll nach Muller[4]) aus dem Verbindungsschlauch von Trocknungsapparat und Verbrennungsröhre stammen. Lieben hat sich schon vor nahezu vierzig Jahren[5]) in gleichem Sinn geäußert: „Wendet man ... zur Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem für Sauerstoff oder Luft bestimmten Reinigungs- und Trocknungsapparat lange Kautschukröhren an, so ist die Wirkung in vielen Fällen (es hängt dies von der sehr ungleichen Beschaffenheit des Kautschuks ab) ungefähr dieselbe, wie wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde." Man benutzt aus diesem Grund für den obigen Zweck und in allen ähnlichen Fällen entweder Glas oder dünne biegsame Bleiröhren.

### Absorptionsapparate für Kohlendioxyd und Wasser.

Ein U-förmiges Rohr, das mit erbsengroßen Körnern von schaumigem Chlorcalcium (pro analysi, Merck) gefüllt ist, dient zur Absorption des Wassers. Da das Chlorcalcium freien Ätzkalk oder basische Magnesiumsalze zu enthalten pflegt, die Kohlendioxyd zurückhalten würden, wird durch das Röhrchen vor erstmaligem Gebrauch einige Stunden Kohlendioxyd und dann wieder Luft geleitet. Vorher trocknet man das Chlorcalcium, indem man es in einem weiten, etwas schräg abwärts geneigt in eine Klammer eingespannten Reagensrohr so lange vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis sich an dem kältern Teil des Rohrs kein Wasser mehr niederschlägt[6]). Das Chlorcalciumrohr wird mittels 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 starkwandigen Kautschukschlauchs wird das Chlorcalcium-Rohr anderseits Glas an Glas mit dem zur Kohlensäureabsorption bestimmten Kaliapparat verbunden, der seinerseits noch ein weitres in seiner ersten Hälfte mit Natronkalk, in der zweiten mit Chlorcalcium be-

[1]) Siehe hierzu Ditmar, Gummi-Ztg. **20**, 465 (1908).

[2]) J. pr. (2) **76**, 180 (1907); **79**, 510 (1909).

[3]) Darstellung von Sauerstoff für die Elementaranalyse aus Wasserstoffsuperoxydlösung und Kaliumpermanganat: Seyewetz und Poizat, C. r. **144**, 86 (1907). — Bull. (4) **1**, 501 (1907). Bombensauerstoff muß aus Luft dargestellt sein; Elektrolytsauerstoff ist wasserstoffhaltig.

[4]) Bull. (3) **33**, 953 (1905).

[5]) Ann. **187**, 143 (1877).

[6]) Dennstedt, B. **41**, 602 (1908).

schicktes U-Rohr angefügt enthält. An Stelle des Kaliapparats[1]) verwendet man mit Vorteil auch ein Natronkalkrohr[2]). In jedem Fall wird mit dem letzten Natronkalk-Chlorcalciumrohr noch ein weitres, ungewogenes Röhrchen mit Calciumchlorid oder, falls man keinen Kaliapparat benutzt, ein Blasenzähler angefügt (Fig. 120).

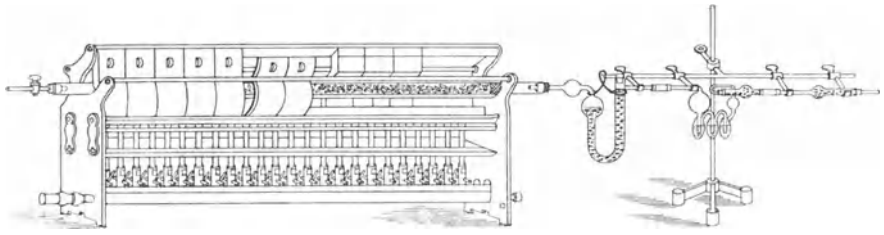


Fig. 120. Absorptionsapparate für Kohlendioxyd und Wasser.

Der meist benutzte Geißlersche Kaliapparat wird mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1.27 durch Einsaugen soweit gefüllt, daß die drei untern Gefäße zu $^1/_4$ gefüllt sind. Nach je drei Verbrennungen muß die Lauge erneut werden. Benutzt man ein Natronkalkrohr, so ist es nach jedesmaligem Gebrauch frisch zu füllen.

Wenn die Absorptionsapparate nicht im Gebrauch oder auf der Wage sind, werden sie durch mit Glasstäbchen versehene Schlauchenden verschlossen gehalten.

### Vorbereitung und Durchführung der Analyse[3]).

Vor dem erstmaligen Gebrauch ist das Verbrennungsrohr samt der Kupferspirale im Sauerstoffstrom auszuglühen. Man legt das Rohr zu diesem Behuf in den ca. 80 cm langen Verbrennungsofen derart ein, daß es an der dem Trockensystem zugewendeten Seite 10 cm, an der andern 5 cm aus dem Ofen herausragt, und leitet nun solange Sauerstoff hindurch, bis er sich am freien Ende eines an das Rohr angesteckten Chlorcalciumröhrchens durch Entflammen eines glimmenden Holzspans nachweisen läßt. Nun läßt man die erste Hälfte des Rohrs erkalten, während man Luft einleitet, fügt die Absorptionsapparate an, nimmt die oxydierte Kupferspirale heraus und schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis auf einige Zentimeter 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 (bzw. den Blasenzähler) streichen.

Nun erhitzt man die Kupferoxydspirale zum Glühen und schreitet mit dem Erhitzen des Rohrs langsam gegen die Substanz fort, bis sie ganz

---

[1]) Pouget und Chouchak schlagen neuerdings wieder die Verwendung titrierter Barytlauge und volumetrische Bestimmung des Kohlendioxyds vor: Bull. (4) **3**, 75 (1908).

[2]) Der Natronkalk darf nicht zu trocken sein, weil er sonst kein Kohlendioxyd aufnimmt. Er muß beim vorsichtigen Erhitzen in einer Eprouvette reichlich Wasser abgeben; ist das nicht der Fall, so muß er entsprechend (z. B. durch Überleiten feuchter Luft) präpariert werden. Dennstedt, B. **41**, 603 (1908).

[3]) Ausführliche Beschreibung der Ausführung von Elementaranalysen: Benedict, Elementary Organic Analysis, Easton Pa. (1900). — Kenzo Suto, Z. anal. **48**, 1 (1909). — Siehe auch Walker und Blackadder, Ch. News **99**, 5 (1909).

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 Rohrs) allmählich abgelöscht, eventuell noch im Rohr sichtbares Wasser durch Anhalten einer heißen Kachel oder durch ein Spiritusflämmchen ausgetrieben und zur Verdrängung des Sauerstoffs aus den Absorptionsapparaten Luft in lebhaftem Tempo durchgeleitet. Die Absorptionsapparate werden, wenn keine Spanreaktion mehr erfolgt, abgenommen und verschlossen eine halbe Stunde im Wägezimmer (zum Temperaturausgleich) belassen, worauf die Wägung erfolgt. Man verschließt nun das Verbrennungsrohr am vordern Ende durch einen Kautschukstopfen, am andern Ende durch ein Natronkalkchlorcalciumrohr. Vor Beginn der nächsten Verbrennung braucht man nur Schiffchen und Kupferoxydspirale zu entfernen und die Kupferoxydschicht im Luftstrom zur Rotglut zu erhitzen.

Was die Wahl des Verbrennungsofens anbelangt, so sind die meist benutzten Typen von Glaser[1]), Erlenmeyer[2]), Volhard[3]), Fuchs[4]), Kekulé und Anschütz[5]) ziemlich gleichwertig, doch ist der Gaskonsum beim Volhardschen Ofen (der außerdem der billigste ist) am geringsten und auch die Belästigung des Experimentators durch Hitze und unvollkommen verbrannte Gase hier auf das Minimum beschränkt. — Zum Schutz des Rohrs empfiehlt sich — noch mehr als eine Tonrinne — ein untergelegter Streifen 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 Substanzen[6])

werden in einem GlasKügelchen mit angeschloßner zugeschmolzner Capillare, oder nach Zulkowsky[7]) zur Wägung gebracht, und das angefeilte Capillarende knapp vor dem Einschieben des Schiffchens abgebrochen. Man legt das Kügelchen derart in das Schiffchen, daß das offne Ende der Capillare auf dem Rand des letztern aufruht und gegen die Seite der Absorptionsgefäße gerichtet ist.

Die Verbrennung wird sehr vorsichtig und zuerst bloß im Luftstrom ausgeführt; erst wenn das ganze Rohr zum Glühen erhitzt ist, leitet man Sauerstoff ein.

Substanzen, die selbst diese Art des Arbeitens wegen allzu großer Flüchtigkeit nicht vertragen, werden in einen vor das Rohr geschalteten Blasenzähler gebracht, und so ihr Dampf zugleich mit dem Luftstrom durch die Verbrennungsröhre getrieben[8]). Man kann dann nach Dennstedt zur feinern Regulierung der Verdampfung noch eine Teilung des Sauerstoffstroms vornehmen, wobei ein schwächerer, regulierbarer Nebenstrom durch das die

---

[1]) Suppl. **7**, 213 (1869). — Verbesserte Eisenkerne hierzu: Skraup, M. **23**, 1163 (1902).
[2]) Ann. **139**, 70 (1866).
[3]) Ann. **284**, 233 (1894).
[4]) B. **25**, 2723 (1892).
[5]) Ann. **228**, 301 (1885).
[6]) Siehe auch S. 197. — Ferner Kassner, Z. anal. **26**, 585 (1887). — Dudley, B. **21**, 3172 (1888). — Reichardt, Arch. **227**, 640 (1889). — Warren, Am. J. Sci. (3) **38**. 387 (1889).
[7]) M. **6**, 450 (1885). — Kopfer, Z. anal. **17**, 15 (1878). — Siehe auch S. 173.
[8]) Siehe dazu auch Clarke, Am. soc. **34**, 746 (1912). — Reid, Am. soc. **34**, 1033 (1912).

Substanz enthaltende U-Rohr geleitet wird. Fig. 121 gibt die Anordnung wieder.

Das U-Rohr mit dem gabelförmigen capillaren Ansatzrohr kann mit Hilfe eines Metallhakens an die Wage gehängt und so die Substanz abgewogen werden.

Der vom Trockenapparat kommende Sauerstoff teilt sich bei *a*, der durch das einfache Rohr gehende Hauptstrom läßt sich am Schrauben-Quetschhahn *b*, der durch das U-Rohr gehende Nebenstrom durch den Quetschhahn *c* regulieren. Das Gas tritt zunächst durch einen kleinen, ganz aus Glas gefertigten, mit einigen Tropfen Schwefelsäure gefüllten Blasenzähler und dann durch das U-Rohr über die zu verdampfende Substanz. Je nach der Flüchtigkeit derselben muß dieser Strom geregelt werden. In den meisten Fällen wird man nur einen sehr geringen Bruchteil des Hauptstroms nötig haben; aus diesem Grund hat auch das in die Schwefelsäure eintauchende Rohr des Blasenzählers eine sehr fein ausgezogene Spitze.

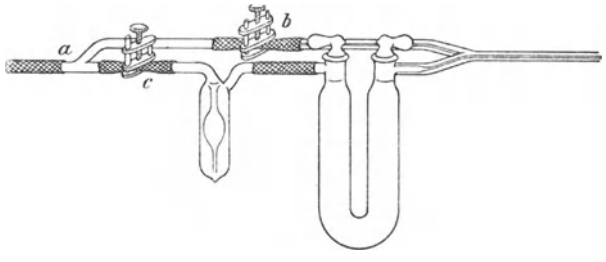


Fig. 121. Apparat von Dennstedt.

Ist die Substanz vollständig verdampft, so läßt man noch einige Zeit einen etwas stärkern Sauerstoffstrom hindurchgehen und erwärmt endlich das U-Rohr einige Male vorsichtig mit der Gasflamme.

Meist 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, der das Freilegen eines Teils der Röhre gestattet (wie der Glasersche) von Vorteil.

### C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen

werden meist nach den Methoden der Gasanalyse untersucht[1]).

Willstätter[2]) empfiehlt für solche Fälle die Dennstedtsche Methode.

Literatur.

Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig (1877).
Cl. Winkler, Gasanalyse. Freiberg (1901).
Hempel, Gasanalytische Methoden. Braunschweig (1890). — Z. an. **31**, 445 (1902).
Siehe auch Voldere, Bull. soc. Chim. Belg. **22**, 37 (1908). — Ferner S. 241 u. 280.

### D. Schwer analysierbare Substanzen.

Die Tatsache, daß manche Substanzen bei der Elementaranalyse ungenügende Zahlen geben, kann verschiedene Ursachen haben. — So kann durch Abspaltung eines Gases, das unverbrannt entweicht, ein Minus an Kohlenstoff, eventuell auch an Wasserstoff resultieren. Namentlich Substanzen, die beim

[1]) Elementaranalyse des Kohlensuboxyds: Diels und Wolf, B. **39**, 694 (1906). — Verbrennung des Ketens: Staudinger und Klever, B. **41**, 596 (1908). — Butan: Weiz, B. **42**, 2554 (1909). — Azomethan: Thiele, B. **42**, 2578 (1909). — Blausäure, Kohlenoxysulfid: Willstätter und Wirth, B. **42**, 1917, 1918 (1909). — Vinylacetylen: Willstätter und Wirth, B. **46**, 538 (1913).

[2]) B. **42**, 1917 (1909).

Verbrennen Kohlenoxyd[1]) oder Methan[2]) entwickeln und ebenso solche, die viel Methoxyl enthalten[3]), geben oftmals unbefriedigende Zahlen.

In solchen Fällen ist es nötig, das Verbrennungsrohr besonders lang zu wählen[4]), oder, wie bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen, an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat (siehe S. 169) zu verwenden.

Das früher viel geübte Verbrennen im geschloßnen (Bajonett-) Rohr nimmt man zweckmäßiger so vor, daß man die Füllung des Verbrennungsrohrs mit Kupferoxyd oder Bleichromat wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bewirkt (nur daß keine blanke Kupferspirale zur Verwendung gelangt). Nach Beendigung der Verbrennung, wenn die Lauge im Kaliapparat zurückzusteigen droht, öffnet man den Geißlerschen Hahn und leitet Sauerstoff und schließlich Luft durch das Rohr[5]).

Andre Substanzen dagegen sind schwer verbrennlich, d. h. sie hinterlassen schwer oxydierbare Kohle.

Um solche Substanzen vollkommen zu oxydieren, mischt man sie im Schiffchen (am besten Platin- oder Kupferschiffchen) mit pulverförmigem Kupferoxyd. Bleichromat, eventuell noch Mangansuperoxyd[6]) oder mit dem vierfachen Volumen Platinschwamm[7]), oder gibt noch eine 10 cm lange Schicht[8]) Platinasbest in das Rohr (Herzig und Faltis).

Scholl und Weitzenböck[8]) benutzen mit großem Erfolg den Dennstedtschen Kontaktstern[9]), der zwischen Schiffchen und Kupferoxyd gebracht und von Anfang an auf deutliche Rotglut erhitzt wird. Auch Hans Meyer, Bondy und Eckert[10]) haben mit diesem Verfahren gute Resultate erzielt.

## 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]) Biltz, B. **41**, 1390 (1908).

[2]) Liebermann und Kardos, B. **46**, 203 (1913).

[3]) Fabinyi und Széki, B. **43**, 2678 (1910).

[4]) R. Meyer und Saul, B. **26**, 1275 (1893). — Abel, B. **37**, 372 (1904). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. **20**, 748 (1899). — Gundermann, Diss. Würzburg (1909), S. 51. — Schneider, B. **42**, 3418 (1909).

[5]) Beispiele von Analysen schwer analysierbarer Substanzen: Hoogewerff und van Dorp, Rec. **3**, 358 (1884). — Zincke und Breuer, Ann. **226**, 26 (1884). — Lippmann und Fleißner, M. **7**, 9 (1886). — Claisen, B. **25**, 1768 (1892). — Wegscheider, M. **14**, 313 (1893). — Skraup, M. **14**, 476 (1893). — Smith, Am. **16**, 391 (1894). — Guareschi und Grande, Rendiconti Acad. Torino **33**, 16 (1894). — Hesse, Am. **18**, 727 (1896). — Haber und Grinberg, Z. anal. **36**, 558 (1897). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. **20**, 748 (1899). — Rosenheim und Löwenstamm, B. **35**, 1124 (1902). — Rosenthaler, Arch. **243**, 499 (1905). — Veraguth, Diss. München (1905), S. 69, 82. — Muller, Bull. (3) **33**, 951 (1905). (Cyanide.) — Mayerhofer, M. **28**, 593 (1907). — Tafel und Houseman, B. **40**, 3748 (1907). — Cohen, Arch. **245**, 244 (1907). — Nölting und Philipp, B. **41**, 581 (1908). — Emmerling, B. **41**, 1374 (1908). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 27. — Cohen, Arch. **245**, 244 (1907); **246**, 512 (1908). (Cholesterine.) — Kaufmann und Albertini, B. **42**, 3780 (1909). — Busch und Fleischmann, B. **43**, 749 (1910). — Kauffmann und Pannwitz, B. **43**, 1212 (1910). — Bugge und Bloch, J. pr. (2) **82**, 512 (1910). — Horrmann, B. **46**, 2793 (1913).

[6]) Ulffers und Janson, B. **27**, 97 (1894).

[7]) Demel, B. **15**, 604 (1892).

[8]) B. **43**, 342 (1910). — Siehe auch Wislicenus und Ruß, B. **43**, 2734 (1910).

[9]) Siehe S. 178. — Über eine andre Kontaktvorrichtung aus Platindrahtnetz: Heraeus, Z. chem. Appar. **1**, 541 (1906).

[10]) M. **33**, 1451 (1912). — Siehe auch Herzig und Faltis, M. **35**, 1004 (1914).

Das Verbrennungsrohr muß um 10 cm länger sein als das sonst angewendete. Es ragt sonach 15 cm aus dem Ofen heraus und ist bis 3 cm vom Ende mit einer zwischen zwei Kupferdrahtpfropfen eingeschlossenen 8 cm langen Schicht gekörntem Bleisuperoxyd — das durch Digerieren mit Salpetersäure usw. von Bleioxyd befreit sein muß[1]) — beschickt. Dieser Teil der Röhre wird durch einen kurzen Lufttrockenkasten andauernd auf 160—180° erhitzt.

Im übrigen wird die Verbrennung in üblicher Weise durchgeführt, indem man zuerst im Luftstrom erhitzt und erst Sauerstoff einleitet, bis die Substanz verkohlt ist, weil sonst, namentlich bei Nitrokörpern, stürmischer Reaktionsverlauf eintreten kann[2]).

Außer dem von Kopfer[3]) zur Bindung der Stickstoffoxyde zuerst vorgeschlagenen Bleisuperoxyd werden gelegentlich Mangandioxyd[4]), chromsaures Kalium[5]), Nickel[6]), häufiger blanke Kupferspiralen[7]) benutzt.

Das früher[8]) empfohlene Silber ist zur Reduktion der Stickoxyde vollständig unbrauchbar[9]).

Meist 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, die mit Methylalkohol[10]) oder Ameisensäure, nicht aber im Wasserstoffstrom reduziert worden ist[11]). — In Ausnahmefällen muß man eine bis 30 cm lange Kupferspirale anwenden[12]).

Zur richtigen Herstellung der Kupferspirale[13]) benutzt man ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (Einschmelzrohr), das 5—6 cm länger sein muß, als die Spirale. Auf den Boden der Röhre gibt man etwas Asbest, darauf $^1/_2$ ccm reinen Methylalkohol, erhitzt die Spirale möglichst der ganzen Länge nach zum Glühen, führt sie rasch in das Rohr, das man mit einem Tuch umwickelt in der andern Hand hält, setzt sofort auf das offne Rohrende einen gutschließenden Kork, der ein Glasrohr mit Hahn trägt und verbindet mit der Wasserstrahlpumpe. Man evakuiert bis das Rohr erkaltet ist.

Besser als Bleisuperoxyd soll nach Dennstedt und Hassler[14]) ein Gemisch von gleichen Teilen Superoxyd, „nach Dennstedt", das man zur Abspaltung ev. vorhandener Kohlensäure auf 320—350° erhitzt hat, und von Mennige, die durch Überleiten von Luft über dieses Superoxyd bei 400—450° erhalten wird, wirken.

---

[1]) Über Bleisuperoxyd siehe Dennstedt und Haßler, Z. anal. **42**, 417 (1903). — Weil, B. **43**, 149 (1910). — Dennstedt und Haßler, B. **43**, 1197 (1910).

[2]) Kunz-Krause und Schelle, Arch. **242**, 267 (1904).

[3]) Z. anal. **17**, 28 (1878).

[4]) Perkin, Soc. **37**, 457 (1880). — B. **13**, 581 (1880).

[5]) Perkin, Soc. **37**, 121 (1880).

[6]) Kurtenacker, Z. anal. **50**, 548 (1911).

[7]) Klingemann, B. **22**, 3064 (1889). — Tower, Am. soc. **21**, 596 (1899). — Benedict, Am. **23**, 334 (1900).

[8]) Dennstedt, Gazz. **28**, 78 (1898).

[9]) Ehmich, M. **13**, 78 (1892). — Hermann, Z. anal. **44**, 686 (1905). — Kurtenacker, Z. anal. **51**, 639 (1912).

[10]) Siehe aber Heydenreich, Z. anal. **45**, 741 (1906).

[11]) Siehe S. 192.

[12]) R. Meyer und Saul, B. **26**, 1275 (1893). — Abel, B. **37**, 372 (1904). — Bülow und Schaub, B. **41**, 2359 (1908).

[13]) Ostrogovich, Ch. Ztg. **33**, 1187 (1909).

[14]) Ch. Ztg. **33**, 770 (1909).

Eine andre Methode zur Reduktion der Stickstoffoxyde rührt von Benedict[1]).

Das Rohr wird in üblicher Weise mit Kupferoxyd 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 mg) reiner Kandiszucker, Benzoesäure oder Naphthalin gebracht und das Schiffchen bis auf 1 cm an das glühende Kupferoxyd herangerückt.

Man beginnt die Verbrennung im Luftstrom. Die zuerst verbrennende Benzoesäure (bzw. Naphthalin oder Zucker) reduziert das zunächst liegende Kupferoxyd, 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 dann im geschlossenen Rohr oder im Stickstoffstrom verbrennen.

Bei der Berechnung der Analyse muß natürlich ein der benutzten Menge des Zuckers usw. entsprechender Abzug gemacht werden.

Es entsprechen:

1 Gramm Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$:
0.5791 g $H_2O$ log. Faktor = 0.76272—1
1.5430 g $CO_2$ „ „ = 0.18836

1 Gramm Benzoesäure $C_7H_6O_2$:
0.4428 g $H_2O$ log. Faktor = 0.64622—1
2.5235 g $CO_2$ „ „ = 0.40201

1 Gramm Naphthalin $C_{10}H_8$:
0.5627 g $H_2O$ log. Faktor = 0.75025—1
3.4357 g $CO_2$ „ „ = 0.53602.

Dunstan und Carr[2]) sowie Haas[3]) empfehlen für schwerverbrennliche stickstoffhaltige Substanzen Zusatz von Kupferchlorür.

## 4. Analyse halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen[4]).

Solche werden entweder mit Bleichromat[5]) und Bleisuperoxyd[6]) verbrannt, oder man legt eine mehrere Zentimeter lange Schicht von Silberband[7]) oder -blech hinter das Kupferoxyd[8]), weit weniger gut eine Kupferspirale.

Das Bleichromat muß schwer schmelzbar sein[9]), was durch Zusatz von

[1]) Elementary organic analysis, S. 60. — Am. **23**, 343 (1900).
[2]) Proc. **12**, 48 (1896).
[3]) Soc. **89**, 571 (1906).
[4]) Schwer verbrennliche halogenhaltige Substanzen: Mauthner und Suida, M. **2**, 111 (1881). — V. Meyer und Wachter, B. **25**, 2632 (1892). — Gundermann, Diss. Würzburg (1909), S. 51. — Schwer verbrennliche schwefelhaltige Substanzen: V. Meyer und Stadler, B. **17**, 1577 (1884). — Siehe auch Anschütz, Ann. **359**, 207 Anm. (1908). — Bugge und Bloch, J. pr. (2) **82**, 512 (1910).
[5]) Carius, Ann. **116**, 28 (1860). — Liebig, Anleitg. (1837), S. 32.
[6]) Henry, Journ. pharm. **20**, 59 (1834). — Overbeck, Arch. **1854**, 2. — Kopfer, Z. anal. **17**, 28 (1878).
[7]) Über Silberspiralen: Fiske, B. **45**, 870 (1912).
[8]) Kraut, Z. anal. **2**, 242 (1863). — Stein, Z. anal. **8**, 83 (1869).
[9]) Die einzelnen 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 Gebrauch untauglich mache. Ein brauchbares Präparat liefert E. Merck. — Siehe auch de Roode, Am. **12**, 226 (1890). — Remsen, Am. **18**, 803 (1896).

Bleioxyd bei der Fabrikation erreicht wird, und kann auch zweckmäßig nach Völkers Vorschlag[1]) mit Kupferoxyd vermengt werden.

Verbrennt man schwefelhaltige Substanzen mit Kupferoxyd, so muß man den Schiffcheninhalt mit Mennige oder einer Mischung von Bleichromat mit $^1/_{10}$ Teil Kaliumbichromat überschichten.

Gorup-Bésanez[2]) empfiehlt für stark halogenhaltige Körper Vermischen der Substanz mit dem gleichen Gewicht Bleioxyd. Beilstein und Kuhlberg[3]) benutzten für schwer verbrennliche, chlorhaltige Körper Quecksilberoxyd und Kupferoxyd und hielten das Ende der Verbrennungsröhre kalt, um das gebildete Sublimat zurückzuhalten.

Johnson und Hawes[4]) empfahlen an Stelle des Bleichromats geschmolzenes, mit frisch geglühtem Porzellanton gemischtes Kaliumbichromat.

## 5. Analyse von Kohlenstoffverbindungen, die anorganische Bestandteile enthalten.

Verbindungen, die Alkalien oder Erdalkalien enthalten, nehmen einen Teil der Kohlensäure auf, die entweder bestimmt und dem in den Absorptionsapparaten aufgefangenen Kohlendioxyd hinzugerechnet werden muß, oder deren Fixation durch das Alkali man in geeigneter Weise verhindert.

Lieben und Zeisel[5]) geben der erstgenannten Art des Arbeitens den Vorzug und verfahren namentlich zur Calciumbestimmung 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 Ankleben an das Glasrohr während der Verbrennung möglichst zu verhüten, sind an seiner untern Seite außen drei Streifchen aus dickem Platinblech angeschweißt, die gewissermaßen als Füße dienen. Außerdem ist das Rohr an der einen Mündung mit zwei angeschweißten soliden Handhaben versehen, die bequemes Herausziehen mit Hilfe eines Kupferdrahts nach beendeter Verbrennnung ermöglichen. Man zieht es erst heraus, nachdem es im trocknen Luftstrom völlig erkaltet ist, bringt das Schiffchen in das Wägeröhrchen und erfährt so das Gewicht der bei der Verbrennung hinterbliebenen Asche, ohne Verunreinigung mit Kupferoxyd besorgen zu müssen, das sonst so leicht in das Schiffchen fällt und die Aschenbestimmung wertlos macht. Das Schiffchen wird nunmehr noch vor dem Gebläse heftig bis zur Gewichtskonstanz geglüht und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht der Kohlensäure, die noch vom Kalk zurückgehalten worden ist, während die hinterbleibende Asche aus reinem Calciumoxyd besteht.

Meist wird man den zweiten Weg einschlagen und vermischt die Substanz im Schiffchen entweder mit Kaliumchromat (Wislicenus[6]), mit Chromoxyd (Schwarz und Pastrovich[7]), Kupferphosphat (Gaultier de

[1]) Chem. Gaz. **1849**, 245.
[2]) Jb. **1862**, 558.
[3]) J. pr. (1) **108**, 268 (1869).
[4]) C. **1874**, 439.
[5]) M. **4**, 27 (1883).
[6]) Ann. **116**, 13 (1873).
[7]) B. **13**, 1641 (1880). — Siehe auch S. 283.

Claubry[1]), Wolframsäure (Cloëz[2]) oder Kieselsäure (Schaller[3]), weniger gut Antimonoxyd oder Borsäure (Fremy).

Wenn man 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 $^1/_{10}$ Kaliumbichromat bewährt[4]).

Zur Analyse des stark asche(baryt-)haltigen und hygroskopischen, bei 110° getrockneten Saponins geht z. B. Rosenthaler[5]) folgendermaßen vor:

Die Wägung wird in einem kleinen durch Gummistöpsel verschließbaren Reagensglas vorgenommen, dessen Boden durch Ausblasen so dünn gemacht ist, daß er leicht durchgestoßen werden kann. Auf den Boden des Gläschens kommt eine Schicht Bleichromat-Kaliumbichromatgemisch, dann wird das verkorkte Gläschen tariert, das Saponin hineingefüllt und wieder unter Verschluß gewogen. Darauf kommt nun wieder Chromat und wird mit dem Saponin durch Schütteln gemischt. Hierauf wird das Gläschen mit einem ausgeglühten Kupferdraht umwickelt — um Anschmelzen an das Verbrennungsrohr zu verhindern — und nach Entfernen des Stöpsels rasch in das Verbrennungsrohr eingeschoben, das erst halb mit Kupferoxyd gefüllt ist. Nun wird der Boden des Gläschens mit einem Glasstab durchgestoßen und das Rohr zu Ende gefüllt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen von Antimonpentachlorid mit organischen Substanzen bereitete Rosenheim und Löwenstamm[6]) zum Teil überhaupt unüberwindliche Schwierigkeiten.

Wie bei der Analyse von Substanzen, die sonstige anorganische Bestandteile enthalten, zu verfahren ist, wird bei der Besprechung der Bestimmung dieser Elemente angeführt.

## 6. Analyse hygroskopischer Substanzen.

Die Verbrennungen des Rhodophyllins führten Willstätter und Pfannenstiel[7]) in Röhren von Quarz und Bergkrystall[8]) aus, und zwar mit Rücksicht auf die Aschenbestimmung im Platinschiffchen.

Alle Wägungen der Substanz mußten, weil sie sehr hygroskopisch ist, durch Differenzwägung aus verschließbaren Wägegläsern ausgeführt werden, und zwar ohne Umfüllung in denselben Gefäßen, in denen die Substanzen auch getrocknet worden waren. Es ist zweckmäßig, dafür birnenförmige Kölbchen (Inhalt ca. 20 ccm) mit eingeschliffnem Aufsatz zum Evakuieren, und Stopfen anzuwenden (Fig. 122). Die Form der Wägekölbchen ist dafür wichtig, daß sich die Substanzen ohne Verstäubung in das Schiffchen

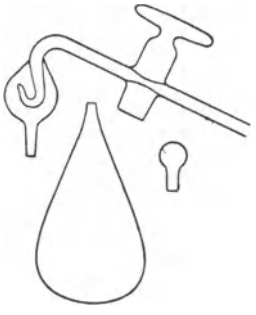


Fig. 122. Wägeglas für hygroskopische Substanzen.

[1]) C. r. **15**, 645 (1842).
[2]) Bull. (2) **1**, 250 (1864).
[3]) Bull. (2) **2**, 414 (1864).
[4]) Benedict, Elementary organic analysis, S. 70. — Fres., 6. Aufl., **2**, 29.
[5]) Arch. **243**, 498 (1905).
[6]) B. **35**, 1124 (1902).
[7]) Ann. **358**, 232 (1908).
[8]) Siehe S. 162.

oder in das Mischrohr ausschütten lassen. Zur Trocknung waren die mit Rhodophyllin beschickten Kölbchen in Bädern von 105—140° Tag und Nacht mit der Pumpe in Verbindung. In die evakuierten Gefäße läßt man die Luft langsam durch Trockenapparate wieder zutreten.

Um bei der Elementaranalyse sehr hygroskopischer Substanzen die Bestimmung, namentlich des Wasserstoffs, möglichst genau ausführen zu können, wägt Stein[1]) die nur an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Substanz im Schiffchen ab und bringt es in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre; damit nicht der Versuch durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Blechrinne 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 der Apparat auf Dichte geprüft ist, zündet man in 10 cm Abstand hinter dem Schiffchen einen oder zwei Brenner an und leitet einen auf diese Weise erhitzten, vollkommen trocknen 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 Luftstroms und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Äther wieder zum Vorschein zu kommen. Der Apparat wird nun wieder auf Schluß geprüft und die einzelnen Teile gewogen. Die Wägung des Kaliapparats mit dazugehöriger Kaliröhre läßt erkennen, ob Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, und die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt. Zeigt sich in einem Fall gar kein Wasser in der Chlorcalciumröhre, so ist die Wägung nichtsdestoweniger vorzunehmen, da es bei geringerm Wassergehalt der Substanz oder höherer Temperatur des Luftstroms 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 trocknen Substanz beginnen. Anstatt durch Abkühlung der Chlorcalciumröhre zu prüfen, ob die Austrocknung vollendet ist, ist es sicherer, nach der Wiederanfügung aller Apparate eine Zeitlang zu erhitzen und zum zweitenmal, diesmal jedoch nur die Chlorcalciumröhre, zu wägen.

In Fällen, wo 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 entzündet unter dem Blech einen Brenner. Noch bequemer ist die Anwendung eines kleinen Lufttrockenkastens. Siehe S. 168. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers.

## 7. Analyse explosiver Substanzen.

Oftmals lassen sich explosive, namentlich auch hoch nitrierte Verbindungen anstandslos verbrennen, wenn man für genügende Verteilung der Substanz im Rohre sorgt[2]), eine lange Kupferspirale vorlegt und sehr langsam erhitzt[3]).

Man verwendet in solchen Fällen ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupfer, und bringt die mit pulverförmigem Kupferoxyd gemischte Substanz, von der

[1]) Z. anal. **5**, 33 (1866).

[2]) Eder, B. **13**, 172 (1880). — Schwarz, B. **13**, 559 (1880). — Janowsky, M. **6** 462 (1885); **9**, 836 (1888). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1296 (1908). — Schmitt und Widmann, B. **42**, 1893 (1909).

[3]) Harries und Weiß, B. **37**, 3432 (1904).

man nicht allzuviel (0,1—0,2 g) verwendet, darin unter, wobei man zwischen je zwei Strecken von Substanz + feinem Kupferoxyd einen „Damm" von körnigem Kupferoxyd bringt (Jackson und Lamer[1]).

Pikrinsäure, Pikramid und verwandte Körper und ebenso Äthylenozonid[2]) lassen sich leicht und ohne Verpuffung verbrennen, wenn man sie mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht an fein gepulvertem Quarz mischt[3]). Ebensogut ist Kieselgur oder Glaspulver zu verwenden[4]).

Murmann[5]) empfiehlt 7—10 cm lange, 1—1,3 cm breite Verbrennungsschiffchen aus Porzellan mit 10 Abteilungen (Querwänden[6]). Beim Schmelzen muß jeder Teil der Substanz in jener Abteilung verbleiben, in der 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 sie 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.

Kempf[7]) hat diese Schiffchen noch verbessert, indem er die Kante der Abteilungsscheidewände 1—2 mm niedriger macht als die Außenwand (Fig. 123).

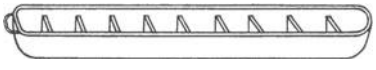


Fig. 123. Verbrennungsschiffchen nach Kempf.

Noch brisantere Körper, wie Nitroglycerin, werden nach Hempel[8]) im Vakuum verbrannt. Diese Methode gestattet die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs.

Derartige Sprengstoffe wird man indessen zweckmäßiger auf nassem Weg zersetzen.[9]) Es genügt daher hier wohl der Literaturhinweis auf das Verfahren; doch sei eines Kunstgriffs gedacht, den Hempel anwendet, um bei Gegenwart von leicht flüchtigen Substanzen das Rohr ohne Verluste zu evakuieren, und der auch sonst Vorteile bieten wird[10]) (Fig. 124).

Man bläst aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei capillaren Ansatzröhren, und saugt ein wenig einer geschmolzenen Legierung von 10 Teilen Woodschem Metall (2 Teile Cadmium, 1 Teil Blei und 4 Teile Zinn) mit 2 bis 3 Teilen Quecksilber in *b* hinein. Eine derartige Legierung erstarrt in der Capillare sofort, ohne sie zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legierung ist noch wesentlich niedriger als der des Woodschen Metalls; er liegt zwischen 50—60°. (Woodsches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen.)

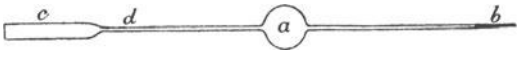



Fig. 124. Substanzröhrchen nach Hempel.

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende *c* bei

---

[1]) Am. **18**, 676 (1896).

[2]) Harries und Koetschan, B. **42**, 3309 (1909).

[3]) Luzi, Z. f. Naturwiss. (V) **2**, 232 (1892). — Benedict, Am. **23**, 346 (1900). — Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

[4]) Dennstedt, Z. ang. **18**, 1134 (1905).

[5]) Z. anal. **36**, 380 (1897). — Scholl, Ann. **338**, 32 (1904). — Die Schiffchen haben nur den Nachteil großer Gebrechlichkeit.

[6]) Zu beziehen von Lenoir & Forster, Wien IV, Waaggasse 5.

[7]) Ch. Ztg. **33**, 50 (1909). — Siehe Fig. 123.

[8]) Z. anal. **17**, 109 (1878).

[9]) Siehe S. 208.

[10]) Ähnliche Vorrichtungen: Francesconi und Cialdea, Gazz. **34**, I, 440 (1904). — Marek, J. pr. (2) **73**, 366 (1904). — Dimroth und Wislicenus, B. **38**, 1575 (1905). — Dimroth, B. **39**, 3910 (1906).

*d* ab, kneipt mit einer Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Capillarfaden ab, daß der kleine abschließende Metallzylinder 1—2 mm lang ist, und füllt sie von *d* aus auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Abkühlen — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Hierauf schmilzt man den Capillarfaden bei *d* zu.

Eine derartig doppelt geschwänzte Glaskugel gestattet das Evakuieren der Verbrennungsröhre, ohne daß während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann und ermöglicht beliebiges, sicheres Öffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legierung enthaltenden Endes der Capillare.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man die Capillare 10—12 cm lang, so daß die Flüssigkeit in der Kugel durch das Erwärmen nicht zum Sieden kommt.

## 8. Modifikationen des Liebigschen Verfahrens.

### A. Verbrennung nach Blau[1]).

Als Absorptionsgefäße dienen ein Chlorcalciumrohr, im Minimum 30 g Chlorcalcium enthaltend, und zwei U-Röhren, jede zu $^2/_3$ mit Natronkalk (nicht unter 20 g), zu $^1/_3$ 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, wird daher zweckmäßig mit gut eingeschliffnen Glasstöpseln versehen. An die Absorptionsröhren schließt sich ein Schwefelsäure enthaltender, ca. 1 dm hoher Blasenzähler von möglichst kleinem Volumen, endlich folgt eine unten tubulierte Mariottesche Flasche von 2 l Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist.

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 cm Länge, vom vordern Ende des Ofens bis 25 cm von hinterm Ende reichend, von festgerollten, gut anliegenden Kupferdrahtnetzrollen. Die Drahtnetze (etwa 6 von je 10 cm Länge) werden, um besonders wirksam gemacht zu werden, vor der ersten Verbrennung zuerst im Sauerstoffstrom oxydiert, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom reduziert und nun nochmals oxydiert. Das Kupferdrahtnetz enthalte ca. 75 Drähte von 0,3 mm Durchmesser auf den Dezimeter. 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 letztern beginnend und 3 cm vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, endend, wird eine 10 cm lange Schicht reines körniges Bleisuperoxyd zwischen zwei ganz schmale Kupferdrahtnetzröllchen eingeschlossen. Das Bleisuperoxyd dient zur Absorption von Stickoxyden und Schwefeldioxyd, kann also unter Umständen entbehrt werden.

Das hintere Ende des Rohrs trägt mittels 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 etwa 3 mm innere Weite. Durch denselben ist ein dicker Eisen- oder Kupferdraht, der gegen die Spitze zu verjüngt und hakig gekrümmt oder, wie Fig. 125 zeigt, ausgeschnitten ist, gesteckt und mittels eines dickwandigen, englumigen, 4 cm langen Kautschukschlauchs, der zugleich über *b* und *c* geschoben ist, so mit *b* verbunden,

[1]) M. **10**, 357 (1889).

daß er das Verbrennungsrohr von der äußern Luft völlig abschließt, zugleich aber mit nur geringer Reibung, die noch durch Einbringen einer Spur Federweiß (Magnesiumsilicat) in den Schlauch verringert werden kann, nach Belieben innerhalb *b* hin und her verschiebbar ist.

Der Draht habe $^1/_2$ m Länge, sein hakiges 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 Rohr verschoben werden kann.

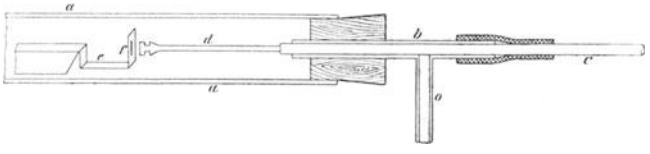


Fig. 125. Verbrennung nach Blau.

Zur Ausführung der Analyse wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd mittels eines kleinen, längs des Rohrs verschiebbaren Luftbads, auf 160—180° erwärmt. Der hintere Teil des Ofens dagegen wird vor der Hitze des vordern, 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, angehakt, der Blasenzähler mit dem Aspirator verbunden und dessen Hahn vorsichtig geöffnet, indes so weit, daß er in gleicher Zeit mehr Luft wegzusaugen imstande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann. Man verbrennt in einem Luftstrom, der stark genug ist, um allzu weites Zurücksublimieren der Substanz oder deren Zersetzungsprodukten zu verhindern.

Das Schiffchen wird gleich so weit vorgeschoben, daß die Verbrennung beginnen kann, und in dem Maß, als ihr Gang träger wird, vorgerückt, schließlich bis in den glühenden Teil des Rohrs. 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 raschern Gang der Blasen bemerklich macht, so wird wieder Luft eingeleitet, ohne daß man das Auftreten des Sauerstoffs beim Blasenzähler abwartet. Der Aspirator wird abgenommen und nach kurzer Zeit erst der Sauerstoff, dann die nachströmende Luft, durch die Spanreaktion nachgewiesen.

Das im vordersten Teil des Rohrs kondensierte Wasser wird während der zweiten Hälfte der Verbrennung durch Verschieben des Luftbads in das Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einführung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate beträgt $^1/_2$ bis höchstens $^3/_4$ Stunde. Blau hat sogar Benzoesäure nach seinem Verfahren in 10, Rohrzucker in 14 und Naphthalin in 24 Minuten mit vorzüglichem Erfolg verbrannt.

Haber und Grinberg[1]) adoptieren das Prinzip der Verbrennung nach Blau für die Elementaranalyse von Steinkohlen. Zum Verschieben des Schiff-

[1]) Z. anal. **36**, 561 (1897).

chens benutzen sie einen Kupferdraht, an den vorn ein Platindraht mit hakig umgebogener Spitze angelötet ist, die in den Henkel des Porzellanschiffchens eingreift.

### B. Methode von Lippmann und Fleißner[1]).

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopfer[2]) angegeben, eines 70 cm langen und 1,5—2 cm weiten Verbrennungsrohrs (Fig. 126.) Bei *a* kommt zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf stopft man vorsichtig unter Zuhilfenahme eines Glasstabs eine 20 cm lange Schicht Kupferoxydasbest, bei *b* kommt wieder ein ca. $1^1/_2$—2 cm langer Pfropf aus Tressensilber und dicht an diesen ein Pfropf aus Asbest. Man erhitzt nun die Stelle *a b* zu schwacher Rotglut und leitet von *c* aus einen langsamen, trocknen Luftstrom durch die erhitzte Röhre. Nachdem fast alles Kupfer oxydiert ist, leitet man zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff durch, bis man ihn bei *d* nachweisen kann. Man füllt, wenn das Rohr erkaltet ist, von *c* bis *d* eine 5 cm lange Schicht Bleisuperoxyd, das man durch Auskochen von Mennige mit Salpetersäure, Waschen und Trocknen erhalten hat und verschließt bei *d* mit einem Asbestpfropfen. Die Stelle *c d* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man die Röhre bei *a b* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Austrocknung fertig.

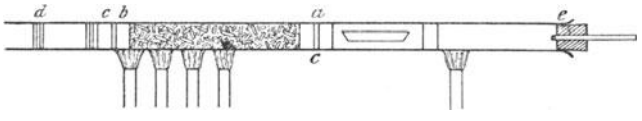


Fig. 126. Verbrennung nach Kopfer.

Als Verbrennungsofen dient der von Kopfer vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen.

Die an dem Ofen angebrachten Verbesserungen sind aus Fig. 127 ersichtlich; so wurde der eine Schirm samt der dazugehörigen Wand weggelassen. Die Wand bei *D* ist in der Weise durchschnitten, daß man den Brenner *c* auch aus dem Ofen herausschieben kann, ebenso wurde die rückwärtige Wand ganz weggelassen. Hat man sehr flüchtige Substanzen zu verbrennen, so ist darauf zu achten, daß die Röhre bei *C* nicht zu heiß werde, was namentlich bei der Einführung der Substanz wichtig ist. Man ersetzt in solchen Fällen den Schirm bei *B* durch einen solchen von Asbest.

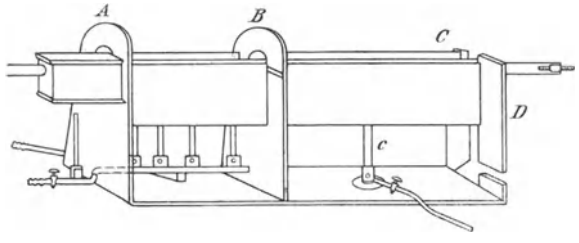


Fig. 127. Verbrennung nach Lippmann u. Fleißner.

Nachdem der vordere Teil des Rohrs zur Rotglut, das Bleisuperoxyd auf 160—200° erhitzt und Sauerstoff längere Zeit durchgeleitet worden ist, führt man die Substanz im Schiffchen rasch ein und nähert letzterm die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt nun diese mit Hilfe des Brenners *c* (Fig. 127) und schreitet langsam vorwärts; schließlich wird der Teil des Glasrohrs, wo die Substanz sich befand, nochmals durchgeglüht. Feste Substanzen werden im Porzellanschiffchen mit Bleichromat überdeckt oder gemengt. Niedrig siedende

[1]) M. **7**, 9 (1886). — Ch. Ztg. **27**, 810 (1903).
[2]) Z. anal. **5**, 169 (1866).

Flüssigkeiten werden im offnen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen im Schiffchen gewogen, wobei sich dieses in einem gut verschließbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen, wie Schwefelcyankalium, Cyankalium, Ferrocyankalium muß die Substanz mit einem Gemenge von 1 Teil Kaliumbichromat und 10 Teilen Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden.

Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach $1^1/_2$ Stunden bequem beendigt, so daß man leicht vier Verbrennungen täglich machen kann, da nach beendigter Analyse das Rohr sofort für die nächste bereit ist.

Den Kupferoxydasbest bereitet man sich durch Reduktion einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung mit Zink. Das gut ausgewaschene Kupfer wird im Mörser verrieben und dann mit Asbest geschüttelt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht.

### C. Methode von Dennstedt.

Der zuerst von Kopfer verwirklichte Gedanke, die Verbrennung organischer Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator unter Vermeidung von Kupferoxyd, Bleichromat oder ähnlichen „Sauerstoffreservoiren" mit nur wenigen Flammen in einem einfachen Ofen durchzuführen, ist weder von Kopfer selbst noch von seinen Nachfolgern bis zu den letzten Konsequenzen verfolgt worden.

Indem Kopfer irrigerweise den bei manchen Stoffen eintretenden Mißerfolg auf nicht genügend feine Verteilung und nicht genügend lange Schicht des Platins zurückführte, vertauschte er den anfangs in kurzer Strecke benutzten Platinmohr mit einer langen Schicht Platinasbest.

Die spätern „Verbesserer", wie Lippmann und Fleißner[1]), von Walther[2]) u. a., entfernten sich noch weiter von dem ursprünglichen Gedanken, indem sie das Platin wieder durch Kupferoxyd in unnötig feiner Verteilung z. B. in Gestalt von Kupferoxydasbest ersetzten. Es sei schon hier erwähnt, daß sich auch für die gleich zu beschreibende Dennstedtsche Methode ähnliche „Verbesserer", die das reine Platin wieder durch Kupferoxyd usw. ersetzen wollen, gefunden haben, z. B. Marek[3]).

Erst durch Dennstedt ist unwiderleglich festgestellt worden, daß bei überschüssig vorhandnem Sauerstoff eine ganz geringe Menge Platin oder Palladium, sei es in Form von Blech oder Draht oder in Gestalt des zuerst von Zulkowsky und Lepez[4]) vorgeschlagenen Platinquarzes genügt, um den Wasserstoff und Kohlenstoff organischer Substanzen vollständig zu Wasser und Kohlendioxyd zu verbrennen. Er hat ferner gezeigt, daß es zur Absorption der bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe entstehenden Oxyde des Stickstoffs nicht notwendig ist, das Verbrennungsrohr in seinem ganzen Querschnitt mit Bleisuperoxyd oder Bleisuperoxydasbest auszufüllen, sondern daß dazu wenige Gramme reines Bleisuperoxyd in Porzellanschiffchen verteilt genügen, sofern diese angemessen erhitzt werden, was in einfacherer Weise als in einem eisernen, mit Thermometer versehenen Kasten, wie Kopfer vorschreibt, geschehen kann. Er hat ferner gezeigt, daß das Bleisuperoxyd in derselben

[1]) Siehe S. 176.

[2]) Ph. C.-H. **45**, 12, 509 (1904).

[3]) J. pr. (2) **73**, 359 (1906); **74**, 237 (1906). — Über Cerdioxyd als Kontaktsubstanz siehe Bekk, B. **46**, 2574 (1913). — Marie Reimer, Am. soc. **37**, 1636 (1915).

[4]) M. **5**, 538 (1884).

geringen Menge nicht nur für die Absorption der Oxyde des Stickstoffs, sondern auch für die vollkommene Absorption der Oxyde des Schwefels und von Chlor und Brom durchaus geeignet ist.

Die Bedingungen, unter denen diese Absorptionen zuverlässig vor sich gehen, sind von ihm in Gemeinschaft mit Haßler[1]) festgelegt worden. Für die Absorption des Jods ist von Dennstedt das molekulare Silber, ebenfalls in dünner Schicht im Schiffchen, eingeführt worden. Da sich die vom Bleisuperoxyd in Form von Bleisulfat zurückgehaltenen Oxyde des Schwefels, ebenso die Chlor- und Bromverbindungen des Bleis, wie endlich auch das in Form von Jodsilber zurückgehaltene Jod aus den Absorptionsmitteln leicht und vollkommen extrahieren lassen, so konnte zugleich mit der Verbrennung die gleichzeitige und genaue Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Stoffen verbunden werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen und Erfahrungen ist von Dennstedt in langjähriger Arbeit — die erste Veröffentlichung geschah im Jahre 1897 — zuerst allein, später mit wenigen Mitarbeitern, von denen hauptsächlich Haßler und Klünder zu nennen sind, die Methode der sog. „vereinfachten Elementaranalyse" oder „Kontaktanalyse" ausgearbeitet worden, die nunmehr einen solchen Grad der Vollkommenheit erreicht hat, daß mit derselben Apparatur alle Substanzen von beliebiger Beschaffenheit, von den leichtest- bis zu den schwerstflüchtigen, unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod mit absoluter Genauigkeit, die von keiner andern Methode übertroffen wird, analysiert werden können.

Eine weitere Einrichtung, die auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs gestattet, wird S. 205 beschrieben.

Es ist hier nicht der Ort, das ganze Verfahren in voller Ausführlichkeit zu beschreiben, es wird genügen, in kurzen Zügen das Prinzip unter Vorführung einiger Abbildungen zu erläutern, im übrigen auf die Dennstedtsche Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 2. Auflage, Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag, zu verweisen[2]).

Das 86 cm lange Verbrennungsrohr (am besten aus Quarzglas) liegt in einem einfachen eisernen Gestell, das gestattet, einzelne Stellen oder auch das ganze Rohr mit eisernen, asbestgefütterten Dächern zu bedecken. Als Kontaktsubstanz dient entweder reiner, nach Zulkowsky und Lepez hergestellter Platinquarz oder ein Stück zusammengerolltes Platinblech — Platinlocke — oder ein aus Platinblechstreifen zusammengeschweißter Platinstern[3]). Die etwa in der Mitte des Rohrs liegende Kontaktsubstanz wird mit einem starken Bunsen- oder Teclubrenner (Verbrennungsflamme) erhitzt. In den vordern Teil des Rohrs werden bei stickstoff-, schwefel- und halogenhaltigen Stoffen die mit Bleisuperoxyd oder molekularem Silber beschickten Porzellanschiffchen geschoben und dieser Teil des Rohrs durch ein Flammenrohr mit etwa 20 bis 25 Flammen auf angemessene Temperatur — 300° — erhitzt.

Die allmähliche Vergasung der im hintern Teil des Rohrs befindlichen Substanz geschieht durch einen Bunsenbrenner (Vergasungsflamme).

Die einzige Schwierigkeit der Methode besteht in der richtigen Abstimmung zwischen Vergasung und Sauerstoffstrom; unter allen Umständen muß in jeder Phase der Verbrennung der Sauerstoff im Überschuß vorhanden sein. Das wird dadurch erreicht, daß die Vergasung nicht unmittelbar im Verbrennungs-

[1]) Z. anal. **42**, 417 (1903).
[2]) Siehe ferner Dennstedt B. **41**, 600 (1908). — Ch. Ztg. **32**, 77 (1908).
[3]) Von Heraeus, Hanau, zu beziehen. — Siehe S. 167, Anm. 9.

rohr, sondern in einem Einsatzrohr vorgenommen wird, das mit einer Capillare durch den hintern Stopfen ins Freie führt. Mit Hilfe eines T-Stücks wird der Sauerstoff einmal in dieses Einsatzrohr und zweitens direkt in das Verbrennungsrohr geleitet, der Sauerstoff ist also in einen Vergasungsstrom und einen Verbrennungsstrom getrennt, und man hat daher die Geschwindigkeit der Vergasung und somit der Verbrennung vollständig in der Hand. Fig. 128 zeigt eine schematische Abbildung dieser Einrichtung. Der aus einem Trockenturm kommende Sauerstoff geht für den innern Strom durch den Blasenzähler mit einigen Tropfen Schwefelsäure, für den äußern Strom noch einmal durch ein kurzes Chlorcalciumrohr.

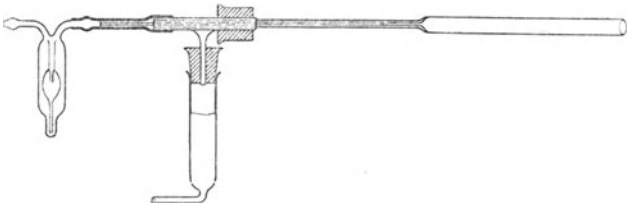


Fig. 128. Sauerstoffzuführung nach Dennstedt.

Für sehr flüchtige Substanzen wird diese doppelte Sauerstoffzuführung durch ein einfaches, hinten geschlossenes Einsatzrohr (Fig. 129) ersetzt, für nur unter Zersetzung bei hoher Temperatur flüchtige Stoffe (Zucker, Eiweiß, Steinkohle) kann vorteilhaft ein hinten offenes Einsatzrohr mit Einschnürung benutzt werden (Fig. 130).

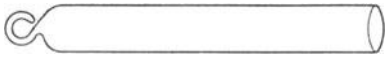


Fig. 129.

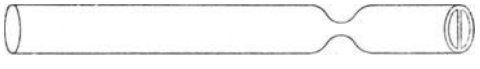


Fig. 130.

Einsatzrohr nach Dennstedt.

Die Substanz wird in dreiteiligen, porösen Porzellanschiffchen, die die regelmäßige Vergasung erleichtern, abgewogen und in das Einsatzrohr geschoben, der vordere Teil des Einsatzrohrs wird mit einem Glasstab aus schwerschmelzbarem Glas ausgefüllt und auf diese Weise der Raum, wo sich ein verpuffendes Gemenge von Sauerstoff und brennbarer Substanz bilden könnte, auf ein Minimum reduziert. Den Verlauf der Vergasung und damit der Verbrennung erkennt man am Aufglühen der Kontaktsubstanz oder auch an einer kleinen Flamme in der Mündung des Einsatzrohrs — dieses nicht immer entstehende, oft schwer erkennbare Flämmchen darf niemals aus dem Einsatzrohr heraustreten — oder endlich an dem sich verdichtenden Wasser am vordern Teil des Verbrennungsrohrs.

Da das Schiffchen mit irgendwie verstaubenden Substanzen, wie Kupferoxyd usw., nicht in Berührung kommt, so ergibt seine Gewichtszunahme die Menge etwa vorhandener Aschebestandteile, Platin, Gold usw. mit absoluter Genauigkeit, so daß auch diese Bestimmungen mit der Verbrennung in einer Operation geschehen können.

Als Absorptionsapparate (Fig. 131) dienen für Wasser das gewöhnliche, aber mit eingeriebenen Stöpseln versehene Chlorcalciumrohr, für die Kohlensäure Natronkalkapparate in „Entenform“ oder „Stempelform“ usw., die eine so große Menge des Absorptionsmittels fassen, daß es für 20—30 Verbrennungen ausreicht. Das erlaubt wieder, die Apparate mit Sauerstoff gefüllt zu wägen und sie dauernd damit gefüllt zu lassen, so daß ihr Endgewicht gleich wieder als Anfangsgewicht für eine neue Verbrennung dienen kann.

An die Absorptionsapparate schließt sich ein Fläschchen mit Palladiumchlorürlösung, deren Trübung es andeutet, wenn einmal durch mangelnden Sauerstoff die Verbrennung unvollständig geblieben ist; solche Analysen sind zu verwerfen.

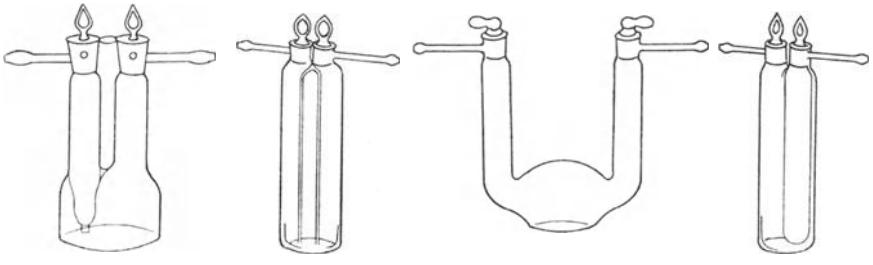


Fig. 131. Absorptionsapparate nach Dennstedt.

Für die Bestimmung des Schwefels und der Halogene wird das vorgelegte Bleisuperoxyd mit reiner Soda- oder Natriumhydroxydlösung, für die Bestimmung des Jods das vorgelegte molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung extrahiert und in den Extrakten Schwefelsäure und Halogen nach den bekannten Methoden der quantitativen Analyse bestimmt. Bei

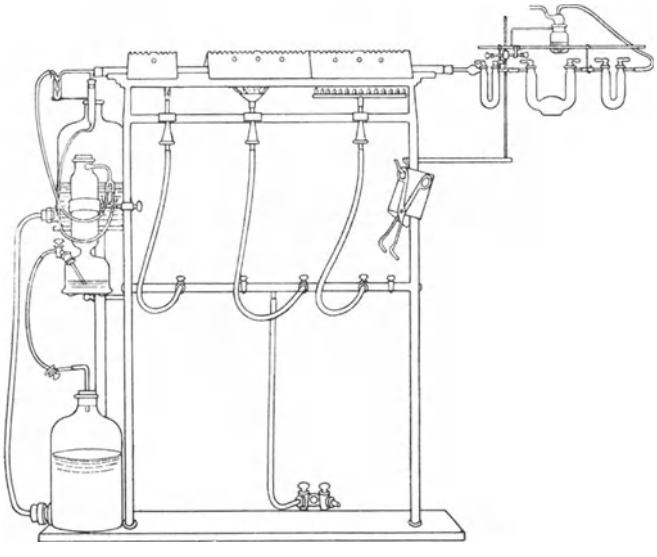


Fig. 132. Universalstativ nach Dennstedt.

halogenhaltigen aber stickstofffreien Stoffen kann dieses auch einfach aus der Gewichtszunahme des vorgelegten molekularen Silbers berechnet werden. Ist gleichzeitig Schwefel neben Chlor und Brom vorhanden, so wird die alkalische Extraktionsflüssigkeit aus dem vorgelegten Bleisuperoxyd in zwei Teile geteilt; in dem einen wird die Schwefelsäure, im andern Chlor und Brom bestimmt.

Ist neben Jod noch Schwefel vorhanden, so muß außer molekularem Silber auch Bleisuperoxyd vorgelegt werden, es bleibt dann der zu Schwefeltrioxyd

verbrennende Teil als schwefelsaures Silber im molekularen Silber und läßt sich daraus durch Wasser extrahieren.

Nachdem man aus dieser wäßrigen Lösung das Silber gefällt hat, gibt man das Filtrat nebst dem Waschwasser zu der Flüssigkeit, die man durch Extraktion des Bleisuperoxyds erhalten hat und fällt mit Chlorbarium.

Für den Aufbau der Apparate und für die Ausführung der Analyse ist ein besondrer Verbrennungstisch oder gar ein besondrer Verbrennungsraum nicht erforderlich.

Als sehr praktisch hat sich das tragbare Universalstativ (Fig. 132) bewährt, das keiner nähern Erläuterung bedarf. Laboratorien, die nicht über Leuchtgas, aber über elektrischen Strom verfügen, bedienen sich des für die vereinfachte Elementaranalyse umgeänderten Ofens von Heraeus (Fig. 133) oder des Ofens von Milchsack und Roth[1]).

Endlich sei noch erwähnt, daß namentlich für technische Laboratorien, die in großer Zahl Elementaranalysen von Produkten ähnlicher Beschaffenheit (Steinkohlen, Schmieröle, Asphalte usw.) auszuführen haben, ein Doppelofen konstruiert worden ist, der ebenfalls mit nur zwei Brennern und dem Flammenrohr gleichzeitig zwei Analysen durchzuführen gestattet (Fig. 134).

Das geschilderte Verfahren hat sich bisher fast in allen Fällen[2]) bewährt. Es hat sich auch in solchen Fällen als brauchbar erwiesen, wo die Kupferoxydmethoden versagten[3]).

Da keine der sonst üblichen Methoden zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen das beschrie-

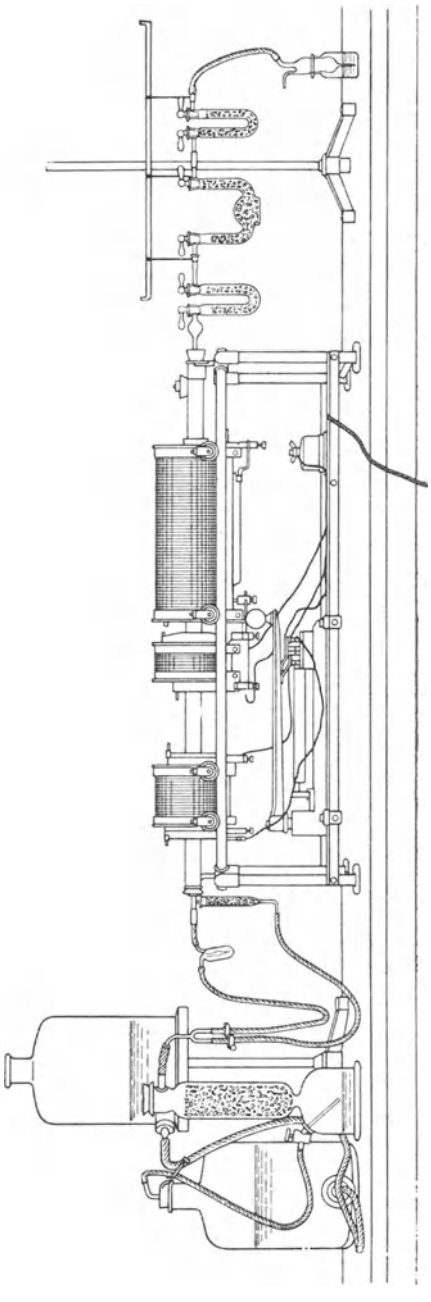


Fig. 133. Elektrischer Ofen für Verbrennungen nach Dennstedt.

[1]) Z. ang. **27**, 5 (1914).

[2]) Siehe dagegen Weil, B. **38**, 282 (1905). — Delbridge, Am. **41**, 402 (1909). — Feist, B. **47**, 1180 Anm. (1914).

[3]) z. B. Biehringer und Busch, B. **36**, 135 (1903). — R. Meyer und Spengler, B. **38**, 442 (1905). — Mayerhofer, M. **28**, 593 (1907). — Siehe auch Zaleski, Anz. Ak. Wiss. Krakau **1907**, 646. — C. **1908** I, 1060. — Scholl, B. **43**, 342 (1910). — Straus und Ackermann, B. **43**, 606 (1910). — Siehe auch S. 166.

bene Verfahren an Einfachheit, Bequemlichkeit und Genauigkeit übertrifft, so empfiehlt Dennstedt ihre Anwendung auch dann, wenn man eine Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs nicht damit verbinden will[1]), ebenso ist die Methode brauchbar für anorganische Stoffe, z. B. die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, des Schwefels in Metallsulfiden, Pyrit, in gebrauchter Gasreinigungsmasse usw.

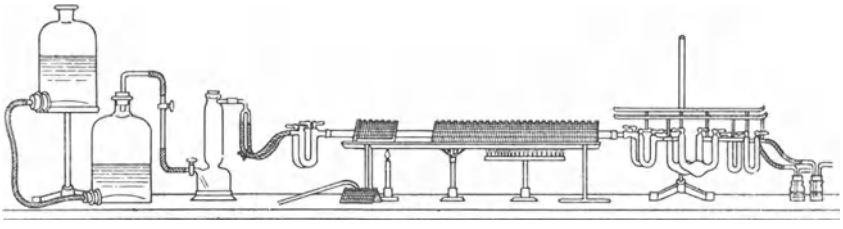


Fig. 134. Doppelofen nach Dennstedt.

Verfahren zur automatischen Verbrennung haben Deiglmayr[2]) und Pregl[3]) angegeben.

Bestimmung des Wasserstoffs allein.

Hat man aus irgendeinem Grund — z. B. um zwischen zwei Formeln, bei denen die Zahlen nur für den Wasserstoff außerhalb der Fehlergrenze differieren, zu entscheiden — auf die genaue Bestimmung des Wasserstoffs besondres Gewicht zu legen, so führt man die Verbrennung nach Liebig mit außergewöhnlich großen Substanzmengen — 1 g oder noch mehr — aus, und wägt nur das entstandene Wasser[4]).

## 9. Elementaranalyse auf nassem Weg.

Es ist oftmals versucht worden[5]), die vollständige Oxydation organischer Substanzen auf nassem Weg zu erzielen, indes ist keines der angegebenen Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit, abgesehen davon, daß naturgemäß bei derartigen Bestimmungen auf die Ermittlung des Wasserstoffgehalts verzichtet werden muß.

Von allen diesen Verfahren könnte höchstens das Brunnersche in der Ausführung nach Messinger für gewisse Fälle (Analyse explosiver[6]), thallium-[7]) oder phosphorhaltiger[8]) Substanzen) Bedeutung haben.

---

[1]) Siehe Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 28.

[2]) Ch. Ztg. **26**, 520 (1902). — B. **35**, 1978 (1902).

[3]) B. **38**, 1439 (1905). — Vgl. Abderhalden und Rostocki, Z. physiol. **46**, 135 (1905). — Gansser, Z. physiol. **61**, 34 (1909).

[4]) V. Meyer, B. **14**, 1465 (1881). — R. Meyer und Kissin, B. **42**, 2827 (1909).

[5]) Brunner, Pogg. **95**, 379 (1855). — Wanklyn und Cooper, B. **11**, 1835 (1878). — Cross und Bevan, Soc. **53**, 889 (1888). — Messinger, B. **21**, 2910 (1888). — **23**, 2756 (1890). — Gehrenbeck, B. **22**, 1694 (1889). — Kjeldahl, Z. anal. **31**, 214 (1892). — Küster und Stallberg, Ann. **278**, 215 (1893). — Krüger, B. **27**, 611 (1894). — Phelps, Silliman (4) **4**, 372 (1897). — Fritsch, Ann. **294**, 79 (1897). — Tangl und v. Kereszky, Bioch. **32**, 266 (1911). — Simonis und Thies, Ch. Ztg. **36**, 917 (1912). — Cross und Bevan, Ch. Ztg. **36**, 1226 (1912). — Thies, Beiträge zur Elementaranalyse auf nassem Wege. Theissing, Münster i. W. (1913). — Ch. Ztg. **38**, 115 (1914).

[6]) Ann. **273**, 151 (1893). — Biltz und Stepf, B. **37**, 4029 (1904).

[7]) Meyer und Bentheim, B. **37**, 2059 Anm. (1904).

[8]) Dennstedt, Entwicklung usw. S. 74. — Michaelis, Ann. **407**, 290 (1915).

Wenn dasselbe demnach für die Elementaranalyse selbst im allgemeinen[1]) entbehrlich ist, so wird man sich doch der Oxydation nach Messinger für die Untersuchung schwefel-[2]), arsen-, phosphor- usw. haltiger Substanzen öfters mit Vorteil bedienen[3]).

Berl und Innes[4]) haben das Messingersche Verfahren, namentlich für die Analyse aliphatischer Hydroxylverbindungen (z. B. Cellulosederivate) ausgearbeitet.

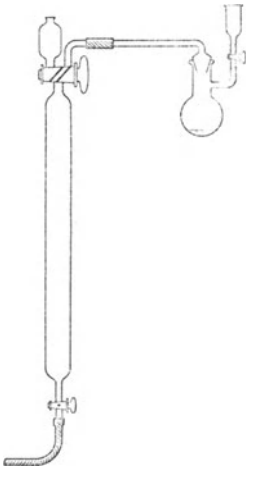


Fig. 135. Apparat von Berl und Innes.

Das Prinzip der Methode besteht darin, die Verbrennung der organischen Substanz mit Chromsäure und Phosphorsäure zu bewerkstelligen, und das gebildete Kohlendioxyd gasanalytisch nach dem Verfahren von Lunge und Rittener[5]) zu bestimmen. Man fügt außerdem, wie Hempel zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen, ein paar Tropfen Quecksilber zu.

Die zu verbrennende Substanz wird in ein Kölbchen von aus der Fig. 135 zu ersehender Gestalt eingefüllt. Glashahn und Schliff werden mit zerflossener, stark viskoser Phosphorsäurelösung geschmiert. An das Kölbchen wird eine Bunte-Bürette angeschlossen, und das ganze System, wie bei der Methode von Lunge und Rittener[6]), möglichst stark evakuiert. Die Bunte-Bürette darf nicht von frühern Bestimmungen her etwa alkalische Flüssigkeiten enthalten, sondern muß vor jedem Versuch mit angesäuertem Wasser durchgespült werden. Die Menge der abzuwägenden Substanz ist dahin zu bemessen, daß auch bei vollständiger Verbrennung im System Kölbchen-Bürette Unterdruck vorhanden ist. Nach Evakuierung wird der untre Hahn der Bunte-Bürette geschlossen, und nun durch den Becher des Kölbchens 5—6 ccm gesättigte Chromsäurelösung unter Vermeidung von Lufteintritt einfließen gelassen. Die Chromsäure enthält zuweilen organische Verunreinigungen, es ist deshalb vor der Analyse, durch einen Blindversuch, deren Abwesenheit zu ermitteln und nur reine Chromsäure zu verwenden. Auch die Phosphorsäure des Handels enthält organische Verunreinigungen, es empfiehlt sich daher, die für die Analyse angewendete Lösung aus reinem, weißem Phosphorpentoxyd durch Zerfließenlassen zu bereiten.

In vielen Fällen erfolgt bereits beim Einbringen der Chromsäurelösung und von 1—2 Tropfen Quecksilber in das Kölbchen die Verbrennung der organischen Substanz. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, läßt man durch den Becher 5—6 ccm dickflüssige Phosphorsäure einfließen, und erzielt die vollständige Verbrennung durch Erhitzen des Kölbchens. Nach Beendigung der Verbrennung wird das im Kölbchen und in der Capillare befindliche Gas durch Einfließenlassen von heißem Wasser bis zur Bohrung des obern Hahns der Bunte-Bürette in diese übergetrieben, und der Hahn geschlossen. Durch vorsichtiges Saugen mit der Wasserstrahlpumpe am untern Hahn der Bürette

[1]) Nach Struss wäre das Chlorhydrat der 4-Aminocumarilsäure nur nach Messinger analysierbar. Diss. Rostock (1907), S. 39.

[2]) Zincke und Krüger, B. **45**, 3474 (1912).

[3]) Siehe S. 250, 256, 292. — Ferner Busch und Fleischmann, B. **43**, 744 (1910).

[4]) B. **42**, 1305 (1909).

[5]) Gasanalytische Methoden S. 412.

[6]) Z. ang. **19**, 1849 (1906).

wird das darin vorhandene Kondensat abgesaugt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß der untere Hahn geschlossen wird, wenn das Gas in den capillar verengten Teil der Bunte-Bürette einzutreten beginnt. Man läßt nun wie bei der Methode Lunge-Rittener behufs thermischen Ausgleichs 20 Minuten stehn, fügt dann ein mit konzentrierter Kochsalzlösung von Zimmertemperatur gefülltes Niveaugefäß an den untern Teil der Bunte-Bürette an, und stellt durch Öffnen des untern Hahns auf gleiches Niveau in der Bürette und in dem Niveaugefäß ein. Nach erfolgter Ablesung läßt man durch den Becher der Bunte-Bürette starke Natronlauge eintreten und bewirkt die Absorption des Kohlendioxyds durch Schütteln. Man läßt wieder kurze Zeit stehn, verdrängt die Absorptionslösung durch gesättigte Kochsalzlösung, und liest wiederum ab. Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht der Menge des gebildeten Kohlendioxyds.

Bedeuten

B = Barometerstand,
t = Temperatur (Celsius),
b = Wasserdampftension einer bei t° gesättigten Kochsalzlösung (vgl. Tabelle unten),
a = ccm Kohlendioxyd, (bei H—b und t°),
w = Gewicht der Probe,

so ergibt sich:

$$\text{Prozent Kohlenstoff} = \frac{(H-b) \times a \times 0{,}01936}{(t + 273) \times w}.$$

Wasserdampftension gesättigter Kochsalzlösungen bei verschiedener Temperatur.

| t° C | mm Hg | t° C | mm Hg | t° C | mm Hg | t° C | mm Hg | t° C | mm Hg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 7.3 | 15 | 10.2 | 20 | 13.9 | 25 | 18.8 | 30 | 25,2 |
| 11 | 7.9 | 16 | 10.9 | 21 | 14.8 | 26 | 20.0 | | |
| 12 | 8.4 | 17 | 11.0 | 22 | 15.7 | 27 | 21.2 | | |
| 13 | 8.9 | 18 | 12.3 | 23 | 16.7 | 28 | 22.5 | | |
| 14 | 9.6 | 19 | 13.1 | 24 | 17.7 | 29 | 23.8 | | |

### Verfahren von Hilpert[1]).

Die nasse Verbrennung läßt sich, wie in neuester Zeit von Hilpert gefunden wurde, wohl immer umgehn, wenn man mit feuchtem Sauerstoff oxydiert.

Auf diese Art gelang z. B. die Verbrennung des Aluminiumphenyls, das, in der üblichen Weise behandelt, stets explodiert.

Die Methode hat sich namentlich auch bei stickstoff- und phosphorhaltigen Substanzen sehr bewährt.

Zur Verbrennung wird, wenn man auch den Wasserstoff bestimmen will, in üblicher Weise vorgegangen. Dann wird eine neue Chlorcalciumröhre eingeschaltet und die Luft, oder der Sauerstoff, nunmehr durch eine mit Wasser beschickte Waschflasche geleitet.

Im allgemeinen wird es aber besser sein, auf die Bestimmung des Wasserstoffs in derselben Probe zu verzichten.

Vorsicht muß man lediglich anwenden, wenn man (bei stickstoffhaltigen

[1]) B. **46**, 950 (1913).

Substanzen) eine reduzierte Kupferspirale benutzt, da dann auch diese leichter als sonst oxydiert wird.

Ferner ist es zweckmäßig, zur Absorption der letzten Spuren von Feuchtigkeit eine ca. 5 cm lange (nicht U-förmige) Röhre mit Phosphorpentoxyd zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat einzuschalten.

Das Chlorcalciumrohr muß sehr groß sein; noch besser wird ein Chlorcalciumturm angewendet.

## 10. Elementaranalyse auf elektrothermischem Weg[1]).

Die Verbrennung organischer Körper mittels Elektrizität als Wärmequelle und Platin als Sauerstoffüberträger vorzunehmen, ist zuerst von Levoir[2]), dann in ähnlicher Weise von Oser[3]) versucht worden. Letzteres Verfahren bietet gleichzeitig die Möglichkeit, eine calorimetrische Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz auszuführen. — Ein von Heraeus[4]) konstruierter Ofen wird von Holde und v. Konek sehr empfohlen[5]), auch zum Dennstedtschen Verfahren ist er anwendbar. (Siehe Fig. 133.)

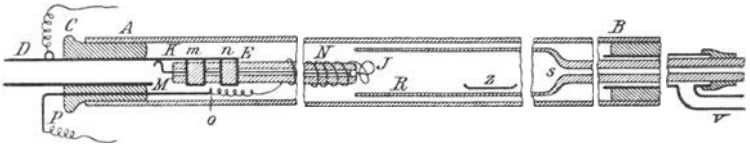



Fig. 136. Verbrennung nach Breteau und Leroux.

Breteau und Leroux verfahren in Anlehnung an die Dennstedtsche Methode folgendermaßen[6]): Um ein Rohr *MN* aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz (Fig. 136) wird ein Iridium-Platindraht gewickelt, dessen erste Windung bei *J* an einem stärkern Platindraht *KJ* (der bei *N* in das Porzellanrohr eingeschmolzen ist) befestigt wird die letzte Windung ist bei *O* mit dem durch den Kautschukstopfen *C* gehenden Platindraht *OP* verbunden. Die Porzellanröhre, durch die kein Gasstrom hindurchgeht, steht mit dem Nickelrohr *DE* mittels der angelöteten Halter *m* und *n* in Verbindung. Durch den elektrischen Strom *DKJOP* (80 Watt) wird die Spirale zur Rotglut erhitzt. Das Metallrohr geht durch den Stopfen *C*, der das Verbrennungsrohr *AB* (Jenaer Glas) verschließt. Die Substanz wird in das Verbrennungsrohr mittels einer Dennstedtschen Röhre mit doppelter Sauerstoffzuführung eingebracht. An die Glasröhre *RS* schließt sich ein capillarartiger Ansatz *S*. Dieser ragt durch den horizontalen Teil eines T-Rohrs hindurch, das durch den die Röhre *B* verschließenden Stopfen führt. Durch das Capillarrohr strömt Sauerstoff in das Einführungsrohr, während mittels des Ansatzes *V* des T-Rohrs das Einführungsrohr von Sauerstoff umspült wird. Das Schiffchen *Z* wird mit etwa 15 cg Substanz angefüllt und die Absorptionsapparate an das Rohr *DE*

[1]) Siehe ferner Morse und Taylor, Am. **33**, 591 (1905); **35**, 451 (1906). — Taylor, Thesis, Johns Hopkins Univ. (1905). — Carrasco, Carrasco und Plancher, Atti Linc. **14**, II, 608, 613 (1905). — Gazz. **36**, II, 492 (1906). — Carrasco und Belloni, Gazz. **38**, II, 110 (1908). — J. Pharm. Chim. (6) **26**, 385 (1908). — Carrasco, Ch. Ztg. **33**, 755 (1909). — Dazu Lenz, Z. anal. **46**, 557 (1907). — Reid, Am. soc. **34**, 1033 (1912).

[2]) Elektr. Rundschau **47**, 88 (1889).

[3]) M. **11**, 486 (1890).

[4]) Pharm. Ztg. **50**, 218 (1905).

[5]) Holde, B. **39**, 1615 (1906). — Konek, B. **39**, 2263 (1906).

[6]) Ch. Ztg. **31**, 1028 (1907). — Bull. (4) **3**, 15 (1908). — Giral, Ch. Ztg. **32**, 497 (1908).

angeschlossen. Ist die Platinspirale glühend, so wird die Substanz vorsichtig erhitzt; ist sie völlig zersetzt, so wird unter Verstärkung des innern Sauerstoffstroms die Kohle schnell verbrannt. Die Ausführung ist in 15—40 Minuten, je nach der Art der Substanz, beendet.

## 11. Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven.

Die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe oder einem eigenen Autoklaven auszuführen, haben Berthelot[1]), Kroecker[2]), Eiloart[3]) und Hempel[4]) unternommen. Letzterer hat einen handlichen Apparat konstruiert, der die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Schwefels und der Halogene gestattet.

In neuerer Zeit wird diese Methode, die sich bisher im chemischen Laboratorium noch keinen Eingang verschafft hat, für biologisch-chemische Zwecke empfohlen[5]).

Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man nach der Verbrennung der Substanz durch langsames Öffnen eines Ventils die Verbrennungsgase durch die auch bei der gewöhnlichen Elementaranalyse üblichen Absorptionsapparate streichen läßt, und die letzten Spuren von Wasser und Kohlendioxyd durch Luft (ev. in der Wärme) austreibt.

0,3—0,8 g der in Pastillen gepreßten Substanz werden in den Platintiegel[6]) der Bombe gebracht. Wenn man, wie das meist der Fall ist, nur den Kohlenstoff bestimmen will, gibt man bei stickstoff- oder schwefelreichen Substanzen 1—2 ccm Wasser in die Bombe, um die gebildete Salpetersäure resp. schweflige Säure sicher zurückzuhalten. Nach Schließung der Bombe und Füllen mit 20 Atmosphären reinen, i. e. kohlendioxydfreien Sauerstoffs wird die Verbrennung in der bekannten Weise[7]) vorgenommen.

Man läßt 1—2 Stunden stehn, damit (bei N- oder S-haltigen Substanzen) die entstandenen Säuren völlig vom Wasser aufgenommen werden, bei N- und S-freien Substanzen genügt eine halbe Stunde Wartezeit.

Dann werden die Gase vorsichtig abgeblasen, wobei für die Bindung des Kohlendioxyds zwei Kaliapparate angesetzt werden. Von dem dichten Schluß der Ventile muß man sich, durch Einstellen der ganzen Bombe in Wasser, öfters überzeugen.

Ist nach frühestens drei Stunden kein Überdruck in der Bombe mehr vorhanden, so saugt oder drückt man noch 4 l Luft durch den Apparat.

Zur Wasserbestimmung, die nicht ganz so genau ist (namentlich bei N- und S-haltigen Substanzen), muß die Bombe von Anfang an trocken sein, und zum Schluß des Versuchs erwärmt werden. Die Fehler bei der C-Bestimmung sind meist positiv, und betragen etwa das Doppelte der Fehler bei der Bestimmung nach Liebig.

Über die gasanalytische Bestimmung von C und H nach diesem Verfahren siehe Higgins und Johnson, Am. soc. **32**, 547 (1910). — Weitre

---

[1]) Ann. chim. phys. (6) **26**, 555 (1892). — C. r. **114**, 317 (1892); **129**, 1002 (1899).
[2]) Zeitschr. Ver. Rübenz. **46**, 177 (1896). — B. **30**, 605 (1897).
[3]) Ch. News **58**, 284 (1889).
[4]) Z. ang. **1896**, 350. — B. **30**, 202 (1897). — Tóth, Ch. Ztg. **32**, 608 (1908). — Zuntz und Frentzel, B. **30**, 380 (1897). — Tangl, Engelmanns Archiv **1899**, Suppl. 251. — Fries, Am. soc. **31**, 272 (1909).
[5]) Grafe, Bioch. **24**, 277 (1910).
[6]) Die Anwendung eines Nickeltiegels empfehlen Higgins und Johnson, a. a. O.
[7]) Ausführliche Beschreibung in Oppenheimers Handb. d. Bioch. **1** (1908).

Angaben über Elementaranalysen mittels der calorimetrischen Bombe: Diakow, Bioch. **55**, 116 (1913).

Eine relativ billige, praktische Bombe beschreibt Langbein, Ch. Ztg. **33**, 1055 (1909). — Zu beziehen von Aug. Kühnscherf & Söhnen, Dresden.

## 12. Berechnung der Analysen.

### A. Bestimmung des Kohlenstoffs. C = 12.0.

Man findet den Prozentgehalt an Kohlenstoff nach der Gleichung $\frac{P_c = 3\,(CO_2)}{11 \cdot S}$ oder einfacher mittels der folgenden

Faktorentabelle[1]).

| 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 Wasserstoff berechnet sich nach der Gleichung $P_H = \frac{(H_2O)}{9 \cdot S}$ oder vermittels der

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O = 18{,}02$ | $H_2 = 2.02$ | 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 Kohlenstoffprozentzahlen älterer Analysen nach dem neuern Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren[2]).

Sind für die Korrektion von ältern Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprozente (= Carb.), so ist, falls den Rechnungen die Atomgewichtsbestimmung von Berzelius C = 76.438 zugrunde 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]) Guttmann hat „Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse", Braunschweig, Vieweg & Sohn (1904), herausgegeben. Sie bieten kaum besondre Vorteile.

[2]) Schiff, B. **7**, 781 (1874); **8**, 72 1875). — Gazz. **4**, 555 (1874).

Zweiter Abschnitt.

# Bestimmung des Stickstoffs.

## 1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs.

### A. Identifizieren des Stickstoffs[1]).

Um bei einer Reaktion abgespaltenen elementaren Stickstoff als solchen zu identifizieren, führt man das zu prüfende Gas in ein Eudiometer, läßt das gleiche Volum elektrolytisch entwickelten Sauerstoff hinzutreten, und dann einige Zeit Induktionsfunken hindurchschlagen. Es wird Stickstoffdioxyd gebildet, das durch seine Farbe, sowie durch die Reaktion mit Diphenylamin und Schwefelsäure charakterisiert werden kann. Oder man leitet das getrocknete Gas über im Wasserstoffstrom zum Glühen erhitztes Magnesiumpulver. Das entstandene Nitrid gibt auf Wasserzusatz Ammoniakreaktionen.

### B. Reaktion von Lassaigne[2]).

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[3]), das aber im allgemeinen keine Vorteile bietet[4]). 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 gewöhnlich das Röhrchen noch heiß in ein kleines Bechergläschen und spritzt aus einiger Entfernung vorsichtig (um nicht durch eventuell herausgeschleudertes Natrium verletzt zu werden) Wasser erst auf das geschloßne Röhrenende, dann, nachdem das Eprouvettchen zersprungen ist, auch in das Innere desselben.

Zweckmäßiger wird es sein, das überschüssige Natrium nach Skraup[5]) mit Alkohol in Lösung zu bringen. Wenn die Hauptmenge des Natriums verschwunden ist, kann man Wasser in kleinen Mengen zufügen, worauf sich der Rest ganz ruhig auflöst.

Die resultierende alkalische Flüssigkeit, die 5—10 ccm betragen soll, wird mit etwas Kalilauge versetzt und mit nicht mehr als 2 Tropfen frischer, kaltgesättigter Eisenvitriollösung[6]) einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert, säuert hierauf mit nicht zuviel verdünnter Salzsäure an und fügt wieder einige Tropfen Eisenvitriollösung zu. Man er-

---

[1]) Siehe v. Cordier, M. **35**, 22 (1914).

[2]) C. r. **16**, 387 (1843). — Ann. **48**, 367 (1843). — Jacobsen, B. **12**, 2318 (1879). — Täuber, B. **32**, 3150 (1899). — Zellner, Pharm. Ztg. **57**, 979 (1912).

[3]) Das in Kugelform käufliche, mit einer braunen Kruste bedeckte Kalium wird gereinigt, indem man die Kugeln in einer mit Äther gefüllten Schale unter Zugabe einiger Tropfen Alkohol hin und her rollt. Kurtz, B. **46**, 3398 (1913).

[4]) Nach Bach, B. **41**, 227 (1908) läßt sich der Stickstoffgehalt von Oxydationsfermenten (Peroxydase) nur mit Kalium, nicht mit Natrium, erkennen. — Mielck, Diss. Rostock (1909), S. 68. — Schirmer, Arch. **250**, 233 (1912).

[5]) Privatmitteilung. — Dasselbe Verfahren gibt auch Weston, Detection of Carbon compounds, Longmans, Green and Co., London 1904, S. 2 an.

[6]) Der früher ebenfalls übliche Zusatz von Eisenchlorid ist nicht nötig, sogar ungünstig. Mulliken und Gabriel, Ch. Ztg. **36**, 1186 (1912). — Vorländer, B. **46**, 187 (1913).

hält nunmehr, falls die Substanz stickstoffhaltig war, eine mehr oder weniger stark blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehn (ev. erst nach einigen Stunden) einen Niederschlag von Berlinerblau absetzt.

Um bei kleinen Stickstoffmengen diesen Niederschlag besser sichtbar zu machen, gehn Dupont, Freundler und Marquis[1]) folgendermaßen vor. Die kaum blau oder grüngefärbte Lösung wird durch ein feuchtes Filterchen gegossen, dieses mit heißer verdünnter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,08 und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen tritt eine blaßblaue Färbung auf, auch wenn nur 0,1 mg N anwesend ist.

Hat man nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung, so stellt man nach Mulliken und Gabriel[2]) Pillen aus reinem Naphthalin her und tränkt sie mit der verdünnten Lösung der zu untersuchenden Substanz; auf diese Weise kann man noch mit halben Milligrammen den Nachweis von Stickstoff führen. Es gelang, nach diesem Verfahren auch stark explosive Sprengstoffe, sehr flüchtige Verbindungen und Alkaloide mit geringem Stickstoffgehalt zu untersuchen.

Zellner schichtet die alkalische Lösung in einer Eprouvette vorsichtig über angesäuerte Eisenchloridlösung, und beobachtet die Blaufärbung der Zwischenzone[3]).

Die Reaktion von Lassaigne ist bei richtiger Ausführung vollständig zuverlässig[4]) und versagt nur bei Substanzen, die schon bei geringer Temperatursteigerung allen Stickstoff verlieren (Diazokörper[5]). Für den Nachweis des Stickstoffs in derartigen Substanzen dienen die unter „Diazogruppe" — S. 860ff. — angeführten Methoden.

Bei gewissen Pyrrolderivaten läßt indes die Methode in der beschriebenen Ausführungsform im Stich[6]). Man verfährt in solchen Fällen nach Kehrer[7]) folgendermaßen.

Eine kleine Menge Substanz wird in die nicht zu kurze Spitze eines ausgezogenen, nicht zu weiten Glasröhrchens, wie solche zur Reduktion von arseniger Säure durch Kohlensplitterchen dienen[8]), gebracht; man klopft einen Kanal und erhitzt das Natrium, das sich an der untern, nicht verjüngten Stelle des Röhrchens befindet, vorsichtig zum Glühen, derart, daß die Substanz selbst möglichst wenig erwärmt wird. Hierauf bringt man diese mittels 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.

Bei Tschirchs Substanzen (Anm. 4) konnte nach dem Erhitzen mit trocknem Ätzkali Pyrrol nachgewiesen werden. — Außerdem kann man hier den Stickstoff dadurch nachweisen, daß man mit Kupferoxyd im Sauer-

[1]) Manuel de Travaux Pratiques de Chimie organique, 2. Aufl. (1908), S. 83. — Mulliken und Gabriel, Ch. Ztg. **36**, 1186 (1912).

[2]) a. a. O.

[3]) Z. anal. **53**, 57 (1914). — Siehe dazu Anm. 6.

[4]) Fälle, in denen die Methode anscheinend versagt: Tschirch und Stevens, Arch. **243**, 519 (1905). — Ph. C.-H. **1905**, 501. — Tschirch und Cerderberg, Arch. **245**, 101 (1907).

[5]) Graebe, B. **17**, 1178 (1884).

[6]) Feist und Stenger, B. **35**, 1559 (1902). — Kehrer, B. **35**, 2524 (1902). — Tschirch und Schereschewski, Arch. **243**, 363 (1905).

[7]) B. **35**, 2525 (1902).

[8]) Fresenius, Qual. Analyse, 16. Aufl., S. 232.

stoffstrom ohne vorgelegte Spirale verbrennt, und die Kalilauge mit Diphenylamin oder Brucin prüft.

Immerhin sei betont, daß wenigstens in einem der zitierten Fälle (Urushinsäure) der angebliche (nach Dumas bestimmte) Stickstoff sich als Kohlenoxyd erwies[1]).

Eine Modifikation der Lassaigneschen Probe (mit Magnesium) ist von Castellana[2]) angegeben worden; nach Russel Ellis[3]) ist sie aber unbrauchbar.

Spica[4]) kombiniert mit der Prüfung auf Stickstoff die auf Schwefel und Halogene. Man prüft einen Teil der Flüssigkeit mittels der Berlinerblaureaktion auf Stickstoff, einen Tropfen auf blankem Silberblech auf Schwefel. Bei Abwesenheit beider Stoffe kann direkt mit Silbernitrat auf Halogen geprüft werden. Im andern Fall erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure ein bis zwei Minuten lang. Hierbei werden Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Halogenwasserstoffsäuren, die auch nach fünf Minuten langem Erhitzen noch nachweisbar sind.

Alle übrigen zum Stickstoffnachweis vorgeschlagenen Reaktionen sind nur von beschränkter Anwendbarkeit und in der Ausführung umständlicher. So das Erhitzen der Substanz mit Alkalien (Auftreten von Ammoniak[5]), das sich durch Schwarzfärbung einer Quecksilberoxydullösung, durch Bläuen von Lackmuspapier usw. verrät[6]), oder das Oxydieren mit Natriumsuperoxyd[7]) oder mit kaltgesättigter Kalilauge und festem Kaliumpermanganat, wobei nach Donath[8]) stets salpetrige oder Salpetersäure entstehn soll.

## 2. Quantitative Bestimmungen des Stickstoffs.

Zur quantitativen Stickstoffbestimmung werden für wissenschaftliche Zwecke fast nur zwei Methoden benutzt: Das Verfahren von Dumas und das von Kjeldahl. Die früher, namentlich für technische Zwecke, vielfach geübte Methode von Varrentrapp und Will ist antiquiert, die in ihrem Prinzip einwandfreie von Dennstedt hat sich nicht recht einbürgern können.

### A. Methode von Dumas[9]).

Das Verfahren beruht auf der von Gay-Lussac, Liebig und andern zu Anfang des vorigen Jahrhunderts aufgefundenen Tatsache, daß bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd neben Kohlendioxyd und Wasser im wesentlichen elementarer Stickstoff erhalten wird, neben geringen Mengen von Stickoxyden, deren Reduktion in geeigneter Weise vorzunehmen ist.

Das Verfahren ist von allgemeinster Anwendbarkeit, soweit nicht Sub-

---

[1]) Miyama, B. **40**, 4391 (1907). — Siehe auch Bach, B. **41**, 227 (1908).
[2]) Gazz. **34**, II, 357 (1904).
[3]) Ch. News **102**, 187 (1910).
[4]) B. **13**, 205 (1880).
[5]) Faraday, Pogg. **3**, 455 (1825). — Neuerdings wieder von Brach und Lenk empfohlen. Ch. Ztg. **35**, 1180 (1911). — Siehe auch S. 200.
[6]) Du Menil, Arch. **1824**, 41. — Kronbach, C. **1856**, 912.
[7]) v. Konek, Z. ang. **17**, 771 (1904).
[8]) M. **11**, 15 (1890).
[9]) Ann. Chim. Phys. **2**, 198 (1831). — Melsens, C. r. **20**, 1437 (1846). — Über die Geschichte dieser Methode siehe die trefflichen Ausführungen von Dennstedt, Entwicklung der Elementaranalyse (1899), S. 29—42. — Guillemard und Dombrowski, Bull. des sc. pharmacol., Juli 1902.

stanzen in Frage kommen[1]), die schon bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff verlieren und daher auch nicht die unerläßliche Füllung des zur Analyse dienenden Rohrs mit Kohlendioxyd vertragen.

So läßt sich nach Weidel und Herzig[2]) eine direkte Bestimmung des Gesamtstickstoffs im neutralen isocinchomeronsauren Ammonium nicht ausführen, da das Salz beim Überleiten von Kohlendioxyd zersetzt und ein Teil des gebildeten kohlensauren Ammoniums verflüchtigt wird; ebensolche Schwierigkeiten verursachen die Hydrazine[3]).

Erfordernisse: 1. ein Verbrennungsrohr von 100—120 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 Zulkowsky[4]), Gladding[5]), Ludwig[6]), Reinitzer[7]), Schwarz[8]), Städel[9]), R. Schmidt[10]), Dupré[11]), Groves[12]), Ilinski[13]), Sonnenschein[14]), Jowett und Carr[15]), Bleier[16]) angeführt. Ihnen allen ist das zuerst angegebene, das von Hugo Schiff[17]) stammt, in der von Gattermann[18]) modifizierten Form weitaus überlegen. Seine Konstruktion ist aus den Figuren 137 und 138 ersichtlich.



Fig. 137. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

---

[1]) Wie man die Dumassche Methode auch für solche Substanzen verwendbar machen kann, siehe S. 197.

[2]) M. **1**, 9 (1880). — Ähnlich verhält sich das Ammoniummetapurpurat. Borsche und Bäcker, B. **37**, 1848 (1904). — Siehe auch Jacobsen und Huber, B. **41**, 662 (1908). (Benzoyltolylnitrosamin.)

[3]) E. Fischer, Ann. **190**, 124 (1877). — De Vries und Holleman, Rec. **10**, 229 (1891).

[4]) Ann. **182**, 296 (1876).

[5]) Ch. News **46**, 39 (1882).

[6]) B. **13**, 883 (1880).

[7]) Dingl. **236**, 302 (1879).

[8]) B. **13**, 771 (1880).

[9]) Z. anal. **19**, 452 (1880).

[10]) J. pr. (2) **24**, 444 (1881).

[11]) Bull. (2) **25**, 498 (1876).

[12]) B. **13**, 1341 (1880).

[13]) B. **17**, 1347 (1884).

[14]) Z. anal. **25**, 371 (1886).

[15]) Ch. News **78**, 97 (1897).

[16]) B. **30**, 3123 (1897).

[17]) Z. anal. **7**, 430 (1868); **20**, 257 (1881).

[18]) Z. anal. **24**, 57 (1885). — Siehe auch S. **206**.

3. Das Füllmaterial der Röhre.

a) Stickstofffreies Natrium- oder Kaliumbicarbonat. Es dient als Kohlendioxydgenerator. An seiner Stelle werden auch Magnesit (in erbsengroßen Stücken), Mangancarbonat, Soda und Kaliumbichromat, seltener Blei- oder Kupfercarbonat benutzt. Flüssiges Kohlendioxyd hat Ludwig[1]) vorgeschlagen.

Weiter wird auch empfohlen, das Kohlendioxyd aus einem Gasentwicklungsapparat (Marmor und Salzsäure, Hufschmidt[2]), ferner geschmolzene Soda und Schwefelsäure, Kreusler[3]), gemahlene Kreide und Schwefelsäure, Hoogewerff und van Dorp[4]), konzentrierte Kaliumcarbonatlösung und 50proz. Schwefelsäure, Blau[5]) usw.) zu entnehmen; nach diesen Methoden muß man natürlich mit einem offnen, durch einen Geißlerschen Hahn abschließbaren Rohr operieren.

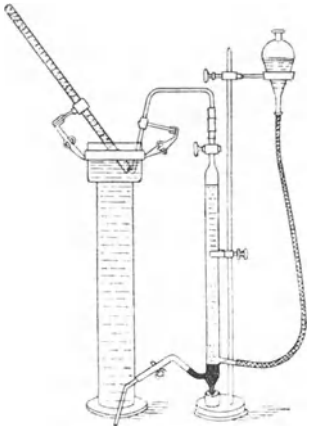


Fig. 138. Azotometer nach Schiff-Gattermann.

b) Grobes (am besten aus Kupferdraht oder -spänen erhaltenes) Kupferoxyd. Feines, pulverförmiges Kupferoxyd. Diese Materialien müssen durch Glühen in einem Kupfer- oder Nickeltiegel von etwaigem Stickoxydgehalt befreit sein. Man bewahrt sie in gut schließenden Gefäßen auf, in die man das Oxyd noch warm einfüllt. Nach alter Tradition werden hierzu meist birnförmige Glaskolben benutzt, die durch einen mit Stanniol umwickelten Kork verschlossen werden[6]).

c) Eine 10—20 cm lange[7]) Kupferdrahtnetzspirale, die folgendermaßen zum Gebrauch vorbereitet wird: in eine starkwandige, genügend weite und etwa 20 cm lange Eprouvette füllt man einige Tropfen Ameisensäure oder Methylalkohol[8]), umwickelt die Röhre mit einem Tuch und senkt die zum Glühen erhitzte Kupferspirale hinein. Man läßt die jetzt blanke Spirale erkalten, und bewahrt sie in dem nunmehr verschlossenen Rohr bis zum Gebrauch auf. Die Spirale im Wasserstoffstrom zu reduzieren, empfiehlt sich nicht, da hierbei Wasserstoff okkludiert wird, der selbst beim Glühen der Röhre im Kohlendioxydstrom nicht vollständig entfernt wird und bei der Stickstoffbestimmung durch Zerlegung des Kohlendioxyds zu Fehlern

[1]) Medizin. Jahrb. 1880.

[2]) B. **18**, 1441 (1885). — Borsche und Böcker, B. **37**, 1848 (1904). — Siehe dagegen Bernthsen, Z. anal. **21**, 63 (1882). Nach neuern Untersuchungen ist die Benutzung dieses Verfahrens bei richtiger Ausführung sehr gut geeignet. Siehe S. 983.

[3]) Landw. Vers.-St. **31**, 207 (1884).

[4]) Rec. **1**, 92 (1882).

[5]) M. **13**, 279 (1892). — Young und Caudwell, Soc. Ind. **26**, 184 (1907). — Siehe S. 196.

[6]) Bader und Stohmann befürworten die Verwendung von Kupferoxydasbest, Ch. Ztg. **27**, 663 (1903).

[7]) In einzelnen Fällen ist auch eine längere Spirale notwendig. Siehe z. B. van der Zande, Rec. **8**, 211 (1889). — Deninger, J. pr. (2) **50**, 90 (1894).

[8]) Melsens, Ann. **60**, 112 (1846). — Perrot, C. r. **48**, 53 (1848). — Limpricht, Ann. **108**, 46 (1859). — Schröter, J. pr. (1) **76**, 480 (1859). — Thudichum und Hake, Jb. **1876**, 966. — Lietzenmayer und Staub, B. **11**, 306 (1878). — Hempel, Z. anal. **17**, 414 (1878). — Ritthausen, Z. anal. **18**, 601 (1879). — Pflüger, Z. anal. **18**, 301 (1879). — Leduc, C. r. **113**, 71 (1891). — Neumann, M. **13**, 40 (1892). — Siehe dazu auch Eichhorn, Ch. Ztg. **37**, 1465 (1913).

führt[1]). Nach Eichhorn[2]) kann man sich übrigens so helfen, daß man die reduzierte Spirale im Stickstoffstrom ausglüht; immerhin ein umständliches Verfahren.

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. Diese wird aus gleichen Gewichtsmengen Ätzkali und Wasser dargestellt und muß für jede dritte Bestimmung erneuert werden. In den untersten Teil des Azotometers wird etwas Quecksilber gebracht (siehe die Figuren 138, 147 und 148). Über die Reinigung der Kalilauge nach Pregl siehe S. 985.

### Ausführung der Bestimmung.

In das Rohr bringt man durch den mit gerade abgeschnittenem Hals versehenen Einfülltrichter — der Hals desselben habe gleiches Lumen wie das Verbrennungsrohr und wird mittels Kautschukschlauchs aufgesetzt — zuerst eine Schicht Natriumbicarbonat (oder Magnesit usw.) von 15 cm Länge, dann den Kupferdrahtnetzpfropfen, hierauf 10 cm grobes Kupferoxyd, 3 cm feines Oxyd, 30 cm feines Kupferoxyd, in das die Substanz (0,1—0,5 g) gut eingemischt ist, wieder 5 cm feines Oxyd, 25 cm grobes Kupferoxyd und endlich die blanke Kupferspirale. Der Rest des Rohrs bleibt frei. Man klopft nun oberhalb des Bicarbonats und des feinen Kupferoxyds einen Kanal und legt die Röhre so in den Ofen, daß sich die ganze Bicarbonatschicht außerhalb des Bereichs der Flammen befindet; das andre Ende des Rohrs wird dann noch einige Zentimeter 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 Bicarbonat und der Substanz entwickelten Wasser freien Ablauf zu gewähren. Das Glasrohr, das zu dem Azotometer führt, darf nur sehr wenig durch den Kautschukpfropfen hindurch in das Rohr hineinragen. Man öffnet den Quetschhahn und den Glashahn des Azotometers und entwickelt durch Bestreichen der Bicarbonatschicht mit einer Bunsenbrennerflamme einen langsamen Kohlendioxydstrom. Ist nahezu alle Luft aus dem Rohr vertrieben (wovon man sich unter Heben 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 wieder die Birne zur Verminderung des Drucks möglichst tief herab. Es wird sich nun beim weitern Kohlendioxyddurchleiten noch ein wenig Luft unterhalb des Glashahns ansammeln, die man durch Heben der Birne wieder aus dem Absorptionsrohr vertreibt, so lange, bis sich beim 5 Minuten lang dauernden Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxydstroms nur mehr eine minimale Bläschenmenge unabsorbiert ansetzt, die sich auch nicht mehr wahrnehmbar vermehrt. Nun wird die Birne so hoch gehoben, daß nach dem Öffnen das Glashahns der angesammelte Schaum und ein wenig Kalilauge in die vorgelegte, mit Wasser ver-

[1]) Lautemann, Ann. **109**, 301 (1859). — Groves, B. **13**, 1341 (1880). — Weyl, B. **15**, 1139 (1882). — V. Meyer und Stadler, B. **17**, 1576 (1884). — Siehe dagegen Heydenreich, Z. anal. **45**, 741 (1906).

[2]) A. a. O.

sehene Schale fließt und die Capillare 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 Bicarbonat und nahe der Kupferspirale entzündet und mit dem Erhitzen von beiden Seiten allmählich an die Substanz heranrückt. Die Schnelligkeit des Kohlendioxydstroms wird so reguliert, daß sich stets gleichzeitig 2—3 Gasblasen im Absorptionsrohr befinden. Man wird jetzt nur mehr von Zeit zu Zeit oder auch gar nicht nötig haben, das Bicarbonat zu erhitzen. 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 Bicarbonatschicht in lebhaftem Tempo den Rest des Stickstoffs aus dem Verbrennungsrohr, markiert den Stand des Meniscus durch ein aufgeklebtes Stückchen Papier oder einen Kreidestrich und probiert, ob das Gasvolum bei 5 Minuten langem Kohlendioxyddurchleiten noch weiter zunimmt. Ist dies nicht der Fall, so wird der Quetschhahn geschlossen und der Kautschukpfropfen rasch aus dem Verbrennungsrohr entfernt. Die Flammen werden verlöscht.

Man läßt nun den Stickstoff, nachdem man die Flüssigkeit durch wiederholtes Heben und Senken der Birne 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 Fig. 138 ersichtlichen Weise in ein mit reinem Wasser gefülltes Meßrohr. Letzteres wird hierauf derart eingespannt, daß das Wasser im Innern und außerhalb des Rohrs 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 Gasvolumen 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 Barometerstand b, w die korrespondierende Tension des Wasserdampfs und s die abgewogene Substanzmenge bedeutet.

Sehr vereinfacht wird die Rechnung durch Benutzung der S. 198—199 gegebenen Tabellen.

### Bemerkungen zu der Methode von Dumas.

„Es steht unzweifelhaft fest" — sagt Dennstedt[1]) —, „daß bei sorgfältiger Ausführung unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen[2]) der volumetrischen Stickstoffbestimmung keine andre 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 feinpulvrigen Kupferoxyd austreiben zu können; infolgedessen fallen auch die Bestimmungen fast immer um ein Geringes (0.1—0.2% des N-Gehalts) zu hoch aus.

---

[1]) Entwickl. d. Elem. Anal., S. 42.

[2]) Kreusler, Landw. Vers.-Stat. **24**, 35 (1877).

Schwer verbrennliche und stark schwefelhaltige Substanzen werden mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat oder bloß mit Bleichromat[1]) verbrannt. Die meisten Fluorindine liefern ohne Zusatz von Kaliumbichromat nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel des darin enthaltenen Stickstoffs. Kehrmann[2]) empfiehlt deshalb, schwerverbrennliche, an Kohlenstoff und Stickstoff reiche, an Wasserstoff verhältnismäßig arme Substanzen zunächst innig mit ihrem gleichen Volumen Bichromat und dann erst mit Kupferoxyd zu mischen. In älterer Zeit wurde öfters auch Quecksilberoxyd oder arsenige Säure[3]) benutzt. Schwefelreiche Substanzen erfordern ein besonders langes Rohr und vorsichtiges Arbeiten[4]). Auch sonst ist gelegentlich beides vonnöten[5]).

Für die Stickstoffbestimmungen von Anilinschwarz mischen Willstätter und Dorogi[6]) die Substanz mit pulverförmigem Kupferoxyd (drahtförmiges gibt ungenügende Werte) und zünden die Flammen unter der ganzen Schicht Substanz-Kupferoxydmischung auf einmal an. Unter diesen Umständen geht die Bestimmung in der üblichen Zeit glatt zu Ende, während bei allmählichem Anheizen der Substanzschicht eine stickstoffhaltige Kohle entsteht, die nur in vielen Stunden den Stickstoff abgibt.

Scholl[7]) empfiehlt zur Analyse hochmolekularer Ringgebilde der Anthracenreihe folgendermaßen vorzugehen.

Ein Gramm Kaliumchlorat wird in einem Porzellanschiffchen in das vordere, dem Hauptrohr zugewendete Ende des seitlichen, den Magnesit oder das Bicarbonat usw. enthaltenden Rohrs gebracht. Sobald die Stickstoffentwicklung nach dem gewöhnlichen Verfahren beendet ist, wird, bei starker Glut des Rohrs, die Kohlendioxydentwicklung abgestellt, die Flamme unter dem Kaliumchlorat entzündet und die Sauerstoffentwicklung so lange fortgesetzt, bis sich ein Überschuß des Gases an der beginnenden Schwärzung der Kupferspirale im vordersten Teil des Hauptrohrs zu erkennen gibt: der Rest des Stickstoffs wird dann durch Neubeleben des Kohlendioxydstroms ins Azotometer übergetrieben.

Hat man viele Bestimmungen nacheinander zu machen, so wird man zweckmäßig nach Zulkowsky[8]) im offnen Rohr verbrennen und das Kohlendioxyd in einem separaten, mit dem Verbrennungsrohr verbundenen Röhrchen entwickeln. Die mit Kupferoxyd oder Bleichromat gemischte Substanz wird in ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupferblech eingebracht und das Kupferoxyd nach Beendigung der Stickstoffbestimmung durch Glühen im Sauerstoffstrom regeneriert. Man wird zur Füllung der Röhre zweckmäßig ausschließlich grobkörniges Kupferoxyd verwenden, das leichter luftfrei erhalten werden kann.

Über die Modifikation des Dumasschen Verfahrens nach Blau siehe M. **13**, 279 (1892). — Nach Johnson und Jenkins, Z. anal. **21**, 274 (1882). — Methode von Kreusler, Z. anal. **42**, 443 (1885).

[1]) Schröter, Diss. Basel (1905), S. 23 Anm. — Möhlau und Fritsche, B. **26**, 1042 (1893). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 28.

[2]) B. **45**, 3503 (1912).

[3]) Strecker, Handw. d. Ch., 2. Aufl., **1**, 878.

[4]) V. Meyer und Stadler, B. **17**, 1576 (1884).

[5]) Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4100 (1903). — Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 469 (1910).

[6]) B. **42**, 2161 (1909).

[7]) B. **43**, 343 (1910). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1147 (1914).

[8]) B. **13**, 1096 (1880). — Vgl. Ludwig, Mediz. Jahrb. 1880 und Groves, Soc. **37**, 509 (1880).

Was die Wahl des Kohlendioxydgenerators anbelangt, so hat das Natrium- (Kalium-) Bicarbonat den großen Vorteil, seine halbgebundene Kohlensäure außerordentlich leicht abzugeben. Daß das entstehende Wasser Zerspringen der Röhren veranlassen könne, ist nicht zu befürchten.

Mangancarbonat, das durch Braunfärbung das Fortschreiten der Zersetzung erkennen läßt und einen sehr regelmäßigen Kohlendioxydstrom entwickelt und der von vielen protegierte Magnesit[1]) erfordern starkes Erhitzen, sind aber nicht hygroskopisch und stets stickstofffrei, während das gewöhnlich nach dem Solvay-Verfahren erhaltene Natriumbicarbonat in dieser Beziehung zu prüfen ist.

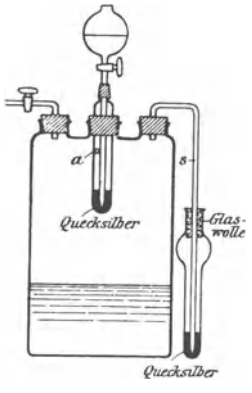



Fig. 139. Kohlendioxydentwickler nach Young und Caudwell.

Von verschiedenen Seiten[2]) wird der Blausche Vorschlag, im Kohlendioxydstrom zu verbrennen, wieder aufgenommen. Young und Caudwell entwickeln hierzu das Kohlendioxyd in nebenstehend gezeichnetem Apparat, der dem Thieleschen Gasentwicklungsapparat[3]) ähnelt (Fig. 139). Sehr geeignet ist auch der Apparat von Kreusler[4]).

Die nach Blau (S. 192) dargestellte Kaliumcarbonatlösung (1,45—1,5 spez. Gewicht) wird in die Kugel des Scheidetrichters gebracht und der Hahn geöffnet; die Flüssigkeit steigt dann im Außenrohr auf und läuft aus der Öffnung *a*, um in die (1:1) verdünnte Schwefelsäure (ca. 1 l) der Woulffschen Flasche von 2—3 l Inhalt zu tropfen. Durch Stellung des Hahns läßt sich die Menge der herabfließenden Lösung regulieren. Bei zu starker Gasentwicklung entweicht das Kohlendioxyd durch das Sicherheitsrohr *s*. Sind etwa 100 ccm Carbonatlösung zugetropft, so ist alle Luft entfernt, und man erhält einen Strom von reinem Kohlendioxyd, und zwar fanden die Verfasser nicht einmal 0,1 ccm Luft in 5 l Kohlendioxyd. Es ist bei der Stickstoffbestimmung darauf zu achten, daß das Vakuum nicht so groß gemacht wird, daß Luft durch *s* eingesaugt werden könnte.

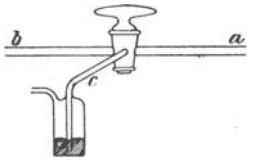



Fig. 140. Dreiweghahn nach Leemann.

Die Austreibung der Luft und das Füllen mit Kohlendioxyd werden beschleunigt, wenn man das Rohr wiederholt evakuiert; natürlich ist dieses Verfahren nur bei schwer flüchtigen Substanzen anwendbar[5]).

Um bei Verwendung eines kontinuierlich funktionierenden Kohlendioxydgenerators die Gaszufuhr einstellen zu können, geht man nach Leemann[6]) folgendermaßen vor (Fig. 140).

Man schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiweg-

---

[1]) Eisenhaltiger Magnesit kann, durch Kohlenoxydentwicklung, Fehler verursachen: Dupont, Freundler und Marquis, Manuel de trav. prat. de chimie organique, 2. Aufl., Paris (1908), S. 94.

[2]) Bader und Stohmann, Ch. Ztg. **27**, 663 (1903). — Young und Caudwell, Ch. Ind. **26**, 184 (1907). — Siehe auch S. 192.

[3]) Ann. **253**, 242 (1899).

[4]) Landw. Vers.-Stat. **31**, 207 (1884). — Über die Verwendbarkeit des Kippschen Apparats siehe S. 192, Anm. 2.

[5]) Anschütz und Romig, Ann. **233**, 331 Anm. (1886). — Anschütz, Ann. **359**, 211 Anm. (1908).

[6]) Ch. Ztg. **32**, 496 (1908).

hahn, von dem ein Arm einen kleinen Quecksilberabschluß hat. Die Arbeitsweise ist folgende: Bis die Luft verdrängt ist, leitet man Kohlendioxyd in der Richtung *a b*, dreht dann den Hahn um 90°, so daß *b* abgeschlossen ist und das Kohlendioxyd durch das Quecksilber in *c* entweichen kann. Nun wird die Verbrennung ausgeführt. Sobald keine Blasen mehr ins Azotometer entweichen, dreht man den Hahn wieder um 90° zurück und leitet das Kohlendioxyd zur vollständigen Verdrängung des Stickstoffs wieder in die Richtung ***a b***. Dieser kleine Apparat gestattet sehr zuverlässiges Arbeiten, sowohl für leicht, als auch namentlich für schwer verbrennbare Substanzen.

Zum Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd und beim Einbringen desselben in das Rohr darf weder eine Federfahne noch ein Haarpinsel Verwendung finden, weil diese stickstoffhaltigen Gegenstände durch Ablösung eines Federchens oder Haars zu Fehlbestimmungen Veranlassung geben können. Sehr geeignet sind dagegen für diese Zwecke gläserne Spatelchen und Pinsel aus Glasfäden.

Explosive Substanzen füllt Scholl[1]) in ein Reagensröhrchen von 1 cm Länge und $^1/_2$ cm Weite, das dicht über der Substanz mit einem Paraffinpfropfen verschlossen wird, und bettet in pulverförmiges Kupferoxyd ein.

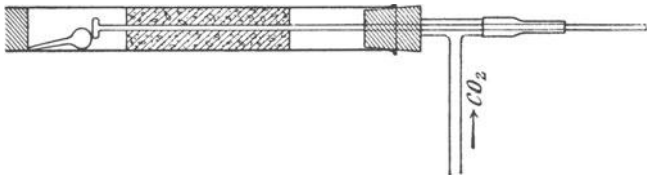



Fig. 141. Verfahren von Lobry de Bruyn.

Das Verfahren für sehr flüchtige oder luftempfindliche Substanzen von Lobry de Bruyn[2]) ist aus Fig. 141 verständlich. Es ist analog für die Elementaranalyse brauchbar. — Siehe auch E. Fischer, Ann. **190**, 124 (1878).

Stickstoffbestimmung im Diazoaceton: Greulich, Diss. (1905), S. 21.

Methylreiche Ketoxime liefern nach der Dumasschen Methode zu hohe Werte[3]); auch sonst ist dieses Verfahren in einigen seltenen Fällen unzureichend[4])[5]).

Für solche Fälle wird die Methode von Kjeldahl[6])[7]) und die von Will-Varrentrapp[7]) empfohlen. — Siehe auch S. 195.

---

[1]) Ann. **338**, 32 (1904).

[2]) Rec. **11**, 25 (1892). — Siehe auch Anschütz, Ann. **359**, 208 Anm., 211 Anm. (1908) und ferner S. 239 dieses Buchs.

[3]) Nef, Ann. **310**, 330 (1900). — Scholl, Weil und Holdermann, Ann. **338**, 17 (1904). — Wienhaus und v. Oettingen, Ann. **397**, 231, 235 (1913). (Santonanoxim.) — Siehe dazu Wedekind und Beniers, Ann. **397**, 250 (1913). — Cain, Coulthard und Micklethwait, Soc. **103**, 2079 (1913) (Azokörper).

[4]) Wyndham, Dunstan und Carr, Ch. Ztg. **20**, 219 (1896). — Guareschi und Grande, C. **1898**, II, 61. — Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4100 (1903). — Busch und Fleischmann, B. **43**, 745 (1910).

[5]) Flamand und Prager, B. **38**, 560 (1905).

[6]) Gehrenbeck, B. **22**, 1694 (1889). — Kehrmann und Messinger, B. **24**, 2172 (1901). — Young und Caudwell, Chem. Ind. **26**, 184 (1907). — Dunstan und Cleaverley, Soc. **91**, 1621 (1907).

[7]) Grünhagen, Ann. **256**, 289, 293 (1889). — Wienhaus und v. Oettingen, Ann. **397**, 232 (1913). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1147 (1914).

## Gewicht g eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen[1]).

Der Stickstoffgehalt einer Substanz in Prozenten berechnet sich nach der Gleichung: $N = \frac{100 \cdot v \cdot g}{S}$.

| t | b 710 | 712 | 714 | 716 | 718 | 720 | 722 | 724 | 726 | 728 | 730 | 732 | 734 | 736 | 738 | 740 mm | t |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.132 | 1.135 | 1.138 | 1.141 | 1.144 | 1.147 | 1.151 | 1.154 | 1.157 | 1.160 | 10° |
| | 04629 | 04752 | 04876 | 04999 | 05121 | 05244 | 05366 | 05488 | 05609 | 05730 | 05851 | 05971 | 06091 | 06210 | 06330 | 06449 | |
| 11° | 1.107 | 1.111 | 1.114 | 1.117 | 1.120 | 1.123 | 1.126 | 1.130 | 1.133 | 1.136 | 1.139 | 1.142 | 1.145 | 1.149 | 1.152 | 1.155 | 11° |
| | 04431 | 04555 | 04679 | 04802 | 04925 | 05047 | 05169 | 05291 | 05412 | 05534 | 05654 | 05775 | 05895 | 06015 | 06134 | 06253 | |
| 12° | 1.103 | 1.106 | 1.109 | 1.112 | 1.115 | 1.118 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.131 | 1.134 | 1.137 | 1.140 | 1.144 | 1.147 | 1.150 | 12° |
| | 04241 | 04365 | 04489 | 04612 | 04735 | 04857 | 04980 | 05101 | 05223 | 05344 | 05465 | 05586 | 05706 | 05826 | 05945 | 06064 | |
| 13° | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1.113 | 1.117 | 1.120 | 1.123 | 1.126 | 1.129 | 1.132 | 1.135 | 1.139 | 1.142 | 1.145 | 13° |
| | 04046 | 04170 | 04293 | 04417 | 04540 | 04662 | 04785 | 04907 | 05029 | 05150 | 05271 | 05392 | 05512 | 05632 | 05751 | 05871 | |
| 14° | 1.093 | 1.096 | 1.099 | 1.102 | 1.105 | 1.108 | 1.111 | 1.114 | 1.118 | 1.121 | 1.124 | 1.127 | 1.130 | 1.133 | 1.136 | 1.140 | 14° |
| | 03844 | 03968 | 04092 | 04215 | 04339 | 04461 | 04584 | 04706 | 04828 | 04949 | 05070 | 05191 | 05312 | 05432 | 05552 | 05671 | |
| 15° | 1.088 | 1.091 | 1.094 | 1.097 | 1.100 | 1.103 | 1.106 | 1.109 | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.131 | 1.134 | 15° |
| | 03643 | 03767 | 03891 | 04015 | 04138 | 04261 | 04384 | 04506 | 04628 | 04750 | 04871 | 04992 | 05113 | 05233 | 05353 | 05472 | |
| 16° | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.111 | 1.114 | 1.117 | 1.120 | 1.123 | 1.126 | 1.129 | 16° |
| | 03442 | 03567 | 03691 | 03815 | 03938 | 04061 | 04184 | 04306 | 04428 | 04550 | 04672 | 04793 | 04913 | 05034 | 05154 | 05274 | |
| 17° | 1.077 | 1.081 | 1.084 | 1.087 | 1.090 | 1.093 | 1.096 | 1.099 | 1.102 | 1.105 | 1.108 | 1.111 | 1.115 | 1.118 | 1.121 | 1.124 | 17° |
| | 03236 | 03361 | 03485 | 03609 | 03733 | 03856 | 03979 | 04101 | 04224 | 04345 | 04467 | 04588 | 04709 | 04830 | 04950 | 05070 | |
| 18° | 1.072 | 1.075 | 1.078 | 1.082 | 1.085 | 1.088 | 1.091 | 1.094 | 1.097 | 1.100 | 1.103 | 1.106 | 1.109 | 1.112 | 1.116 | 1.119 | 18° |
| | 03030 | 03155 | 03279 | 03403 | 03527 | 03650 | 03774 | 03896 | 04019 | 04141 | 04262 | 04384 | 04505 | 04625 | 04746 | 04866 | |
| 19° | 1.067 | 1.070 | 1.073 | 1.076 | 1.079 | 1.082 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1.113 | 19° |
| | 02818 | 02943 | 03068 | 03192 | 03316 | 03440 | 03563 | 03686 | 03808 | 03931 | 04053 | 04174 | 04295 | 04416 | 04537 | 04657 | |
| 20° | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.099 | 1.102 | 1.105 | 1.108 | 20° |
| | 02600 | 02725 | 02850 | 02975 | 03099 | 03223 | 03346 | 03469 | 03592 | 03715 | 03837 | 03958 | 04080 | 04201 | 04321 | 04442 | |
| 21° | 1.056 | 1.060 | 1.063 | 1.066 | 1.069 | 1.072 | 1.075 | 1.078 | 1.081 | 1.084 | 1.087 | 1.090 | 1.093 | 1.096 | 1.099 | 1.102 | 21° |
| | 02383 | 02509 | 02634 | 02758 | 02883 | 03007 | 03130 | 03254 | 03377 | 03499 | 03621 | 03743 | 03865 | 03986 | 04107 | 04228 | |
| 22° | 1.051 | 1.054 | 1.057 | 1.060 | 1.063 | 1.066 | 1.069 | 1.073 | 1.076 | 1.079 | 1.082 | 1.085 | 1.088 | 1.091 | 1.094 | 1.097 | 22° |
| | 02166 | 02292 | 02417 | 02542 | 02666 | 02791 | 02914 | 03038 | 03161 | 03284 | 03406 | 03528 | 03650 | 03772 | 03893 | 04013 | |
| 23° | 1.046 | 1.049 | 1.052 | 1.055 | 1.058 | 1.061 | 1.064 | 1.067 | 1.070 | 1.073 | 1.076 | 1.079 | 1.082 | 1.085 | 1.088 | 1.091 | 23° |
| | 01937 | 02063 | 02189 | 02314 | 02439 | 02563 | 02687 | 02811 | 02934 | 03057 | 03180 | 03302 | 03424 | 03546 | 03667 | 03788 | |
| 24° | 1.040 | 1.043 | 1.046 | 1.049 | 1.052 | 1.055 | 1.058 | 1.061 | 1.064 | 1.067 | 1.070 | 1.073 | 1.076 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 24° |
| | 01708 | 01834 | 01960 | 02085 | 02210 | 02335 | 02459 | 02583 | 02707 | 02830 | 02953 | 03076 | 03198 | 03320 | 03441 | 03562 | |
| 25° | 1.035 | 1.038 | 1.041 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 25° |
| | 01480 | 01606 | 01732 | 01858 | 01983 | 02108 | 02233 | 02357 | 02481 | 02604 | 02727 | 02850 | 02972 | 03094 | 03216 | 03338 | |
| 26° | 1.029 | 1.032 | 1.035 | 1.038 | 1.041 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 26° |
| | 01239 | 01366 | 01492 | 01618 | 01743 | 01868 | 01993 | 02118 | 02242 | 02366 | 02489 | 02612 | 02735 | 02857 | 02979 | 03101 | |
| 27° | 1.023 | 1.026 | 1.029 | 1.032 | 1.035 | 1.038 | 1.041 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 27° |
| | 00999 | 01126 | 01252 | 01378 | 01504 | 01630 | 01755 | 01879 | 02004 | 02128 | 02251 | 02375 | 02498 | 02620 | 02742 | 02864 | |
| 28° | 1.018 | 1.020 | 1.023 | 1.026 | 1.029 | 1.032 | 1.035 | 1.038 | 1.041 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 28° |
| | 00752 | 00879 | 01006 | 01133 | 01259 | 01384 | 01510 | 01635 | 01759 | 01884 | 02008 | 02131 | 02254 | 02377 | 02500 | 02622 | |
| 29° | 1.012 | 1.015 | 1.018 | 1.021 | 1.024 | 1.027 | 1.030 | 1.033 | 1.036 | 1.039 | 1.042 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 29° |
| | 00506 | 00634 | 00761 | 00887 | 01014 | 01140 | 01265 | 01391 | 01516 | 01640 | 01764 | 01888 | 02012 | 02135 | 02258 | 02380 | |
| 30° | 1.006 | 1.009 | 1.012 | 1.015 | 1.018 | 1.021 | 1.024 | 1.027 | 1.029 | 1.032 | 1.035 | 1.038 | 1.041 | 1.044 | 1.047 | 1.050 | 30° |
| | 00247 | 00375 | 00502 | 00629 | 00756 | 00882 | 01008 | 01134 | 01259 | 01384 | 01509 | 01633 | 01757 | 01880 | 02003 | 02126 | |
| t | 710 | 712 | 714 | 716 | 718 | 720 | 722 | 724 | 726 | 728 | 730 | 732 | 734 | 736 | 738 | 740 mm | t |

[1]) Die obere Zahl bedeutet das Gewicht des in einem Kubikzentimeter enthaltenen trocknen Stickstoffs in Milligrammen (gemessen über Wasser); die untere die Mantisse des zugehörigen Logarithmus. — Für ungerade Barometerstände wird interpoliert.

| $t$ | $b$ 740 | 742 | 744 | 746 | 748 | 750 | 752 | 754 | 756 | 758 | 760 | 762 | 764 | 766 | 768 | 770 mm | $t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10° | 1.160 | 1.163 | 1.166 | 1.170 | 1.173 | 1.176 | 1.179 | 1.182 | 1.186 | 1.189 | 1.192 | 1.195 | 1.198 | 1.201 | 1.205 | 1.208 | 10° |
| | 06449 | 06567 | 06686 | 06804 | 06922 | 07039 | 07156 | 07273 | 07389 | 07505 | 07621 | 07737 | 07852 | 07967 | 08081 | 08196 | |
| 11° | 1.155 | 1.158 | 1.161 | 1.164 | 1.168 | 1.171 | 1.174 | 1.177 | 1.180 | 1.183 | 1.187 | 1.190 | 1.193 | 1.196 | 1.199 | 1.202 | 11° |
| | 06253 | 06372 | 06490 | 06609 | 06726 | 06844 | 06961 | 07078 | 07195 | 07311 | 07427 | 07542 | 07658 | 07773 | 07887 | 08002 | |
| 12° | 1.150 | 1.153 | 1.156 | 1.159 | 1.163 | 1.166 | 1.169 | 1.172 | 1.175 | 1.178 | 1.181 | 1.185 | 1.188 | 1.191 | 1.194 | 1.197 | 12° |
| | 06064 | 06183 | 06302 | 06420 | 06538 | 06656 | 06773 | 06890 | 07007 | 07123 | 07239 | 07355 | 07470 | 07585 | 07700 | 07814 | |
| 13° | 1.145 | 1.148 | 1.151 | 1.154 | 1.157 | 1.161 | 1.164 | 1.167 | 1.170 | 1.173 | 1,176 | 1.179 | 1.182 | 1.186 | 1.189 | 1.192 | 13° |
| | 05871 | 05990 | 06108 | 06227 | 06345 | 06463 | 06580 | 06697 | 06814 | 06930 | 07046 | 07162 | 07278 | 07393 | 07508 | 07622 | |
| 14° | 1.140 | 1.143 | 1.146 | 1.149 | 1.152 | 1.155 | 1.158 | 1.161 | 1.165 | 1.168 | 1.171 | 1.174 | 1.177 | 1.180 | 1.183 | 1.187 | 14° |
| | 05671 | 05790 | 05909 | 06028 | 06146 | 06264 | 06381 | 06498 | 06615 | 06732 | 06848 | 06964 | 07080 | 07195 | 07310 | 07425 | |
| 15° | 1.134 | 1.137 | 1.141 | 1.144 | 1.147 | 1.150 | 1.153 | 1.156 | 1.159 | 1.162 | 1.166 | 1.169 | 1.172 | 1.175 | 1.178 | 1.181 | 15° |
| | 05472 | 05592 | 05711 | 05829 | 05947 | 06065 | 06183 | 06300 | 06417 | 06534 | 06650 | 06767 | 06882 | 06998 | 07113 | 07228 | |
| 16° | 1.129 | 1.132 | 1.135 | 1.138 | 1.142 | 1.145 | 1.148 | 1.151 | 1.154 | 1.157 | 1.160 | 1.163 | 1.166 | 1.170 | 1.173 | 1.176 | 16° |
| | 05274 | 05393 | 05512 | 05631 | 05749 | 05867 | 05985 | 06103 | 06220 | 06336 | 06453 | 06569 | 06685 | 06801 | 06916 | 07031 | |
| 17° | 1.124 | 1.127 | 1.130 | 1.133 | 1.136 | 1.139 | 1.142 | 1.146 | 1.149 | 1.152 | 1.155 | 1.158 | 1.161 | 1.164 | 1.167 | 1.170 | 17° |
| | 05070 | 05189 | 05308 | 05427 | 05546 | 05664 | 05782 | 05900 | 06017 | 06134 | 06251 | 06367 | 06483 | 06599 | 06714 | 06829 | |
| 18° | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.131 | 1.134 | 1.137 | 1.140 | 1.143 | 1.146 | 1.149 | 1.153 | 1.156 | 1.159 | 1.162 | 1.165 | 18° |
| | 04866 | 04986 | 05105 | 05224 | 05343 | 05461 | 05579 | 05697 | 05814 | 05931 | 06048 | 06165 | 06281 | 06397 | 06512 | 06627 | |
| 19° | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 1.122 | 1.126 | 1.129 | 1.132 | 1.135 | 1.138 | 1.141 | 1.144 | 1.147 | 1.150 | 1.153 | 1.156 | 1.159 | 19° |
| | 04657 | 04777 | 04896 | 05015 | 05134 | 05253 | 05371 | 05489 | 05607 | 05724 | 05841 | 05957 | 06074 | 06190 | 06305 | 06421 | |
| 20° | 1.108 | 1.111 | 1.114 | 1.117 | 1.120 | 1.123 | 1.126 | 1.129 | 1.132 | 1.135 | 1.138 | 1.141 | 1.145 | 1.148 | 1.151 | 1.154 | 20° |
| | 04442 | 04562 | 04682 | 04801 | 04920 | 05039 | 05157 | 05275 | 05393 | 05510 | 05627 | 05744 | 05861 | 05977 | 06093 | 06208 | |
| 21° | 1.102 | 1.105 | 1.108 | 1.111 | 1.115 | 1.118 | 1.121 | 1.124 | 1.127 | 1.130 | 1.133 | 1.136 | 1.139 | 1.142 | 1.145 | 1.148 | 21° |
| | 04228 | 04348 | 04468 | 04587 | 04707 | 04825 | 04944 | 05062 | 05180 | 05298 | 05415 | 05532 | 05649 | 05765 | 05881 | 05997 | |
| 22° | 1.097 | 1.100 | 1.103 | 1.106 | 1.109 | 1.112 | 1.115 | 1.118 | 1.121 | 1.124 | 1.127 | 1.130 | 1.133 | 1.136 | 1.139 | 1.143 | 22° |
| | 04013 | 04134 | 04254 | 04374 | 04493 | 04612 | 04731 | 04849 | 04967 | 05085 | 05203 | 05320 | 05437 | 05553 | 05669 | 05785 | |
| 23° | 1.091 | 1.094 | 1.097 | 1.100 | 1.103 | 1.106 | 1.109 | 1.112 | 1.115 | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.131 | 1.134 | 1.137 | 23° |
| | 03788 | 03909 | 04029 | 04149 | 04268 | 04388 | 04507 | 04625 | 04744 | 04862 | 04979 | 05097 | 05214 | 05330 | 05447 | 05563 | |
| 24° | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 1.128 | 1.131 | 24° |
| | 03562 | 03683 | 03804 | 03924 | 04044 | 04163 | 04282 | 04401 | 04520 | 04638 | 04756 | 04873 | 04991 | 05108 | 05224 | 05341 | |
| 25° | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 1.122 | 1.125 | 25° |
| | 03338 | 03459 | 03579 | 03700 | 03820 | 03940 | 04059 | 04178 | 04297 | 04415 | 04533 | 04651 | 04769 | 04886 | 05002 | 05119 | |
| 26° | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1.113 | 1.116 | 1.119 | 26° |
| | 03101 | 03222 | 03343 | 03464 | 03584 | 03704 | 03823 | 03943 | 04062 | 04180 | 04299 | 04417 | 04534 | 04652 | 04769 | 04886 | |
| 27° | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 1.110 | 1,113 | 27° |
| | 02864 | 02986 | 03107 | 03228 | 03349 | 03469 | 03589 | 03708 | 03828 | 03946 | 04065 | 04183 | 04301 | 04419 | 04536 | 04653 | |
| 28° | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 1.104 | 1.107 | 28° |
| | 02622 | 02744 | 02865 | 02986 | 03107 | 03228 | 03348 | 03468 | 03587 | 03706 | 03825 | 03944 | 04062 | 04180 | 04297 | 04415 | |
| 29° | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 1.098 | 1.101 | 29° |
| | 02380 | 02502 | 02624 | 02745 | 02867 | 02987 | 03108 | 03228 | 03348 | 03467 | 03586 | 03705 | 03823 | 03941 | 04059 | 04177 | |
| 30° | 1.050 | 1.053 | 1.056 | 1.059 | 1.062 | 1.065 | 1.068 | 1.071 | 1.074 | 1.077 | 1.080 | 1.083 | 1.086 | 1.089 | 1.092 | 1.095 | 30° |
| | 02126 | 02248 | 02370 | 02492 | 02614 | 02735 | 02855 | 02976 | 03096 | 03216 | 03335 | 03454 | 03573 | 03691 | 03809 | 03927 | |
| $t$ | $b$ 740 | 742 | 744 | 746 | 748 | 750 | 752 | 754 | 756 | 758 | 760 | 762 | 764 | 766 | 768 | 770 | $t$ |

### B. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Gehrenbeck[1]) hat zu diesem Zweck die Dumassche Stickstoffbestimmungsmethode folgendermaßen umgestaltet:

Man benutzt ein beiderseits offnes Rohr, wie auch sonst zur Stickstoffbestimmung beschickt. Auf die sorgfältige Trocknung des Kupferoxyds ist besondre Sorgfalt zu verwenden. Hinten ist das Rohr mit einem Stopfen verschlossen, der einen Zweiweghahn trägt. Der eine Schenkel ist mit einem Luft- und Sauerstoffsystem, wie es zur Elementaranalyse dient, der andre mit dem Kohlendioxydentwicklungsapparat von Young und Caudwell (S. 196) verbunden; zwischen dem Gasentwicklungsapparat und dem Verbrennungsrohr werden noch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen eingeschaltet. Am andern Ende des Verbrennungsrohrs befindet sich zuerst ein gewogenes, dann ein ungewogenes Chlorcalciumröhrchen und daran angeschlossen der mit Kalilauge gefüllte Schiffsche Stickstoffsammler.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat mit Kohlendioxyd gefüllt, wozu ca. 1 Stunde notwendig ist. Sodann wird die Stickstoffbestimmung in üblicher Weise ausgeführt, nach deren Beendigung Stickstoffsammler und Kohlendioxydentwickler abgenommen und die Verbrennung im Sauerstoffstrom zu Ende geführt. Schließlich läßt man im Luftstrom erkalten. Statt Kupferoxyd wird natürlich im Bedarfsfall mit gleich gutem Erfolg Bleichromat verwendet.

Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff, die nicht viel mehr Zeit verlangt, als die Stickstoffbestimmung allein, wird in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten wärmstens empfohlen.

Die Zahlen für Wasserstoff fallen gewöhnlich etwas zu niedrig aus.

### C. Methode von Varrentrapp und Will[2]).

Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkali wird Wasserstoff frei, der zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gibt[3]).

Diese Reaktion läßt sich für eine große Reihe Substanzen zu einer quantitativen gestalten, wenn man folgendermaßen vorgeht:

In das untere Ende einer 60 cm langen, hinten zugeschmolzenen Röhre werden 0,3 g reiner Zucker gebracht und durch Schütteln mit der ca. 20fachen

---

[1]) B. **22**, 1694 (1889). — Kehrmann und Messinger, B. **24**, 2172 (1901). — Young und Caudwell, Chem. Ind. **26**, 184 (1907). — Dunstan und Cleaverley, Soc. **91**, 1621 (1913).

[2]) Ann. **39**, 257 (1841); vgl. Wöhler, Berzel. Jahresb. 1842, 159. — Berzelius und Plantamour, C. **1841**, 528. — Péligot, C. r. **24**, 552 (1847). — Bouis, Jb. **1860**, 628. — Strecker, Ann. **118**, 161 (1861). — Knop, C. **1861**, 44. — Berthelot, Bull. **4**, 480 (1862). — Petersen, Z. Biol. **7**, 166 (1871). — Salkowsky, B. **6**, 536 (1873). — Kreusler, Z. anal. **12**, 354 (1873). — Seegen und Nowak, Z. anal. **13**, 460 (1874). — Bobierre, C. r. **80**, 960 (1875). — Thibault, C. **1875**, 553. — Liebermann, Ann. **181**, 103 (1876). — Makris, Ann. **184**, 371 (1876). — Fairley, C. **1876**, 552. — Rathke, B. **12**, 781 (1879). — Gassend und Quantin, B. **13**, 2241 (1880). — Keßler, Pharm. Journ. Trans. (3) **3**, 328 (1880). — Guyard, Z. anal. **21**, 584 (1882). — Goldberg, B. **16**, 2546 (1883). — Wagner, B. **16**, 3074 (1883). — Loges, Ch. Ztg. **8**, 1741 (1884). — Ramsay, Ch. News **48**, 301 (1884). — Stutzer und Reitmayer, Ch. Ztg. **9**, 1612 (1885). — Arnold, Rep. anal. Ch. (II) **33**, 1041 (1885). — Arnold, B. **18**, 806 (1885). — Atwater, Am. **9**, 311 (1887); **10**, 113 (1888). — Houzeau, C. r. **100**, 1445 (1890). — Boye, B. **24**, R. 920 (1891). — Corradi, Giorn. Farm. Chim. **54**, 289 (1905). — Knublauch, J. Gasbeleucht. **55**, 713, 864, 883 (1912). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1147 (1914). — Siehe auch S. 428.

[3]) Faraday, Pogg. **3**, 455 (1825). — Über die Theorie dieses Vorgangs: Quantin, Bull. (2) **50**, 198 (1888).

Menge Natronkalkpulver gemischt. 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 Asbestpfropf eingelegt und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen Öffnung entweder die Will-Varrentrappsche Birne (Fig. 142) oder besser der bekannte Apparat von Péligot (Fig. 143) oder der S. 203 abgebildete von Bärenfänger mit

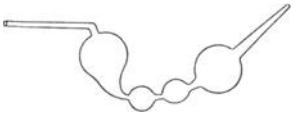


Fig. 142.
Varrentrapp-Willsche Birne.

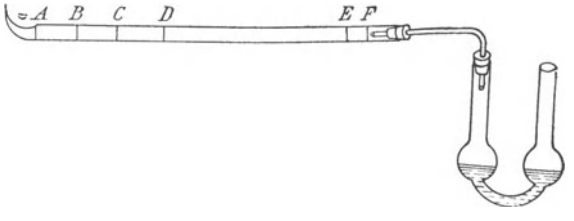



Fig. 143.
Absorptionsapparat nach Péligot.

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 Gasentwicklung aufhört, wird die Zuckernatronkalkmischung erhitzt, um durch die daraus entwickelten Gase den Rest des Ammoniaks aus der Röhre zu vertreiben. Die angewendete 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 entstehn auch organische Basen, die ebenfalls als $NH_3$ bestimmt werden) wird entweder in üblicher Weise titriert oder als Platindoppelsatz 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. 17 002 (1882); B. **15**, 546 (1882); **16**, 1111 (1883); **17**, R. 239 (1884); Ch. Ztg. **8**, 432 (1884).

Die Methode von Varrentrapp und Will ist für so ziemlich alle Körper anwendbar, die 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 Dumasschen 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])

[1]) Dennstedt, Entwicklung, S. 50.

## D. Methode von Kjeldahl[1]).

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, die entweder als Sauerstoffüberträger wirken oder die Siedetemperatur der Schwefelsäure erhöhen. Der Stickstoff wird unter diesen Umständen in Form von Ammoniak abgegeben, das nach beendigter Oxydation und Übersättigung mit Natron abdestilliert und titriert wird. Von den zahlreichen für die Ausführung dieser Methode angegebenen Modifikationen[2]) sei die von Dyer[3]) als die praktischste reproduziert.

Die Substanz (0,5—5 g) wird in einem langhalsigen Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glas, sog. Kjeldahlkolben, von 400—500 ccm Inhalt[4]) mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird durch eine hohle Glaskugel mit zugeschmolzner ausgezogner Spitze locker verschlossen. Man erhitzt den schief auf ein Drahtnetz gestellten Kolben, in den man noch einen Tropfen Quecksilber[5]) gebracht hat, bis die erste lebhafte Reaktion vorüber ist, nur schwach. Dann wird die Hitze sukzessive bis zum lebhaften Sieden gesteigert und innerhalb einer Viertelstunde 10 g trocknes Kaliumsulfat[6]) 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 ccm Wasser in ein geräumiges Kölbchen aus resistentem Glas, das mit einem geeigneten Destillationsaufsatz und einer Glasröhre (ohne Wasserküh-

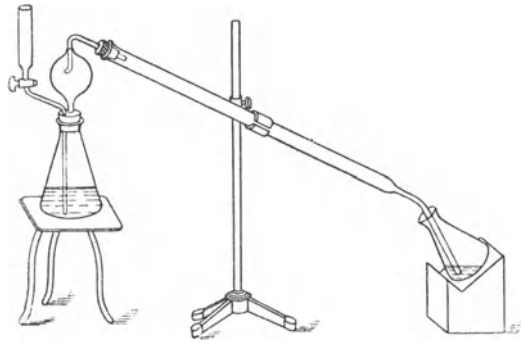


Fig. 144. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

[1]) Z. anal. **22**, 366 (1883). — Jb. **1888**, 2611.

[2]) Namentlich: Heffler, Hollrung und Morgen, Z. anal. **23**, 553 (1884). — Czeczetka, M. **6**, 63 (1885). — Wilfarth, Ch. Ztg. **9**, 286, 502 (1885). — Arnold, Arch. **224**, 75 (1886). — Asbóth, C. **1886**, 161. — Jodlbauer, C. **1886**, 433. — Ulsch, C. **1886**, 375; **1887**, 289. — Dafert, Landw. V.-St. **34**, 311 (1887). — Gunning, Z. anal. **28**, 188 (1889). — Förster und Scovell, Z. anal. **28**, 625 (1889). — Reitmayer und Stutzer, Z. anal. **28**, 625 (1889). — Arnold und Wedemeyer, Z. anal. **31**, 525 (1892). — Keating und Stock, Z. anal. **32**, 238 (1893). — Krüger, B. **27**, 609, 1633 (1894). — Denigès, Ph. C.-H. **37**, 9 (1896). — Dafert, Z. anal. **35**, 216 (1896). — Kellner, Landw. V.-St. **57**, 297 (1903). — Flamand und Prager, B. **38**, 559 (1905). — Sörrensen und Andersen, Z. physiol. **44**, 429 (1905). — Hepburn, J. Franklin Inst. **166**, 81 (1908). — Sebellen, Ch. Ztg. **33**, 785, 795 (1909). — Weston und Ellis, Ch. News **100**, 50 (1909). — Garner und Bennett, Soc. Ind. **1909**, 291. — Neuberg, Bioch. **24**, 435 (1910). — Hibbard, Journ. Ind. Eng. Chem. **2**, 463 (1910). — Löwy, Z. physiol. **79**, 349 (1912) (Blut). — Trescot, Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 914 (1913). — Hottinger, Bioch. **60**, 345 (1914). — Dakin und Dudley, Journ. Biol. Chem. **17**, 275 (1914). — Nolte, Z. anal. **54**, 259 (1915).

[3]) Soc. **67**, 811 (1895).

[4]) Krieger hat gezeigt, daß es, zur Vermeidung des Stoßens sehr zweckmäßig ist, statt der meist verwendeten (200—300 ccm fassenden), größere Kolben zu benutzen. Ch. Ztg. **35**, 1063 (1911).

[5]) oder 5 ccm 10 proz. Quecksilberacetatlösung: Salkowski, Z. physiol. **57**, 523 (1910).

[6]) Während das zugesetzte Quecksilber katalytisch wirkt, verursacht das Kaliumsulfat nur eine Siedepunktserhöhung. Siehe Bredig und Brown, Z. phys. **46**, 502 (1904).

lung) verbunden ist. Vor Beginn der Destillation bringt man 50 ccm konzentrierte Natronlauge in das Kölbchen oder läßt die Lauge bequemer aus einem Scheidetrichter zufließen (Fig. 144). Man kann natürlich auch aus dem Zersetzungskolben selbst destillieren.

Dann werden, zur Verhinderung des Stoßens, 3—4 g Zinkpulver eingetragen, das gleichzeitig die eventuell entstandenen Quecksilberaminverbindungen zerlegt.

Für letztern Zweck wird auch Zusatz von Schwefelkalium oder Thiosulfat[1]) empfohlen: 10 ccm 4proz. Kaliumsulfidlösung genügen völlig; oder man benutzt 10 ccm 20proz. $Na_2S_2O_3$-Lösung, die mit 40 ccm gleichstarker Natronlauge versetzt ist[2]).

Noch besser ist nach Neuberg[3]) Kaliumxanthogenat, von dem für je 0,4 g Quecksilberoxyd 1 g verwendet wird. Man destilliert 100 ccm ab und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter Schwefelsäure auf. Als Indicator wird Methylorange oder Methylrot verwendet.

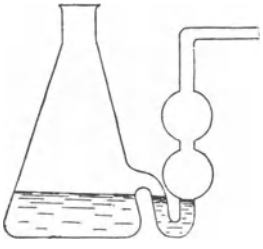


Fig. 145. Vorlage nach Bärenfänger.

Auch Natriumpyrosulfat ist vorgeschlagen worden. Rivière und Bailhache, Bull. (3) **15**, 806 (1896).

Ein praktisches Vorlegekölbchen (Fig. 145) beschreibt Bärenfänger. Z. ang. **20**, 1982 (1907). Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstraße 47.

## Bemerkungen zur Kjeldahlschen Methode.

Dieses in der Ausführung sehr bequeme Verfahren ist leider für eine große Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen, nicht nur für Nitroderivate, sondern auch für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen (Pyridinderivate usw.) nicht ohne weiters verwendbar. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, durch verschiedene Zusätze und durch Änderungen in der Wahl des sauerstoffübertragenden Mediums seinen Anwendungsbereich zu vergrößern.

Substanzen[4]) mit den Gruppierungen N = N oder N = O (Nitro, Nitroso, Azokörper usw.) müssen vorerst reduziert werden.

Das kann man entweder mit salzsaurer alkoholischer Zinnchlorürlösung[5]), oder besser nach dem Verfahren von Eckert[6]) ausführen.

Auch gewisse Derivate der Harnsäure, ebenso Kreatin, Kreatinin und manche Aminosäuren bieten bei der Analyse Schwierigkeiten[7]). Zwar kann man meist durch genügend langes Erhitzen vollständige Aufschließung erzielen[8]), aber oft ist Zusatz von wäßriger Permanganatlösung unerläßlich.

---

[1]) Maquenne und Roux, Bull. (3) **21**, 312 (1899). — Neuberg, Beitr. ch. Phys. u. Path. **2**, 214 (1902).

[2]) Salkowski, Z. physiol. **57**, 523 (1910).

[3]) Bioch. **24**, 435 (1910).

[4]) Über die Analyse von Nitroverbindungen unter Zusatz leicht nitrierbarer Substanzen (Phenol, Salicylsäure, Zucker usw.) siehe Asbóth, C. **1886**, 161. — Jodlbauer, ebenda 433. — Dyer, Soc. **67**, 811 (1895).

[5]) Krüger, B. **27**, 1633 (1894). — Milbauer, Z. anal. **42**, 725 (1903). — Flamand und Prager, B. **38**, 559 (1905).

[6]) M. **34**, 1694 (1913). Siehe S. 204.

[7]) Kutscher und Steudel, Z. physiol. **39**, 12 (1903). — Schöndorff, Pflüg. **98**, 130 (1903). — Sörensen und Andersen, Z. physiol. **44**, 429 (1904).

[8]) Beger, Fingerling und Morgen, Z. physiol. **39**, 329 (1903). — Malfatti, Z. physiol. **39**, 467 (1903). — Sörensen und Pedersen, Z. physiol. **39**, 513 (1903). — Gibson, Am. soc. **26**, 105 (1903).

Auch andre Oxydationsmittel werden empfohlen, so Kaliumpyrochromat, Kupfersulfat, Natriumsuperoxyd, Mangandioxyd und Vanadinsäure.

Eckert[1]) empfiehlt folgende Arbeitsweise, die bei aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen vorzügliche Resultate ergibt:

0,2—0,5 g Substanz werden mit 0,4 g Schwefel in einem Kjeldahl-Kolben durch Umschwenken gemischt und dann 15—20 ccm 30—40proz. Oleum zugesetzt. Man erwärmt eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad. Nach dieser Zeit ist die Reduktion beendet und es wird nun in der gewöhnlichen Weise weiter gearbeitet.

Es wurde auch versucht, diese Methode auf aliphatische Nitroverbindungen und auf anorganische Nitrate anzuwenden. Aber in beiden Fällen wurden viel zu niedrige Zahlen erhalten, so daß auf die geschilderte Weise nur aromatische Verbindungen analysiert werden können.

Die Kjeldahlsche Methode ist durchaus unanwendbar bei gold- und platinchlorwasserstoffsauren Salzen, weil diese Salze Chlor abspalten, das einen Teil des Ammoniaks zu Stickstoff oxydiert.

In manchen Fällen ist das übergehende Ammoniak durch mitentstandene Amine verunreinigt; das macht indessen im allgemeinen nichts aus, weil diese Basen ebenso wie Ammoniak gegen Methylorange reagieren.

Über die Vermeidung dieser Aminbildung siehe Débourdeaux, C. r. **138**, 905 (1904). — Bull. (3) **31**, 578 (1904).

Wo die überschüssige Schwefelsäure lästig ist (wenn man z. B. außer dem Stickstoff noch Phosphorsäure und Kalk bestimmen will), kann man sie durch Zugabe von Zuckerwürfeln entfernen. Siehe hierzu Carpiaux, Bull. soc. Chim. Belg. **27**, 333 (1913).

### Modifikation des Kjeldahlschen Verfahrens nach Schiff[2]), Ronchèse und Bennett[3]).

Nachdem in üblicher Weise oxydiert wurde, wird die Schwefelsäure zunächst annähernd mit 50proz., dann genau, mit Phenolphthalein als Indicator, mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge neutralisiert. Dann werden 25 ccm ca. 40proz. Formalinlösung zugefügt, gut gemischt, und die durch die Bildung von Hexamethylentetramin in Freiheit gesetzte Mineralsäure mit $^1/_{10}$ n-Lauge titriert.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Lauge entspricht 0.0014 g Stickstoff.

Das Verfahren wird für technische Zwecke öfters benutzt, namentlich für die Analyse der Hautsubstanz in Leder u. dgl.

Für die Stickstoffbestimmung im Harn wird die Flüssigkeit nach der Oxydation mit Schwefelsäure durch Eisenchlorid und Natriumacetat von Phosphorsäure und durch Schwefelnatrium von ev. zugesetztem Kupfer befreit. Das schwefelwasserstofffreie Filtrat wird mit starker Lauge neutralisiert, mit Salzsäure wieder angesäuert, dann vorsichtig neutralisiert und wie oben angegeben mit Formol usw. titriert[4]).

Über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Stickstoff nach Kjeldahl siehe Mitscherlich und Herz, Landw. Jahrbb. **38**, 279 (1909) und

---

[1]) M. **34**, 1694 (1913).

[2]) Ch. Ztg. **27**, 14 (1903); **33**, 689 (1909).

[3]) Ronchèse, Journ. Pharm. Chim. (6) **25**, 611 (1907). — Bull. (4) **1**, 900 (1907). — Bennet, Soc. Chem. Ind. **28**, 291 (1909).

[4]) Sörensen, Bioch. **25**, 1 (1910). — de Jager, Z. physiol. **67**, 1 (1910). Es ist übrigens nicht recht einzusehen, welche Vorteile dieses Verfahren vor dem ursprünglichen Kjeldahlschen haben soll.

Mitscherlich und Merres, Landw. Jahrbb. **38**, 533 (1909). — Merres, Z. ang. **22**, 631 (1909). — Mitscherlich, Herz und Merres, Landw. V.-St. **70**, 405 (1909). — Schenke, Ch. Ztg. **17**, 977 (1893); **20**, 1032 (1896); **21**, 490 (1897); **33**, 712 (1909). — Mitscherlich, Ch. Ztg. **33**, 1058 (1909). — Landw. V.-St. **72**, 459 (1910). — Zeller, Landw. V.-St. **71**, 437 (1910). — Bardach, Z. anal. **36**, 776 (1898). — Ch. Ztg. **34**, 12 (1910).

Wenn auch nach obigem die Kjeldahlsche Methode an Genauigkeit und Bequemlichkeit der Ausführung der Dumasschen kaum nachsteht, pflegt man doch im wissenschaftlichen Laboratorium, wenn es sich nicht, wie bei agrikulturchemischen oder physiologischen Untersuchungen um die Ausführung zahlreicher Bestimmungen an gleichartigem Material handelt, die Dumassche Methode, oder eine der Gruppenbestimmungen auszuführen.

„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 Dumasschen 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 Dumassche 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“ (Dennstedt[1]).

Selbstverständlich hat man alle benutzten Reagenzien auf einen eventuellen Stickstoffgehalt, am einfachsten durch eine blinde Probe, zu prüfen, eventuell sie zu reinigen.

Erheiternd wirkt in dieser Beziehung der Vorschlag von Meldola und Moritz[2]), der Schwefelsäure zur Befreiung von Stickstoff Kaliumnitrit zuzusetzen.

### E. Stickstoffbestimmung ev. unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche (Mineralbestandteilen) nach Dennstedt[3]).

Da in ähnlicher Weise wie bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit Kupferoxyd, auch bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas gewöhnlich weit über das Maß des Notwendigen erhitzt wird, hat Dennstedt sein Verbrennungsgestell auch diesem Zweck mit Erfolg angepaßt. Man kommt dabei mit vier Brennern sehr wohl aus, so daß wesentlich an Gas gespart wird und die Verbrennungsröhren geschont werden. Auch das schon früher (S. 181) beschriebene tragbare Stativ, aus diesem Grund Universalstativ genannt, ist für die Stickstoffbestimmung eingerichtet (Fig. 146).

Als neu hinzugekommene Verbesserungen sind außerdem hervorzuheben: für die Aufnahme der Substanz ein in besondrer Weise gefaltetes und leicht selbst herzustellendes Schiffchen aus Kupferblech, worin die abgewogne

[1]) Entw. d. Elem.-An., S. 58. — Siehe Plimmer, Soc. **93**, 1502 (1908).
[2]) Soc.. Ind. **7**, 63 (1888).
[3]) Nach frdl. Privatmitteilung. — Siehe auch B. **41**, 2778 (1908).

Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt wird. Das Zuleitungsrohr des Azotometers (Fig. 147) ist in besonderer Weise geknickt, so daß durch einen Tropfen Quecksilber ein ziemlich sichrer Schutz gegen das Zurücksteigen der Kalilauge in das Verbrennungsrohr gegeben ist; dasselbe wird erreicht (Fig. 148), wenn man das Capillarrohr am untern Ende in eine Glasspitze auslaufen läßt: außerdem wird auf jeden Fall noch zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer ein einfaches Rückschlagventil besondrer Form eingeschaltet.

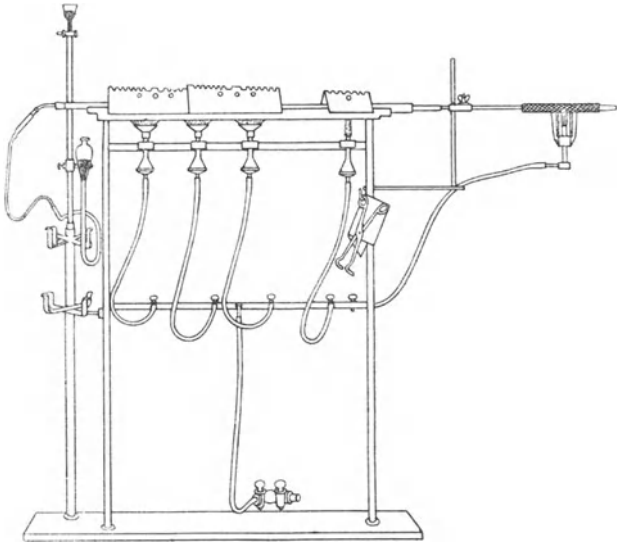


Fig. 146. Stickstoffbestimmung nach Dennstedt.

Das ebenfalls 86 cm lange Verbrennungsrohr wird wie folgt gefüllt:

Die ersten 8 cm bleiben leer, dann kommt eine 10 cm lange Rolle von Kupferdrahtnetz. Das nun in einer Länge von 28 cm folgende grobe Kupferoxyd wird beiderseits von je einem 3 cm langen Pfropf aus oxydiertem Kupferdrahtnetz festgehalten. Läßt man auf der andern Seite des Rohrs ebenfalls 6 cm frei und gibt danach eine 10 cm lange Rolle von oxydiertem Kupferdrahtnetz, so bleibt für die Substanz ein Raum von 18 cm. Für die Erhitzung des vordern Rohrendes (50 cm) genügen drei Teclu- oder gute Bunsenbrenner mit Spalt, da ein solcher Brenner frei brennend eine Flamme von 8 cm gibt, die sich unter der Rinne auf mindestens 10 cm ausdehnt. Die Vergasung und schließlich die Verbrennung geschieht mit einem vierten Brenner, dem zum Schluß die vordern Brenner zu Hilfe kommen.

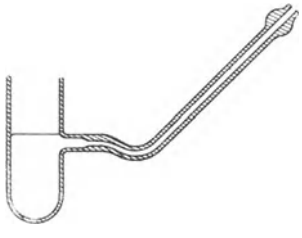


Fig. 147.

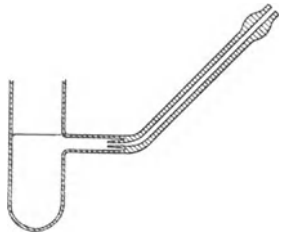


Fig. 148.

Azotometer nach Dennstedt.

Das zur Verdrängung der Luft und später des Stickstoffs notwendige Kohlendioxyd wird aus groben Stücken Natriumbicarbonat in einem angehängten Rohr von schwer schmelzbarem Glas mit Hilfe einer kleinen Flamme entwickelt und die erhitzte Stelle durch ein verschiebbares Drahtnetz geschützt. Die ganze Anordnung ist aus Fig. 146 ersichtlich.

In sehr seltnen Fällen kann es wichtig sein, die Bestimmung des Stickstoffs mit der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und wenn erforderlich auch mit der des Schwefels und der Halogene zu verbinden.

Das ist sehr wohl möglich, wenn auch das Verfahren dadurch etwas schwerfällig wird und größere Geschicklichkeit und dauernde Anwesenheit des Experimentators erfordert.

Man benützt als Sauerstoffquelle Kaliumpermanganat, das in einem ähnlichen Rohr, wie das Kohlendioxyd aus dem Bicarbonat bei der Stickstoffbestimmung, entwickelt wird, und einen Gummisack als Gasometer. Man wendet doppelte Sauerstoffzuleitung an und entfernt die Luft durch einen starken Sauerstoffstrom.

Der entwickelte Stickstoff wird mit dem überschüssigen Sauerstoff nicht in einem Azotometer, sondern in einem Erlenmeyerkolben von etwa 1 l Inhalt aufgefangen, der mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen versehen ist. Ein bis zum Boden reichendes Knierohr trägt einen Gummischlauch mit Niveaukugel, durch ein T-Rohr ist die Verbindung mit dem Verbrennungsrohr und der Luftpumpe vermittelt, aus der zweiten Öffnung kann man das angesammelte Gas austreten lassen (Fig. 149).

Da 2—3 l Sauerstoff zu absorbieren sind, so kann weder Pyrogallussäure noch ammoniakalische oder Pyridin-Kupferchlorürlösung verwendet werden. Man ersetzt daher die alkalische Lösung durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, in die man Kupferdrahtnetzrollen stellt.

Für die erste Füllung nimmt man am einfachsten Kupfersulfat mit viel Salzsäure und erwärmt unter Kupferzusatz. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil davon durch Salzsäure ersetzt.

Der von den Bleisuperoxydschiffchen in Form von Bleinitrat zurückgehaltne Stickstoff wird aus dem mit 33 proz. Alkohol extrahierten und gewogenen Bleinitrat bestimmt.

Die Bestimmung von Schwefel, Halogen und Asche läßt sich auch in diesem Fall in der schon beschriebnen Weise mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung verbinden.

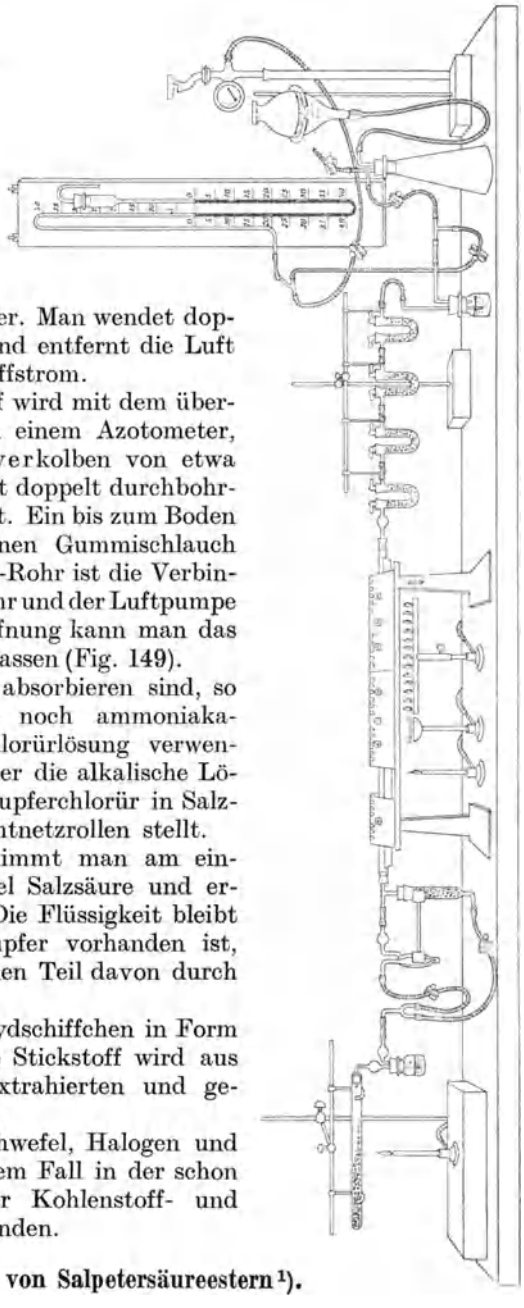


Fig. 149. Stickstoffbestimmung nach Dennstedt.

## Analyse von Salpetersäureestern[1]).

Bei der Zerlegung von Salpetersäureestern ist die Salpetersäure als solche nicht zu fassen, da die organische Komponente mehr oder weniger stark redu-

[1]) Siehe auch Wohl und Poppenberg, B. **36**, 676 (1903). — Débourdeaux, Bull. (3) **31**, 1, 3 (1904).

zierend auf die Säure wirkt; die Reduktion kann bis zu elementarem Stickstoff und selbst bis zu Ammoniak führen[1]).

Kocht man aber z. B. Nitrocellulose mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd[2]), so resultiert ausschließlich Nitrat und Nitrit, zugleich wird die Cellulose durch Hydrolyse vollkommen in lösliche Form übergeführt.

Beim Ansäuern der alkalischen, überschüssiges Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung wird sodann die salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydiert[3]), so daß man auf diese Weise den Gesamtstickstoff in Form von Salpetersäure erhält, die nunmehr mit „Nitron“[4]) gefällt und zur Wägung gebracht werden kann.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen:

Ca. 0,2 g Nitrocellulose werden in einem nicht zu weiten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm 30proz. Natronlauge und 10 ccm 3proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd (reines Merckssches Präparat) zunächst einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis die erste Schaumbildung vorüber ist, und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Man fügt alsdann noch 40 ccm Wasser und 10 ccm Peroxydlösung hinzu und läßt in die auf 50° erwärmte Flüssigkeit mit einer Pipette 40 ccm 5proz. Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr bis ca. 80° erwärmt wurde, wird sie mit 12 ccm Nitronacetatlösung versetzt; man läßt erkalten und stellt das Gefäß darauf $1^1/_2$—2 Stunden an einen kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das Nitrat wird abgesaugt, mit dem Filtrat nachgespült und schließlich mit 10 ccm Eiswasser in 3—4 Portionen nachgewaschen. Durch $^3/_4$stündiges Trocknen bei 110° erreicht man Gewichtskonstanz.

Einen andern Weg, den der vollständigen Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak, schlagen Silberrad, Philips und Merriman[5]) ein. Zur Bestimmung von Nitroglycerin, Cordit usw. gehn sie folgendermaßen vor:

Fig. 150 zeigt den Apparat für die Extrahierung und Verseifung des Nitroglycerins und Fig. 151 den, der zur Reduktion des Produkts zu Ammoniak dient. Es ist zu bemerken, daß der Extraktions- und Verseifungsapparat durchaus mit Glasschliffen und mit einem gut wirkenden Kühler ausgestattet sein müssen. Diese Vorsichtsmaßregeln sind notwendig, um Verluste an Nitroglycerin, das mit den Ätherdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, zu vermeiden.

Die direkte Bestimmung des Nitroglycerins im Cordit geschieht in der folgenden Weise:

Eine abgewogene Menge des pulverisierten Cordits, genügend, um etwa 2 g Nitroglycerin zu liefern, wird in einer Extraktionshülse in den Soxhletapparat *A*, der, wie aus der Figur ersichtlich ist, aufgestellt wird, eingefüllt; 80 ccm absoluter Äther werden in den Kolben gegossen und die Extraktion in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Nachdem die Extraktion des Cordits vollzogen ist, wird die Extraktionshülse, welche die zurückgebliebene

---

[1]) Häussermann, B. **38**, 1624 (1905).

[2]) Busch, Z. ang. **19**, 1329 (1906). — Busch und Schneider, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 232 (1906). — Utz, Z. anal. **47**, 142 (1908).

[3]) Busch, B. **39**, 1401 (1906).

[4]) S. 800.

[5]) Z. ang. **19**, 1603 (1906).

Nitrocellulose enthält, mit etwas frisch destilliertem Äther nachgewaschen und aus dem Extraktionsapparat entfernt. Die Absorptionskolben *C*, welche 10 ccm $^1/_{10}$ n-Säure enthalten, werden nun angesetzt und ein Überschuß von Natriumalkoholat (etwa 50 ccm einer Lösung, durch Lösen von 5 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol bereitet) langsam durch das Seitenrohr *D* hinzugegeben. Die Reaktion geht rasch vor sich und wird durch 6stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad vollendet; ihren Verlauf kann man durch zeitweises Nehmen von kleinern Proben mittels des Hahns *E* verfolgen, die mit Diphenylamin und Schwefelsäure auf Nitroglycerin geprüft werden.

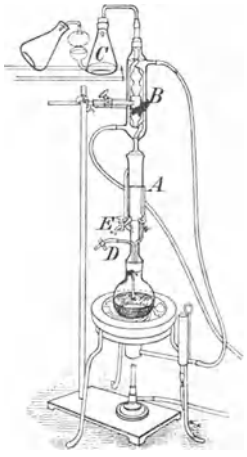



Fig. 150.

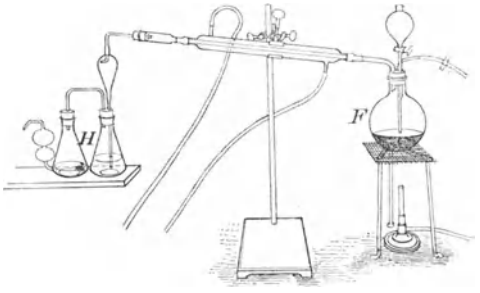



Fig. 151.

Apparate von Silberrad, Philips und Merriman.

Der Äther wird dann in den Teil *A* des Soxhletapparats destilliert und durch *E* abgelassen. Der Rückstand wird zunächst in Wasser aufgenommen und auf 250 ccm verdünnt, wobei auch die wäßrigen und ätherischen Waschflüssigkeiten zur Lösung zugesetzt werden. 50 ccm Lösung werden in den Kolben *F* des Reduktionsapparats eingefüllt und hierzu ein Gemisch von 50 g Zinkeisen (2 Teilen Zink und 1 Teil Eisen) und 50 ccm 40proz. Natronlauge gefügt. Das Ammoniak wird hierauf in einem langsamen Luftstrom abdestilliert und durch die im Absorptionskolben *H* enthaltene Säure (etwa 75 ccm $^1/_{10}$ n-Säure) absorbiert. Der Überschuß der Säure wird dann durch Rücktitration bestimmt.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspricht 0.00757 g Nitroglycerin.

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 Beilstein[1]).

Dieses Verfahren[2]) gründet sich auf die bekannte Berzeliussche Reaktion des Nachweises der Halogene in Mineralsubstanzen vermittels Kupferoxyd

[1]) B. **5**, 620 (1872).

[2]) Im Jahre 1895 wurde diese Methode, mit einer kleinen Verschlechterung und Komplikation in der Ausführung von Lenz (Z. anal. **34**, 42, 1895) nochmals „entdeckt". — Verfahren für flüchtige Substanzen: Erdmann, J. pr. (2) **56**, 36 (1897).

und Phosphorsalz. Für organische Substanzen ist aber das Phosphorsalz ein unnötiger und störender Zusatz.

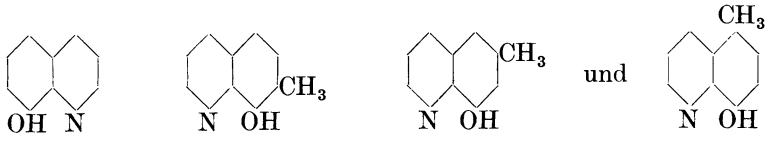
Man bringt in das Öhr eines Platindrahts etwas pulvriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz oder streut (bei festen Körpern) etwas davon auf das Kupferoxyd und bringt das Öhr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone, nahe am untern Rand.

Zunächst verbrennt der Kohlenstoff und es tritt Leuchten der Flamme, gleich darauf aber die charakteristische Grün- bzw. Blaufärbung ein. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Reaktion genügen die geringsten Mengen Substanz, um die Halogene mit Sicherheit darin nachweisen zu lassen, und an der kürzern oder längern Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

Vor jedem Versuch muß man sich von der Reinheit des angewendeten Kupferoxyds überzeugen. Ist es nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwer flüchtige Oxychloride usw. und das Kupferoxyd gibt sodann schon beim bloßen Befeuchten mit Wasser jedesmal eine Flammenfärbung. Man benetzt in diesem Fall das Öhr 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 Nölting und Trautmann[1]) sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper der Pyridinreihe imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben. Als solche Substanzen werden die Oxychinoline:




angeführt.

Nach Milrath[2]) zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in $\alpha$-Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer, das die Flamme intensiv grün färbt, herrührt.

Erlenmeyer und Hilgendorff[3]) geben auch an, daß chlorfreies Kupfercarbonat, das ja beim Erhitzen mancher organischer Substanzen leicht entstehn kann, Grünfärbung veranlasse. Im allgemeinen ist aber keine Gefahr einer Täuschung vorhanden.

## B. Andre Methoden zum Nachweis der Halogene.

Wenngleich die so überaus bequeme Beilsteinsche Methode alle andern Verfahren entbehrlich macht, so seien doch noch einige der zahlreichen Vorschläge zum Nachweis der Halogene angeführt.

Erlenmeyer[4]) 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 wird in üblicher Weise nachgewiesen.

[1]) B. **23**, 3664 (1890). — Benzoat, Formiat: Kunz-Krause, Ap. Ztg. **30**, 141 (1915).
[2]) Ch. Ztg. **33**, 1249 (1909).
[3]) B. **43**, 956 (1910).
[4]) Z. f. Chem. u. Pharm. **1864**, 638. — Z. anal. **4**, 138 (1865).

Schützenberger[1]) 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.

Messinger[2]) erwärmt, um den Nachweis zu führen, daß eine Substanz halogenhaltig sei, 1—2 mg in einem Reagensglas mit etwas Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in verdünnte Jodkaliumlösung.

Thoms[3]) und Raikow[4]) zersetzen die Substanz ebenfalls mit Schwefelsäure, eventuell unter Zusatz von Silbernitrat.

Kastle und Beatty[5]) glühen mit einem Gemisch von Silber- und Kupfernitrat.

Pringsheim[6]) oxydiert in einer Eisenprouvette mit Natriumsuperoxyd.

Verwendung von Persulfaten: Dittrich, B. **36**, 3385 (1903). — Dittrich und Bollenbach, B. **38**, 747 (1905).

## 2. Quantitative Bestimmung der Halogene.

Vorbemerkungen: Die Fällung von Halogensilber geschieht zweckmäßig bei Gegenwart von Äther[7]), oder andern mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten. Dadurch ballt sich der Niederschlag sehr rasch.

Das Abfiltrieren erfolgt am besten auf die S. 44 beschriebene Weise.

### A. Allgemein anwendbare Methoden.

#### 1. Kalkmethode.

Diese treffliche Methode[8]) haben Soubeiran[9]) und Liebig[10]) unabhängig voneinander aufgefunden[11]). Sie ist von allgemeinster Anwendbarkeit, namentlich aber für feste und für wenig flüchtige, flüssige Substanzen zu empfehlen. Hexachlorbenzol ist eine der wenigen Substanzen, zu deren quantitativer Aufschließung die Kalkmethode in ihrer üblichen Ausführung nicht genügt. In diesem Fall muß dem Ätzkalk Kaliumnitrat zugefügt werden. Auch β-Jodanthrachinon liefert nach Kaufler[12]) unbefriedigende Resultate und muß nach der Methode von Carius auf 400° erhitzt werden. Ebensowenig lassen sich nach diesem Verfahren Substanzen direkt untersuchen, die — wie Bromalhydrat — schon beim Mischen mit Kalk zersetzt werden[13]).

[1]) Traité de Chimie **4**, 30 (1885).

[2]) B. **21**, 2918 (1888).

[3]) Ph. C.-H. **14**, 10 (1873).

[4]) Ch. Ztg. **19**, 902 (1895).

[5]) Am. **19**, 412 (1897).

[6]) B. **36**, 4244 (1903); **37**, 2155 (1904). — Am. **31**, 386 (1904). — Konek, Z. ang. **16**, 516 (1903); **17**, 771 (1904). — Neumann und Meinertz, Z. physiol. **43**, 37 (1904). — Siehe S. 218.

[7]) Alefeld, Z. anal. **48**, 79 (1909). — Rothmund und Burgstaller, Z. an. **63**, 334 (1909). — Biltz, B. **43**, 3560 (1910).

[8]) Die Methode wurde von Jannasch und Kölitz, Z. an. **15**, 68 (1897), wieder als neu beschrieben!

[9]) Ann. Chim. Phys. **48**, 136 (1831).

[10]) Ann. **1**, 201 (1832).

[11]) Siehe Hans Meyer, Handwörterb. d. Naturwissensch. II, 349 (1912).

[12]) B. **37**, 61 (1904).

[13]) Derartige Substanzen werden mit ausgeglühter Kieselsäure vermischt zwischen zwei Kalkschichten in das Rohr gebracht. (Hans Meyer.)

### Ausführung der Methode.

Erfordernisse: 1. Halogenfreier gebrannter Kalk. Sollte kein reiner (auch schwefelsäurefreier) Kalk zur Verfügung stehn, so bestimmt man entweder in einer Probe den Chlorgehalt und bringt nachher bei der Analyse eine entsprechende Korrektur an, oder man reinigt ihn, falls der Chlorgehalt irgend beträchtlicher ist, nach Brügelmann[1]).

2. Ein an einem Ende geschloßnes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, von 35 cm Länge und ca. 0.6—0.8 cm innerm Durchmesser.

3. Ein mittels eines Kautschukschlauchs aufsetzbarer Einfülltrichter, der einen gerade abgeschnittenen und mit dem Rohr gleichdimensionierten Hals besitzt.

4. Schwarzes Glanzpapier.

5. Eine Achatreibschale.

Zur Analyse werden je nach dem Halogengehalt 0.1—0.5 g 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 Rohr bleiben dann noch ca. 3 cm Kalk zurück. Man verreibt jetzt die Substanz partienweise innig mit der Hauptmenge des Kalks, füllt durch den Trichter ein, spült Reibschale, Glanzpapier und Trichter mit 5 cm Kalk ab 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 $^1/_4$ des Rohrdurchmessers hoch sein muß. Nun wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt (Kanal nach oben). Man entzündet zuerst den nahe dem offnen 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 Platindraht, den man dann im Rohr stecken lassen muß.

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 Kalks setzt man tropfenweise verdünnte chlorfreie Salpetersäure zu, rührt lebhaft um und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort, bis aller Kalk[2]) gelöst ist und nur mehr dunkle Flocken von verkohlter organischer Substanz im Becherglas sichtbar sind. Das Rohr wird ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ausgespült. Man filtriert, wäscht aus und fällt in üblicher Weise mit Silbernitratlösung, filtriert, wäscht — zuerst mit verdünnter salpetersaurer Silbernitratlösung[3]) — und bestimmt das Halogensilber auf gewichtsanalytischem Weg, oder man versetzt mit Sodalösung bis zur beginnenden Alkalinität und titriert nach Zusatz von neutralem Kaliumchromat mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung.

Orndorff und Black[3]) sowie Delbridge[4]) führen die Bestimmung nach Volhard folgendermaßen aus.

Man löst den Kalk in einem Erlenmeyerkolben, setzt eine gemeßne Menge $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung zu und schüttelt den mit einem Kautschukstopfen ver-

[1]) Z. anal. **15**, 7 (1876). — Siehe auch S. 240.
[2]) Orndorff und Black, Am. **41**, 368 (1909).
[3]) Wegscheider, M. **18**, 345 (1897).
[4]) Am. **41**, 397 (1909).

schloßnen Kolben einige Minuten, bis das Halogensilber sich klar absetzt. Dann wird abgesaugt, gut gewaschen und im Filtrat, dessen Volum 350—400 ccm betrage, mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammonium und Ferriammoniumsulfat als Indicator zurücktitriert.

### Besondre Bemerkungen zur Kalkmethode.

Während aus chlor- und bromhaltigen Substanzen[1]) alles Halogen als Chlor- bzw. Bromcalcium gebunden wird, entsteht bei jodhaltigen Substanzen meist etwas jodsaures Calcium, zu dessen Reduktion sowie zur Bindung von durch die Salpetersäure freiwerdendem Jod man vor dem Lösen des Kalks in Salpetersäure 1—2 g Natriumsulfit zufügt.

Bei jodhaltigen Substanzen muß überhaupt das Ansäuern unter Vermeidung jeder Erwärmung sehr vorsichtig ausgeführt werden, damit nicht durch Freiwerden von elementarem Jod Verluste eintreten. Classen[2]) schlägt vor, derartige Substanzen im beiderseits offnen Rohr (das nur während des Erhitzens an einem Ende verschlossen wird) zu verbrennen und nach dem Glühen einige Stunden lang feuchtes Kohlendioxyd durchzuleiten. Hierauf erwärmt man mit Wasser, filtriert, säuert vorsichtig an und fällt mit Silbernitrat.

Platin-Doppelsalze — deren Halogengehalt man überhaupt besser nach Wallach[3]) bestimmt — erfordern Rücksichtnahme auf die Möglichkeit der Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure beim Ansäuern mit Salpetersäure. Man darf bei ihrer Analyse 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.

Für die Analyse der schwer zersetzlichen Chlorphenylharnstoffe verwendet Doht[4]) ein 60 cm langes Rohr.

Flüchtige Substanzen werden in Glasbügelchen abgewogen, und eine entsprechend lange Kalkschicht vorgelegt, in die man die Substanz durch vorsichtiges Erhitzen hineintreibt.

Baeyer empfiehlt allgemein[5]) an Stelle des Kalks Soda zu verwenden, indessen erhält man dann (wenigstens bei Brom- und Chlorprodukten[6]) öfters zu niedrige Werte (Hans Meyer).

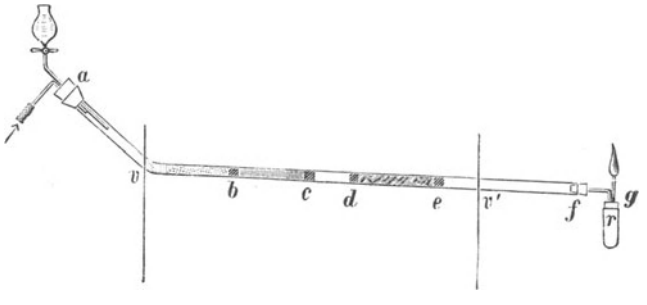



Fig. 152. Verfahren nach Benedikt und Zikes.

Flüssigkeiten, die sehr wenig Halogen enthalten, können nach dem Verfahren von Benedikt und Zikes[7]) zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten analysiert werden (Fig. 152).

---

[1]) Tetrabromphenoltetrachlorphthalein gibt bei der Analyse auch Bromat und Chlorat. Orndorff und Black, Am. **41**, 380 (1909).

[2]) Z. anal. **4**, 202 (1865).

[3]) Siehe S. 296.

[4]) M. **27**, 214 Anm. (1906).

[5]) B. **38**, 1163 (1905). — Siehe S. 215 Anm. 3.

[6]) Auch bei Jodcasein: Skraup und Krause, M. **30**, 450 (1909).

[7]) Ch. Ztg. **18**, 640 (1894).

Man biegt das eine Ende eines ca. 100 cm langen Verbrennungsrohrs knieförmig aufwärts und führt in das obere Ende vermittels doppelt durchbohrten Kautschukstopfens einen kleinen Tropftrichter und ein Gaszuleitungsrohr ein. Der zu erhitzende, wagrecht liegende Teil des Rohrs enthält zunächst eine Schicht Tonscherben, die dazu dienen, das aus dem Tropftrichter herabfließende Öl gleichmäßig vorzuwärmen, dann, zwischen zwei Asbestpfropfen eingeschlossen, eine Schicht reinen Ätzkalk, die das in der Substanz vorhandene Chlor aufnimmt, und etwas dahinter noch eine eben solche Kalkschicht, die bei richtig geleiteter Operation kein Chlor mehr aufnehmen soll und zur Kontrolle dient. Man läßt, nachdem die Röhre genügend erhitzt ist, unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft oder Kohlendioxyd, 100 g Fett allmählich zufließen. Am Ende der Röhre ist eine Eprouvette angefügt, aus der durch ein dünnes Röhrchen das aus dem Verbrennungsrohr kommende Gas wieder ins Freie tritt. Hier entzündet man die bei der Verbrennung entwickelten Gase und reguliert den Zufluß des Fetts nach der Größe der Flamme. Jedenfalls sollen in der Stunde höchstens 7—10 g Fett zufließen. Nach beendeter Verbrennung wird im Kalk auf übliche Weise das Chlor bestimmt.

Stark stickstoffhaltige Substanzen können zur Bildung von Cyansilber Veranlassung geben. Man reduziert in solchen Fällen den Niederschlag nach Neubauer und Kerner[1]) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und fällt die klare Lösung nochmals mit Silbernitrat.

### 2. Ähnliche Methoden[2]).

Nach Rose-Finkener[3]) wendet man mit Vorteil an Stelle des reinen Kalks den sogenannten Natronkalk an[4]). Man oxydiert damit 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, ist es notwendig, nach dem Ansäuern von der abgelösten Glassubstanz zu filtrieren, ehe man mit Silbernitrat fällt.

Zulkowsky und Lepéz empfehlen an Stelle des Kalks ausgeglühte Magnesia[5]).

Es ist schon erwähnt worden, daß man zur Analyse des Hexachlorbenzols ein Gemisch von Kalk und Salpeter verwenden muß.

Feez, Schraube und Burckhardt[6]) haben die alte von Berzelius stammende Methode zur Verbrennung organischer Substanzen mittels Soda und Salpeter[7]) zur Halogenbestimmung ausgearbeitet.

Die Substanz wird, mit etwa dem Vierzigfachen ihres Gewichts einer vollkommen trocknen Mischung von 1 Teil kohlensaurem Natrium 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 Volhardschen Vorschrift

[1]) Ann. **101**, 344 (1857). — Siehe auch unter „Methode von Vanino" S. 307.
[2]) Siehe auch noch Moir, Proc. **22**, 261 (1906). — Stepanow, B. **39**, 4056 (1906).
[3]) Analyt. Chemie, 6. Aufl., II, 735 (1871).
[4]) Über Darstellung desselben nach Brügelmann siehe S. 239.
[5]) M. **5**, 557 (1884).
[6]) Ann. **180**, 40 (1877).
[7]) Mit Soda und salpetersaurem Ammonium haben übrigens schon viel früher Neubauer und Kerner Guanidindoppelsalze analysiert: Ann. **101**, 344 (1857).

mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, mehr als hinreichend, um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und läßt auf dem Wasserbad stehn, bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem Erkalten bestimmt man nach Zusatz von Eisensalz durch Zurücktitrieren mit Rhodanlösung den Silberüberschuß.

Leichter flüchtige Substanzen werden im Rohr (wie nach der Kalkmethode) verbrannt. Nach der die Mischung von Substanz, Soda und Salpeter enthaltenden Schicht füllt man noch trocknen Salpeter ein 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 offnen nach dem niedriger liegenden geschloßnen Ende hin allmählich vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgerückt ist, beginnt die Verbrennung der meist schon verkohlten Substanz. Die Dämpfe verbrennen, durch den erhitzten Salpeter streichend, vollends, während das Halogen von den Basen zurückgehalten wird. Die Verbrennung ist beendigt, sobald keine Kohlepartikelchen mehr sichtbar sind und der Inhalt des Rohrs 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 Stickoxyde und titriert zurück.

### Methode von Piria[1]) und Schiff[2]).

Diese Variation der Kalkmethode ist für nicht allzu flüchtige Substanzen sehr empfehlenswert. Man bringt die Probe in einen Platin- oder Nickeltiegel der nebenstehend gezeichneten Form und Größe und mischt sie — falls Chlor und Brom vorliegt — vermittels eines Platindrahts innig mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4—5 Teilen Kalk[3]). Bei jodhaltigen Substanzen wird ausschließlich Natriumcarbonat benutzt, weil sich sonst schwer lösliches Calciumjodat bildet. Der vollkommen gefüllte Tiegel wird nun mit einem etwas größern bedeckt und in der durch Fig. 153 veranschaulichten Weise verkehrt aufgestellt[4]). 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 obern 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 Alkalicarbonat zu durchstreichen. Die Zersetzung erfolgt sehr regelmäßig und ist in weniger als einer Stunde beendet.

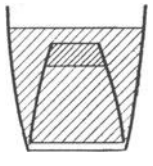


Fig. 153. Verfahren nach Piria u. Schiff.

Man kann diese Methode auch zur Schwefelbestimmung verwenden, wenn man als oxydierendes Agens eine Mischung von 1 Teil Kaliumchlorat und 8 Teilen Natriumnitrat verwendet, indes sind dabei Explosionen vorgekommen[5]).

[1]) Nuovo Cimento **5**, 321 (1857). — Lezioni di Chimica organica 153 (1865).

[2]) Ann. **195**, 293 (1879). — Wurde von Sadtler nacherfunden und kompliziert: Am. soc. **27**, 1188 (1905). — Siehe auch Berry, Ch. News **94**, 188 (1906).

[3]) Z. anal. **45**, 571 (1906) empfiehlt Schiff, den Kalk ganz wegzulassen; siehe S. 213.

[4]) Um dies zu ermöglichen, setzt man den kleinen Tiegel auf eine Eprouvette auf und stülpt den größern darüber. Nunmehr läßt sich das Ganze leicht umkehren.

[5]) Kolbe, Suppl. Handw., 1. Aufl., S. 205.

### 3. Methode von Kopp[1]) und Klobukowski[2]).

Diese Methode ist auf die Tatsache gegründet, daß halogenhaltige Substanzen bei der Verbrennung mit Eisenoxyd und metallischem Eisen in Eisenchlorür, Bromür und Jodür übergehn, die durch nachheriges Kochen mit Sodalösung unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Chlor- (Brom-, Jod-) Natrium umgesetzt werden. — Sie wird nur mehr selten[3]) angewendet.

### 4. Methode von Carius[4]).

Diese wichtige Methode, die neben der Kalkmethode hauptsächlich in Anwendung kommt, eignet sich namentlich zur Analyse flüssiger und leicht flüchtiger Substanzen und bildet dadurch eine wertvolle Ergänzung der letztern, 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 Küster[5]) folgendermaßen.

Man verwendet zum Erhitzen der Substanz — die, bei Gegenwart von Silbernitrat, durch hochkonzentrierte Salpetersäure vollständig oxydiert werden soll, wobei ihr Halogen durch das Silber gebunden wird — Einschmelzröhren aus Jenenser Glas[6]) von 50 cm Länge, 13 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke. Die Röhre wird mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken — wovon etwa $^1/_2$ g in den meisten Fällen genügen wird — und 20—30 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5 beschickt. Hierauf wird die Substanz (0.1—0.2 g) in einem einseitig geschlossenen Röhrchen von etwa $^1/_2$ mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und $2^1/_2$ cm Länge eingeführt, das offne Ende des Einschmelzrohrs zu einer nicht zu kurzen dickwandigen Capillare ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhre wird nun mit dünnem Asbestpapier umwickelt und in den Schießofen gelegt, so daß ihr capillares Ende ein wenig erhöht liegt. Jetzt wird einige Stunden lang (das Anheizen nicht mitgerechnet mindestens 2 Stunden) auf 320—340° erhitzt, wobei man langsames Anwärmen als zwecklos vermeidet.

Nach dem Erkaltenlassen und vorsichtigen Öffnen des Rohrs spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, indem man etwaige, hartnäckig in der Röhre festsitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslöst. Man erhitzt, falls Chlorsilber vorlag, nur bis zur Klärung der Flüssigkeit, beim Brom- und Jodsilber zwei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbad, und bestimmt schließlich das Halogensilber gewichtsanalytisch.

#### Bemerkungen zu der Cariusschen Methode.

Die Methode von Carius liefert bei sorgfältigem Arbeiten in der Regel[7]) sehr genaue Resultate, falls Chlor- oder Bromderivate vorliegen. Immerhin

---

[1]) B. **8**, 769 (1875).
[2]) B. **10**, 290 (1877).
[3]) Tollens und Wigand, Ann. **265**, 330 (1891).
[4]) Ann. **116**, 1 (1860); **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 und Henderson, Ch. News **71**, 103 (1895). — Über geeignete Schießöfen hierzu: Küster, a. a. O. — Gattermann und Weinlig, B. **27**, 1944 (1894). — Volhard, Ann. **248**, 235 (1895). — Sudborough, Chem. Ind. **18**, 16 (1899).
[5]) Ann. **285**, 340 (1895).
[6]) Weniger resistentes Glas gibt zu Verlusten Anlaß: Tollens, Ann. **159**, 95 (1871).
[7]) Siehe dagegen Liebermann, B. **43**, 1544 (1910). — Bei selenhaltigen Substanzen ist die Methode nicht anwendbar: Strecker und Willing, B. **48**, 202 (1915).

gibt es Substanzen, die, wie das Heptachlortoluol oder das Perchlorinden, überhaupt keine, oder, wie das Hexachlorbenzol und das β-Brom-(Jod-)anthrachinon erst bei 19stündigem Erhitzen auf 400° (was nur sehr wenige Röhren aushalten) richtige Zahlen geben. Weniger befriedigend sind die Resultate bei Jodderivaten, was nach Linnemann[1]) von einer gewissen Löslichkeit des Jodsilbers in silbernitrathaltiger Salpetersäure rührt. Linnemann empfiehlt daher den Silberüberschuß recht klein, etwa das Anderthalbfache der berechneten Menge, zu wählen.

Auch können sich beim Erhitzen der Substanzen mit der konzentrierten Salpetersäure schwer zersetzliche oder explosive Nitroverbindungen bilden. So berichtet Pelzer[2]), daß die Cariussche Methode sich zur Analyse der Mono- und Dijodparaoxybenzoesäuren nicht anwenden ließ. Es entstanden nämlich dabei stets neben Silberjodid noch rote explosive Silbersalze einer nitrierten Säure, die auch beim Erhitzen mit Salpetersäure und Kaliumbichromat auf 185° während vier voller Tage noch nicht zerstört waren.

Nach Schulze[3]) kann die Bildung von Nitrokörpern, die 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 Salpetersäure[4]), ebenso das p-Bromphenyltriazenkupfer[5]).

In derartigen Fällen kann es sich empfehlen, die Substanz in einem Stöpselgläschen auf die mit Kohlendioxyd-Aceton zum Gefrieren gebrachte Salpetersäure zu geben und erst nach dem Zuschmelzen die Säure langsam auftauen zu lassen[6]).

In Quecksilberchlorid(bromid)doppelsalzen läßt sich das Halogen nicht nach Carius bestimmen, weil das Halogensilber in Lösungen von Quecksilbersalzen nicht vollständig ausfällt[7]). Man arbeitet in solchen Fällen nach der Kalkmethode. Siehe unter Quecksilber S. 297.

Die Volhardsche titrimetrische Rhodanmethode läßt sich für die Cariussche Methode nicht wohl anwenden weil stets eine gewisse Menge Silber vom Glas aufgenommen wird, um so mehr, je höher erhitzt wurde[8]).

Eine Variante der Cariusschen Methode, bei der das Einschmelzrohr vermieden ist, hat Klason[9]) angegeben.

### 5. Methode von Zulkowsky und Lepéz[10]).

Diese Methode bildet eine Ausarbeitung der Kopferschen Versuche[11]), den Halogengehalt organischer Substanzen, die im Sauerstoffstrom unter Benutzung von fein verteiltem Platin als Katalysator verbrannt werden, zu bestimmen.

[1]) Ann. **160**, 205 (1871).
[2]) Ann. **146**, 301 (1868).
[3]) B. **17**, 1675 (1884).
[4]) Noelting und Thesmar, B. **35**, 643 (1902).
[5]) Dimroth und Pfister, B. **43**, 2761 (1910).
[6]) Bloch und Höhn, B. **41**, 1973 (1908).
[7]) Wackenroder, Ann. **41**, 317 (1842). — Liebig, Ann. **81**, 128 (1852). — Manchot und Haas, Ann. **399**, 137 (1913).
[8]) Küster, a. a. O.
[9]) B. **20**, 3065 (1887). — Ramberg, B. **40**, 2579 (1907). — Lovén und Johansson, B. **48**, 1257 (1915). S-Bestimmung.
[10]) M. **5**, 537 (1884). — Zulkowsky, M. **6**, 447 (1885). — Methode von Reid: Am. soc. **34**, 1033 (1912).
[11]) Z. anal. **17**, 23 (1878).

Jod und Brom werden bei diesen Versuchen in elementarer Form, Chlor zum Teil als Salzsäure erhalten.

### 6. Methode von Pringsheim[1]).

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mit Natriumsuperoxyd.

Substanzen[2]) mit mehr als 75% Kohlenstoff plus Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche mit 50—75% Kohlenstoff plus Wasserstoff der 16fachen Menge Natriumsuperoxyd, Substanzen mit 25—50% Kohlenstoff plus Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit noch weniger Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphthalin usw., und verwendet dann wieder die 16—18-fache Menge Natriumsuperoxyd.

Zur Bestimmung verfährt man in folgender Weise:

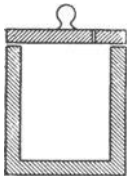


Fig. 154. Stahltiegel nach Pringsheim.

Ca. 0.2 g Substanz werden mit der entsprechenden Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel (Fig. 154) von der gezeichneten Form und der $1^1/_2$-fachen Größe gemengt, der Tiegel hierauf in eine Porzellanschale gestellt, die so viel Wasser enthält, daß er bis drei Viertel seiner Höhe umspült ist. Dann wird die Masse durch Einführung eines glühenden Eisendrahts durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Nach dem Erkalten wird der Tiegel nebst Deckel[3]) in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlenteilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel samt Deckel und Eisennagel abgespült und entfernt und zur alkalischen Lösung 3 ccm gesättigte Natriumbisulfitlösung und so viel verdünnte Schwefelsäure gegeben, daß der Eisenniederschlag verschwindet. Dabei werden Halogensäuren und Persäuren, die durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäuren reduziert. Darauf werden 3 ccm konz. Salpetersäure[4]) zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schwefligsaure Silber in Lösung.

Nach dem Stehn auf dem Wasserbad wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen.

Kaufler[5]) empfiehlt dieses Verfahren namentlich für die Analyse schwer oxydabler Substanzen (Halogenanthrachinone); Arnold und Werner für Jodbestimmungen[6]).

[1]) B. **36**, 4244 (1903); **37**, 324 (1904); **41**, 4267 (1908); — Am. **31**, 386 (1904); — Z. ang. **17**, 1454 (1904). — Pringsheim und Gibson, B. **38**, 2459 (1905). — Brigl, Diss. Berlin (1909), S. 35. — Struensee, Diss. Berlin (1911), S. 19. — Über ein ähnliches Verfahren (mit Ätzkali und Permanganat) siehe Moir, Proc. **22**, 261 (1906); **23**, 233 (1907). Über die Methode von Dennstedt S. 180. — Methode von Brügelmann S. 236.

[2]) Bei schwefelhaltigen Substanzen ist der S-Gehalt der Summe C + H bei der Berechnung der erforderlichen Superoxydmenge zuzuzählen.

[3]) Pozzi-Escot ersetzt den aufschraubbaren Deckel durch einen kaminartigen mit Bajonettverchluß und Ansatzrohr von 3 mm Durchmesser und 7—8 cm Höhe. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 695 (1909).

[4]) Die Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein, da sonst eventuell Jodausscheidung erfolgt. Deshalb soll sie vor dem Gebrauch längere Zeit gekocht werden. Struensee, Diss. Berlin (1911), S. 21.

[5]) Privatmitteilung.

[6]) Pharm. Ztg. **51**, 84 (1906). — Siehe auch Lassar-Cohn und Schultze, B. **38**, 3294 (1905). — Bredenberg, Diss. Erlangen (1914) S. 57, 62.

Es sind aber anderseits auch wiederholt[1]) unbefriedigende Resultate mit diesem Verfahren erhalten worden.

Bei schwer zerstörbaren Substanzen muß nach Heller[2]) mit Permanganat nachoxydiert werden, was jedenfalls eine große Komplikation bedingt.

Warunis[3]) schlägt vor, ein Gemisch von Natriumsuperoxyd und Kaliumhydroxyd oder Soda anzuwenden.

Grandmougin und Smirous empfehlen[4]), statt das Chlorsilber zu wägen, die nach der Verbrennung mit Superoxyd resultierende Lösung mit Salpetersäure anzusäuern, dann mit überschüssigem Silbernitrat zu versetzen und mit Rhodanammoniumlösung zurückzutitrieren.

Die so erhaltenen Resultate sind durchwegs etwas (ca. 0,2%) zu niedrig; dafür kann man die Halogenbestimmung in 20—30 Minuten ausführen.

### 7. Methode von Baubigny und Chavanne[5]).

Das Verfahren beruht auf der Oxydation der Substanz mit Schwefelsäure-Chromsäure-Gemisch. Selbst in Gegenwart eines Silbersalzes entweichen Brom und Chlor bei den Bedingungen des Verfahrens gasförmig, während Jod zu Jodsäure oxydiert wird und als solche im Oxydationsgemisch verbleibt.

1. Jod. Zur Bestimmung von Jod geben Baubigny und Chavanne folgende Vorschrift: In einen länglichen Rundkolben (oder Erlenmeyer) von 150—200 ccm gibt man etwa 40 ccm Schwefelsäure (D. = 1.84) und Silbernitrat in geringem Überschuß, d. h. je nach dem Molekulargewicht der Substanz 1—1.5 g, erwärmt bis zur Lösung, fügt sogleich 4—8 g gepulvertes Kaliumbichromat hinzu und erhitzt von neuem unter Umschwenken, bis alles gelöst ist. Wenn dieses silberhaltige Oxydationsgemisch erkaltet ist, läßt man das Wägeröhrchen, in dem man wie bei der Bestimmung nach Carius 0.3—0.4 g Substanz abgewogen hat, hineingleiten und verteilt die Probe, indem man den Kolben im Kreise umschwenkt. Man unterstützt die Oxydation durch gelindes Erwärmen über freier Flamme, wobei man unausgesetzt umschwenkt. Über 180° zu gehn ist unzweckmäßig; selbst bei Substanzen, die in der Kälte von dem Oxydationsgemisch nicht angegriffen werden, genügen 150—170° zur völligen Verbrennung. Ein Thermometer zu benutzen ist überflüssig, denn obige Temperatur ist an der Sauerstoffentwicklung im Oxydationsgemisch kenntlich. Wenn die Sauerstoffentwicklung einsetzt, entfernt man die Flamme, schwenkt aber noch 4—5 Minuten lang um. Ist das Gemisch erkaltet, so verdünnt man es mit 140—150 ccm Wasser und reduziert Chrom- und Jodsäure mit einer konzentrierten Lösung von schwefliger Säure, worauf sich das unter diesen Bedingungen völlig unlösliche Jodsilber abscheidet. Hat man zu großen Überschuß an Kaliumbichromat, also mehr als die angegebene Menge, verwendet, so scheiden sich zuweilen beim Abkühlen der wäßrigen Lösung jodathaltige Silberchromatkrystalle ab, die in Säuren selbst in der Hitze schwer löslich sind, sich aber in Ammoniak oder ammoniumsalzhaltigen Säuren leicht lösen. Man bringt sie durch Zusatz von Ammonium-

[1]) Virgin, Arkiv för Kemi **3**, 112 (1908). — Delbridge, Am. **41**, 396 (1909). — Siehe auch Koźniewski, Anzeig. Akad. Wiss. Krakau 1909, 735.

[2]) B. **46**, 2705 (1913).

[3]) Ch. Ztg. **35**, 907 (1911).

[4]) B. **46**, 3430 (1913).

[5]) C. r. **136**, 1198 (1903); **138**, 85 (1904). — Dupont, Freundler und Marquis, Man. de trav. prat., II. Aufl. 1908, 105. — Emde, Ch. Ztg. **35**, 450 (1911). — Warszawski, Diss. Braunschweig (1913), S. 29. — Siehe auch Thies, Ch. Ztg. **38**, 115 (1914). — Vaubel, Ch. Ztg. **38**, 1037 (1914). — Troeger und Müller, Arch. **252**, 483 (1914).

nitrat in Lösung und reduziert erst dann mit schwefliger Säure. Statt wäßriger schwefliger Säure benutzt man besser eine konzentrierte wäßrige Lösung des käuflichen krystallisierten Natriumsulfits. Man setzt davon so lange zu, bis die Farbe hellgrün geworden ist. Wenn man einen zu großen Überschuß von schwefliger Säure angewendet hat, kann das Jodsilber durch metallisches Silber grau gefärbt sein, das sich durch Reduktion des Silbersulfats gebildet hat. Man digeriert in diesem Fall den Niederschlag, sei es im Fällungsgefäß, sei es auf dem Filter, mit heißer etwa 10proz. Salpetersäure, wäscht aus und wägt. Man gießt in allen Fällen die grüne reduzierte Flüssigkeit von dem Niederschlag möglichst vollständig durch einen Goochtiegel an der Saugpumpe ab, kocht die Fällung mit 10—25proz. reiner Salpetersäure auf, gießt die Flüssigkeit wieder durch den Tiegel ab, spült dann den Niederschlag mit heißem Wasser in den Tiegel und erhält ihn so durch kurzes Nachwaschen völlig ein.

2. Chlor oder Brom. Den Apparat zur Chlor- und Brombestimmung nach Baubigny und Chavanne veranschaulicht Fig. 155. Er besteht aus einem Kolben *V*, der etwa 100 ccm faßt, mit genügend langem Hals, in den ein Glasaufsatz *r* derart eingeschliffen ist, wie bei Waschflaschen nach Drechsel. Er trägt zwei Rohre. Das eine *mnn'* reicht bis zum Boden des Kolbens und dient dazu, zum Schluß der Operation einen Luftstrom durch den Apparat zu leiten, der die letzten Reste Chlor und Brom in das Absorptionssystem treibt. Das zweite Rohr des Aufsatzes *r* ist zu einem Kugelabsorptionsapparat *abcde* nach Art des Liebigschen Kaliapparats ausgebildet und wird mit alkalischer Natriumsulfitlösung beschickt, die Chlor und Brom absorbiert. Das freie Ende *o* des zweiten Rohrsystems kreuzt schräg das freie Ende *m* des ersten Rohrs und wird zweckmäßig so durch eine Ligatur mit ihm verbunden, daß man an der Kreuzungsstelle einen kleinen Korkkeil dazwischenschiebt und sie dann mit einem schmalen Heftpflasterstreifen umwickelt. Die ganze Anordnung macht den Apparat stabil und weniger zerbrechlich als die ältern Kaliapparate.

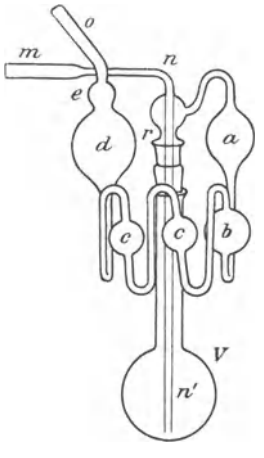


Fig. 155. Apparat nach Baubigny u. Chavanne.

Um mit dem Apparat eine Chlor- oder Brombestimmung auszuführen, beschickt man den Kondensator durch das Mundstück *o* mit etwa 30 ccm alkalischer Natriumsulfitlösung — etwa eine Mischung aus 1 Teil kalt gesättigter Natriumsulfitlösung und 1 Teil 15proz. Natronlauge — und verteilt sie durch Einblasen in die Kugeln. Hierauf verschließt man die Öffnung *m* des Rohrs *mnn'* durch einen kleinen Stopfen, bequemer durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstab. Darauf nimmt man den Aufsatz *r* ab, füllt das silberhaltige Oxydationsgemisch (vgl. unter Jodbestimmung) in den Kolben *V*, läßt das Wägegläschen mit Substanz in den geneigten Kolben gleiten und setzt sogleich den Aufsatz auf, dessen Schliff man vorher mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure befeuchtet hat. Der Verschluß ist dicht. Wie bei den jodhaltigen organischen Stoffen werden auch von den chlor- und bromhaltigen die meisten schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, zuweilen muß man sogar die Reaktion durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigen und braucht nur gegen das Ende hin etwas zu erwärmen, um die organische Substanz völlig zu zerstören. Bei andern Substanzen beginnt die Einwirkung

erst in der Wärme. Man leitet die Oxydation stets so, daß sie nicht zu stürmisch wird, damit kein Halogen unabsorbiert durch den Kondensator streichen kann. Im Durchschnitt dauert die Zerstörung der Substanz 30—40 Minuten.

Zum Erwärmen verwendet man ein Paraffinbad, dessen Temperatur man allmählich auf 135—140° steigert. Der Kolben wird schwimmend eingehängt, indem man um den Hals bei *r* einen Bindfaden schlingt und diesen mit genügendem Spielraum an einer Klammer befestigt. So ist der Apparat sehr handlich und kann nach jeder Richtung umgeschwenkt werden, wie es z. B. nötig ist, um die Substanz im Oxydationsgemisch zu verteilen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß sich kein Gas mehr entwickelt. Man bläst dann mit dem Mund oder der Druckpumpe durch *mnn'* einen Luftstrom, der die letzten Spuren Chlor und Brom in den Kondensationsapparat überführt. Man nimmt schließlich den Apparat auseinander, spritzt das Ende der Röhre *nn'* ab und führt sie in einen so hohen Kolben (oder ein Becherglas) ein, daß dessen Rand den Schliff *r* überragt. Indem man jetzt kräftig bei *o* einbläst, spült man die ganze Absorptionsflüssigkeit in den Kolben und wäscht nach, indem man drei- bis viermal 30—40 ccm Wasser in *o* einführt und in den Kolben überbläst.

Fällung des Chlor- bzw. Bromsilbers aus der alkalischen Natriumsulfitlösung. Man setzt einen reichlichen Überschuß von Salpetersäure zu, erwärmt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, fällt mit Silbernitrat, klärt durch längeres Erwärmen, dekantiert, erwärmt die Silberfällung einige Zeit mit 10- bis 25proz. Salpetersäure, wobei man sie mit einem Glasstab fein verteilt, und bringt sie erst dann in den Goochtiegel oder aufs Filter.

Großes Gewicht ist darauf zu legen, daß die Reagenzien halogenfrei sind. Namentlich das Bichromat ist meist chlorhaltig.

Wenn diese Methode auch nicht gestattet, Chlor und Brom getrennt aufzufangen, so erlaubt sie doch eine automatische Trennung der Halogene in Chlorjod- und Bromjodverbindungen.

Die zu analysierenden Substanzen dürfen aber nicht leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sein, weil sie sonst teilweise unzersetzt in den Aufsatz getrieben werden. — Siehe auch noch S. 1005.

## B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit.

### 1. Methoden zur Chlorbestimmung.

#### Methode von Edinger[1]).

Dieses Verfahren ist namentlich zur Bestimmung des Chlors in Platindoppelsalzen, neben der auf S. 296 beschriebenen Wallachschen Methode zu empfehlen.

Man trägt die gewogene Substanz in möglichst konzentrierte, wäßrige Natriumsuperoxydlösung ein, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, fügt nochmals etwas konz. Superoxydlösung hinzu, glüht schwach und kocht die ganze Platinschale in einem Becherglas 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.

[1]) B. **28**, 427 (1895). — Z. anal. **34**, 362 (1895).

Auch Sulfosäuren und überhaupt organische Schwefelverbindungen, die in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, können gut nach dieser Methode analysiert werden (siehe S. 232).

### Bestimmung von Chlor in den aliphatischen Seitenketten aromatischer Verbindungen (Schulze[1]).

Man wägt in einem Kölbchen eine genügende Menge der zu untersuchenden Substanz ab, fügt einen Überschuß heiß gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung hinzu, verbindet das Kölbchen mit einem 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 mittels Gummibands 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[2]).

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 ccm verdünnt. Dann titriert man mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung.

Ähnlich kann man zur Analyse von Chlor-, Brom- und Jodhydraten verfahren, oder man löst in verdünnter Salpetersäure und fällt in der Hitze mit Silbernitrat[3]). Zur Analyse von Chlorhydraten aromatischer Amine oder andrer Substanzen von reduzierenden Eigenschaften muß man in viel Wasser lösen und stark mit Salpetersäure ansäuern, da sich sonst stark verunreinigtes Chlorsilber abscheidet[4]).

Zur Analyse von Triarylcarbinolchloriden wird die Substanz in 2 proz. alkoholischem Kali gelöst und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Alkohol verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, filtriert und im Filtrat das Chlor gefällt[5]).

Zur Analyse von Perjodiden u. dgl. kann man nach Skraup und Schubert[6]) folgendermaßen vorgehn. Die fein geriebene Substanz wird in wenig

[1]) B. **17**, 1675 (1884). — Cohen, Dawson, Blockey und Woodmansey, Soc. **97**, 1625 (1910).

[2]) M. **22**, 109, 415 (1901). — Pisovschi, B. **43**, 2141 (1910).

[3]) Bülow und Deiglmayr, B. **37**, 1797 (1904). — Siehe auch Faltis, M. **31**, 572 (1910).

[4]) Hemmelmayr, M. **35**, 2 (1914).

[5]) Gomberg, B. **33**, 3149 (1900). — Blaser, Diss. Freiburg (1909), S. 55. — Siehe auch Reinhardt, Diss. Zürich (1909), S. 15.

[6]) M. **12**, 680 (1891).

lauem Wasser gelöst oder suspendiert, verdünnte Salpetersäure und überschüssige Silbernitratlösung hinzugefügt und dann unter Umrühren erwärmt, etwa eine Stunde lang. Dann wird der noch auf dem Wasserbad befindlichen Probe schweflige Säure zugefügt, und noch ungefähr eine Stunde lang stehngelassen. Eventuell ausgeschiedenes Silber wird durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht.

Zur Bestimmung des Perbroms und Bromwasserstoffs im Chelidonsäureesterhydroperbromid $C_{11}H_{12}O_6 \cdot HBr \cdot Br_7$ trägt Feist[1]) die Substanz in überschüssige Jodkaliumlösung ein, titriert mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat und hierauf die farblose, bromwasserstoffsaure Lösung mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge und Lackmus. François bestimmt das addierte Jod in Perjodiden organischer Basen durch Titration mit arseniger Säure[2]).

Jod-(Brom-, Chlor-)Methylate werden in Wasser gelöst und mit Silberoxyd geschüttelt. Dann wird das Gemisch von Halogensilber und Silberoxyd mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt und das zurückbleibende Halogensilber in üblicher Weise bestimmt. Jodmethylate von kernchlorierten Substanzen löst Walther[3]) in Alkohol und fällt das Jod mit alkoholischer Silberlösung aus.

Die Jodmethylate von Pyridincarbonsäuren lassen sich direkt nach Hans Meyer titrieren.

Zur Bestimmung des aliphatisch gebundenen Halogens im Tribromoxyxylylenjodid lösten Auwers und Erggelet[4]) die Substanz in Aceton, versetzten mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd und digerierten das Gemisch $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbad.

Nunmehr wurde filtriert und das Filter mit heißem Aceton, siedendem Alkohol, verdünnter Salpetersäure und Wasser ausgewaschen.

Der Rückstand wurde dann in üblicher Weise aufgearbeitet.

Zur Analyse am Stickstoff chlorierter Substanzen z. B. Hydantoin-N-Chloriden lösen Biltz und Behrens[5]) die Substanz in Benzol, schütteln mit 300 ccm verdünnter Jodkaliumlösung und titrieren dann nach Zugabe von etwa 5 g Natriumbicarbonat mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung

### Salzsäurebestimmung[6]) bei der Säuregemisch-Veraschung nach Neumann[7]).

Erforderliche Lösungen: 1. Wäßriges Säuregemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen Wasser, konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und konz. Schwefelsäure.

2. 5proz. Kaliumpermanganatlösung.

3. 5proz. Ferroammoniumsulfatlösung, mit Schwefelsäure bis zur Klärung versetzt.

4. Eisenammoniumalaun, kalt gesättigte Lösung.

5. Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt. Bei geringem Chlorgehalt benutzt man zweckmäßig eine solche, bei der 1 ccm 0.002 g NaCl entspricht.

6. Rhodankalium(ammonium)lösung, gegen die Silberlösung genau eingestellt.

---

[1]) B. **40**, 3651 (1907).
[2]) Journ. Pharm. Chim. (6) **30**, 193 (1909).
[3]) Diss. Rostock (1903), S. 17.
[4]) B. **32**, 3598 (1899).
[5]) B. **43**, 1987 (1910).
[6]) Neumann, Z. physiol. **37**, 135 (1902); **43**, 36 (1905).
[7]) S. 321.

Ausführung der Bestimmung: In den Tubus einer Retorte von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt ist ein Tropftrichter luftdicht eingeschliffen. Das möglichst lange Rohr der Retorte verjüngt sich so, daß es leicht durch den Hals eines Kolbens von 2 Liter Inhalt hindurchgeht. Dieser als Vorlage dienende Kolben liegt in einer Schale, die zur Kühlung mit Wasser gefüllt ist.

Feste Substanzen werden feucht oder trocken in die Retorte gebracht. Flüssigkeiten müssen vorher bei schwacher Sodaalkalescenz soweit wie möglich konzentriert werden. Nachdem man in den Vorlagekolben überschüssige, genau abgemessene Mengen Silberlösung gegeben hat, fügt man so viel Wasser hinzu, daß ein Viertel des Kolbens mit Flüssigkeit gefüllt ist. Sodann legt man ihn in die mit Wasser gefüllte Schale und schiebt das Retortenrohr so hinein, daß sein Ende sich etwa 1 cm über der Flüssigkeit befindet, nunmehr setzt man den Tropftrichter in den Tubus luftdicht ein und läßt das verdünnte Säuregemisch langsam unter Erwärmen eintropfen. Das übergehende Destillat erzeugt alsbald in der Silberlösung eine weiße Trübung oder einen Niederschlag von Chlorsilber. Nach Verlauf einer halben Stunde prüft man, ob noch Salzsäure übergeht. Dazu läßt man aus derselben Bürette, aus der man die Silberlösung für die Vorlage abgemessen hat, 1—2 ccm in ein weites Reagensglas fließen und läßt das zu prüfende Destillat hineintropfen.

Wenn kein Chlorsilber mehr ausfällt, ist die Destillation beendet. Die zu den Proben benutzten Silbermengen werden quantitativ zu der Hauptmenge in der Vorlage gegeben, außerdem notiert man die Gesamtsilbermenge nach dem Stand in der Bürette.

Man kocht nunmehr eine halbe Stunde lang, am besten, um Stoßen zu vermeiden, auf dem Baboblech, und ersetzt das verdampfende Wasser. Der Rest von salpetriger Säure, der noch in der Flüssigkeit enthalten sein kann, wird durch Zufügen von Permanganat bis zur Rotfärbung wegoxydiert und dann der Überschuß des Permanganats durch einige Tropfen Ferroammoniumsalzlösung entfärbt.

Nach völligem Erkalten wird unter Hinzufügen von 5 ccm Eisenammoniumalaun mit der Rhodankaliumlösung zurücktitriert. Man gibt letztere schnell unter starkem Umschütteln hinzu, bis gerade eine rötlich-bräunliche Färbung eintritt, die bei ruhigem Stehn 5—10 Minuten erhalten bleibt, dann aber allmählich unter Zersetzung des Chlorsilbers verschwindet.

Berechnung. Durch Subtraktion der verbrauchten Rhodankaliummenge vom Gesamtsilber erhält man die Silbermenge, welche durch die in der Substanz enthaltene Salzsäure als Chlorsilber gefällt war; man kann daraus nach der Titerstellung die Salzsäuremenge leicht berechnen.

## 2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung.

### Methode von Kekulé[1]).

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 Substanzen setzt man das Silbernitrat zu der noch alkalischen Flüssigkeit, und dann erst, zur Lösung des mit dem Jodsilber ausgeschiedenen Silberoxyds, Salpetersäure.

[1]) Spl. **1**, 340 (1861). — Ein ähnliches Verfahren, bei dem die Palladium-Katalyse verwertet wird: Busch und Stöve, Z. ang. **27**, 432 (1914). — Busch und Dietz, B. **47**, 3289 (1914).

### Methode von Kraut[1]).

Das Brom oder Jod in extraradikaler Stellung läßt sich nach Kraut und Maly[2]) 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 suspendierte Chlorsilber auf ein gewogenes Filter. Zu dem übrigen Chlorsilber bringt man in einem Becherglas die abgewogene Substanz in Wasser gelöst, erwärmt gelinde und läßt ein paar Stunden stehn, 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 Brom oder Jod berechnen.

### Verfahren von Monthulé[3]).

In manchen organischen Substanzen, wie Jodtannin und Brompepton läßt sich das Halogen folgendermaßen bestimmen.

Man löst eine gewogene Menge Substanz in Wasser, gibt titrierte Silbernitratlösung, Salpetersäure und eine ausreichende Menge reines Zink hinzu, füllt, nachdem das Zink gelöst ist, auf ein bestimmtes Volum auf und bestimmt in einem aliquoten Teil das überschüssige Silbernitrat.

Jodbestimmung in Harn und Kot: Winterstein und Herzfeld, Z. physiol. **63**, 49 (1909). Man erhitzt die mit Phosphorsäure angesäuerte jodidhaltige Lösung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und treibt das dabei freigewordene Jod unter Durchleiten eines Luftstroms in eine Jodkaliumlösung. Das übergegangene Jod wird mit Thiosulfat titriert. — Nach Abderhalden und Hirsch, Z. physiol. **75**, 47 (1911) liefert diese Methode zu hohe Werte.

Methode von Baumann und Kellermann[4]) (siehe Abderhalden und Gressel, Z. physiol. **74**, 473 (1911); auch Hunter, J. of Biol. Chem. **7**, 321 (1910). — Als Vergleichslösung wird eine Lösung von 0.5 g Jodkalium = 0.3821 g Jod im Liter verwendet. Das Jod wird mit Schwefelsäure und 10 proz. Natriumnitritlösung in Freiheit gesetzt und in Chloroform[5]) aufgenommen, und colorimetrisch mit der Probe verglichen.

Zur Bestimmung des Jodgehalts im Kot wird ein Gramm des mit 5 g Soda gemischten und bei 100° getrockneten und gepulverten Kots mit 5 g einer Mischung von 2 Teilen Salpeter[6]) und einem Teil Soda in einem Nickeltiegel verbrannt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, das Filtrat auf 250 ccm verdünnt und colorimetrisch untersucht. Oder indem man 70 ccm Chloroform unter die in einem hohen Schüttelzylinder befindliche Flüssigkeit bringt, das Jod in Freiheit setzt, ausschüttelt, das Chloroform mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion auswäscht und mit $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung titriert.

---

[1]) Z. anal. **4**, 167 (1865).

[2]) Z. anal. **5**, 68 (1866).

[3]) Ann. chim. anal. appl. **17**, 133 (1912). — In ähnlicher Weise unter Benutzung von Schwefelsäure verfährt Paolini, Mon. sc. (4) **23** II, 648 (1909).

[4]) Z. physiol. **22**, 1 (1896).

[5]) Nach Riggs besser Tetrachlorkohlenstoff. Am. soc. **31**, 710 (1909).

[6]) Nach Neuberg, Bioch. **27**, 261 (1910) gibt der Zusatz von Salpeter zu Verlusten Anlaß. Es empfiehlt sich, nur mit Ätzkali (und Soda) zu veraschen. — Siehe auch Bernier und Péron, Journ. Pharm. Chim. (7) **4**, 151 (1911). — Über Jodbestimmung siehe noch Fendler und Stüber, Z. physiol. **89**, 123 (1914). — Blum und Grützner, Z. physiol. **85**, 429 (1913); **91**, 392 (1914). — Grützner, Ch. Ztg. **38**, 769 (1914).

Harn oder Schweiß[1]) usw. werden unter Zusatz von Soda (auf 25 ccm 5 g) eingedampft, verascht und dann in gleicher Weise weiter untersucht.

### Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten nach v. Bogdándy[2]).

Das Verfahren ist eine Modifikation des Neumannschen. Es bietet neben der Möglichkeit, zwei Halogene gleichzeitig und genau zu bestimmen, den Vorteil, daß mit dem Rückstand der Halogenbestimmung unmittelbar eine N-Bestimmung nach Kjeldahl gemacht werden kann.

Die Veraschung wird in einem Jenaer Rundkolben von 500 ccm ausgeführt, in dessen Hals ein mit zwei Glasröhren versehener Glasstopfen eingeschliffen[3]) ist. In eine Spiralgaswaschflasche, die einen eingeriebenen Glasstopfen als Boden hat, wodurch genaues Sammeln des entstandenen Niederschlags ermöglicht wird, gießt man die mit chlorfreier Salpetersäure bis zu 20% $HNO_3$-Gehalt der Gesamtflüssigkeit versetzte Silbernitratlösung[4]). Eine zweite, gleichgestaltete Flasche wird ebenso gefüllt an die erste angeschlossen, um eventuell entweichendes Halogen zurückzuhalten; bei richtiger Handhabung enthält die letztere Flasche kaum wägbare Mengen Halogensilber. Zur Veraschung wird Mercksche „Schwefelsäure, mit rauchender Schwefelsäure für Kjeldahl-Bestimmung" gebraucht, der pro 250 ccm 10 g Kupfersulfat und 80 g Kaliumsulfat zugesetzt werden. Die Schwefelsäure wird in obigem Rundkolben unter ständigem Luftdurchsaugen 1—$1^1/_2$ Stunden lang gekocht, um sie von eventuell vorhandener Salzsäure zu befreien, dann mit 100 ccm reinster konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und vor dem Abmessen im Meßcylinder umgeschüttelt. Während der Veraschung wird durch das ganze System ein nicht zu starker Luftstrom gesogen[5]). Der Rundkolben wird auf einem Siedeblech erhitzt,

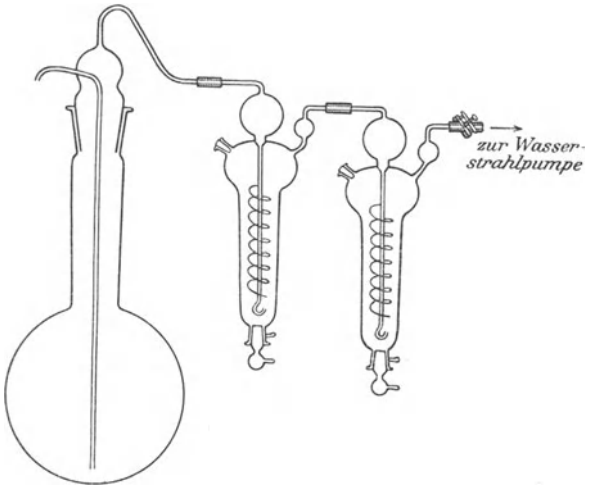


Fig. 156. Apparat von v. Bogdándy.

[1]) Nach Gutmann und Schlesinger hemmt ein Überschuß an Soda die Veraschung sehr wesentlich; sie veraschen daher 10 ccm Serum mit nur 0.5 g Soda. Bioch. **60**, 285 (1914).

[2]) Z. physiol. **84**, 11 (1913).

[3]) Wie aus Fig, 156 ersichtlich.

[4]) Ihre Menge und Konzentration richtet sich nach der voraussichtlichen Menge der Haloide. Es muß selbstverständlich überschüssiges Silbernitrat vorhanden sein. — Die Ansätze des Kolbens und der Waschflasche sollen mit der Feile geschliffen sein; hierdurch lassen sich zerbrechliche Schliffe vermeiden.

[5]) Die Menge des zur Veraschung nötigen Schwefelsäuregemischs hängt von der Konzentration der zu analysierenden Flüssigkeit ab; für 10 ccm Blut genügen z. B. 20 bis 25 ccm. Die Stärke des Luftstroms kann mittels einer Klemmschraube verändert werden.

bis der Rückstand durchsichtig und blau geworden ist, was ungefähr eine Stunde beansprucht. Hierauf werden die Flüssigkeiten aus den Waschflaschen durch die obere Öffnung in ein Becherglas entleert, dann der geschliffene untre Stopfen entfernt, abgespült, die Flaschen von ihrer obern Öffnung aus nachgewaschen, einige Kubikzentimeter konzentrierte Salpetersäure zur Flüssigkeit zugesetzt, der Niederschlag im Becherglas mit aufgesetztem Uhrglas erhitzt, bis er sich gut zusammenballt[1]) und nach dem Erkalten durch ein Gooch-Filter abgesogen.

Falls Chloride und Bromide nebeneinander bestimmt werden sollen, nimmt man ein ca. 16 cm langes Asbestfilterrohr aus Jenaer Kaliglas und bestimmt das Gewicht von AgCl + AgBr, wandelt dann das Bromsilber im Chlorstrom in Chlorsilber um und berechnet aus der Gewichtsdifferenz die Brommenge[2]). Das Aufsetzen des Uhrglases während des Kochens verhindert das Hinaufkriechen und Anhaften des Niederschlags an der Wand, der sich so mit größter Leichtigkeit herausspritzen läßt.

Nach Gutmann und Schlesinger[3]) soll dieses Verfahren infolge Bildung von Silberchlorat (Bromat) zu niedrige Zahlenwerte liefern. Diesem Fehler könnte übrigens leicht abgeholfen werden.

Zur Bestimmung von Jod in Ölen (z. B. Lebertran) gehn Fendler und Stüber[4]) folgendermaßen vor:

25 g Öl werden in einer Platinschale mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge[5]) verseift. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die Seife über dem Pilzbrenner vorsichtig verkohlt. Die Kohle wird mittels eines kleinen Pistills zerrieben und vorsichtig weiter erhitzt, bis sie größtenteils verbrannt ist. Man behandelt sie dann mit heißem Wasser, filtriert nach dem Erkalten durch ein gehärtetes Filter und wäscht mit kaltem Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Auf diese Weise werden etwa 150 ccm Filtrat erhalten; diesem fügt man 50 ccm verdünnte Schwefelsäure[6]) und 20 ccm 10proz. Kaliumbichromatlösung hinzu, worauf man mit kleinen Mengen Tetrachlorkohlenstoff ausschüttelt. Die anzuwendende Tetrachlorkohlenstoffmenge ergibt sich von selbst, je nach der Menge des vorhandenen Jods. Bei Lebertran beispielsweise genügen insgesamt 10—15 ccm. Man überzeugt sich davon, daß die letzte Ausschüttlung nicht mehr gefärbt ist, andernfalls setzt man das Ausschütteln fort.

Die vereinigten Ausschüttlungen werden mit Wasser gewaschen, das Waschwasser wird mit einigen Kubikzentimetern Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nun werden die vereinigten Flüssigkeiten ohne Verwendung eines Indikators mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung auf farblos titriert.

Die $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung wird nicht durch direkte Einstellung, sondern durch Verdünnen von $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung bereitet.

Um die Reagenzien zu prüfen, führe man einen blinden Versuch aus, denn besonders das Kaliumhydroxyd ist nicht immer frei von Jod.

Colorimetrische Bestimmung kleiner Jodmengen: Bourcet, C. r. **128**, 1120 (1898).

---

[1]) Überflüssige Einengung (unter 250 ccm) ist möglichst zu vermeiden.

[2]) S. Treadwell, Analyt. Chem., 5. Aufl., Leipzig und Wien, Deuticke 1911, 2. Bd., S. 276.

[3]) Bioch. **60**, 283 (1914).

[4]) Z. physiol. **89**, 126 (1914).

[5]) In 100 ccm 14 g KOH und 70 ccm Alkohol, sowie die entsprechende Menge Wasser.

[6]) In 100 ccm etwa 24 g $H_2SO_4$.

## 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 |

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 |
|---|---|---|---|---|
| 3.24176 | 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, sammelt auf einem tarierten Filter, wägt, bringt möglichst vollständig in einen Tiegel oder ein Kugelrohr, schmilzt, wägt und verdrängt in üblicher Weise das Brom durch einen Chlorstrom[1]).

War das ursprüngliche Gewicht des Halogensilbergemischs aus der Substanzmenge = a, das des resultierenden Chlorsilbers = b und der Gewichtsverlust a — b = C, so ist die Menge des gesuchten Broms

$$\text{Brom} = 1.7965\ C;\ \text{in Prozenten:}\ \frac{179.65\ C}{s}$$

(log 179.65 = 25444).

Die Menge des Chlors = 1.04375 b — 0.7965 a

$$\text{Prozente Chlor demnach:}\ \frac{100}{s} \cdot (1.04375\ b - 0.7965\ a)$$

log 1.04375 = 0.1860,
log 0.7965 = 90119.

[1]) Miller - Kiliani, Lehrb., 4. Aufl., 1900, S. 443. — Fres. Quant. Anal., 6. Aufl. **1**, 655. — Tröger und Lünning, J. pr. (2) **69**, 356 (1904). — Siehe auch S. 1006.

Statt des immerhin umständlichen Verfahrens, die Silbersalze im Chlorstrom zu behandeln, kann man unter Umständen nach Sielisch[1]) auch folgendermaßen vorgehn:

Durch die Verbrennung nach Dennstedt wird die Summe der freien Halogene gefunden. Werden dann in einer Probe die Halogene als Silbersalze gefällt, so muß diese Menge der Summe des gefundenen freien Halogens entsprechen. Liegen also in der Verbindung Chlor und Brom in äquivalenten Verhältnissen vor, so muß die, aus der Gesamtsumme der Halogene nach molekularem Verhältnis berechnete Summe der Silbersalze gleich der gefundenen sein.

Beispiel. 0.7702 g Substanz lieferten 0.5980 g Halogensilber. Nach Dennstedt gefunden 27.0% Halogen (berechnet 27.12%). Das im Halogensilber vorhandene Gesamthalogen berechnet sich zu 0.2087 g (27.12% der angewendeten Substanz). Bei molekularem Verhältnis von Chlor und Brom in 0.2087 g Gesamthalogen berechnet sich die Summe Halogensilber zu 0.5990 g, gefunden 0.5980 g.

**2. Die Substanz enthält Chlor und Jod.** (Siehe auch unter 5.)

Die Bestimmung erfolgt in ganz analoger Weise.

Berechnung:

$$\text{Prozente Jod} \ldots 138.78 \frac{a - b}{s}$$

log 138.78 = 14 234.

$$\text{Prozente Chlor} \ldots \frac{100}{s} (0.6350\ b - 0.3878\ a)$$

log 0.6350 = 80 277,
log 0.3878 = 58 861.

**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 Schwefelammonium und dampft das Filtrat mit Natronlauge ein, glüht schwach und titriert dann das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze nach Duflos[2]) mit viel überschüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfat.

Das Brom wird aus der Differenz bestimmt.

**4. Die Substanz enthält alle drei Halogene.**

Chlorbromjodanisol hat Hirtz[3]) 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 Gesamthalogengehalts ausgeführt.

Methode von Jannasch und Kölitz[4]). Das Halogensilber wird samt dem Filter im Silbertiegel mit der 5—6fachen Menge Natron geschmolzen, in Wasser gelöst, vom ausgeschiedenen Silber filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und nun nach Jannasch und Aschaff[5]) oder Friedheim und R. S. Meyer[6]) die Halogene getrennt und bestimmt.

[1]) B. **45**, 2564 (1912).
[2]) Miller - Kiliani, Lehrb., 4. Aufl., 1900, S. 463. — Orndorff und Black, Am. **41**, 380 (1909).
[3]) Diss. Heidelberg (1896), S. 48. — B. **29**, 1411 (1896).
[4]) Z. an. **15**, 68 (1897). — Ch. News **76**, 150 (1897).
[5]) Z. an. **1**, 444 (1892).
[6]) Z. an. **1**, 407 (1892).

### 5. Analyse der Jodidchloride[1]).

Der Chlorgehalt dieser Verbindungen läßt sich in der Weise bestimmen, daß sie (man braucht nur wenige Zentigramme der Substanz anzuwenden) in eine wäßrige Jodkaliumlösung eingeführt und so lange mit einem Glasstab umgerührt werden, bis vollständige Umsetzung eingetreten ist. Das ausgeschiedne, im Überschuß von Jodkalium gelöste Jod wird mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumthiosulfat titriert.

### 6. Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, die bereits ein andres Halogen enthalten[2]).

Kennt man das Molekulargewicht einer halogenierten Verbindung und führt in das Molekül, sei es durch Addition oder Substitution, weitere Halogenatome ein, die von dem bereits vorhandenen verschieden sind, so läßt sich die Zahl $\alpha$ der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addiert eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und $\beta$ Atome Chlor enthält, $\alpha$ Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsprodukts:

$$M + \alpha \cdot 80 .$$

$M + \alpha \cdot 80$ Gewichtsteile (ein Grammolekül) des letztern liefern:

$$\beta\,(35.5 + 108) + \alpha\,(80 + 108)$$

Gewichtsteile Halogensilber.

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl $\alpha$ 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 = Substanzmenge) nach $\alpha$ auflöst; 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 $\alpha$ nur wenig. Die für $\alpha$ erhaltenen Zahlen differieren erst in der zweiten Dezimale.

Analoge Formeln gelten für:

Jodiertes Chlorid: $\alpha = \dfrac{M \cdot H - 143.5\,S \cdot \beta}{235\,S - 127\,H}$

Chloriertes Bromid: $\alpha = \dfrac{M \cdot H - 188\,S \cdot \beta}{143.5\,S - 35.5\,H}$

Jodiertes Bromid: $\alpha = \dfrac{M \cdot H - 188\,S \cdot \beta}{235\,S - 127\,H}$

Chloriertes Jodid: $\alpha = \dfrac{M \cdot H - 235\,S \cdot \beta}{143.5\,S - 35.5\,H}$

Bromiertes Jodid: $\alpha = \dfrac{M \cdot H - 235\,S \cdot \beta}{188\,S - 80\,H}$

---

[1]) Willgerodt, J. pr. (2) **33**, 158 (1886).

[2]) Klages und Kraith, B. **32**, 2553 (1899). — Siehe auch Küster, Logar. Rechentafeln, 14. Aufl., S. 43.

Vierter Abschnitt.

# Bestimmung des Schwefels S = 32.1.

## 1. Qualitativer Nachweis des Schwefels.

Außer den auch zur quantitativen Schwefelbestimmung dienenden Methoden sind folgende qualitative Proben angegeben worden:

### Reaktion von Vohl[1]).

Eine geringe Menge Substanz wird in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen (wie bei der Lassaigneschen Stickstoffprobe) mit einem Stückchen von Petroleum sorgfältig befreitem Natrium 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 der Natriums kann man nach Schönn[2]) auch Magnesiumpulver verwenden.

### Reaktion von Marsh[3]).

Dieses Verfahren ist eine Modifikation des vorigen, bei der reines körniges Zink oder Zinkstaub zur Verwendung gelangt.

Man erhitzt in einer schräg gehaltenen Eprouvette, 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 Bleiacetatpapier nachgewiesen.

### Mikrochemische Reaktion von Emich[4].)

Die Substanz wird mit Chlorcalciumlösung befeuchtet und mit Bromdampf oxydiert, worauf in vielen Fällen die charakteristischen Gipskrystalle sichtbar werden.

Über „bleischwärzenden" Schwefel s. Seite 252.

## 2. Quantitative Bestimmung des Schwefels[5]).

Alle Methoden zur Schwefelbestimmung[6]) basieren auf seiner Oxydation zu Schwefelsäure, die entweder in bekannter Weise gewichtsanalytisch oder nach Brügelmann-Wilderstein resp. Tarugi[7]) titrimetrisch bestimmt wird.

---

[1]) Dingl. **168**, 49 (1863). — Bunsen, Ann. **138**, 266 (1866). — Schönn, Z. **1869**, 664. — Weith, B. **9**, 456 Anm. (1876). — Spica, B. **13**, 205 (1880). — Bülow und Sautermeister, B. **39**, 649 (1906).

[2]) Z. anal. **8**, 51, 398 (1869).

[3]) Am. **11**, 240 (1889).

[4]) Z. anal. **32**, 163 (1893).

[5]) Kritische Studie über verschiedene Methoden der Schwefelbestimmung: Barlow, Am. soc. **26**, 341 (1904).

[6]) Über einen Fall, in dem die Schwefelbestimmung überhaupt nicht durchführbar sein soll, siehe Ostromisslensky und Bergmann, B. **43**, 2772 (1910).

[7]) S. 243ff.

Man kann unterscheiden:

1. Methoden der Schwefelbestimmung durch Schmelzen oder Erhitzen mit oxydierenden Zusätzen.
2. Methoden der Bestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom.
3. Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Chlorstrom.
4. Methoden der Schwefelbestimmung auf nassem Weg.
5. Bestimmung des „bleischwärzenden" Schwefels.

## A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen.

### a) Methode von Asbóth[1]).

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung der Hoehnel-Kassnerschen Methode[2]), d. h. der Benutzung von Natriumsuperoxyd zur Aufschließung schwefelhaltiger Substanzen, auf organische Verbindungen.

In einem Nickel- oder Silbertiegel werden 0.2—0.5 g gepulverte Substanz mit 10 g calcinierter Soda, oder nach Warunis Kaliumhydroxyd, und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt und die Mischung mit einer kleinen Flamme erwärmt, so daß der Tiegel von ihr 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. Noch sicherer ist es, den Tiegel zuerst eine Viertelstunde lang im Dampftrockenschrank zu erhitzen, dann im Verlauf einer Stunde im Aluminiumheizblock von Stähler allmählich auf 400° zu bringen und schließlich im elektrischen Muffelofen erst auf dunkle, dann auf helle Rotglut eine Stunde lang zu erhitzen. So lassen sich auch die sonst sehr schwer analysierbaren aromatischen Sulfosäuren[3]) gut zersetzen[4]).

Es ist notwendig, Natriumcarbonat und Natriumsuperoxyd in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen anzuwenden, da unter andern Bedingungen — z. B. wenn man nach Hempel[5]) 2 Teile Natriumcarbonat und 4 Teile Natriumsuperoxyd verwendet — Verpuffung eintritt. Das Gemisch verpufft auch, wenn man anfangs zu stark erhitzt.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser aufgenommen. Nach vollständiger Lösung fügt man einen Überschuß an Bromwasser hinzu, um etwa noch vorhandene Sulfide in Sulfate überzuführen, und erwärmt noch eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbad, wobei die wäßrige alkalische Lösung infolge Oxydation von teilweise gelöstem Nickeloxydul zu Nickeloxyd dunkelbraune Farbe annimmt. Nach beendeter Oxydation nimmt man den Tiegel aus der Porzellanschale und spült ihn gründlich mit heißem Wasser ab.

Von Bedeutung ist es, das Bromwasser zuzugeben, bevor der Tiegel aus der Lösung herausgenommen wird, da man sonst leicht zu wenig Schwefel findet. Es liegt dies daran, daß noch vorhandene Alkalisulfide sich mit Nickelhydroxydul zu Alkalihydroxyd und Nickelsulfid umsetzen und letzteres

[1]) Ch. Ztg. **19**, 2040 (1895). — Düring, Z. physiol. **22**, 281 (1896). — Schulz, Z. physiol. **25**, 29 (1898). — Friedmann, Beitr. chem Physiol. u. Pathol. **3**, 1 (1902). — Osborne, Am. soc. **24**, 142 (1902). — Sadikoff, Z. physiol. **39**, 396 (1903). — Petersen, Z. anal. **42**, 406 (1903). — Willstätter und Kalb, B. **37**, 377 Anm. (1904). — Konek, Z. ang. **17**, 771 (1904). — Hinterskirch, Z. anal. **46**, 241 (1907). — Folin, J. Biol. Ch. **1**, 157 (1906); — Am. soc. **31**, 284 (1909). — Koch und Upson, Am. soc. **31**, 1355 (1909). — Warunis, B. **43**, 2975 (1910); — Ch. Ztg. **34**, 1285 (1910).

[2]) Arch. **232**, 220 (1894).

[3]) Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913).

[4]) Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 568 (1913).

[5]) Z. an. **3**, 193 (1895).

beim Filtrieren unlöslich auf dem Filter zurückbleibt. Häufig läuft beim Auswaschen etwas feinverteiltes Nickeloxyd durch das Filter und wird dann beim Fällen der Schwefelsäure mit dem Bariumsulfat niedergerissen, wodurch die Werte oft 0.2% zu hoch ausfallen. Um diesem Übelstand abzuhelfen, empfiehlt es sich, der alkalischen Lösung vor dem Filtrieren eine Messerspitze Magnesiumoxyd zuzugeben, wodurch völlig klare Filtrate erzielt werden.

Das Filtrat wird jetzt mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und vollständig, zum Schluß unter Umrühren mit einem Glasstab, zur Trockne eingedampft, um die eventuell vorhandene Kieselsäure abzuscheiden. Auch ist es von Vorteil, den Salzrückstand noch ein- oder zweimal mit konzentrierter Salzsäure zu befeuchten und wieder einzudampfen.

Nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure fällt man die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Bariumchlorid aus.

Die Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Schwefels in Flüssigkeiten und Extrakten; Flüssigkeiten sind vorerst im Nickeltiegel auf Sirupkonsistenz einzudampfen. Man vermischt zweckmäßig 5 g Natriumcarbonat mit der ursprünglichen Flüssigkeit, ehe man mit dem Eindampfen beginnt. Zu dem sirupförmigen Rückstand setzt man noch 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumsuperoxyd und rührt die Masse mit einem Platindraht vorsichtig zusammen. Es tritt energische Reaktion ein, doch lassen sich mit einiger Sorgfalt alle Verluste vermeiden. Die Masse wird zunächst über kleiner Flamme, dann auf höhere Temperatur erhitzt, bis die organische Substanz verbrannt ist.

Die Schwefelbestimmung läßt sich in festen Substanzen in 2 bis $2^1/_2$ Stunden und in Flüssigkeiten in 6—7 Stunden ausführen.

Neumann und Meinertz[1]) schlagen die Benutzung von Kaliumnatriumcarbonat vor.

Sie arbeiten folgendermaßen:

1 g Substanz (z. B. Casein) wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und $2^1/_2$ g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von ca. 100 ccm Inhalt innig vermengt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr eine Stunde lang erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung (ca. 5 Minuten) werden wieder $2^1/_2$ g Natriumsuperoxyd zugesetzt, dann wird mit kleiner Flamme noch einmal etwa eine Stunde erwärmt, und zwar bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Hierauf entfernt man den Gasbrenner, gibt noch 2 g Peroxyd hinzu und glüht ca. $^1/_4$ Stunde, indem man die Flamme allmählich bis zur vollen Stärke vergrößert. Alsdann ist völlige Verflüssigung eingetreten. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Man kann die Schmelze während der ganzen Veraschung sich selbst überlassen. Verpuffen und Entzündung der Substanz sind sicher zu vermeiden, wenn man nur darauf achtet, daß man die Gasflamme bis zur letzten Viertelstunde, besonders aber am Anfang, nicht zu groß macht.

Bei leicht verbrennlichen Substanzen muß man besonders zu Anfang weniger Peroxyd, etwa ein Gramm, statt zweieinhalb, nehmen.

Zur Schwefelbestimmung im Harn gehn Abderhalden und Funk[2]) ähnlich vor, wie Pringsheim[3]) bei der Halogenbestimmung. Es werden 10 ccm Harn mit wenig Soda und 0.4 g reinem Milchzucker in einem Nickeltiegel auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 6.4 g Natriumsuperoxyd mit Hilfe eines Platinspatels gut gemischt. Nachdem der

[1]) Z. physiol. **43**, 37 (1904).
[2]) Z. physiol. **58**, 331 (1909).
[3]) Siehe S. 218.

Tiegel in einer Porzellanschale in kaltes Wasser eingetaucht worden ist, wird sein Inhalt durch das im Deckel des Tiegels befindliche Loch mit einem glühenden Eisennagel entzündet. Nach dem Erkalten wird der Tiegel umgestürzt, die Porzellanschale rasch mit einem Uhrglas bedeckt und nunmehr der Inhalt der Schale und des Tiegels quantitativ in ein Becherglas übergeführt. Die weitere Verarbeitung ist die gewöhnliche; die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Auf den eventuellen Schwefelgehalt des Leuchtgases[1]) und der Reagenzien ist entsprechend Rücksicht zu nehmen.

Über das ähnliche Verfahren von Edinger siehe S. 221.

### b) Methode von Liebig und Du Ménil[2]).

In eine geräumige Silber- oder Nickelschale bringt man einige Stücke Kaliumhydroxyd nebst etwas Salpeter (etwa $^1/_8$ vom angewendeten Kali), schmilzt beides unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu und erhitzt, bis Schmelzung eintritt. Man kann nun die Substanz durch Umrühren mit dem Silber- oder Nickelspatel verteilen. Indem man allmählich stärker erhitzt, doch so, daß kein Spritzen stattfindet, gelingt es leicht, die meist 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 festen Masse, die man mit Wasser übergießt und durch Erwärmen völlig löst.

Die Lösung wird in ein Becherglas gegossen, die Schale mit Wasser mehrmals ausgespült und die vereinigten Flüssigkeiten mit Salzsäure übersättigt. Man filtriert ev. eine nach dem Verdünnen mit einem Liter Wasser auftretende Trübung[3]) von Chlorsilber ab (das von dem aufgelösten Silber des Schalenmaterials stammt, in der konzentrierten Lösung als Doppelsalz gelöst bleibt, und mit dem Bariumsulfat ausfallen würde). Nun wird mit Chlorbariumlösung gefällt, filtriert, gewaschen und geglüht, das geglühte Bariumsulfat mit Salzsäure ausgewaschen, nochmals geglüht und gewogen[4]).

Eventueller Schwefelgehalt der Reagenzien wird in einer blinden Probe ermittelt, wobei man ebensolang erhitzt wie bei der eigentlichen Bestimmung, um auch die geringen aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases aufgenommenen[5]) Schwefelsäuremengen zu berücksichtigen; man bringt entsprechende Korrektur an.

Um den Schwefelgehalt flüchtiger organischer Verbindungen zu

---

[1]) Siehe Anm. 5. — Nach Neumann und Meinertz bedingt übrigens hier die Verwendung von Leuchtgas keinen Fehler.

[2]) Arch. **52**, 67 (1835). — Rüling und Liebig, Ann. **58**, 302 (1846). — Walther, Ann. **58**, 316 (1846). — Verdeil, Ann. **58**, 317 (1846). — Schlieper und Liebig, Ann. **58**, 379 (1846). — Liebig, Anleitung, 2. Aufl., 1853, S. 99. — Mayer, Ann. **101**, 129 (1857). — Fahlberg und Ives, B. **11**, 1187 (1878). — Fraps, Am. **24**, 346 (1902). — Schmidt und Junghans, B. **37**, 3565 Anm. (1904). — Graff, Diss. Rostock (1908), S. 69. — Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913). — Siehe dazu Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 568 (1913). — Redfield und Huckle, Am. soc. **37**, 608 (1915).

[3]) Keiser, Am. **5**, 207 (1883).

[4]) Schulze, Landw. V.-St. **28**, 161 (1881).

[5]) Price, Z. anal. **3**, 483 (1864). — Gunning, Z. anal. **7**, 480 (1868). — Binder, Z. anal. **26**, 607 (1887). — E. v. Meyer, J. pr. (2) **42**, 267, 270 (1890). — Lieben, M. **13**, 286 (1892). — Přivoznik, B. **25**, 2200 (1892). — Mulder, Rec. **14**, 307 (1895). — Beythien, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **6**, 497 (1903).

bestimmen, verbrennt man sie mit einem Gemisch von kohlensaurem Natrium und Salpeter in einer Glasröhre.

An das Ende der Verbrennungsröhre bringt man ein Gemenge von trocknem, kohlensaurem Natrium und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskügelchen die abgewogene Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit — feste flüchtige Stoffe in Glasschiffchen — und füllt hierauf die Röhre mit einer Mischung von Calciumcarbonat und wenig Salpeter. Man erhitzt den vordern Teil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskügelchen allmähliche Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintre Teil der Röhre so weit erhitzt wird, daß sich daselbst keine Flüssigkeit 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 Bariumchloridlösung gefällt usw.

Die Liebig-Du Ménilsche Methode wird vielfach variiert (z. B. in das geschmolzene Gemisch von Kaliumhydroxyd und Salpeter die mit calcinierter Soda verriebene Substanz portionenweise eingetragen); in der ursprünglichen Form liefert sie die zuverlässigsten Resultate[1]).

### c) Methoden von geringerer Bedeutung

sind die folgenden:

Löwig[2]) erhitzt mit Salpeter und kohlensaurem Barium,

Weidenbusch[3]) mit Bariumnitrat und Salpetersäure,

Mulder[4]) mit Bleinitrat (Acetat) und Salpetersäure,

De Koningk und Nihoul[5]) glühen mit Calciumnitrat und Ätzkalk,

Fahlberg und Hes[6]), sowie Delacharal und Mermes[7]) schmelzen mit Kaliumhydroxyd und behandeln die Schmelze mit Bromwasser,

Beudant[8]), Daguin und Rivot[9]) erhitzen mit Kalilauge und Chlor,

Lindemann[10]) mit Chlorkalk,

Kolbe[11]) oxydiert mit Kaliumchlorat und Soda (1 : 6)[12]),

Hobson[13]) mit Magnesiumcarbonat und Kaliumchlorat,

Russel[14]) mit Quecksilberoxyd,

Strecker[15]) verwendet Bariumoxyd,

Wackenroder[16]) ein Gemisch von Calciumoxyd und Nitrat,

Shuttleworth[17]) Calciumacetat,

---

[1]) Hammarsten, Z. physiol. **9**, 273 (1885). — Stoddart, Am. soc. **24**, 832 (1902).
[2]) J. pr. (1) **18**, 128 (1839).
[3]) Ann. **61**, 370 (1847). — Way und Ogstone, J. Reg. Agric. Soc. Engl. **8**, 134 (1847).
[4]) J. pr. (1) **106**, 444 (1869).
[5]) Mon. sc. (4) **8**, 504 (1894).
[6]) B. **11**, 1187 (1878).
[7]) Bull. **31**, 50 (1879).
[8]) C. r. **1853**, 835.
[9]) J. pr. (1) **61**, 135 (1900).
[10]) Bull. Ac. roy. Belg. **23**, 827 (1892).
[11]) Suppl. z. Handwörterb. d. Chemie, 1. Aufl., S. 205. — Löw, Pflüg. **31**, 394 (1883). Siehe auch S. 215.
[12]) Leeuwen, Rec. **11**, 103 (1892).
[13]) Ann. **76**, 90 (1850).
[14]) Soc. **7**, 212 (1854). — Vgl. Bunsen, J. pr. (1) **64**, 230 (1855).
[15]) Ann. **73**, 339 (1850); **74**, 366 (1850).
[16]) Arch. **53**, 1 (1848).
[17]) J. Landw. **47**, 173 (1899).

Debus[1]) empfiehlt Kaliumchromat,
Otto[2]) chromsaures Kupfer,
Höland[3]) arbeitet mit Bariumcarbonat und Kaliumchlorat,
Pearson[4]) mit Kaliumchlorat und Salpetersäure,
Stutzer[5]) mit basischem Calciumnitrat,
Schreiber[6]) mit Magnesiumnitrat, Natriumnitrat und Natriumhydroxyd.
Benedict[7]) und Wolf und Österberg[8]) arbeiten mit Kupfernitrat und Kalium(Natrium)chlorat.

## B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird.

Wichtiger als die wohl kaum mehr benutzten Methoden von Warren[9]), Hempel[10]), Mixter[11]), Sauer[12]), Claësson[13]), Weidel und v. Schmidt[14]), Valentin[15]), Zulkowsky und Lepéz[16]) ist die

### 1. Methode von Brügelmann[17]).

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.

Es ist etwas verschieden für feste und nicht flüchtige Substanzen einerseits und für leicht flüchtige Flüssigkeiten anderseits. Die Halogene bestimmt Brügelmann nach Volhard, Schwefelsäure titrimetrisch nach einer Modifikation der Wildersteinschen Methode[18]), Arsen- und Phosphorsäure nach einer eigenen Methode[19]). 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.

---

[1]) Ann. **76**, 88 (1850).
[2]) Ann. **145**, 25 (1868).
[3]) Ch. Ztg. **17**, 99 (1893).
[4]) Z. anal. **9**, 271 (1870). — Norton und Westenhoff, Am. **10**, 130 (1888). — Siehe dazu Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913). (Schwefelgehalt der Handelssalpetersäure als Fehlerquelle.) — Anwendung zur Se-Bestimmung: S. 1009.
[5]) Z. ang. **20**, 1637 (1907).
[6]) Am. soc. **32**, 977 (1910).
[7]) J. Biol. Chem. **6**, 363 (1909).
[8]) Bioch. **29**, 429 (1910).
[9]) Z. anal. **5**, 169 (1866).
[10]) Z. ang. **5** 393 (1892).
[11]) Sill. Am. J. (3) **4**, 90 (1872).
[12]) Z. anal. **12**, 32, 176 (1873).
[13]) Z. anal. **22**, 177 (1883); **26**, 371 (1887). — B. **19**, 1910 (1886); **20**, 3065 (1887).
[14]) B. **10**, 1131 (1877).
[15]) Ch. News No. **429**, 89 (1868).
[16]) M. **6**, 447 (1885). — Eine ähnliche Methode hat vor kurzem Apitzsch angegeben. Z. ang. **26**, 503 (1913).
[17]) Z. anal. **15**, 1 (1876); **16**, 1, 20 (1877). — Über eine ähnliche Methode, bei der Soda und Magnesia verwendet werden: Bay, C. r. **146**, 333 (1908). — Siehe auch Kullgren, Z. ges. Schieß- u. Sprengst.-Wes. **7**, 89 (1912).
[18]) Siehe S. 243.
[19]) Siehe S. 258.

## Ausführung der Methode.

*1. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen.*

Die hierher gehörenden Körper werden, wenn sie in kleinern Quantitäten verbrannt werden sollen, in einem Porzellan- oder Platinschiffchen, dagegen, wenn größere Mengen in Untersuchung zu ziehen sind, in andrer geeigneter Weise, also etwa in einem kleinen Glaskolben (in der Art des S. 171 abgebildeten) oder auch in einer kleinen Schale abgewogen und dann stets für sich in das Rohr gebracht. Es ist nicht nötig, die Substanz, falls sie in Körnern oder überhaupt in größern in das Rohr passenden Stücken vorhanden ist, erst zu zerkleinern. Erbsen und Haselnußkerne z. B. werden ohne weiters als solche, Haselnußschalen 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 Verbrennungsrohrs, dessen innerer Durchmesser etwa 12 mm betrage, richtet sich einmal nach der Natur, dann auch nach der Menge der zu untersuchenden Substanz. Im allgemeinen entsprechen 50—60 cm. Die anzuwendende Schicht des gekörnten Ätzkalks dagegen ist ein für allemal nur 10 cm lang. Ebenso ist die Substanz von dem Rohrende durch das der Sauerstoff eintritt, stets ungefähr 15 cm entfernt. Einige Verbindungen, insbesonders unzersetzbar flüchtige, entwickeln beim Erhitzen soviel leicht entzündliche Dämpfe, daß Explosionen nicht zu vermeiden sein würden, wenn sie ohne weitres vor die glühende Kalkschicht gebracht und dann im Sauerstoffstrom verbrannt würden. 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 dichten, feinfasrigen Asbest bringt.

Das Beschicken des Rohrs geschieht in folgender Weise: Das eine Ende wird mit einem geeignet zusammengebogenen Platinblech geschlossen, das man etwa 2 cm weit einschiebt. Es muß ziemlich fest an den Wandungen des Rohrs anliegen. Hierauf wird die 10 cm lange Schicht des gekörnten Ätzkalks möglichst dicht unter gelindem Aufklopfen eingefüllt und die noch leere Partie sorgfältig von anhaftenden Kalkteilchen gereinigt. Substanzen, die sich in größern Stücken anwenden lassen, bringt man direkt vor die Kalkschicht; befindet sich dagegen die Probe 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 letztern dadurch den nötigen Halt, daß man zwischen sie und die Substanz eine etwa 5 cm lange Lage Glasstückchen bringt. Noch besser ist — bei phosphorfreien Substanzen — etwas zusammengebogenes Platinblech.

Man führt noch eine 15—20 cm lange Asbestschicht, dann die Substanz ein. Die letzten 15 cm bleiben leer. Die den Gasometern zugewendete Seite steht 3—5 cm aus dem Ofen heraus. Der andre Teil des Rohrs, in dem die übrigen 14 cm Asbestschicht und die Substanz sich befinden, ruht frei im Ofen. Auf diese Weise bleiben Asbestschicht und Substanz vor zu starkem Erhitztwerden durch die heißen benachbarten Teile sicher bewahrt. Ist die Substanz bereits in das Rohr eingeführt, so erhitzt man eine solche Strecke der Kalkschicht, also etwa 5 cm, 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, der 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 samt Glasstückchen oder Platinblech, sowie einen Zentimeter Asbestschicht zum Glühen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Bewegung, führt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis an die Asbestschicht resp. bis auf etwa 5 cm vor die erhitzten Teile in das Rohr ein und verschließt es hierauf sofort wieder mittels des durchbohrten Kautschukstopfens. Das in diesen eingepaßte Röhrchen habe, damit man vor dem Zurücktreten von Dämpfen gesichert ist, eine Ausströmungsöffnung für den Sauerstoffstrom von nur etwa 0.5 mm.

Die Verbrennung selbst wird durch vorsichtiges Erhitzen der Substanz eingeleitet und in der Weise weitergeführt, daß die Sauerstoffzufuhr bei den rein chemischen Verbindungen während der ganzen Operation im Überschuß vorhanden ist, bei den organisierten Gebilden womöglich fortwährend ausreicht, die anfangs ausgeschiedene Kohle sogleich zu oxydieren.

Man geht für alle Fälle sicher, wenn man die Schnelligkeit, mit der man den Sauerstoffstrom zutreten läßt, so regelt, daß in einer Minute etwas mehr als 100 ccm 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 mäßigen.

Nachdem anscheinend alles Brennbare oxydiert worden ist, wird auch der Teil des Rohrs, in dem sich die Substanz befand, und die Asbestschicht zum Glühen erhitzt. Sobald die Kohle vollständig verbrannt ist und der Sauerstoff sich am offnen Rohrende nachweisen läßt, ist die Operation beendigt.

Man entleert die letzten 2 cm der Kalkschicht in ein Becherglas, nachdem man das Rohr an seiner Außenseite gründlich gereinigt und das den Verschluß bildende Platinblech mit einem starken, hakenförmig umgebogenen Draht vorsichtig entfernt hat. Finden sich hier Spuren der zu bestimmenden Elemente, so ist der Versuch als mißlungen zu verwerfen.

Der Rohrinhalt wird nun in ein Glas gebracht 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 Fall die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Platinschiffchen zu klein sind, biegt man sich 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 nach dem Glühen Metaphosphorsäure absetzen.

### *2. Flüssige, flüchtige Verbindungen*

werden wie bei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in einem kleinen, dünnwandigen Glaskügelchen mit 8 cm langem, feinem Hals abgewogen.

Die Länge des Verbrennungsrohrs beträgt 50 cm, der innre Durchmesser etwa 12 mm. Die Anwendung einer Astbestschicht ist hier in der Regel unerläßlich.

Ihre Länge betrage 20 cm. Das dem eintretenden Sauerstoffstrom zugekehrte Rohrende wird nach der Füllung vorsichtig eng ausgezogen. Dieser verengte Teil des Rohrs muß einen etwas kleinern Durchmesser haben als das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Glaskügelchen, darf aber doch nicht zu schwach im Glase sein. Wird ohne Asbestschicht gearbeitet, so macht man 20 cm vor den Glasstücken ebenfalls in der schon erwähnten Weise eine Verengerung. Diesen Zwischenraum von 20 cm, durch den auch die flüchtigsten Verbindungen weit genug von den glühenden Teilen des Rohrs gehalten werden, kann man bei weniger flüchtigen auch den Umständen nach verkleinern und dann dementsprechend ein etwas kürzeres Verbrennungsrohr benutzen.

Die Rinne soll nur den Teil des Rohrs unterstützen, der die Kalkschicht und die Glasstückchen oder das Platinblech enthält. Man erhitzt die Kalkschicht sowohl wie die Glasstückchen oder das Platinblech, auch einen Zentimeter der Asbestschicht, zum Glühen und schiebt erst, wenn dies vollständig erreicht ist, das die Substanz enthaltende Kügelchen so in das Rohr ein, daß es mit der zugeschmolznen Spitze — also ohne diese vorher abzubrechen — bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis an den die Verengerung des Rohrs schließenden Asbestpfropfen reicht. Das Rohr wird hierauf mittels eines durchbohrten, weichen Kautschukstopfens, in den 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 abgeschmolzne Spitze hat 0,5 mm Öffnung.

Dadurch, daß man die nötige Menge Glycerin auf das sauerstoffzuführende Röhrchen gestrichen hat, läßt es sich, wovon man sich vorher überzeugt, auch bei vollkommen dichtem Verschluß des Verbrennungsrohrs verschieben; man bewirkt daher das Abbrechen des Kugelhalses leicht durch ein Vorwärtsstoßen des Kügelchens [1]). Sobald dann im Verlauf der Verbrennung alle Flüssigkeit das Kügelchen verlassen hat, zerbricht man es durch das sauerstoffzuleitende Rohr, indem man damit die Kugel bis an die Verengerung des Verbrennungsrohrs schiebt und dort zerdrückt. Hierdurch wird auch der kleine noch gasförmig in der Kugel zurückgebliebene Überrest der Substanz der Kalkschicht zugeführt. Das Zuleitungsrohr wird dann wieder zurückgezogen und schließlich, nachdem man den Sauerstoff am offnen Rohrende bereits hat nachweisen können und die Substanz anscheinend der Kalkschicht zugetrieben ist, der Sicherheit wegen auch die Asbestschicht oder der ihr entsprechende leere Zwischenraum und die die Kugelüberreste enthaltende Stelle zum Glühen gebracht. Sobald hierauf am offnen Ende des Rohrs wiederum deutlich Sauerstoff nachweisbar ist, ist auch die Verbrennung beendigt.

Um auch Brom und Jod nach dieser Methode bestimmen zu können, muß man an Stelle des Ätzkalks 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 zerriebnen Marmorkalk mit

[1]) Ein ähnliches Verfahren auch S. 197 und 257.

einer heißen Lösung von 20 g Natriumhydroxyd in 60 g Wasser. Nach dem Zusatz der Natronlauge rührt man sofort und schnell mit einem Glasstab um, damit die Lauge den Kalk vollkommen gleichmäßig durchdringt, ehe er gelöscht wird; denn tritt die Absorption des Wassers (in der angegebnen Menge) durch den Kalk früher ein, so ist die gleichmäßige Aufsaugung der Natronlauge nicht gesichert — es kann vielmehr ein Teil Kalk ungelöscht bleiben — und nachherige gleichförmige Mischung ist bei der Zähigkeit der Masse nicht mehr zu erreichen. Anderseits ist aber ein größerer Zusatz von Wasser, das doch wieder verjagt werden müßte, wenn, wie angegeben, verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltne Natronkalk wird über einem Bunsenbrenner so lang 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 gereinigten Ätzkalk angegeben, gekörnt. 80 g Kalk und 20 g Natriumhydroxyd geben Material für etwa 8 Verbrennungen und lassen sich bequem in einem Tiegel der angegebnen 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 so viel 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 abzufiltrieren, dampft man die Flüssigkeit über freiem Feuer so weit ein, bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen ist; die zum Kochen erhitzte Lösung zeigt dann an ihrer Oberfläche eine Haut von ausgeschiedenem Calciumnitrat. Diese heißgesättigte Lösung, die nach dem Erkalten sehr zähflüssig ist, wird in ein passendes Becherglas oder Standgefäß gebracht und darin mit zwei 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 übergeführt. Nach zwölf Stunden langem Stehn an einem nicht zu kalten Ort trennt man die Flüssigkeit von dem abgeschiednen Niederschlag durch Filtration. Hierdurch werden Quarzkörner, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Eisen und Tonerde vollkommen beseitigt, und die ablaufende Lösung enthält nunmehr reines salpetersaures Calcium. Sie wird jetzt in einer Porzellanschale durch Abdampfen von Alkohol und Äther befreit und zuletzt unter Umrühren vollständig eingetrocknet. Von dem so erhaltenen festen Calciumnitrat, das man seiner großen Zerfließlichkeit wegen in einem gut verschloßnen Glas aufbewahrt, wird ein kleiner Teil in einer Porzellanschale im Muffelofen zum Glühen erhitzt. Sobald das salpetersaure Calcium zersetzt ist, wird eine neue Quantität eingeführt und so fort. Der gewonnene Ätzkalk wird in sehr kleinen Teilen, denn sonst erhält man zu viel Pulver, zu Körnern von 5 mm Durchmesser 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 Ammoniumcarbonat. Das Calciumcarbonat wird nun durch Dekantieren mit destilliertem, chlorfreiem Wasser unter gründlichem Umrühren nach jedesmaligem neuem Aufgießen so lang gewaschen, bis die letzten Waschwässer nicht mehr die geringste Reaktion auf Chlor erkennen lassen. Dieser Punkt wird schnell erreicht, da sich das Calciumcarbonat ausgezeichnet absetzt. Wenn der Kalk vollkommen von Chlor

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 Siedepunkt 140° und verfährt zur Beseitigung der übrigen Verunreinigungen in allen Stücken wie oben auseinandergesetzt wurde.

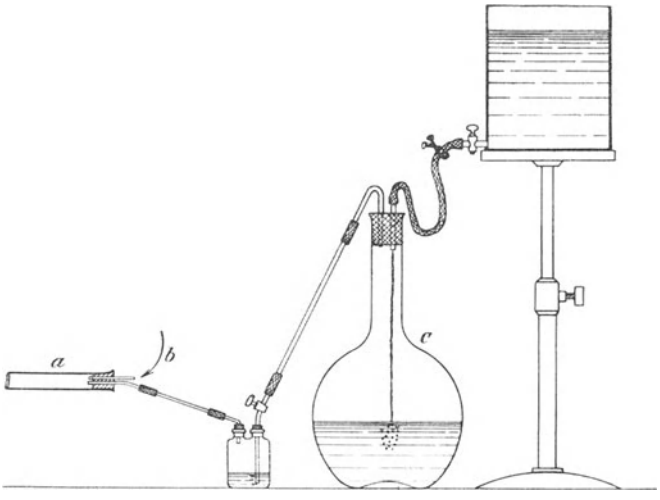



Fig. 157. Schwefelbestimmung im Leuchtgas.

Man kann nach dem Brügelmannschen Verfahren auch gasförmige Schwefelverbindungen untersuchen, z. B. auch den Schwefelgehalt des Leuchtgases bestimmen.

Vorstehende Abbildung (Fig. 157) zeigt den zusammengesetzten Apparat; *a* ist das Verbrennungsrohr, *b* das Sauerstoffzuleitungsrohr, *c* der das Leuchtgas enthaltende graduierte Gasometer.

### 2. Methode von Schenk.

Flüchtige organische Substanzen, die wenig Schwefel enthalten, z. B. Handelsbenzol, werden nach Schenk[1]) folgendermaßen untersucht.

Das Prinzip der Methode beruht auf Vergasen der Substanz durch einen schwachen Luftstrom in der Wärme und Verbrennung dieses Dampfgemisches.

Der hierzu dienende Apparat (Fig. 158) ist aus der Zeichnung verständlich. Das Verfahren ist speziell für Benzole erprobt. Um dem zu vergasenden Benzol möglichst große Oberfläche zu geben, wird das Gefäß lose mit Watte angefüllt und nach Einsetzen der beiden Schenkel tariert. Nachdem dann eine Probe des zu untersuchenden Benzols hineingegeben worden ist, wird bei geschloßnen Hähnen die genaue Größe der Einwage festgestellt. Für die Schwefelbestimmung wird der Apparat in ein Wasserbad geklemmt, dessen

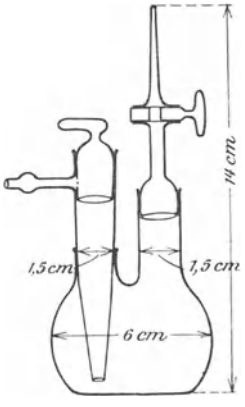



Fig. 158.
Apparat von Schenk.

[1]) Ch. Ztg. **38**, 83 (1914). Der Apparat ist von den Verein. Fabr. f. Lab.-Bedarf, Berlin zu beziehen.

Temperatur anfangs bei etwa 30—35° liegt. Das Benzol wird nun durch einen langsamen, gleichmäßigen Luftstrom vergast und das Benzoldampf-Luftgemisch an dem zur Capillare ausgezogenen Schenkel mit kleinem Flämmchen verbrannt. Während der Verbrennung läßt man je nach der Menge der in dem Benzol anwesenden höher siedenden Kohlenwasserstoffe die Temperatur langsam bis auf 75° steigen. Nachdem der aus der Capillare austretende Gasstrom entzündet ist, reguliert man die Luftzuführung durch eine Klemmschraube so, daß das Flämmchen etwa 0.5—0.7 cm hoch brennt. Die Flammengröße läßt sich durch die Geschwindigkeit des Luftstroms leicht so einstellen, daß keine Rußabscheidung eintritt. Die Verbrennungsgase werden durch einen weiten Zylinder abgesaugt. Die Bestimmung muß, da Waschen der eingesaugten Luft nicht angängig ist, in säurefreiem Raum ausgeführt werden. Die gesamte Versuchsanordnung geht aus Fig. 159 hervor. Als Absorptionsflüssigkeit dient verdünntes Wasserstoffsuperoxyd.

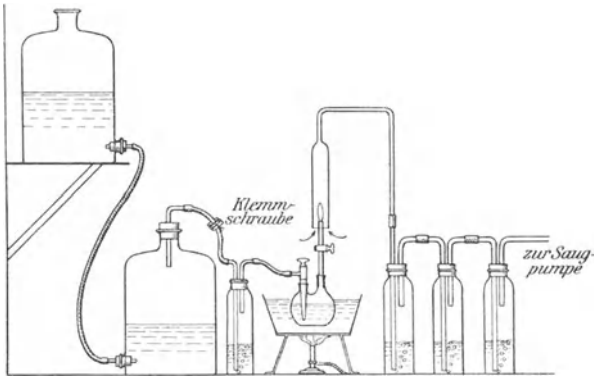



Fig. 159. Schwefelbestimmung nach Schenk.

30 ccm dreiprozentiges Wasserstoffperoxyd werden auf das doppelte Volumen verdünnt und auf drei Waschflaschen verteilt. Dahinter schaltet man zum Schutz gegen etwa aus der Leitung zurücktretendes Wasser noch eine vierte Flasche. Die entstandne Schwefelsäure wird schließlich durch Titration mit $^1/_{10}$ n-Lauge unter Verwendung von Methylorange als Indikator ermittelt. In der gleichen Menge Wasserstoffsuperoxyd muß natürlich die Acidität ermittelt und von den verbrauchten ccm $^1/_{10}$ n-Lauge abgezogen werden.

Explosion durch Zurückschlagen der Flamme ist nicht zu befürchten, da die Öffnung der Capillare so klein gewählt ist, daß dies ausgeschlossen sein dürfte. Tatsächlich ist trotz der großen Anzahl von Verbrennungen, die nach dieser Methode gemacht wurden, bisher keine einzige Explosion vorgekommen. Bei reinen Benzolen gelingt es oft, sie bis auf den letzten Rest zur Vergasung zu bringen. In diesem Fall kann sofort die neue Einwage hineingebracht werden. Bei Rohbenzolen, die in einiger Menge höher siedende Kohlenwasserstoffe enthalten, gelingt es dagegen bis zu 75° nicht, sie zur völligen Vergasung zu bringen. Das hat jedoch auf das Ergebnis der Analyse keinerlei Einfluß, da sich die anwesenden Schwefelverbindungen — Thiophen, Schwefelkohlenstoff und vielleicht auch etwas Mercaptan — infolge ihrer leichten Flüchtigkeit in den ersten vergasten Anteilen befinden. Man führt in solchen Fällen die Verbrennung so weit, als bei 75° eben noch zu erreichen ist, und bricht die Bestimmung dann ab.

### 3. *Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure:*

#### *a) Nach Brügelmann*[1]).

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird siedend mit $^1/_5$ n-Chlorbariumlösung titriert und zur Erkennung der Endreaktion mittels eines kleinen Heberfilters *a* (Fig. 160) von Zeit zu Zeit eine Probe der Flüssigkeit klar abgezogen und mit ein paar Tropfen Chlorbariumlösung aus der Bürette geprüft. Das Heberfilter wird auf dem Rand des Becherglases hängend in die heiße Flüssigkeit eingeführt, nachdem man es vorher mit heißem Wasser ganz angefüllt hat. Dies kann ohne Gefahr für Verletzung des Filters, unter Anwendung von nur sehr wenig heißem Wasser, durch vorsichtiges Saugen mit dem Mund 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 Glas hervorragenden Heberarms. Die Strecke *a*—*b* beträgt etwa 18 bis 20 cm.

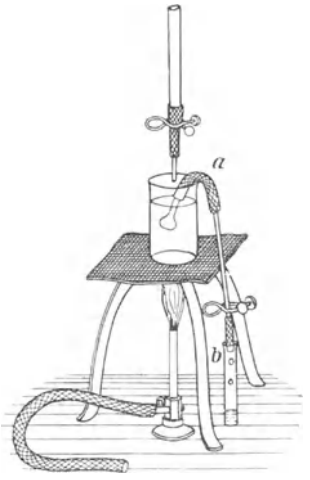


Fig. 160. Verfahren nach Brügelmann.

Das Becherglas faßt 250 ccm, die Öffnung des kleinen Saugfilters hat etwa 1,5 cm Durchmesser und der ganzen Saugvorrichtung gibt man solche Dimension, daß sie nicht über 15 ccm Flüssigkeit hält.

Man wird, wenn Bestimmungen von nicht bekannten Schwefelsäuremengen vorliegen, zuerst in einem Teil bloß annähernd, etwa auf 1 ccm mit $^1/_1$ n-(oder auch $^1/_5$ n-)Lösung titrieren und den Versuch hierauf in einem zweiten Teil mit $^1/_5$ n-Lösung beendigen, oder von vornherein etwas mehr $^1/_5$ n-Chlorbariumlösung als nötig zusetzen und dann mit gleichwertiger Schwefelsäurelösung zurücktitrieren.

Die $^1/_5$ n-Chlorbariumlösung, enthaltend 24.437 g $BaCl_2 + 2$ aq. im Liter, entspricht auf 0.1 ccm nur 0.0008 Schwefelsäure (oder 0.00028 Schwefel), bis auf 0.1 ccm kann man aber mit Sicherheit titrieren. Die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmungen in der angegebnen Form ist denn auch, verglichen mit den entsprechenden auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, vollkommen genügend.

#### *b) Methode von Tarugi und Bianchi*[2]).

Die Verfasser haben die Beobachtung gemacht, daß, wenn man die trübe Flüssigkeit, die das Bariumsulfat enthält, in einem engen Rohr durch Druck steigen läßt, fast momentane Klärung eintritt. Diese Methode kann zur titrimetrischen Bestimmung des Bariums oder der Schwefelsäure dienen. Zu diesem Zweck wird folgender Apparat angewendet (Fig. 161). Der Kolben *A* faßt 300 ccm und ist mit einem mit drei Rohren versehenen Pfropfen *B* geschlossen. Das Rohr *C*, das als Manometer dient, ist U-förmig und enthält Quecksilber. *L*, das 5 mm Durchmesser besitzt, ist mit dem Trichter *E* mittels des Gummischlauchs *G*, der mit dem Quetschhahn *F* geschlossen werden kann, versehen.

[1]) Z. anal. **16**, 19 (1877). — Vgl. Wilderstein, Z. anal. **1**, 431 (1862).
[2]) Gazz. **36** I, 347 (1906). — Z. ang. **20**, 1111 (1907).

Das dritte Rohr trägt einen gläsernen Hahn $D$ und den Gummischlauch $H$. In den Kolben $A$ wird z. B. die Sulfatlösung eingefüllt; es muß stets so viel genommen werden, daß $L$ in die Lösung selbst eintaucht. Durch $E$ und $L$ läßt man aus einer Bürette $^1/_{10}$ n-Bariumchloridlösung eintropfen. Man wäscht $E$ mit destilliertem Wasser und mittels des Schlauchs $H$ bläst man, so daß die Flüssigkeit in $L$ steigt und die an den Wänden hängengebliebenen Tropfen mitnimmt.

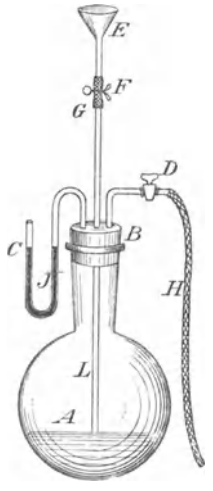



Fig. 161. Apparat von Tarugi und Bianchi.

Man erwärmt dann auf 70—80° und schließt beide Rohre. Durch den entstehenden Druck steigt die Flüssigkeit in $L$. Hat die Absetzung vollständig stattgefunden, so erhält man eine klare Lösung, andernfalls noch eine trübe. Wenn man die Bariumlösung durch eine Bürette tropfenweise hinzufügt, und in genannter Weise arbeitet, kann man leicht den richtigen Punkt treffen und bequem und schnell den Gehalt an Schwefelsäure (bzw. an Barium) ermitteln.

### 3. Methode von Barlow[1]).

Diese Methode ist auf einem von Berthelot[2]) angegebnen Verfahren aufgebaut und namentlich für die Analyse von Pflanzen- oder Tierstoffen geeignet.

Ein Rohr (Fig. 162) aus böhmischem, schwer schmelzbarem Glas von gegen 70 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser ist an einem Ende ausgezogen und nach unten gebogen. Ungefähr 30 cm von diesem Ende entfernt ist eine böhmische Röhre von 6—7 mm Durchmesser seitlich angeschmolzen; der Teil der weitern Röhre zwischen dem angeschmolznen und dem ausgezognen Ende enthält kohlensaures Natrium oder „Sodaquarz“ (s. u.), der Teil zwischen der seitlichen Röhre und dem nicht ausgezognen Ende dient zur Aufnahme des

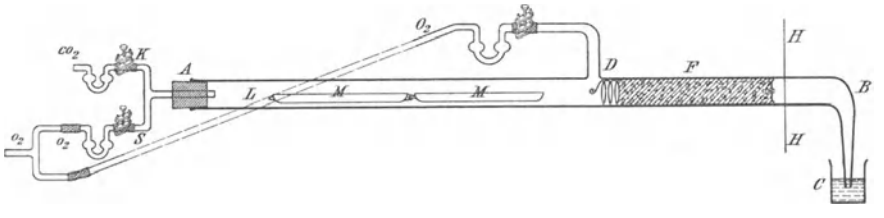



Fig. 162. Schwefelbestimmung nach Barlow.

oder der Porzellanschiffchen mit der Substanz. Durch den dieses Rohrende schließenden Kork und über die Substanz kann man nach Belieben Kohlendioxyd oder Sauerstoff leiten; in das enge, an die Mitte des Hauptrohrs gelötete Rohr wird ebenfalls Sauerstoff geleitet und passende Verzweigungsröhren samt Schraubenquetschhähnen erlauben, den Sauerstoff nach Belieben dorthin zu leiten, wo man ihn braucht. Eingeschaltete kleine Kugelröhren mit etwas Wasser zeigen die Schnelligkeit der Gasströme an. In Berührung mit dem erhitzten Natriumcarbonat oder dem Sodaquarz und der davor befindlichen Platinspirale findet vollständige Verbrennung der Dämpfe statt.

---

[1]) Tollens, J. Landw. **26**, 289 (1903). — Barlow, Am. soc. **26**, 341 (1904).

[2]) Chimie Végétale et Agricole, **4**, Kap. 4.

### Darstellung des Absorptionsmittels für die Schwefelsäure.

Reiner Quarz, der zu Stückchen von 1—2 mm Größe zerstoßen ist, wird mit 3—4 g reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser in einer Schale gemischt und das Gemenge unter Umrühren über einer Spirituslampe eingetrocknet. Von diesem „Sodaquarz" wird eine Schicht von 12—20 cm eingebracht; sie wird an einer Seite durch ein rundes Platinsiebchen, an der andern, den Dämpfen zugewendeten, durch einen längern, spiralig gebognen Platindraht zusammengehalten.

Die Vorderseite der Platinspirale soll sich direkt unter der Öffnung der Seitenröhre *D* befinden. Die Röhre wird in den kalten Ofen gelegt, das Schiffchen mit der Substanz eingeführt und der Kork *A* mit der T-Röhre *KS* eingefügt. Die Schiffchen sind 14 cm lang und 1 cm weit. Größere Substanzmengen, die selten erforderlich sind, werden in einen Zylinder aus reinem Filtrierpapier, der im Durchmesser etwas kleiner ist als die Röhre, gefüllt. Der Gebrauch der Schiffchen bildet indes den beträchtlichen Vorteil, daß Aschebestimmungen zugleich mit den Verbrennungen vorgenommen werden können. In beiden Fällen muß in der Verbrennungsröhre zwischen der Substanz und der Platinspirale bei *E* ein ca. 4—6 cm langer, leerer Raum gelassen werden. Dies ist unumgänglich notwendig, wie aus einigen Zeilen weiter unten zu ersehen ist. Bei *C* ist ein Becherglas mit ein wenig Wasser aufgestellt, um eine Probe bezüglich der Vollständigkeit der Absorption zu erlauben. (Es mag bemerkt werden, daß sich hier in keinem einzigen Fall die geringste Spur von Schwefel zeigte.)

Die Seitenröhre *D* ist mit einer Sauerstoffleitung verbunden und ebenso die Röhren *K* und *S* mit Kohlendioxyd-, bzw. Sauerstoffzufuhren.

Alle diese Gasströme streichen durch kleine Waschflaschen oder -kugeln, um die Stromstärke sichtbar zu machen, und werden durch Klemmschrauben auf kleinen Gummischlauchstücken reguliert. Um Unannehmlichkeiten durch unnötige Erhitzung der Klemmschrauben zu vermeiden, empfiehlt es sich, eine doppelte Schicht Asbestpapier über die Seitenstange des Ofens zu legen. Die Biegung bei *D* kann gleichfalls ähnlich geschützt werden, obwohl es nicht unbedingt notwendig ist. Der Teil der Röhre bei dem Kork darf nicht erhitzt werden und muß, um Verkohlung des Korks zu verhüten, frei von jeder Stütze gehalten sein.

### Ausführung der Verbrennung.

Nachdem alles wie oben beschrieben geordnet ist, werden die Klemmschrauben *S* und *D* geschlossen. Ein langsamer Kohlendioxydstrom wird durch *K* hindurchgeleitet und der Teil der Röhre von *D* bis *H* zu schwacher Rotglut erhitzt. Es empfiehlt sich, die Temperatur bei *D* ein wenig höher zu halten als bei *H* und sie allmählich die Röhre entlang von *D* nach *H* zu verringern. Bei *H* ist die Temperatur unterhalb Rotglut zu erhalten. So ist man sicher, daß, wenn die Temperatur bei *D* während der Verbrennung hoch, ja sogar ganz übermäßig hoch ansteigt, die Gase dessen ungeachtet auf eine genügend große Schicht absorbierenden Materials von der richtigen Temperatur stoßen, bevor sie die Röhre verlassen. Wenn der Teil *DH* heiß ist, wird ein sehr langsamer Sauerstoffstrom durch *D* zugeführt, während der Kohlendioxydstrom unverändert gelassen bleibt. Die Erhitzung wird jetzt sehr allmählich von *D* nach dem Schiffchen *M* weitergeführt. Ein Brenner, der ausreicht, jede Rückdestillation zu verhindern, wird bei *L* angezündet. Im Augenblick, wo die Substanz im vordern Teile des Schiffchens zu verkohlen anfängt, wird

der Sauerstoffstrom durch *D* vergrößert. Nach kurzer Zeit, gewöhnlich nach einigen Sekunden, beginnt die Platinspirale bei *D* zu glühen, die Gase aus *M* entzünden sich in dem Überschuß des Sauerstoffs und verbrennen mit kleiner Flamme in der Nähe der Spirale. Am besten ist es, anfangs einen ziemlich starken Sauerstoffstrom durch *D* gehn zu lassen; nachdem die Gase sich einmal entzündet haben, ist die Regulierung des Stroms bei *D* eine leichte Sache, indem Lage und Gestalt der Flammenscheibe selbst den Zustand der Dinge anzeigen.

In Fig. 163 zeigt die Linie *a b* im Durchschnitt die von der Flamme eingenommene Lage, wenn die zugeführte Sauerstoffmenge gehörig geregelt ist. Wenn die Flamme vertikal wird und nach der Substanz zu fortschreitet, indem sie z. B. die Lage *E F* einnimmt, so wird ein nutzloser Überschuß von Sauerstoff gebraucht. Anderseits, wenn der Sauerstoff nicht ausreicht, nimmt die Flamme eine geneigte Randlage, wie die durch *c d* dargestellte, ein. In diesem Fall beginnt der niedrigere Rand zu flackern, die Flamme wird rußig und auf den näherliegenden Teilen des kohlensauren Natriums lagert sich Kohle ab, die jedoch fast augenblicklich verschwindet, wenn man die Sauerstoffzufuhr zeitweilig vergrößert. Eine Sauerstoffzufuhr, welche eben die Ablagerung von Kohle verhindert, ist genügend.

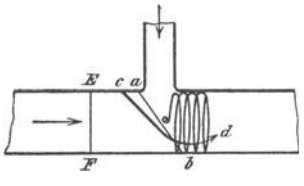


Fig. 163. Schwefelbestimmung nach Barlow.

Von diesem Moment an schreitet die Verbrennung fast automatisch fort. Die Hitze wird allmählich nach dem vordern (Kork-)Ende der Röhre geleitet. Hohe Temperatur ist nicht notwendig und sollte vermieden werden. Alles was man in dieser Zeit erstrebt, ist die vollständige Verkohlung der Substanz, und diese findet unterhalb Rotglut statt. Die Verkohlungsprodukte werden von dem Kohlendioxydstrom, der jetzt verlangsamt werden kann, nach der Flamme fortgeführt.

Es ist ersichtlich, daß Explosionen nicht stattfinden können, weil die verbrennbaren Verkohlungsprodukte immer mit einer solchen Menge Kohlendioxyd gemischt sind, daß jede Verpuffung mit dem Sauerstoff verhindert wird. In der Tat hat Barlow niemals explosive Mischungen erhalten, wenn er auf diese Weise arbeitete. (Während einer Verbrennung von Erbsen wurde der Versuch gemacht, Luft anstatt Kohlendioxyd zu verwenden. Das Resultat war eine Reihe kleiner Explosionen. Der Gebrauch von Kohlendioxyd ist daher unentbehrlich.)

Die Verkohlung muß langsam erfolgen, und es muß für überschüssigen Sauerstoff gesorgt werden.

Wenn die ganze Substanz verkohlt ist, nimmt die Flamme allmählich vertikale Stellung ein (*E F*) und schreitet langsam nach dem Schiffchen fort. Sucht man sie jetzt durch Verringerung der Sauerstoffzufuhr nach *a b* zurückzuleiten, so wird auch die Flamme kleiner, sie flackert und erlischt. In diesem Augenblick werden die Brenner auf der Strecke *D L* (Fig. 162) höher gedreht, die Kohlendioxydzufuhr abgestellt und Sauerstoff durch *S* geleitet, während der Sauerstoffstrom bei *D* vermindert, aber nicht vollständig abgestellt wird. Hat die Kohle die gehörige Temperatur gewonnen, so entzündet sich das Ende bei *A* im Sauerstoff, und die Masse gerät allmählich von *A* nach *D* zu ins Glühen. Bei manchen Substanzen beginnt dies Glühen bei sehr niedriger Temperatur, anscheinend unterhalb Rotglut, und das Verbrennen der ver-

kohlten Masse wie auch der auf der Röhrenwand neben dem Schiffchen abgelagerten Kohle findet sehr schnell statt. Andre Substanzen, wie z. B. Casein, erfordern höhere Temperatur. Wenn die Kohle ganz verbrannt ist, wird die Sauerstoffzufuhr bei *D* ausgesetzt, die bei *S* vermindert, und die Temperatur wird allmählich während 10 Minuten verringert. Darauf werden die Brenner ausgelöscht, der Sauerstoff abgestellt, und die Röhre erkaltet in einem langsamen Kohlendioxydstrom.

Die ganze Operation ist in 20—30 Minuten bis höchstens (Eiweißkörper) einer Stunde beendigt, und ist sehr leicht zu leiten. Der Sodaquarz hält jede Spur Schwefelsäure zurück. Nach beendeter Verbrennung wird das Schiffchen mit der darin befindlichen Asche herausgezogen und dann der Sodaquarz samt den Platindrähten und -siebchen in eine Porzellanschale gebracht. Das Rohr wird gut ausgespült, das Waschwasser zu dem Sodaquarz gebracht; letzterer wird unter einem aufgelegten Uhrglas mit Wasser und verdünnter Salzsäure übergossen. Auf der Spiritusflamme wird die Masse eingetrocknet, dann auf 110° erhitzt, mit Salzsäure angerührt und mit Wasser ausgewaschen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chlorbarium gefällt. Auf diese Weise erhält man den flüchtigen Schwefel oder die flüchtige Schwefelsäure; beim Lösen oder Extrahieren der Asche erhält man auf gleiche Weise die nicht flüchtige Schwefelsäure.

### 4. Methode von Höhn und Bloch[1]).

Bestimmung des Schwefels durch Erhitzen im Chlorstrom.

Diese Methode empfiehlt sich für die Analyse schwefelhaltiger organischer Bleisalze; vielleicht auch für Substanzen, die sich nach der Methode von Carius schwer zersetzen lassen.

Der benutzte, von Schaefer[2]) angegebene Apparat ist in Fig. 164 reproduziert.

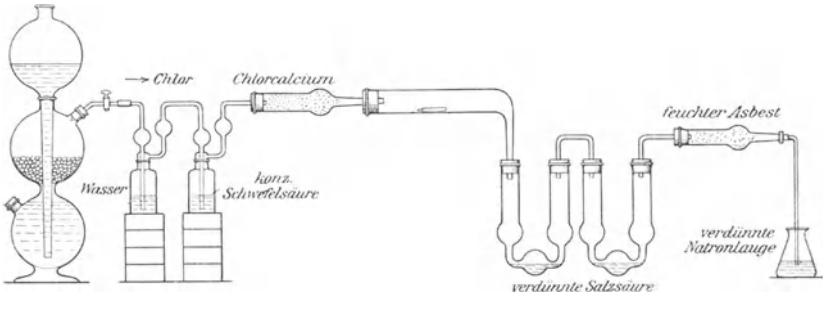



Fig. 164. Bestimmung des Schwefels nach Höhn und Bloch.

Die Aufschließung wird in der für Erze üblichen Weise ausgeführt. Der Rückstand im Schiffchen und die eventuell entstehenden organischen Destillationsprodukte sind stets auf Schwefel zu prüfen.

Man läßt den Chlorstrom nie schneller als 5 Blasen in zwei Sekunden gehn und erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners; nach einer halben Stunde pflegt die Bestimmung beendet zu sein.

---

[1]) J. pr. (2) **82**, 497 (1910).
[2]) Z. anal. **45**, 173 (1906).

## C. Methoden der Oxydation auf nassem Weg.

### 1. Methode von Carius.

Das Wesentliche über dieses Verfahren ist schon S. 216f. mitgeteilt worden. Natürlich entfällt hier der Zusatz von Silbernitrat, im übrigen wird wie zur Halogenbestimmung vorgegangen.

Wie Carius bemerkt[1]), sind halogenhaltige Substanzen besonders leicht oxydierbar.

Angeli[2]), der diese Beobachtung bestätigt, empfiehlt daher Zusatz von einigen Tropfen reinen Broms zu der Salpetersäure (spez. Gew. = 1.52). Es wird dadurch die Temperatur, bei der vollkommene Zersetzung eintritt, wesentlich herabgesetzt und die Reaktion beschleunigt, so daß man manchmal sogar im Kjeldahlkolben arbeiten kann[3]).

Carius hat zur Reaktionserleichterung Zusatz von Chromsäure empfohlen, die später durch Erwärmen mit Alkohol zerstört wird.

Manchmal begegnet die Ausführung der Methode Schwierigkeiten.

Es muß dann viele (12—20) Stunden lang auf 300° und höher erhitzt werden[4]), bei gewissen Sulfosäuren (Phenanthrensulfosäuren) genügt aber auch dies nicht zur Aufschließung der Substanz[5]).

Nach Beckurts und Frerichs[6]) empfiehlt es sich übrigens nicht, bei so extrem hohen Temperaturen zu arbeiten. Die gegen Salpetersäure oft sehr widerstandsfähigen Sulfosäuren werden dagegen vollständig oxydiert, wenn man (bei 260—275°) lange Zeit (mindestens 9 Stunden) erhitzt und auf ca. 0.3 g Substanz mindestens 4 ccm rauchende Salpetersäure verwendet. Man kann auch die Oxydation durch Salpetersäure mit dem Schmelzverfahren kombinieren, und braucht dann nicht im geschloßnen Rohr zu arbeiten.

So wird zur Analyse des Ichthyols folgendermaßen vorgegangen.

0.5 g Ichthyol werden mit je 10 ccm rauchender Salpetersäure dreimal abgedampft und der Rückstand mit 5 g einer Mischung aus 4 Teilen wasserfreier Soda und 3 Teilen Salpeter verrieben. Die Mischung wird in einen geräumigen Nickeltiegel gebracht und die Schale mehrere Male mit einigen Tropfen Wasser ausgespült. Nach dem Trocknen wird die Masse vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Eventuell muß auch (bei aliphatischen Sulfosäuren, oder Substanzen, die bei der Oxydation die schwer angreifbare Methansulfosäure liefern, wie die Phenylcarbithionsäureester, oder die sonst die Gruppe $SCH_3$ enthalten) die Methode von Carius mit einer der Schmelzmethoden kombiniert werden, ähnlich wie für die Ichthyolbestimmung angegeben wurde[7]), und wie sie zuerst A. W. Hofmann bei der Analyse der Phosphine angewendet hat.

Auch bei Sulfonen[8]) kann die Methode von Carius versagen, aber die Liebigsche Methode zum Ziele führen.

---

[1]) Ann. **116**, 19 (1860); **136**, 129 (1865).

[2]) Gazz. **21** II, 163 (1891).

[3]) Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

[4]) Wohl, Schäfer und Thiele, B. **38**, 4160 (1905). — Schneider, B. **42**, 3417 (1909).

[5]) Schmidt und Junghans, B. **37**, 3565 Anm. (1904).

[6]) Arch. **250**, 484 (1912).

[7]) Höhn und Bloch, J. pr. (2) **82**, 494 (1910). — Siehe auch Obermeier, B. **20**, 2928 (1887). — Gabriel, B. **22**, 1154 (1889). — Marckwald, B. **29**, 2918 (1896). — Gabriel und Leupold, B. **31**, 2651 (1898). — Schneider, Ann. **275**, 213 (1910).

[8]) Graff, Diss. Rostock (1908), S. 69, 76. — Sulfone der Nitrophenylthiopyrine.

Solche Substanzen analysiert man sonst auch nach Brügelmann[1]) oder noch besser nach Gasparini (siehe S. 250).

Thiophenderivate[2]) geben zu Explosionen Anlaß. Auch Thioharnstoffe (über deren Analyse siehe S. 931) verursachen nach Löwenstamm[3]) Schwierigkeiten.

Die Oxydationswirkung der Salpetersäure ist hier außerordentlich energisch: Im geschloßnen Rohr geht die Reaktion schon in der Kälte unter Feuererscheinung und heftigster Entwicklung roter Dämpfe vor sich, gleichzeitig tritt starke Erwärmung ein. Man hüte sich deswegen, die Substanz mit der Säure in Berührung zu bringen, solange das Rohr nicht im Ofen liegt, auch nehme man, um jede Berührung auszuschließen, möglichst lange Wägeröhrchen.

Apitzsch[4]) behauptet, in einem Fall 8 Stunden auf mindestens 500° erhitzt zu haben. Derartig hohe Temperaturen hält aber doch wohl kein Rohr aus[5]).

Schwefelhaltige Calcium- oder Bariumsalze[6]) können nicht gut nach dieser Methode analysiert werden; man schließt sie nach Kaufler[7]) am besten mit Soda und Salpeter auf. Im phenyl- und naphthylcarbithiosauren Blei bestimmt aber Pohl den Schwefel nach der Aufschließung mittels Salpetersäure als Bleisulfat[8]).

Nach Kochs[9]) ist in den Eiweißstoffen die Schwefelbestimmung nach Carius nicht durchführbar. Wird die Temperatur zu niedrig gehalten, so bleibt die Oxydation unvollständig, steigert man sie, so zerspringen die Röhren.

### Verfahren von Rupp[10]).

Rupp hat gefunden, daß es von Vorteil ist, ähnlich wie bei der Halogenbestimmung, die Fällung der Schwefelsäure schon während des Erhitzens im Einschmelzrohr vorzunehmen.

Der zu erwartenden Schwefelsäuremenge entsprechend, gibt man 0,5 bis 1 g gepulvertes Bariumnitrat oder (wahrscheinlich besser[11]) entwässertes Bariumchlorid zur Salpetersäure in das Bombenrohr.

Das entstehende Bariumsulfat erlangt unter dem Einfluß der hohen Temperatur und des Drucks außerordentlich dichte Struktur, die dessen quantitatives Sammeln sehr erleichtert. Das so gewonnene Sulfat ist auch der Eigentümlichkeit entkleidet, das als Fällungsmittel dienende Bariumsalz mitzureißen. Man spült das schwere, sandige Pulver mit ca. 200 ccm Wasser in ein Becherglas, bringt zum Sieden, während man mit einem Glasstab die größern Konglomerate von Bariumsulfat und Nitrat (Chlorid) zerteilt, kocht einige Minuten und kann dann gleich, ohne daß vorhergehendes Dekantieren oder son-

---

[1]) Bistrzycki und Mauron, B. **40**, 4373, 4375 (1907).

[2]) Schwalbe, B. **38**, 2209 (1905).

[3]) Diss. Berlin (1901), S. 15, Anm. 3. — Siehe auch V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), S. 36, Anm. 1 und Großmann, Ch. Ztg. **31**, 1196 (1907).

[4]) B. **37**, 1604 (1904).

[5]) Es sei denn, daß man besonders widerstandsfähige (Jenenser) Röhren nach dem Vorgang von Stock und Gomolka, B. **42**, 4514 (1909) fest in getrockneten Seesand einbettet und in eiserne verschraubbare Schutzrohre bringt.

[6]) Bariumsalze könnte man nach Rupp analysieren.

[7]) Privatmitteilung.

[8]) Diss. Berlin (1907), S. 19, 30.

[9]) Erg.-Heft z. Centralbl. f. allg. Gesundh.-Pflege **2**, 171 (1886).

[10]) Ch. Ztg. **32**, 984 (1908). — Schneider, B. **42**, 3417 (1909). — Anelli, Gazz. **41** I, 334 (1910). — Schütz, Diss. Jena (1914), S. 20.

[11]) Siehe S. 248, Anm. 1 und 2.

stige Vorsichtsmaßregeln nötig wären, filtrieren und mit heißem Wasser auswaschen.

Das Verfahren hat auch den wichtigen Vorteil, zu verhindern, daß durch die freie Schwefelsäure Kieselsäure aus dem Glas herausgelöst wird. (Anelli.)

### 2. Methode von Messinger[1]).

Sind die Schwefelverbindungen nicht sehr flüchtig, so kann in den meisten Fällen — Sulfone sind auf diese Art im allgemeinen nicht analysierbar — die Oxydation in alkalischer Permanganatlösung oder mit chromsaurem Kalium und Salzsäure ausgeführt werden. Will man die der Schwefelsäurebestimmung hinderlichen Kaliumsalze ausschließen, so ersetzt man das saure Kaliumchromat durch Chromsäure, die durch wiederholtes Auskrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure und Absaugen frei von Schwefelsäure erhalten werden kann.

1. Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit $1^1/_2$—2 g übermangansaurem Kalium und $^1/_2$ g reinem Kaliumhydroxyd in einen Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht, den man mit einem aufrechtstehenden Kühler verbindet. Durch die obere Mündung des Kühlers werden 25—30 ccm 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 gießt nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

In manchen Fällen erhält man durch tagelanges (8 Tage) Stehnlassen der Substanz mit der alkalischen Permanganatlösung ohne zu erwärmen bessere Resultate[2]).

2. Wendet man zur Oxydation chromsaures Kalium und Salzsäure an (es genügen 2—3 g Bichromat und 20—25 ccm Salzsäure, 2 Teile konzentrierte Salzsäure und 1 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 Aldehydgeruchs, verdünnt und fällt mit Chlorbarium.

3. Pozzi-Escot[3]) oxydiert mit nascierendem Chromylchlorid aus trockner Chromsäure und konzentrierter Salzsäure.

### 3. Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Weg[4]).

Der bei allen diesen Oxydationen zu verwendende Strom muß Gleichstrom sein (bei Wechselstrom geht etwas Platin in Lösung[5]) mit einer Spannung von 8—10 Volt. Die Art der Zuleitung des Stroms ist stets die gleiche: Eine Doppelklemme trägt an einem Ende einen zu einem Haken gebogenen Silberdraht, am andern den Stromzuleitungsdraht. Man hat nichts weiter zu tun, als die Klemmen mittels der Haken in die Ösen der Platindrähte einzuhängen.

[1]) B. **21**, 2914 (1888). — Dircks, Landw. V.-St. **28**, 179 (1881). — Wagner, Ch. Ztg. **14**, 269 (1890). — Schlicht, Z. anal. **30**, 665 (1891).

[2]) Lenz, Z. anal. **34**, 39 (1895).

[3]) Rev. gén. de Chim. pure et appl. **7**, 240 (1904).

[4]) Gasparini und Savini, Gazz. **37** II, 437 (1907). — Gasparini, Ch. Ztg. **31**, Nr. 51 (1907). — Spence und Young, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 413 (1912). — Twiss, Soc. **105**, 39 (1914). — Siehe auch S. 322. Die Bestimmungsmethode kann auch für Phosphor, Quecksilber usw. angewendet werden. Die Apparate sind von Martin Wallach Nachf., Kassel, zu beziehen.

[5]) Ruer, Z. phys. **44**, 81 (1903).

Die beiden Ausführungsformen der Apparate besitzen eingeschmolzne Elektroden und unterscheiden sich dadurch, daß sie ein oder zwei Oxydationsgefäße besitzen. Der einfache Apparat (Fig. 165) mit einem Zersetzungsgefäß wird je nach dem Verwendungszweck in zwei Größen ausgeführt. Der kleinere, der zur Bestimmung des Schwefels in nicht flüchtigen, organischen Substanzen zu empfehlen ist, besteht aus einem zylindrischen Rohr mit zwei am Boden eingeschmolznen Platinelektroden, deren äußere Drähte zu Ösen gebogen sind. Die untere Elektrode, die man als Anode wirken läßt, ist konvex, damit die Gasblasen, die sich dort ansammeln, beim Aufsteigen die Flüssigkeit durchmischen. In die Halsöffnung des Gefäßes ist ein gebogenes Rohr eingeschliffen, an das auf einer Seite ein Trichter mit Hahn, auf der andern ein Kugelrohr angeschmolzen ist. Das Ganze wird auf einem geeigneten Gestell befestigt.

In den Trichter bringt man konz. Salpetersäure (1.42), die man dann vorsichtig tropfenweise auf die zu oxydierende Substanz fallen läßt. Im ganzen gibt man nicht mehr Salpetersäure als 2—3 cm über die obere Elektrode. In das Kugelrohr dagegen bringt man Wasser: Erstens hält es die Salpetersäuredämpfe fast vollständig zurück (es entweicht nur etwas Stickstoffdioxyd), so daß der Apparat während des Betriebs keine ernste Belästigung verursacht; zweitens hält es bei den Bestimmungen von Schwefel, Phosphor usw. kleine Mengen Schwefelsäure, Phosphorsäure usw., die von den gasförmigen Produkten der Elektrolyse mitgerissen werden könnten, zurück. Die Wägung der Substanz kann im Zersetzungsgefäß selbst ausgeführt werden, wobei nur darauf zu achten ist, daß nichts davon an dem Schliffstück hängen bleibt. Der kleinere Apparat hat etwa 75 ccm, der größere 200 ccm Inhalt. Dieser größere Apparat dient besonders zur Analyse von Wein, Getreide, Düngemitteln usw., sowie auch für toxikologische Untersuchungen.

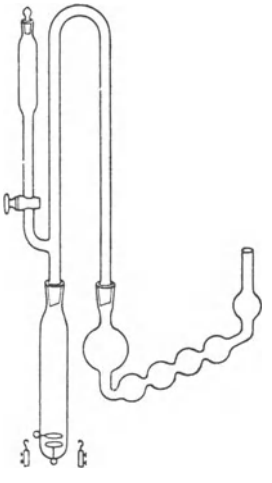


Fig. 165. Apparat von Gasparini.

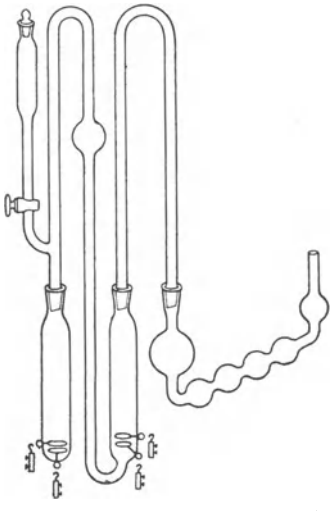


Fig. 166. Doppelapparat von Gasparini.

Der Doppelapparat (Fig. 166) unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen durch das Vorhandensein eines zweiten Rohrs, das dem ersten ähnlich ist und durch das die Salpetersäuredämpfe hindurchgehn müssen, ehe sie zu den mit Wasser gefüllten Kugelröhren gelangen. Er ist zur Untersuchung flüchtiger Substanzen bestimmt (Thiophen, Senföl, Allylsulfid, Petroleum usw.). Falls ein Teil der Substanz sich der Oxydation im ersten Rohr entzieht, wird er im zweiten oxydiert, in das man vorher 10—15 ccm rauchende Salpetersäure bringt. Die vier Pole des Apparats schaltet man nebeneinander. Die Einfüllung der Substanz in das erste Rohr geschieht entweder direkt oder mit einem kurzen Glasröhrchen.

Die Dauer der Bestimmung beträgt im Maximum 5—6 Stunden.

Man entleert dann den Apparat und bestimmt die Schwefelsäure entweder in üblicher Weise gravimetrisch oder noch einfacher so, daß man erst zur Vertreibung der Salpetersäure wiederholt mit verdünnter Salzsäure, dann zur Entfernung der Salzsäure wiederholt mit Wasser eindampft, wieder verdünnt und direkt titriert.

Für nicht flüchtige Substanzen und namentlich dann, wenn es sich darum handelt, größre Substanzmengen aufzuschließen, wird man nach Hinrichsen[1]) folgendermaßen vorgehn:

In ein schmales Becherglas von 100—150 ccm Inhalt hängt man als Anode ein an einem Platindraht befindliches Körbchen aus Platindrahtnetz, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet.

Als Kathode dient ein Platinspatel.

Nunmehr wird soviel starke, am Besten rauchende Salpetersäure (die Konzentration richtet sich nach der Angreifbarkeit des Materials; die Oxydation ist natürlich um so schneller beendet, je stärker die Säure ist) hinzugegeben, daß das Körbchen davon bedeckt ist, und 6—8 Volt Spannung angelegt. Die weitere Behandlung erfolgt nach Gasparini.

## D. Bestimmung des „bleischwärzenden" Schwefels[2]).

Manche schwefelhaltige Substanzen, und zwar stets solche, bei denen der Schwefel sich nicht in direkter Bindung mit Sauerstoff befindet, geben beim Kochen mit Lauge Schwefelalkali, das durch Bleisalze oder Wismutoxyd in Schwefelmetall übergeführt werden kann.

Krüger hat für das qualitative Verhalten der Substanzen folgende Sätze aufgestellt:

1. Während die Mercaptane $\equiv C \cdot SH$ im allgemeinen von wäßrigen Alkalien nicht angegriffen werden, tritt Zersetzung unter Bildung von Schwefelmetall ein, wenn an den Kohlenstoff direkt Sauerstoff (Thiosäuren) oder eine $NH_2$-Gruppe (Cystein) gebunden ist.

2. Verbindungen der Form $= C = S$ zersetzen sich, soweit bekannt, mit Alkalien unter Bildung von Schwefelmetall.

3. Diejenigen Verbindungen, in welchen der Schwefel zwei C-Atome verknüpft: $\equiv C - S - C \equiv$, sind zum Teil unangreifbar für wäßrige Alkalien, zum Teil werden sie zersetzt, jedoch stets ohne Bildung von Schwefelmetall.

4. Verbindungen der Form $\equiv C - S - S - C \equiv$ scheinen im allgemeinen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden, falls jedoch der Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden ist, unangreifbar zu sein.

Die quantitative Bestimmung des „bleischwärzenden" oder „lockern"

---

[1]) Ch. Ztg. **33**, 736 (1909).

[2]) Mulder, Berzel. Jahresb. **18**, 534 (1837); **19**, 639 (1838); **27**, 512 (1846). — Liebig, Ann. **57**, 129, 131 (1846). — Rüling, Ann. **57**, 301, 315, 317 (1846). — Laskowski, Ann. **58**, 129 (1846). — Mulder, Scheik. Onderzoek **3**, 357 (1846); **4**, 195 (1847). — De Vrij, Ann. **61**, 248 (1847). — Fleitmann, Ann. **61**, 121 (1847); **66**, 380 (1848). — Mulder, J. pr. (1) **44**, 488 (1848). — Nasse, Pflüg. **8** (1874). — Danilevsky, Z. physiol. **7**, 427 (1883). — Baumann und Goldmann, Z. physiol. **12**, 257 (1888). — Krüger, Pflüg. **43**, 244 (1888). — Malerba, Rend. Ac. delle scienze Napoli (2) **8**, 59 (1894). — Suter, Z. physiol. **20**, 564 (1895). — Drechsel, C. f. Physiol. **10**, 529 (1896). — Gürber und Schenk, Leitf. d. Physiol. 1897, S. 23. — Middeldorf, Verh. phys.-med. Ges. Würzburg, N. F. **31**, 43 (1898). — Schulz, Z. physiol. **25**, 16 (1898). — Osborne, Stud. res. lab. Conn., agr. exp. stat. 1900, S. 467. — Mörner, Z. physiol. **34**, 210 (1901). — Sertz, Z. physiol. **38**, 323 (1903). — Bailey und Randolph, B. **41**, 2494 (1908).

Schwefels und sein Mengenverhältnis zum „oxydierten" — wie man früher unrichtig sagte — oder „festgebundenen", genauer, nach Schulz, zum „durch Alkali nicht abspaltbaren" Schwefel hat für die Eiweißchemie eine gewisse Bedeutung.

Bei der quantitativen Bestimmung des bleischwärzenden Schwefels ist entweder durch Kochen im Leuchtgasstrom, oder unter Zusatz von Zink, oder bei geeigneter Versuchsanordnung durch den reichlich entwickelten Wasserdampf, die nachträgliche Oxydation durch den Luftsauerstoff auszuschließen.

Mörner geht folgendermaßen vor:

Die Substanz wird mit 50 g Natriumhydroxyd, 10 g Bleiacetat und 200 ccm Wasser nach Zusatz eines ganz kleinen Stückchens Zink gekocht. Das Kochen geschieht auf dem Drahtnetz in einem Kolben aus Jenaglas, von dem ein nicht zu weites Ableitungsrohr zu einem Rückflußkühler führt. Zur Verbindung werden Korkstopfen benutzt. Das Kochen wird 8—10 Stunden fortgesetzt. Der Einwirkung der Luft wird durch lebhafte Entwicklung von Wasserdampf vorgebeugt; der Zinkzusatz bezweckt nur, ruhiges Kochen der alkalischen Flüssigkeit zu ermöglichen.

Nach einigen Autoren ist die Verwendung von frisch gefälltem Wismutoxyd vorzuziehen.

Das Metall muß jedenfalls in reichlichem Überschuß vorhanden sein.

Zur Schwefelbestimmung sammelt man den Niederschlag auf einem gehärteten oder einem Asbestfilter, wäscht möglichst rasch mit sehr verdünnter Natronlauge, bis das Filtrat schwefelsäurefrei und die Mutterlauge entfernt ist, was im allgemeinen leicht und in kurzer Zeit geschehen kann.

Dann wird der Niederschlag nach Zusatz von Salpetersäure mit Bromwasser oxydiert (das Zinkstückchen für sich in Salpetersäure gelöst und mit der übrigen Lösung vereinigt). Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad wird mit reinem Natriumcarbonat und etwas Wasser aufgenommen, in einen Silber- oder Nickeltiegel übergeführt, eingetrocknet und dann die nitrathaltige Masse über der Weingeistlampe erhitzt. Darauf wird mit Wasser ausgelaugt, das Ungelöste noch einmal mit Natriumcarbonatlösung erwärmt und dann mit Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Bromwasser versetzt, mit reiner Salzsäure übersättigt und auf dem Wasserbad eingetrocknet.

Der Abdampfrückstand wird mit nicht zu wenig Salzsäure und Wasser behandelt[1]), das Filtrat mit Bariumchlorid gefällt usw.

Bei Gegenwart von Blei ist das geglühte Bariumsulfat gelblich; durch Umschmelzen mit Soda kann es gereinigt werden.

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]) Die zurückbleibende Kieselsäure ist mit Schwefelammonium auf Blei zu prüfen.

Fünfter Abschnitt.

# Bestimmung der übrigen Elemente, die 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 Elements in dem nach dem Veraschen der organischen Substanz, eventuell unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure[1]), verbleibenden Rückstand leicht nach den Methoden der anorganischen Analyse.

Zur Analyse des Aluminiumpropyls $Al_2(C_3H_7)_6$ und andrer flüchtiger Aluminiumverbindungen verfuhren Roux und Louise[2]) folgendermaßen:

3 g wurden in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und dieses in einen, mit Kautschukstopfen verschloßnen, dickwandigen Rundkolben gebracht, mit etwa 100 ccm reinem Benzol übergossen, das Kügelchen durch Schütteln zerbrochen und dann zuerst Wasser und hierauf so viel Salzsäure zugesetzt, bis das ausgeschiedene Aluminium gelöst war. Nun wurde das Benzol im Vakuum abgetrieben, der Rückstand filtriert und das Aluminium durch Ammoniak gefällt.

Bestimmung von Aluminium in Faeces: Schmiedt und Hoagland, Journ. Biol. Ch. **11**, 387 (1912).

Faktorentabelle:

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Al_2O_3 = 102.2$ | $Al_2 = 54{,}2$ | 0.53033 | 1.06067 | 1.59100 | 2.12133 | 2.65167 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 3.18200 | 3.71233 | 4.24266 | 4.77300 | 0.72455 — 1 | |

## 2. Antimon Sb = 120.

Die quantitative Bestimmung des Antimons in organischen Substanzen wird gewöhnlich durch Glühen mit Kalk[3]) oder mit Kalk und Natronkalk[4]) im Sauerstoffstrom in einer engen Röhre nach der Brügelmannschen Methode (S. 236) ausgeführt, ebenso wie S. 291 bei der Phosphorbestimmung nach Schäuble angegeben ist.

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 antimonsaures Antimon übergeführt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Stoffen bietet nach Rosenheim und Löwenstamm unüberwindliche Schwierigkeiten. Zur Antimonbestimmung in diesen Sub-

[1]) Klatte, Diss. Tübingen (1907), S. 19.
[2]) Bull. (2) **50**, 512 (1888).
[3]) Löloff, B. **30**, 2835 (1897).
[4]) Michaëlis und Reese, Ann. **233**, 45 (1886). — Michaëlis und Genzken, Ann. **241**, 168 (1887).

stanzen fällt man mit Schwefelwasserstoff und führt das Schwefelantimon durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 270 bis 280° in Antimontrisulfid über[1]). Auch sonst wird das Antimon öfters als Trisulfid zur Wägung gebracht[2]).

Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff werden in solchen Substanzen zu hoch, die Werte für Stickstoff zu niedrig gefunden.

Wieland[3]) schließt für die Chlor- und Antimonbestimmung nach Carius auf, und entzieht der Antimonsäure das Chlorsilber mit Ammoniak. Dann dampft er ein und glüht zur Antimonbestimmung im Porzellantiegel.

Zur Chlorbestimmung konnte die Substanz (Tetratolylhydrazinantimonpentachlorid) auch durch wasserhaltiges Pyridin zerlegt werden.

Messinger[4]) empfiehlt seine zur Kohlenstoffbestimmung vorgeschlagene Methode.

Die Substanz (0.25—0.35 g) wird in einem Röhrchen gewogen und mit einem Gramm Chromtrioxyd versetzt. Der zur Oxydation dienende Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Man gießt nun 10 ccm Schwefelsäure (2 Teile Säure mit 1 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.

In vielen Fällen genügt wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad und schließliches Glühen über dem Gebläse.

Stibäthyl, das weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser vollständig oxydiert werden kann, analysierten Löwig und Schweizer[5]) folgendermaßen.

In eine lange Verbrennungsröhre kommt in den untern Teil etwas Sand, darauf die Substanz. Der übrige Teil wird zu drei Vierteln mit Quarzsand gefüllt, der leere Teil des Rohrs ragt aus dem Ofen heraus, damit sich hier das Antimon, das sich sonst möglicherweise verflüchtigen könnte, kondensiert. Der Sand wird nun nach und nach zum Glühen erhitzt und dann darüber der Dampf der Verbindung geleitet. Sowie diese mit dem glühenden Sand in Berührung kommt, scheidet sich das Antimon krystallinisch aus und findet sich gewöhnlich in einem sehr kleinen Raum beisammen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gespült, die Röhre mit Königswasser ausgewaschen und der Sand mehrere Stunden damit digeriert. Man verdünnt nun mit Weinsäurelösung, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es in der gewöhnlichen Weise.

Zur Antimonbestimmung in Antimonigsäureestern zersetzt Mackey[6]) ca. 1 g der Substanz mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure, setzt 50 ccm Weinsäurelösung zu und fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff. Das Antimonsulfid wird durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Glühen in $SbO_2$ übergeführt.

Antimonbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk: Wagner, Ch. Ztg. **30**, 638 (1906).

[1]) B. **35**, 1124 (1902).

[2]) Micklethwait und Whitby, Soc. **97**, 36, 37 (1910). — Morgan und Micklethwait, Soc. **99**, 2297 (1911).

[3]) B. **40**, 4277 (1907).

[4]) B. **21**, 2916 (1888).

[5]) Ann. **75**, 320 (1850).

[6]) Soc. **95**, 606 (1909).

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 | |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Sb_2S_3 = 366$ | $Sb_2 = 240$ | 0.71390 | 1.42781 | 2.14171 | 2.85561 | 3.56952 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 4.28342 | 4.99732 | 5.71122 | 6.42513 | 0.85364 — 1 | |

### 3. Arsen As = 75.

Messinger[1]) versetzt aromatische Arsenverbindungen (0.4 g) mit 5 g Chromsäureanhydrid und bringt in einen Kolben mit Rückflußkühler. Nun werden 10 ccm Schwefelsäure (2 : 1) durch den Kühler gegossen und gelinde erwärmt. Nach einer Stunde fügt man weitere 10 ccm Schwefelsäure zu und erhitzt noch eine Stunde. Dann verdünnt man auf 100 ccm und leitet bei 70° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, bringt auf ein Filter und wäscht das Chrom mit Schwefelwasserstoffwasser heraus. Dann wird nach Classen[2]) Filter und Niederschlag mit 50 ccm ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung 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 Landolt[3]) die Substanz mit reinem Zinkoxyd wie bei der Elementaranalyse verbrennen, wobei der vordere Teil der langen Verbrennungsröhre, der aus dem Ofen herausragt, zur Reglung 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 S. 255). Das Arsen scheidet sich als glänzender Metallspiegel aus. Die Stücke der Röhre, an die es sich angelegt hatte, sowie der Quarzsand werden in einem Apparat, in dem Verflüchtigung von Chlorarsen nicht stattfinden kann, mit Königswasser behandelt und aus der Lösung das Arsen als arsensaures Ammoniummagnesium gefällt.

Die Arsenbestimmung im Arsenmethylsulfid kombiniert Baeyer[4])

[1]) B. **21**, 2916 (1888).
[2]) B. **16**, 1069 (1883).
[3]) Ann. **89**, 304 (1854).
[4]) Ann. **107**, 280 (1858).

mit der Russelschen[1]) Schwefelbestimmung (siehe S. 235). Die Lösung des Röhreninhalts wird zuerst von der Schwefelsäure befreit, dann die Arsensäure mit schwefliger Säure reduziert, das gelöste Quecksilber durch Schwefelammonium entfernt und schließlich das auf dem gewöhnlichen Weg erhaltene arsensaure Ammoniummagnesium bei 100° getrocknet.

Das Methylarsinbisulfid (?)[2]) schmilzt G. Meyer[3]) mit Salpeter und Kaliumnatriumcarbonat, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an, kocht kurze Zeit zur Vertreibung der Salpetersäure, fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff usw.

### Analyse der primären Arsine nach Palmer und Dehn[4]).

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wird ein mit der zu analysierenden Flüssigkeit gefülltes Kügelchen etwa in die Mitte eines langen Verbrennungsrohrs gebracht, das mit einer gesinterten Mischung von gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd gefüllt ist. Das Rohr wird an beiden Enden erhitzt, während der mittlere Teil bis zu dem Augenblick kalt erhalten wird, in dem das Kügelchen mit Hilfe eines starken Metalldrahts, der durch den Stopfen am hintern Ende des Rohrs geführt ist, zerbrochen wird. Hierauf wird auch der mittlere Teil des Rohrs auf Rotglut erhitzt und Sauerstoff eingeleitet, um die Verbrennung vollständig zu machen. Die Bestimmung des Arsens wird 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 arsensaures Ammoniummagnesium bestimmt.

Körper der Kakodylreihe zerstört Partheil[5]) nach einer Modifikation der Russelschen Methode.

Ein 40 cm langes, einerseits zugeschmolzenes Verbrennungsrohr wird derart beschickt, daß es zunächst eine 1 cm lange Schicht reines Quecksilberoxyd, darauf eine Mischung aus gleichen Teilen Quecksilberoxyd und Natriumcarbonat mit der zu untersuchenden Substanz enthält, und hierauf mit Natriumcarbonat, gemischt mit dem fünften Teil seines Gewichts Quecksilberoxyd, gefüllt wird. Von dem offnen Ende des Rohrs an wird die Natriumcarbonatschicht 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 neutralisiert und auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. In einem aliquoten Teil dieser Lösung wird dann das Arsen nach Schneider und Beckurts bestimmt.

### Bestimmung von Arsen und Phosphor nach Monthulé[6]).

Zur Bestimmung der organischen Substanz dient eine Lösung von Magnesia in Salpetersäure (Dichte 1.38), von der 100 ccm 10 g Magnesiumoxyd enthalten.

[1]) Soc. **7**, 212 (1854).
[2]) Vgl. Ann. **249**, 149 (1888).
[3]) B. **16**, 1441 (1883).
[4]) B. **34**, 3594 (1901).
[5]) Arch. **237**, 135 (1899). — Siehe auch Carlson, Z. physiol. **49**, 410 (1906).
[6]) Ann. chim. anal. appl. **9**, 308 (1904). — Martindale, Ch. Ztg. **33**, 600 (1909).

Man durchtränkt die zu untersuchende Substanz in einem Porzellantiegel mit dieser Lösung, dampft auf dem Wasserbad ein, stellt in ein Sandbad und glüht schließlich über freier Flamme bei gelinder Rotglut. Zeigt sich ein kohliger Rückstand, so gibt man reine Salpetersäure hinzu, trocknet und glüht nochmals. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Magnesiamixtur gefällt.

Um das Arsen nach Brügelmann[1]) zu bestimmen, verbrennt man in der Seite 238 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 stark angegriffen wird.

Die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrom in die Asbestschicht sublimiert worden sind, wie die Schwefelverbindungen mit fortwährendem Sauerstoffüberschuß verbrannt werden, da sich bei einer Abscheidung von Kohle auf der Kalk- oder Natronkalkschicht Arsen im metallischen Zustand verflüchtigen würde. Das Arsen erhält man als Arsensäure, in der es sich ebenso leicht und gut auf gewichtsanalytischem, wie besonders schnell und ebenfalls genau auf maßanalytischem Weg als arsensaures Uran bestimmen läßt.

Der verwendete Kalk muß frei von Eisen und Tonerde sein[2]). Zur gravimetrischen Bestimmung wird[3]) das Arsen aus der salzsauren Lösung des Röhreninhalts durch Schwefelwasserstoff gefällt, in rauchender Salpetersäure gelöst und als $Mg_2As_2O_7$ gewogen.

### Maßanalytische Bestimmung der Arsensäure und der Phosphorsäure durch Uranlösung[4]).

Nachdem man das arsensaure Salz in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure gelöst hat, gibt man vorsichtig ohne zu erwärmen Natriumhydroxyd (oder Ammoniak) tropfenweise in die Flüssigkeit, bis Lackmuspapier intensiv gebläut wird und fügt hierauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion zu.

Zu jeder Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 ccm 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 wurde, also insbesondere mit sorgfältiger Vermeidung eines Zusatzes störender Mengen von essigsaurem Natrium (oder essigsaurem Ammonium) und mit demselben guten Erfolg, selbst zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Phosphor (Phosphorsäure), wie sie z. B. in den Vegetabilien und Animalien 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 Zusatz der Uranlösung, nachdem die Hauptmenge der kalten Flüssigkeit zugefügt worden ist, 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 ccm, dem nur die

[1]) Siehe S. 237f.
[2]) Reinigung des Kalks S. 240.
[3]) La Coste und Michaelis, Ann. **201**, 224 (1880).
[4]) Brügelmann, Z. anal. **16**, 20 (1877).

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 Zusatz von Uranlösung und Kochen prüft man mit einer schwach gefärbten Lösung von gelbem Blutlaugensalz, ob die Ausfällung beendigt ist. Man betrachtet sowohl bei den Arsensäure- wie Phosphorsäurebestimmungen den Punkt als die Endreaktion, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem sie einige Minuten lang zum Kochen erhitzt worden ist, auf einem Porzellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammengebracht, ganz schwache, eben erkennbare Reaktion durch Bildung des bekannten braunen Niederschlags 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 wieder in derselben Weise geprüft; tritt die Endreaktion auch jetzt wieder ein, so ist der Versuch beendigt.

### Methode von Pringsheim[1]).

Diese Methode wird am besten in der Form, die ihr Little, Cahen und Morgan gegeben haben[2]) ausgeführt.

0.2 bis 0.3 g Substanz werden in einem Nickeltiegel mit 10—15 g Natriumsuperoxyd und Soda (1 : 1) gemischt, und über diese Mischung noch eine Decke von Soda und Superoxyd geschichtet. 15 Minuten lang wird schwach, dann auf dunkle Rotglut erhitzt und bei dieser Temperatur 5 Minuten erhalten.

Man muß sorgfältig mischen und vorsichtig erhitzen, um Verluste oder Explosionen zu vermeiden.

Die Bestimmung des Arsens erfolgt dann, der Gleichung:

$$As_2O_5 + 4\,HJ = As_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,J_2$$

entsprechend, nach der volumetrischen Methode von Gooch und Browning[3]).

Der Tiegel wird mit Wasser extrahiert und die Lösung in einen $^1/_2$ l fassenden Erlenmeyerkolben gebracht. Man fügt vorsichtig 25—30 ccm 1 : 1 verdünnte Schwefelsäure zu und dampft auf ca. 100 ccm ein. Dann wird 1 g Jodkalium eingetragen und weiter bis auf 40 ccm eingedampft. Durch einige Tropfen verdünnte schweflige Säure werden die letzten Spuren Jod entfernt, die schön grüne Lösung mit heißem Wasser stark verdünnt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Arsensulfid wird dreimal mit heißem Wasser gewaschen, in 20 ccm $^1/_2$ n-Natronlauge gelöst, und wieder in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (20 Vol.%) digeriert und zur Zerstörung des überschüssigen Superoxyds 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt.

Wenn das Schäumen aufgehört hat, wird Phenolphthalein zugefügt und hierauf 11 ccm Schwefelsäure (1 : 1).

Die Flüssigkeit soll jetzt ca. 100 ccm betragen. Man gibt 1 g Jodkalium zu, dampft auf 40 ccm ein und entfärbt mit etwas schwefliger Säure. Dann wird rasch mit kaltem Wasser verdünnt, mit $^1/_2$ n-Natronlauge neutralisiert und mit Schwefelsäure eben angesäuert.

Nun werden der zu erwartenden Menge $^1/_{10}$ n-Jodlösung entsprechend viel 11 proz. Dinatriumphosphatlösung[4]) zugegeben und die arsenige Säure in üblicher Weise jodometrisch bestimmt.

---

[1]) Am. **31**, 386 (1904). — B. **41**, 4271 (1908).
[2]) Soc. **95**, 1478 (1909). — Siehe auch Warunis, Ch. Ztg. **36**, 1205 (1912).
[3]) Am. J. sc. (3) **11**, 66 (1890).
[4]) Besser als Natriumbicarbonat. Washburn, Am. soc. **30**, 43 (1908).

Man kann natürlich auch die mit alkalischem Superoxyd oxydierte Lösung des Arsensulfids gravimetrisch nach Austin[1]) als Magnesiumammoniumarseniat bestimmen. 1 ccm $^1/_{10}$n-Jodlösung = 0.004948 g $As_2O_3$ = 0.003748 g As.

Warunis[2]) verwendet an Stelle der Soda Kaliumnitrat.

### 1. Verfahren für feste, schwer verbrennliche Arsenverbindungen.

In einem geräumigen Nickeltiegel werden 0.2—0.4 g fein gepulverte Substanz mit einer innigen Mischung von 10 g fein gepulvertem, trocknem Kalisalpeter und 5 g Natriumsuperoxyd mittels eines Platindrahts gemengt und der Tiegelinhalt reichlich mit Kalisalpeter-Natriumsuperoxydmischung überschüttet. Der Tiegel wird bedeckt und mit einer kleinen Flamme, die nach und nach verstärkt wird, erhitzt, bis sein Inhalt dünnflüssig geworden ist. Dann wird der Tiegel vorsichtig mit einer Zange angefaßt und langsam umgerührt, um die etwa den Wandungen anhaftenden Kohlepartikelchen in die Schmelze zu bringen. In diesem dünnflüssigen Zustand läßt man die Schmelze kurze Zeit. Hierauf wird sie mit kochendem Wasser — in kaltem Wasser ist sie schwer löslich — aufgenommen und die Lösung vorsichtig mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Man filtriert, wenn nötig, wäscht aus und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak. Die Lösung, welche alles Arsen als Arseniat enthält, versetzt man auf je 50 ccm mit etwa 10—20 ccm 2 n-Salmiaklösung, hierauf unter Umrühren mit 20 ccm Magnesiamixtur und dann mit viel starkem Ammoniak, läßt 12 Stunden stehn, filtriert und wäscht mit $2^1/_2$proz. Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Nun trocknet man den Niederschlag bei 110° und stellt den Tiegel in ein Luftbad, fügt einige Krystalle Ammoniumnitrat zum Niederschlag, erhitzt zuerst gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut und wägt als $Mg_2As_2O_7$.

Noch schneller und ebenfalls genau läßt sich das Arsen in der wie oben in Wasser aufgenommenen Schmelze auf maßanalytischem Weg als arsensaures Uran bestimmen[3]).

### 2. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige, nicht flüchtige Arsenverbindungen.

Um leicht zersetzliche, sowie flüssige, nicht flüchtige Arsenverbindungen zwecks Bestimmung des Arsens zu verbrennen, schmilzt sie Warunis mit einem Gemisch von Kalisalpeter und Natriumsuperoxyd in einem 35 cm langen, einseitig zugeschmolznen Verbrennungsrohr. Dieses wird zunächst mit einer 2 cm langen Schicht Natriumsuperoxyd, darauf mit einer Mischung aus Kalisalpeter und Natriumsuperoxyd (2 : 1), welche die zu analysierende Substanz enthält, hierauf mit einer 3 cm langen Schicht Natriumsuperoxyd und einer Lage von dichtem, feinfasrigem Asbest beschickt. Dann wird der übrige Teil des Rohrs mit wasserfreiem Natriumcarbonat gefüllt und durch Klopfen ein Kanal gebildet. Mit dem Erhitzen beginnt man bei der Sodaschicht, erhitzt dann langsam und gleichzeitig die Natriumsuperoxydschicht einerseits, die der Asbestschicht benachbarte und die Substanzschicht anderseits. Beim Erhitzen der verschiednen Teile des Verbrennungsrohrs fängt man stets mit kleinen Flammen vorsichtig an — um Explosionen zu vermeiden — und vergrößert sie allmählich. Schließlich wird das ganze Rohr vorsichtig erhitzt.

---

[1]) Z. an. **23**, 146 (1900). — Am. j. sc. (4) **9**, 55 (1900).
[2]) Ch. Ztg. **36**, 1205 (1912).
[3]) Siehe S. 258.

Zur Analyse des Tribenzylarsins erhitzen Michaelis und Paetow[1]) mit Brom und Wasser einige Stunden im zugeschmolznen Rohr auf 180—200°. Das Brom wird durch Kochen im Luftstrom verjagt und im etwas eingedampften Filtrat die Arsensäure als Magnesiumpyroarseniat bestimmt.

Dibenzylarsinsäure läßt sich schon durch Kochen mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat vollständig spalten.

### Nachweis und Bestimmung geringer Arsenmengen.

Da durch die Arbeiten von Bertrand[2]) und Gautier[3]) das Vorkommen von geringen Mengen Arsen in organisierter Materie sichergestellt worden ist[4]), und arsenhaltige Medikamente jetzt vielfach verwendet werden, in denen das Element direkt an Kohlenstoff gebunden ist, haben die Methoden zum verläßlichen Nachweis dieses Elements für die physiologische Chemie erhöhte Bedeutung gewonnen.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gegeben:

Tarugi, Gazz. **32** II, 380 (1902).
Pedersen, C. r. des trav. du Lab. de Carlsberg **5**, 108 (1902).
Thomsen, Ch. News **86**, 179 (1902); **88**, 228 (1903).
Bertrand, C. r. **137**, 266 (1903). — Bull. (3) **29**, 920 (1903). — Ann. chim. phys. (7) **29**, 242 (1903).
Gautier, C. r. **137**, 158 (1903). — Bull. (3) **29**, 639, 867 (1903); (3) **35**, 207 (1906).
Thorpe, Soc. **83**, 974 (1903); **89**, 408 (1906).
Gotthelf, Chem. Ind. **22**, 191 (1903).
Kehler, Am. J. Pharm. **75**, 30 (1903).
Panzer, Verhandl. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte **1902**, II, 1, 79 (1903).
Morgan, Soc. **85**, 1001 (1904).
Sand und Hackford, Soc. **85**, 1018 (1904).
Todeschini, Gazz. **34** I, 492 (1904).
Trotman, Chem. Ind. **23**, 177 (1904).
Strzyzowski, Öst. Ch. Ztg. **7**, 77 (1904). — Pharm. Post **39**, 677 (1906).
Monthulé, Ann. chim. anal. appl. **9**, 308 (1904).
Pozzi, L'Industria chimica **6**, 144 (1904).
Köhler, Arkiv för Kemi **1**, 167 (1904).
Mai und Hurt, Z. anal. **43**, 557 (1904). — Z. Unters. Nahr. Gen. **9**, 193 (1905); **10**, 290 (1905).
Frerichs und Rodenberg, Arch. **243**, 348 (1905).
Cantoni und Chautems, Arch. sc. phys. nat. Genève (4) **19**, 364 (1905).
Cowley und Catford, Pharm. Journ. (4) **19**, 897 (1905).
Mac Gowan und Floris, Chem. Ind. **24**, 265 (1905).
Lobello, Boll. Chim. Farm. **44**, 445 (1905).
Norton und Koch, Am. soc. **27**, 1247 (1905).
Lockemann, Z. ang. **18**, 416 (1905); **19**, 1362 (1906).
Bishop, Am. soc. **28**, 178 (1906).
Vamossy, Bull. (3) **35**, 24 (1906).
Bertrand und Vamossy, Ann. chim. phys. (8) **7**, 523 (1906).
Tarugi und Bigazzi, Gazz. **36** I, 359 (1906).
Carlson, Z. physiol. **49**, 410 (1906).
Chapman und Law, Analyst. **31**, 3 (1906). — Z. ang. **20**, 67 (1907).
Schaefer, Ann. chim. anal. appl. **12**, 52 (1907).
Tonegutti, Boll. Chim. Farm. **46**, 681 (1907).
Goldschmiedt, Z. Allg. Öst. Apoth.-Ver. **45**, 375 (1907).
Hubert und Alba, Ann. chim. anal. appl. **12**, 230 (1907).
Salkowski, Z. physiol. **56**, 95 (1908).

[1]) Ann. **223**, 68, 84 (1886).
[2]) C. r. **134**, 1434 (1902).
[3]) Gautier und Clausmann, C. r. **139**, 101 (1904).
[4]) Kunkel, Z. physiol. **44**, 511 (1901). — Siehe auch Denigès, Ann. chim. phys. (8) **5**, 559 (1905). — Schaefer, a. a. O.

Bloemendal, Arch. **246**, 599 (1908).
Sanger und Black, Soc. Ind. **26**, 1123 (1907). — Z. an. **56**, 153 (1908).
Denigès, Öst. Ch. Ztg. **12**, 208 (1909). Mikrochem. Nachweis.
Vournasos, B. **43**, 2271 (1910).
Kasarnowski, Ch. Ztg. **34**, 299 (1910).
Greven, C. **1910**, I, 1764.
Gaebel, C. **1911**, I, 1155; II, 106.
Lockemann, Bioch. **35**, 478 (1911).
Ney, Pharm. Ztg. **56**, 615 (1911).
Bohrisch und Kürschner, Ph. C.-H. **52**, 1365 (1911).
Ehrlich und Bertheim, B. **45**, 756 (1912).
Bressanin, Z. anal. **52**, 54, 70 (1913).
Vinograd, Am. soc. **36**, 1548 (1914).

Über Analyse der Molybdänsäurealkylarsinate siehe S. 289.

### Methode von Rupp und Lehmann[1]).

Zur Bestimmung des Arsens im Tierkörper werden 5—20 g feuchtes Untersuchungsmaterial mit 10 g Kaliumpermanganat und darauf mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure möglichst gleichmäßig gemischt. Die Mischung wird auf einem siedenden Wasserbad 15 Minuten lang erwärmt und während dieser Zeit häufig durchgearbeitet. Der noch warme, fast pulvrige Rückstand wird unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und bald darauf mit 30 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 3% Gehalt versetzt. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr schäumt, gießt man sie in einen Kjeldahlkolben um, spült die Schale mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach, fügt 5 g entwässertes oder 10 g krystallisiertes Ferrosulfat hinzu, kühlt ab, gibt nunmehr 50 g Natriumchlorid zu und destilliert unter Benutzung eines Kjeldahlkugelaufsatzes auf dem Sandbad. Der nach unten abgebogene Außenschenkel des Aufsatzes ist durch ein Schlauchstück pendelnd mit einem 30—40 cm langen Glasrohr verbunden, das in einen geräumigen Erlenmeyerkolben mit 40 g Natriumbicarbonat und 100 ccm Wasser taucht. Ist in dem öfters umzuschwenkenden Kolben alles feste Bicarbonat verschwunden, so unterbricht man die Destillation durch Lüften des Aufsatzstopfens oder löst die Schlauchverbindung und spült das Glasrohr mit etwas Wasser nach. Das Destillat läßt man erkalten, macht es nötigenfalls mit Bicarbonat alkalisch, filtriert und titriert mit $^1/_{10}$ n-, bzw. $^1/_{100}$ n-Jodlösung und Stärke.

0.05 ccm $^1/_{10}$ n-, bzw. $^1/_{100}$ n-Jod werden vom Titrationsverbrauch als Korrekturwert in Abzug gebracht.

Zieht man es vor, mit Persulfat zu oxydieren, so hat man folgendermaßen vorzugehn:

20 g arsenhaltiges Material (Fleisch) werden mit 10 g Kaliumpersulfat und darauf mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure möglichst gleichmäßig gemischt und unter häufigem Umrühren 10 Minuten lang stehn gelassen. Darauf gibt man 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, erhitzt beständig durchrührend die Mischung über kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden, gießt sie in einen Kjeldahlkolben, spült mit 30 ccm Wasser nach, fügt noch 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und verfährt dann weiter wie nach der Permanganatmethode.

Zur Bestimmung des Arsens im Atoxyl und Arsacetin gehn Rupp und Lehmann[2]) folgendermaßen vor:

---

[1]) Arch. **250**, 382 (1912).

[2]) Apoth. Ztg. **26**, 203 (1911). — Ebenso werden Salvarsan und Neosalvarsan bestimmt. Lehmann, Apoth. Ztg. **27**, 545 (1912).

0.2 g Substanz werden im 200 ccm-Kolben mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 70° erwärmt, dann unter Umschwenken 1 g krystallisiertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen und 5—10 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise zugegeben, bis die Lösung wasserklar ist.

Man verdünnt mit 20 ccm Wasser, kocht 10—15 Minuten und setzt noch 50 ccm Wasser zu. Nach dem Erkalten werden 2 g Jodkalium zugefügt und nach einstündigem Stehn ohne Indicator mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfat titriert.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| $(MgNH_4AsO_4 + {}^1/_2H_2O)_2 = 380.9$ | $As_2 = 150$ | 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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mg_2As_2O_7 = 310.7$ | $As_2 = 150$ | 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 |

## 4. Barium Ba = 137.4.

Die Bariumbestimmung selbst wird wohl niemals Schwierigkeiten machen[1]; bei der Verbrennung phosphorhaltiger Bariumsalze können sich indessen, wie Haiser[2]) bei der Analyse des inosinsauren Salzes fand, Anstände ergeben, da die bei der Operation zurückbleibende Asche, das Bariumpyrophosphat, Kohle eingeschlossen zurückhält. In solchen Fällen empfiehlt sich der Gebrauch eines 15 cm langen Platin- oder Kupferschiffchens, in dem man die Oberfläche der Substanz nach Möglichkeit vergrößert. Oder man vermischt die Substanz mit gepulvertem Bleichromat (Liebig[3]).

Hlasiwetz[4]) übergoß ein explosives Bariumsalz (und ebenso Kaliumsalz) mit alkoholischer Schwefelsäure, um Verpuffung zu vermeiden.

Das Barium wird entweder als Sulfat, oder — nach dem Glühen des Salzes — als Oxyd gewogen, bzw. titriert.

Will man die Bariumbestimmung vornehmen, ohne die Substanz zu opfern, so verfährt man nach Schotten[5]) folgendermaßen:

Die Substanz wird mit ihrem doppelten Gewicht Natriumcarbonat und Wasser mehrere Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbad erhitzt, bis alles Barium sich als Carbonat zu Boden gesetzt hat und die überstehende Flüs-

[1]) Über einen Fall, wo die Metallbestimmung unbefriedigende Resultate gab, siehe Biltz, B. **44**, 293 (1911).

[2]) M. **16**, 194 (1895).

[3]) Ann. **62**, 317 (1847).

[4]) Ann. **102**, 157 (1857). — Auch Bariumpikrat ist explosiv: Silberrad und Philips, Soc. **193**, 481 (1908).

[5]) Z. physiol. **10**, 178 (1886).

sigkeit klar ist. Das Bariumcarbonat bringt man aufs Filter, wäscht aus und kann nun aus den vereinigten Filtraten die Substanz regenerieren. Man löst das Bariumcarbonat in verdünnter Salzsäure, bringt die Lösung in das zuerst verwendete Becherglas, das noch Spuren Bariumcarbonat enthalten kann, und fällt endlich in üblicher Weise das Barium als Sulfat.

Siehe auch unter „Calcium" S. 270.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $BaSO_4 = 233.5$ | 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 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BaO = 153.4 | Ba = 137.4 | 0.89570 | 1.79139 | 2.68709 | 3.58279 | 4.47849 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 5.37418 | 6.26988 | 7.16558 | 8.06127 | 0.95216 — 1 |

## 5. Beryllium Be = 9.1.

Berylliumalkyle werden durch Wasser oder Alkohol unter Abscheidung von Berylliumhydroxyd zersetzt (Cahours[1]).

Berylliumacetylaceton[2]) ist schon bei 100° unzersetzt flüchtig und Berylliumacetat sublimiert bei 300°[3]).

Zur Analyse von Salzen des Berylliums mit organischen Säuren[4]) 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.

In gleicher Weise analysiert Glaßmann aliphatische und aromatische Berylliumsalze[5]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| BeO = 25.1 | 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]) C. r. **76**, 1383 (1873).
[2]) Combes, C. r. **119**, 122 (1894).
[3]) Steinmetz, Z. an. **54**, 217 (1907).
[4]) Rosenheim und Woge, Z. an. **15**, 289, 302 (1897).
[5]) B. **41**, 34 (1908).

## 6. Blei Pb = 206.9.

In den Salzen mit organischen Säuren bestimmt man das Blei in der Regel durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure, da die Fällung mit Schwefelwasserstoff nicht immer quantitativ verläuft[1]).

Zur Analyse der aromatischen Bleiverbindungen löst Polis[2]) die Substanz in konzentrierter Schwefelsäure (20 ccm) unter Erwärmen auf und läßt dann aus einer Bürette einige Kubikzentimeter konzentrierte Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Zunächst scheidet sich ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, der sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxydsulfat löst, das sich durch intensiv rote Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Man fügt eine neue Menge 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.

Das phenyl- und $\alpha$-naphthylcarbithiosaure, sowie das äthylcarbithiosaure Blei wird mit Salpetersäure im Rohr aufgeschlossen, worauf mit Schwefelsäure gefällt wird[3]). Oder man verascht vorsichtig im Porzellantiegel und raucht den Rückstand wiederholt mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat ab[4]).

Manche Bleisalze blähen sich bei der Elementaranalyse so auf, daß sich das Rohr dadurch vollkommen verlegt.

In solchen Fällen muß man die Substanz mit viel Kupferoxyd mischen, eventuell im geschloßnen Rohr verbrennen (Skraup[5]).

Explosive Bleisalze sind auch wiederholt beobachtet worden, so von Steinkopf[6]) und von Tschirch und Stevens[7]), sowie Silberrad und Philips[8]) und Benary[9]). Man dampft sie zur Analyse wiederholt vorsichtig mit verdünnter[10]) Schwefelsäure ein. — Nachweis und Bestimmung von Blei in organischem Material: Erlenmeyer, Bioch. **56**, 330 (1913).

Siehe auch die Methoden von Halenke und Gras und Gintl, S. 319. — Über die Analyse schwefelhaltiger organischer Bleisalze, siehe S. 247.

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 | log | |
| | 4.09757 | 4.78050 | 5.46342 | 6.14635 | 0.83438 — 1 | |

[1]) Lewkowitsch, Proc. **7**, 14 (1891). — In vielen Fällen kann man sich allerdings durch Verdünnen der Lösung helfen; vgl. auch Otto und Drewes, Arch. **228**, 495 (1890). — Siehe auch S. 286.

[2]) B. **20**, 718 (1887). — Vgl. B. **19**, 1024 (1886).

[3]) Pohl, Diss. Berlin (1907), S. 19, 30, 49. — Siehe auch Rindl und Simonis, B. **41**, 838 (1908).

[4]) Höhn und Bloch, J. pr. (2) **82**, 490, 505 (1910).

[5]) M. **9**, 787 (1888).

[6]) B. **37**, 4627 (1904).

[7]) Arch. **243**, 509 (1905).

[8]) Soc. **93**, 485 (1908).

[9]) B. **43**, 1954 (1910).

[10]) Siehe auch Gutbier und Wißmüller, J. pr. (2) **90**, 498 (1914).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PbS = 239 | Pb = 206.9 | 0.86584 | 1.73167 | 2.59751 | 3.46334 | 4.32918 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 5.19501 | 6.06085 | 6.92668 | 7.79252 | 0.93744 — 1 |

## 7. Bor B = 10.

Verbrennungen borhaltiger Verbindungen mit Kupferoxyd fallen, wie Frankland[1]) gefunden hat, nicht ganz befriedigend aus, weil etwas Borsäure sich verflüchtigt, während anderseits die geschmolzene Borsäure Kohleteilchen einhüllt und deren Verbrennung hindert.

Landolph legt deshalb[2]) dem Kupferoxyd einige Zentimeter Bleichromat vor, dessen vorderster Teil aber nur mäßig erwärmt wird, um der Verflüchtigung von Borsäure vorzubeugen.

Wie Westram[3]) gefunden hat, können sich bei der Verbrennung borhaltiger Substanzen Borcarbide bilden, die außerordentlich schwer aufschließbar sind. Er mischt solche Substanzen in einem geräumigen Schiffchen mit neutralem Kaliumchromat. Außerdem wird an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat verwendet, wie dies schon Michaëlis vorgeschlagen hat.

Zur Borbestimmung werden aliphatische Substanzen[4]) mit konzentrierter Salpetersäure im Rohr auf 100° erhitzt, wodurch alles Bor in Borsäure verwandelt wird, die aber nicht durch direktes Eindampfen bestimmt werden kann, weil sich dabei bis zu 20% verflüchtigen. Man versetzt daher die salpetersaure Lösung mit einer bekannten Menge überschüssiger Magnesia und glüht. Die Verluste betragen auch dann noch im Mittel 1.5, mindestens aber 0.7% des Borgehalts.

Aromatische Borverbindungen werden[5]) im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt und die gebildete Borsäurelösung abfiltriert. In dieser Lösung wird das Bor nach Marignac[6]) bestimmt, indem ein Gemisch von Magnesia und borsaurem Magnesium abgeschieden und die Menge der Magnesia, durch Überführung in phosphorsaures Ammoniummagnesium, oder fast ebenso genau durch Titration (Indicator Methylorange), bestimmt wird.

Oder man oxydiert die Substanz[7]) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in einem großen Porzellantiegel, löst die Schmelze in Wasser und verfährt dann weiter nach dem Marignacschen Verfahren.

Borsäurephenylester analysiert man nach Hillringhaus[8]) folgendermaßen: In einen gewogenen großen Porzellantiegel wird Magnesia gebracht, bis zu konstantem Gewicht geglüht, eine gewogene Menge Substanz hinzugefügt

[1]) Ann. **124**, 134 (1862).
[2]) B. **12**, 1586 (1879).
[3]) Diss. Berlin (1907), S. 30.
[4]) Landolph, B. **12**, 1586 (1879).
[5]) Michaëlis, B. **27**, 255 (1894).
[6]) Z. anal. **1**, 405 (1862).
[7]) Thévenot, Diss. Rostock (1894), S. 26.
[8]) Ann. **315**, 41 (1901).

und nun das Ganze mit wäßrigem Ammoniumcarbonat übergossen. Es wird so lange erhitzt, bis alle organische Substanz verflüchtigt ist, dann zur Trockne eingedampft und geglüht. Die Gewichtszunahme ist dann durch das gebildete Borsäureanhydrid bedingt.

Westram empfiehlt[1]) Natriumwolframat als Borsäure bindendes Mittel.

5—6 g reines Salz werden im Platintiegel zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Schmelze wird in der gerade erforderlichen Menge heißen Wassers gelöst und dann die abgewogene Substanz in diese konzentrierte Wolframatlösung hineingeschüttet und nun im offnen Tiegel eingedampft und vorsichtig zum Schmelzen gebracht und schließlich bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Halogenhaltige Substanzen lassen sich nach diesem Verfahren nicht analysieren.

Zur Borbestimmung in fluor- und borhaltigen Verbindungen[2]) wird erst (nach S. 279) das Fluor gefällt, die vom Fluorcalcium abfiltrierte Flüssigkeit mit dem Waschwasser vereinigt und Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat zugesetzt, um den Kalk vollständig auszufällen. Man filtriert nach einiger Zeit, wäscht gut aus und gibt nun zu der wäßrigen Lösung eine hinreichende Menge Chlormagnesium, dem etwas Salmiak und Ammoniak beigemengt ist, um die Borsäure in borsaures Magnesium überzuführen. Die Menge der Magnesia muß mindestens das Vierfache der Borsäure betragen. Man dampft jetzt in einer Platinschale zur Trockne, glüht andauernd und stark, pulverisiert die Masse nach dem Erkalten und wäscht auf einem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Waschwasser enthält geringe Mengen borsaures Magnesium. Es wird 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 borsaurem Magnesium 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 Natrium als Magnesiumammoniumphosphat. Die Gewichtsdifferenz gibt die Menge der Borsäure. Resultate genau.

Um die chlorhaltigen Einwirkungsprodukte von Bortrichlorid auf 1.3-Diketone zu analysieren, erhitzt Westram[3]) einige Stunden mit rauchender Salpetersäure im Einschlußrohr. Man neutralisiert dann mit Soda und setzt wieder Salzsäure zu bis zur schwachsauren Reaktion, die auch nach 10 Minuten langem Kochen am Rückflußkühler vorhanden bleiben muß.

Die nun folgende Titration wird man am besten nach Bertram und Agulhon[4]) ausführen.

Man setzt tropfenweise eine Lösung von 10 proz. Jodkalium und 4 proz. Kaliumjodat zu, nimmt die Jodfärbung durch etwas pulverisiertes Hyposulfit weg und läßt dann zuvor gegen reine trockne Borsäure eingestelltes Barytwasser zufließen; Indikator Phenolphthalein. Man setzt jetzt abwechselnd kleine Mengen reinen Mannit und Barytwasser zu, bis die rosa Färbung auch bei weiterm Zusatz von Mannit bestehn bleibt.

---

[1]) Diss. Berlin (1907), S. 32.
[2]) Landolph, B. **12**, 1586 (1879).
[3]) Diss. Berlin (1907), S. 34.
[4]) Bull. (4) **7**, 125 (1910).

Nachweis von sehr kleinen Mengen Bor im Organismus: Bertram und Agulhon, Bull. (4) **7**, 90 (1910). — Ann. Chim. anal. appl. **15**, 45 (1910). — Bull. (4) **13**, 396, 549, 824 (1913). — C. r. **157**, 1433 (1913).

Borbestimmung als Borfluorkalium und nach Gooch erwähnt Werner[1]).

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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $B_2O_3 = 70$ | $B_3 = 22$ | 0.31429 | 0.62857 | 0.94286 | 1.25714 | 1.57143 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 1.88572 | 2.20000 | 2.51429 | 2.82857 | 0.49733 — 1 |

## 8. Cadmium Cd = 112.4.

Die vielfach geübte Methode, das Cadmium in löslichen organischen Salzen durch Fällung mit Alkalicarbonat und Glühen des gut gewaschenen Niederschlags zu bestimmen, erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten, da das Cadmiumoxyd, das am Filter haften bleibt, leicht reduziert und verflüchtigt wird.

Fresenius[2]) empfiehlt deshalb, das vom Niederschlag tunlichst befreite Filter im Trichter mit einigen Tropfen Ammoniumnitratlösung zu befeuchten, wieder zu trocknen und vorsichtig in der Platinspirale zu veraschen. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlag 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 Hlasiwetz[3]) zersetzen das Salz in der Platinschale mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad. 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 geglüht. Wie sie später angeben[4]), erhält man aber noch genauere Resultate, wenn man das als Carbonat gefällte Produkt vom Filter in eine Platinschale abspült, zur Trockne dampft und glüht. Gleiches gilt von der Bestimmung des Zinks.

Gelegentlich wird auch das Cadmium als Sulfid gefällt[5]). Um vollständige Fällung zu erzielen, muß man dann mit ziemlich verdünnten und nur

[1]) Soc. **85**, 1450 (1904).
[2]) Analyse **1**, 346.
[3]) Ann. **122**, 104 Anm. (1862).
[4]) Ann. **134**, 273 Anm. (1865). — Mayer, Diss. Göttingen (1907), S. 40.
[5]) Löhr, Ann. **261**, 56 (1891). — Andreasch, M. **21**, 290 (1900).

schwach angesäuerten Lösungen arbeiten[1]), oder man fällt[2]) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammonium.

Kunz-Krause und Richter[3]) zersetzten das Cadmiumcyclogallipharat durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, filtrierten von der abgeschiedenen Cyclogallipharsäure und fällten im Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Das ausgeschiedene Cadmiumsulfid wurde im Goochtiegel gesammelt, bei 100° getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und wieder getrocknet.

Victor J. Meyer[4]) empfiehlt, das Cadmiumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel abzurauchen. Erhitzt man nicht zu hoch, nur bis zur beginnenden Rotglut (600°), so erhält man gute Resultate[5]).

Auch Baubigny[6]) empfiehlt, das Sulfid stets in Sulfat überzuführen.

Liegt das Cadmiumsalz einer organischen Säure vor, so versetzt man die Lösung mit einem beträchtlichen Überschuß an Schwefelsäure, filtriert eventuell ausgeschiedene organische Säure ab und verascht vorsichtig.

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 | |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CdSO_4$ = 208.4 | Cd = 112.4 | 0.53831 | 1.07661 | 1.61492 | 2.15322 | 2.69153 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 3.22984 | 3.76814 | 4.30645 | 4.84475 | 0.73103 — 1 | |

## 9. Caesium Cs = 133.

Caesiumsalze werden, ebenso wie Rubidiumsalze, meist mit Schwefelsäure verascht und das Caesium als Sulfat gewogen[7]).

[1]) Weiteres über Cadmiumbestimmungen siehe Miller und Page, Z. an. **28**, 233 (1901). — Witt, B. **48**, 771 (1915). Elektrolytische Bestimmung.

[2]) Milone, Gazz. **15**, 219 (1885).

[3]) Arch. **245**, 33 (1907).

[4]) Diss. Berlin (1905), S. 33.

[5]) Siehe auch Mylius und Funk, B. **30**, 824 (1897).

[6]) C. r. **142**, 959 (1906).

[7]) Salway, Diss. Leipzig (1906), S. 39. — Flade, Diss. Leipzig (1909), S. 24, 30, 32. — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), S. 31, 32.

Willstätter und Fritzsche[1]) bestimmen das Metall als CsCl, Windaus[2]) als Caesiumplatinchlorid, $Cs_2PtCl_6$. — Windaus erklärt diese Bestimmungsart, auch für Rubidium, für die beste[3]).

Das Caesium-(Rubidium-)salz wird in wenig salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit einem geringen Überschuß konzentrierter Platinchloridlösung versetzt. Hierbei fällt das Chloroplatinat in krystallisierter, leicht filtrierbarer Form aus. Durch nachträglichen Zusatz von absolutem Alkohol wird die Fällung vollständig. Man wäscht auf dem Goochtiegel mit Alkohol und trocknet bei 105°.

Caesiumpikrat explodiert beim Erhitzen[4]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cs_2SO_4 = 362$ | $Cs_2 = 266$ | 0.73469 | 1.46937 | 2.20406 | 2.93874 | 3.67343 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 4.40811 | 5.14280 | 5.87748 | 6.61217 | 0.86610 — 1 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CsCl | Cs = 133 | 0.78955 | 1.57910 | 2.36866 | 3.15821 | 3.94776 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 4.73731 | 5.52686 | 6.31642 | 7.10597 | 0.89738 — 1 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cs_2PtCl_6 = 673.5$ | $Cs_2 = 266$ | 0.39495 | 0.78990 | 1.18486 | 1.57981 | 1.97476 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 2.36971 | 2.76466 | 3.15962 | 3.55457 | 0.59654 — 1 |

## 10. Calcium Ca = 40.

Den Calciumgehalt organischer Salze bestimmt man durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder durch Fällen der neutralen Salze mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak in der Wärme und Titration des ausgeschiedenen gut ausgewaschenen Carbonats. Vielfach wird auch das Salz direkt im Platintiegel verascht und der Glührückstand als Calciumoxyd gewogen oder titriert.

Manche Calciumsalze blähen sich beim direkten Glühen sehr stark auf oder versprühen. Man dampft in solchen Fällen mit konzentrierter Oxalsäurelösung ein und glüht den Rückstand.

[1]) Ann. **371**, 84 (1910).
[2]) B. **41**, 2563, 2565 (1908).
[3]) B. **42**, 3775 (1909).
[4]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 477 (1908).

Dieses Verfahren ist auch für andre, z. B. Kupfersalze empfehlenswert[1]).

Über eine Methode der Calciumbestimmung in Salzen, bei der die organische Säure wiedergewonnen wird, siehe unter „Barium".

Man kann auch, wenn das Calciumsalz leicht löslich ist, wie E. Fischer[2]) zur Untersuchung der Trioxyglutarsäure verfahren.

Man trägt das gepulverte Calciumsalz in verdünnte Oxalsäurelösung ein, von der etwas mehr als die berechnete Menge genommen wird. Im Filtrat vom Calciumoxalat wird dann die überschüssige Oxalsäure wieder durch Calciumcarbonat genau herausgefällt.

Das so gewonnene Calciumoxalat löst man nochmals in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniumacetat und Oxalat nochmals aus. Dann wird zur Gewichtskonstanz geglüht[3]).

Für physiologische Untersuchungen schließt Aron[4]) mit Salpeterschwefelsäure auf und scheidet das Calciumsulfat durch Alkohol ab. Die aufgeschloßne Lösung verdünnt man mit etwas Wasser, verjagt die Salpetersäure durch kurzes Aufkochen, spült die Lösung in ein passendes Becherglas, gibt unter Umrühren das 4—5fache Volumen Alkohol zu und erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich der Niederschlag flockig abgesetzt hat. Nach 6—12 Stunden filtriert man, wäscht mit 80—90proz. Alkohol aus, verascht und wägt das Calciumsulfat.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode ist natürlich, daß weder Barium noch Strontium in der Substanz enthalten ist. Vorhandene Kieselsäure muß vor dem Fällen abgeschieden werden; auch soll man nie mehr als 10 g höchstens 15 g Trockensubstanz auf einmal verbrennen. Im Filtrat kann man noch die Phosphorsäure und die Alkalien bestimmen.

Nach Gutmann[5]) ist das Aron'sche Verfahren nur dann anwendbar, wenn die Menge der Alkalien eine bestimmte Konzentration nicht überschreitet, da andernfalls Alkalien bei der Alkoholfällung mitgerissen werden. Haben die organischen Flüssigkeiten großen Aschegehalt, so backen zudem die Sulfide an den Kolbenwänden an und lassen sich nur schwierig entfernen.

Man geht in solchen Fällen folgendermaßen vor:

Nach der Aufschließung (mit 30—50 ccm Säuregemisch) und Verdünnen mit 100 ccm Wasser wird die Salpetersäure durch Kochen ausgetrieben und, nach dem Erkalten, mit 500 ccm 96proz. Alkohol gefällt. Der in üblicher Weise gesammelte Niederschlag wird eine halbe Stunde lang mit 200 ccm 10proz. Sodalösung gekocht, dann in 50proz. Essigsäure gelöst, gekocht, mit Ammoniak bis zur schwachsauren Reaktion abgestumpft, mit Ammoniumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen.

Das Calciumpikrat explodiert beim Erhitzen sehr heftig[6]).

Über die Elementaranalyse von Calciumsalzen siehe S. 170.

---

[1]) Kiliani, B. **19**, 229 (1886). — Kiliani und Loeffler, B. **37**, 3614 (1904). — Kiliani, B. **41**, 123 (1908).

[2]) B. **24**, 1842 (1891).

[3]) Willstätter und Lüdecke, B. **37**, 3756 Anm. (1904).

[4]) Bioch. **4**, 268 (1907).

[5]) Bioch. **58**, 470 (1914). — Siehe auch Rona und Takahashi, Bioch. **31**, 338 (1911) und von der Heide, Bioch. **65**, 363 (1914). — Bei der Kalkbestimmung im Harn darf die Kieselsäure nicht unberücksichtigt gelassen werden.

[6]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 479 (1908).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaSO_4 = 136.1$ | 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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CaO = 56 | Ca = 40 | 0.71429 | 1.42857 | 2.14286 | 2.85714 | 3.57143 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 4.28572 | 5.00001 | 5.71429 | 6.42857 | 0.85387 — 1 |

## 11. Cer Ce = 140.

Durch starkes Glühen werden die Cersalze in Cerdioxyd umgewandelt[1]).

In den Doppelverbindungen des Certetrachlorids reduziert Koppel[2]) die in Wasser gelösten Substanzen mit Wasserstoffsuperoxyd, schwefliger Säure oder Oxalsäure, fällt das Cer als Oxalat und führt es durch Glühen in Dioxyd über.

Cerpikrat explodiert beim Erhitzen[3]).

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 Chromverbindungen[4]) müssen durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt werden.

Im erstern Fall hat man manchmal schlechte Resultate.

Es ist daher sicherer, das Salz mit Alkohol und Salzsäure zu erwärmen

[1]) Erdmann und Nieszytka, Ann. **361**, 167 (1908). — Kolb, Z. an. **83**, 145 (1913) Cernitrat-Antipyrin.

[2]) Z. an. **38**, 308 (1902).

[3]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 485 (1908).

[4]) Urbain und Debierne, C. r. **129**, 302 (1899). — Gach, M. **21**, 108 (1900).

und, nach dem Verdünnen, Wegkochen des Alkohols und eventuellem Filtrieren, das Chrom mit Ammoniak in üblicher Weise zu bestimmen (Hunke[1]).

Explosives Chromat: Hoogewerff und van Dorp, Rec. **1**, 13 (1882).

Über die Analyse komplexer Chromoxalate: Rosenheim, Z. an. **11**, 200 (1896).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cr_2O_3$ = 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 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cr_2O_3$ = 152.2 | $CrO_3)_2$= 200.2 | 1.31538 | 2.63075 | 3.94613 | 5.26150 | 6.57688 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 7.89225 | 9.20763 | 10.52300 | 11.83838 | 0.11905 |

## 13. Eisen Fe = 56.0.

Beim Veraschen organischer Eisenverbindungen hinterbleibt Eisenoxyd. Man erhitzt im anfangs bedeckten[2]) Platintiegel, erst gelinde, schließlich stark, bis zur Gewichtskonstanz. Der Rückstand wird nochmals mit Salpetersäure abgeraucht[3]).

Es sind auch flüchtige Eisenverbindungen bekannt geworden.

In solchen bestimmt man nach Bishop, Claisen und Sinclair[4]) 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 zu wiederholen.

### Bestimmung des Eisens in tierischen oder vegetabilischen Substanzen (Socin[5]).

Die organische, phosphorsäurehaltige Substanz (Harn, Kot, Eidotter, Serum usw.) wird in einer Platinschale mit Natriumcarbonatlösung[6]) 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 ca. 0.5—1 g Natriumcarbonat zugesetzt.

---

[1]) Diss. Marburg (1904), S. 32.
[2]) Siehe dazu Weinland und Herz, Ann. **400**, 262 (1913).
[3]) Kunz-Krause und Richter, Arch. **245**, 40 (1907).
[4]) Ann. **281**, 341 Anm. (1894).
[5]) Z. physiol. **15**, 102 (1891).
[6]) Um die Bildung von Pyrophosphorsäure zu vermeiden.

Das Gemisch wird auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren so weit wie möglich eingedampft und im Trockenkasten bei ca. 120° getrocknet. Hierauf wird mit einem Bunsenbrenner bei beginnender Rotglut verkohlt. Man beginnt am besten am obern Rand des Gefäßes und geht langsam zum Boden herab; auf diese Weise wird das gefährliche Überschäumen gänzlich vermieden. Ist keine weitre Verbrennung mehr wahrzunehmen, so wird die Kohle mit heißem Wasser ausgelaugt, filtriert, ausgewaschen, Filter und Kohle in das Platingefäß zurückgegeben, auf dem Wasserbad eingedampft und im Trockenkasten vollends getrocknet, dann eingeäschert, die Asche mit heißem Wasser und verdünnter reiner Salzsäure aufgenommen, wieder eingedampft und bei aufgelegtem Deckel vorsichtig auf 110° erwärmt; allenfalls gelöste Kieselsäure fällt bei diesem Verfahren aus und wird unlöslich.

Die Asche wird zum zweitenmal 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 Ammoniumacetat als Phosphat gefällt.

Der flockige Niederschlag wird im bedeckten Glas ca. 12 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 als Phosphat gewogen.

Röhmann und Steinitz[1]) oxydieren die organische Substanz nach der Methode von Neumann[2]), indem sie mit konzentrierter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im ganzen etwa ebenso viele Gramme als Kubikzentimeter der Säure) so lange über starker Flamme im Kolben aus Jenenser Glas erhitzen, bis 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 ccm fassendes Kochfläschchen gebracht, darauf wird sie mit konzentriertem Ammoniak alkalisch gemacht; fürchtet man, daß das Volumen der Flüssigkeit zu groß werden sollte, so kann man auch gasförmiges Ammoniak einleiten. Nach Hinzufügen von etwas Salmiaklösung versetzt man mit wenigen Tropfen farblosem Schwefelammonium und füllt bis zum Hals der Flasche mit Wasser auf. Der entstehende Niederschlag von Schwefeleisen wird nach völligem Absetzen, am besten erst nach mehr als sechsstündigem Stehn in der Wärme, auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, indem zuerst die über dem Niederschlag stehende klare Lösung, dann zum Schluß 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 Schwefeleisen enthaltende Fläschchen filtriert und das Filter mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Nun wird es in einer größern Platinschale verascht; die minimalen Mengen Eisenoxyd, welche am Filter festhaften, werden durch Schmelzen mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Unterdessen hat man die Hauptmenge durch Kochen von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit und auf wenige Kubikzentimeter eingeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht und

[1]) Z. anal. **38**, 433 (1899).
[2]) Arch. f. Anat. u. Physiol. **1897**, 556. — Siehe S. 321.

darin die Schmelze von Eisenoxyd und Kaliumbisulfat unter Erwärmen aufgelöst. Schließlich wird in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Kölbchen mit einem eisenfreien Zinkstäbchen reduziert, nach einer halben Stunde der Zinkstab herausgefischt[1]) und das Eisen mit Kaliumpermanganatlösung titriert.

Für die Bestimmung des Eisens im Harn muß die beschriebene Methode folgendermaßen modifiziert werden. Der Harn (300—400 ccm) wird im resistenten Glaskolben mit 25—30 ccm reiner, rauchender Salpetersäure versetzt und über starker Flamme auf ein kleines Volumen eingedampft. Unter Hinzufügen von 20—30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, eventuell noch mit Hilfe einiger Gramme Ammoniumnitrat, wird dann bis zu Ende oxydiert. Hat man innerhalb $^3/_4$ Stunden den Harn aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei andern Substanzen.

## Jodometrische Bestimmung des Eisens[2]) unter Benutzung der „Säuregemisch-Veraschung"[3]).

### *Erfordernisse.*

1. Eisenchloridlösung, enthaltend 2 mg Fe in 10 ccm. Sie wird hergestellt, indem man 20 ccm der Freseniusschen Eisenchloridlösung[4]), die 10 g Eisen im Liter enthält, mit 2 ccm 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. $^1/_{250}$ normal. Man löst 40 g Natriumthiosulfat in einem Liter Wasser. Aufbewahrung in brauner Flasche. Diese sehr haltbare Lösung verdünnt man für den Verbrauch von ca. einer Woche auf das 40fache z. B. 5 ccm auf 200 ccm.

3. Stärkelösung. Ein Gramm löslicher Stärke (von Schering) wird 10 Minuten lang mit einem halben Liter Wasser gekocht.

4. Zinkreagens. Etwa 20 g Zinksulfat und 100 g Natriumphosphat werden jedes für sich in Wasser gelöst und in einem Litermeßkolben vereinigt, das ausgefallene Zinkphosphat mit verdünnter Schwefelsäure gerade gelöst und auf einen Liter verdünnt.

### Titerstellung der Thiosulfatlösung.

Vor jedem Versuch muß der Titer der Thiosulfatlösung neuerdings gestellt werden.

10 ccm Eisenchloridlösung werden mit etwas Wasser, einigen Kubikzentimetern Stärkelösung und etwa 1 g Jodkalium versetzt und bei 50—60° mit der Thiosulfatlösung titriert. Die Lösung muß nach der Titration mindestens 5 Minuten farblos bleiben; färbt sie sich früher violett, so muß noch etwas Thiosulfatlösung zugesetzt werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter entsprechen dann gerade 2 mg Eisen.

### Ausführung der Eisenbestimmung.

Die nach S. 274 aufgeschlossene Lösung wird mit Wasser verdünnt, 20 ccm Zinkreagens und hierauf unter Abkühlen so lange Ammoniak zugefügt, bis der

[1]) Sicherer ist es wohl, das Zink sich vollständig lösen zu lassen. Vgl. Mitscherlich, J. pr. (1) **86**, 3 (1862).

[2]) Siehe auch Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., **1902**, 362. — Z. physiol. **37**, 120 (1902); **43**, 33 (1904). — Glikin, B. **41**, 911 (1908).

[3]) Siehe S. 321.

[4]) Quant. Anal. **1**, 288. — Auch von Kahlbaum-Berlin zu beziehen.

weiße Niederschlag gerade verschwindet[1]), und zum lebhaften Kochen erhitzt. Es scheidet sich ein krystallinisches Zinkeisenphosphat aus, das sich leicht absetzt und durch Dekantation gewaschen wird. Dabei wird ein Filter von höchstens $3^1/_2$ cm Radius benutzt. Das Filtrat darf mit Salzsäure und Rhodankalium keine Eisenreaktion geben, widrigenfalls das Kochen fortgesetzt werden muß.

Der gut gewaschne Niederschlag wird in verdünnter, heißer Salzsäure gelöst, mit Ammoniak abgestumpft, bis gerade der weiße Zinkniederschlag erscheint, dieser in der Hitze durch tropfenweises Zugeben von Salzsäure eben gelöst und nach dem Abkühlen auf 50—60° mit der Thiosulfatlösung titriert, ebenso wie bei der Titerstellung der letztern angegeben.

20 ccm Zinkreagens sind ausreichend für 5—6 mg Eisen. Man wählt die Substanzmenge so, daß darin 2—3 mg Eisen vorhanden sind, z. B. bei Blut 5—10 g, bei getrockneten Faeces 3—5 g.

Hat man selbst in großen Mengen Substanz, z. B. in 500 ccm Harn, sehr wenig Eisen, so muß man genau gemessene 10 ccm Eisenchloridlösung vor dem Hinzufügen des Zinkreagens hineingeben, um vollständige Jodabscheidung zu erhalten, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt werden muß.

Ripper[2]) bestimmt den Eisengehalt in Pflanzen- und Tieraschen maßanalytisch durch Titration des in Eisenchlorid verwandelten Metalls mit Jodkaliumlösung, nach einer von Schwarzer[3]) ausgearbeiteten Methode. Das Eisen der Asche wird durch salpetersäurefreie Wasserstoffsuperoxydlösung vollkommen oxydiert und die nicht zu verdünnte schwach salzsaure Oxydlösung in einem bedeckten Bechergläschen mit 1.5 g Jodkalium und bis zu 0.3 ccm Salzsäure ca. eine Viertelstunde lang auf 50 bis 60° erhitzt. Man titriert dann mit $^1/_{100}$n-Thiosulfat- und Stärkelösung.

Bei Gegenwart von Mangansalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

Auch Weinland und Herz[4]) bedienen sich der Jodometrie zur Bestimmung des Eisens, und zwar in den komplexen Ferribenzoaten.

Die Salze werden mit Salzsäure und Jodkalium unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat erhitzt. Die entwickelten Joddämpfe werden in Jodkaliumlösung eingeleitet und mit $^1/_{10}$n-Thiosulfat titriert.

Über Eisenbestimmung im Harn siehe auch Walter, Bioch. **24**, 108, 125 (1910).

Methode von Gottlieb (Fällung des Eisens als Berlinerblau) Arch. f. exp. Path. **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. v. Kobert. **7**, 40 (1891).

[1]) Enthält die Aschenlösung Erdalkaliphosphate in größerer Menge, so bleibt natürlich der weiße Niederschlag bestehn. In diesem Fall muß man mit Lackmuspapier als Indikator gerade schwach ammoniakalisch machen. In den meisten Fällen ist aber der flockige Zinkniederschlag von der Erdalkaliphosphatfällung leicht zu unterscheiden. — Immerhin scheint ein größerer Phosphatgehalt der Genauigkeit der Analyse Eintrag zu tun. In solchen Fällen (Milch) sind die Verhältnisse so zu wählen, daß auf 300 ccm Flüssigkeit 2,5 ccm Salzsäure und 6 g Jodkalium kommen. — Siehe Krasnogorsky, Jahrb. f. Kinderheilk. **64**, 651 (1906). — Edelstein und Csonka, Bioch. **38**, 14 (1912). — Fendler, Z. physiol. **89**, 279 (1914).

[2]) Ch. Ztg. **18**, 133 (1894).

[3]) J. pr. (2) **3**, 139 (1871).

[4]) Ann. **400**, 219 (1913).

Über spektrophotometrische Eisenbestimmung siehe Hörner, Z. physiol. **11**, 89 (1897).

Über Eisenbestimmung in der Milch siehe noch Fendler, Frank und Stüber, Z. Unters. Nahr. Gen. **19**, 369 (1910). — Edelstein und Csonka, Bioch. **38**, 14 (1912). — Nottbohm und Weißwange, Z. Unters. Nahr. Gen. **23**, 514 (1912).

In den Eisenchloriddoppelsalzen der Pyryliumverbindungen bestimmen Decker und v. Fellenberg[1]) Eisen und Chlor in ein und derselben Probe.

Etwa 0.2 g Substanz werden in 15 ccm Alkohol gelöst, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und etwa 2 Stunden unter Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure, um die Fällung von basischen Eisensalzen zu verhüten, auf dem Wasserbad erhitzt. Man filtriert von der Base, die sich oft in Form von unlöslichen Krystallen ausgeschieden hat und fällt das Eisen in der nur noch Anorganisches enthaltenden Flüssigkeit mit Ammoniak und das Chlor im Filtrat nach den üblichen Verfahren.

Über die Analyse von Ferri- und Ferrochloriddoppelsalzen aromatischer Basen macht ferner McKenzie Angaben[2]).

Auch explosive Eisensalze kommen vor. Ein derartiges Salz der Formel $Na_4Fe(ONC)_6 \cdot 2\,H_2O$, das der Elementaranalyse unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet, versetzt Nef mit wenig verdünnter Schwefelsäure, dampft ein und raucht ab. Der Rückstand wird in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgelöst, und das Eisen und Natrium auf gewöhnlichem Weg (als $Fe_2O_3$ und $Na_2SO_4$) bestimmt[3]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3 = 160$ | $Fe_2 = 112$ | 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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $FePO_4 = 151$ | $Fe = 56$ | 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. Erbium Er = 167,7.

Antipyrinerbiumnitrat geht durch Glühen in $Er_2O_3$ über[4]).

[1]) Ann. **356**, 291 Anm. (1907).
[2]) Am. **50**, 309 (1913).
[3]) Ann. **280**, 337 (1894).
[4]) Kolb, Z. an. **83**, 145 (1913).

## 15. Fluor F = 19.

Die Elementaranalyse fluorhaltiger aromatischer Substanzen läßt sich nach Wallach und Heusler[1]) ohne Schwierigkeiten bei Anwendung von Bleichromat ausführen.

Zur Analyse von Fluorbenzol wird die Substanz mit trocknem Benzol verdünnt und nach dem Hinzufügen von Natriumdraht im zugeschmolznen Rohr 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 noch vorhandene Alkoholat in der Schale abgebrannt und das rückständige Gemenge von Fluornatrium und Natriumcarbonat nach Fresenius[2]) verarbeitet.

Auch für den qualitativen Nachweis von Fluor in organischen Substanzen wird das metallische Natrium meist zu verwerten sein, wenngleich zu berücksichtigen bleibt, daß z. B. in den Diphenylverbindungen das Fluor erheblich fester gekettet ist als in den Benzolderivaten.

In der o.o-Fluornitrobenzoesäure konnte übrigens van Loon[3]) nach obiger Methode das Halogen nicht finden, da die Säure mit Natrium sofort unter Wasserstoffentwicklung ein in Benzol unlösliches Salz bildet, das von Natrium nicht weiter zersetzt werden kann. Wohl aber kann man das Fluor nachweisen, indem man 50 mg Säure mit 0.2% chemisch reinem Natriumhydroxyd und einem Tropfen Wasser vorsichtig im Silbertiegel schmilzt, dann die Schmelze auflöst, filtriert, mit Essigsäure eindampft und die Flußsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in Freiheit setzt, um sie an ihrer ätzenden Wirkung auf Glas zu erkennen[4]).

Durch die Elementaranalyse kann nicht entschieden werden, ob eine Oxy- oder eine Fluornitrobenzoesäure vorliegt; ist doch die Hydroxylgruppe (= 17) fast ebensogroß wie Fluor (= 19).

Das Fluor durch Glühen der Substanzen mit Kalk im Glasrohr als Fluorcalcium abzuscheiden gelingt durchaus nicht, man kann vielmehr die übrigen Halogene nach dieser Methode oder nach Carius bestimmen, ohne daß das Fluor abgespalten würde.

Der Grund, weshalb die Fluorbestimmungen solche Schwierigkeiten bereiten, liegt in der außerordentlich festen Bindung zwischen Halogen und Kohlenstoff. Will man also diese Bindung zerstören, so muß man die Substanz einer hohen, über 1000° liegenden, Temperatur aussetzen und dafür sorgen, daß diese hohe Temperatur in allen Teilen des Apparats herrscht, damit sich keine Anteile der Fluorverbindung unzersetzt verflüchtigen können.

Dies ist bereits Beekmann[5]) insofern gelungen, als er in zwei Fällen halbwegs genügende Bestimmungen in einem kostspieligen und komplizierten Platinapparat nach der Kalkmethode ausführte, wobei natürlich das Platin die Anwendung der erforderlichen großen Hitze ermöglichte.

Für diesen Zweck dient aber viel einfacher und in vorzüglicher Weise ein nach dem Mannesmannverfahren gezogenes, nahtloses Nickelrohr

---

[1]) Ann. **243**, 243 Anm. (1888).
[2]) Quant. Anal., 6. Aufl., **1**, 428.
[3]) Diss. Heidelberg (1896), S. 17.
[4]) Siehe auch V. Meyer und van Loon, B. **29**, 841 (1896).
[5]) Rec. **23**, 239 (1905).

von 40 cm Länge und 4—5 mm lichter Weite, dessen eines Ende mit Silberlot verschlossen wird (Hans Meyer und Hub[1]).

Das Rohr wird mit schwach nach aufwärts gerichtetem Ende auf zwei Träger gelegt und mittels starker Spaltbrenner, langsam vom offnen Ende vorwärtsschreitend, im ganzen 2 Stunden lang auf Gelbglut erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das entstandene Fluorkalium in bekannter Weise bestimmt.

Ein Rohr hält mindestens ein Dutzend Bestimmungen aus.

Fluorhaltige Derivate von Eiweißkörpern untersuchen Blum und Vaubel[2]) durch Schmelzen der Substanz mit Ätznatron und Salpeter im Nickeltiegel, Lösen, Filtrieren, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorbarium. Der erhaltene Niederschlag, der neben Fluorbarium noch Bariumsulfat 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 Fluorgehalt berechnet.

Die Derivate der Fettreihe geben viel leichter ihr Fluor ab[3]) als die aromatischen Substanzen. So zersetzen sich die von Landolph[4]) 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 weitern Probierröhre, die mit Chlorcalciumlösung gefüllt ist, eingetaucht. Beim nachherigen vorsichtigen Erhitzen mischt sich die zu analysierende Substanz allmählich mit der wäßrigen Lösung des Salzes und wird unter 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 Silber keine Trübung mehr hervorbringt. Um das während des Erhitzens gebildete kohlensaure Calcium zu entfernen, kann man dem Waschwasser etwas Essigsäure oder Salpetersäure zusetzen. Das Fluorcalcium wird hierauf getrocknet, geglüht und gewogen.

In ähnlicher Weise untersuchte Meslans[5]) das Acetylfluorid. 0.4—0.5 g Substanz in flüssigem Zustand werden rasch in eine mit eingeriebenem Stöpsel versehene Flasche gegossen, in der sich 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 Esssigsäure auf, verdampft auf dem Wasserbad, 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 Methylfluorid[6]) und Äthylfluorid[7]), in einer Kupferröhre, die mit einer Mischung

[1]) M. **31**, 933 (1910). — Slothouwer Rec. **33**, 327 (1914).
[2]) J. pr. (2) **57**, 383 (1898).
[3]) Siehe auch Paternò und Spallino, Atti Linc. (5) **16** II, 160 (1907). — Gazz. **37** II, 309 (1907).
[4]) B. **12**. 1587 (1879). — C. r. **96**, 580 (1883).
[5]) C. r. **114**, 1072 (1891).
[6]) Ann. chim. phys. (6) **19**, 266 (1890).
[7]) C. r. **107**, 993 (1888).

von 80 Teilen Kupferoxyd und 20 Teilen Bleioxyd gefüllt war, im Sauerstoffstrom vorgenommen. Die Enden der Röhre werden durch bleierne Schlangenrohre, durch die Wasser zirkuliert, gekühlt. Mittels Korkstopfen sind einerseits die Absorptionsgefäße, anderseits das Zuführungsrohr für das Fluoralkyl angefügt, das langsam über die dunkelrotglühende Oxydschicht geleitet wird. Schließlich wird 25 Minuten lang Sauerstoff eingeleitet.

Die Bestimmung des Fluors in gasförmigen organischen Fluorverbindungen bewirkt Meslans[1]) durch Oxydation mit Sauerstoffgas. Bei Vorhandensein genügender Mengen Wasserstoff wird das gesamte Fluor in Fluorwasserstoffsäure verwandelt. Diese läßt sich titrimetrisch mit Normallauge bestimmen oder gewichtsanalytisch nach Umwandlung in das unlösliche Calciumfluorid.

Bei der Untersuchung bedient sich Meslans folgenden Apparats: Ein Kolben aus starkem Glas (Glas für Verbrennungsröhren) von ca. 500 ccm Inhalt ist durch einen Gummistopfen geschlossen, der drei Bohrungen besitzt. Durch die eine Bohrung geht ein mit Hahn versehenes Glasrohr, in das ein Platinrohr eingeschmolzen ist. Letzteres reicht bis in das Innere des Kolbens. Durch die beiden andern Öffnungen des Gummistopfens sind zwei Glasröhren geführt, in die je ein starker Platindraht eingefügt ist. Der eine Platindraht steht im Innern des Kolbens in Berührung mit der Platinröhre, während der andre 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 andres Ende die Platinröhre berührt. Durch einen elektrischen Strom läßt sich die Spirale zum Glühen bringen.

Bei der Ausführung des Versuchs beschickt man den Kolben mit verdünnter Kalilauge von bekanntem Gehalt, evakuiert ihn und läßt alsdann etwa 400 ccm Sauerstoffgas eintreten. Der Druck im Innern soll etwa 10 mm betragen. Durch die mit Hahn 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 Hals, bringt ihn in fast horizontale Lage und schwenkt die Flüssigkeit so um, daß sie die Wände des Kolbens an allen Stellen des Bauchs bespült, so läßt sich 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 Kubikzentimeter Luft ein, um die in der Platinröhre befindlichen Anteile des Gases ebenfalls zur Verbrennung zu bringen.

Man hat nun nur noch nötig, das überschüssige Alkali durch Titration zu bestimmen, um die Menge der absorbierten Flußsäure 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 Flußsäure dampft man die Masse, die Fluorcalcium, Ätzkalk und Calciumcarbonat enthält, zur Trockne und glüht den Rückstand, um das Fluorcalcium leichter filtrieren zu können. Alsdann säuert man mit Essigsäure an und verfährt in bekannter Weise zur Bestimmung des Fluors[2]).

Moissan benutzt zur Fluorbestimmung in den Fluoralkylen die Zersetzbarkeit derselben durch konzentrierte Schwefelsäure.

[1]) Bull. (3) **9**, 109 (1893). — Z. anal. **33**, 470 (1894).
[2]) Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., **1**, 529.

Man bringt nach seiner Vorschrift[1]) ein abgemessenes Volum Fluorverbindung, das sich in einer durch Quecksilber abgesperrten Meßröhre befindet, mit ausgekochter Schwefelsäure zusammen. Durch Schütteln wird fast die ganze Gasmenge zur Absorption gebracht. Läßt man nun sieben bis acht Tage stehn, so findet sich alles Fluor in Fluorsilicium umgewandelt vor, das in ein andres Meßrohr übergefüllt und seinem Volumen nach bestimmt wird.

Aromatische Fluorverbindungen, die das Fluor in der Seitenkette enthalten, wie das $\omega$-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 Rohr, manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen am Rückflußkühler hydrolysierbar[2]).

Auch explosive Fluorverbindungen sind beschrieben worden, wie das Trifluorbromäthylen (Swarts[3]).

Fluorbestimmung in Vegetabilien: Ost, B. **26**, 151 (1893); in Zähnen: Gabriel, Z. anal. **31**, 522 (1892); Hempel und Scheffler, Z. an. **20**, 1 (1899); in Knochen; Carnot, Ann. des mines **1893**, 1.

Nach Gautier und Clausmann[4]) verascht man zur Fluorbestimmung in tierischen oder pflanzlichen Stoffen das mit 1—1.5% gelöschtem Kalk vermengte Produkt bei 600—650°. Die alkalisch reagierende, ungeschmolzene Asche enthält die Gesamtmenge des vorhandenen Fluors, das in Fluorkalium, und darauf in Fluorblei-Schwefelblei verwandelt und colorimetrisch bestimmt wird.

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 |

## 16. Gold Au = 197.2.

Das Gold organischer Doppelsalze läßt sich fast immer leicht durch Glühen der Substanz im Porzellantiegel bestimmen, doch gibt es auch flüchtige Goldverbindungen, wie das Diäthylgoldbromid $(C_2H_5)_2AuBr$, das bei 58°

[1]) C. r. **107**, 994 (1888).
[2]) Swarts, Bull. Ac. roy. Belg. (3) **35**, 375 (1898); (3) **39**, 414 (1900).
[3]) Bull. Ac. roy. Belg. (3) **37**, 357 (1899).
[4]) C. r. **154**, 1469, 1670, 1753 (1912). — Bull. (4) **11**, 787, 872 (1912). — C. r. **156**, 1348, 1425 (1913); **157**, 94 (1913).

schmilzt, bei raschem Erhitzen auf 70° explodiert und schon bei Zimmertemperatur sehr leicht verdunstet.

Zur Analyse dieser Substanz und ähnlicher Verbindungen löst man in Chloroform, fügt eine Lösung von Brom in Chloroform zu, dampft langsam zur Trockne und glüht[1]).

Wenn die zu untersuchende Substanz kostbar ist, empfiehlt sich die Scheiblersche Methode[2]), bei der sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch nach der Goldbestimmung noch eine Chlorbestimmung möglich ist.

Eine abgewogene Menge Salz wird in Wasser gelöst oder bei schwerlöslichen Substanzen nur darin suspendiert oder in alkoholisch-essigsaure Lösung gebracht[3]) und mit metallischem Magnesium (am besten Magnesiumband) versetzt[4]), wobei das Gold unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man kann bei schwer löslichen Substanzen auch auf dem Wasserbad operieren und mit einer passenden Säure ansäuern. Das abgeschiedene Gold läßt sich leicht mittels Dekantation durch ein Filter auswaschen. Danach entfernt man die zur Chlorbestimmung dienenden Filtrate und wäscht das Gold mit verdünnter Salzsäure, um Magnesium und Magnesiumhydroxyd zu beseitigen. Diese Methode wurde später nochmals von Villiers und Borg[5]) empfohlen, ihr Prinzip stammt von Roussin und Comaille[6]).

Man kann auch das Gold als Schwefelgold fällen und glühen. Im Filtrat wird das Chlor bestimmt (Bergh[7]).

Die „normalen" Golddoppelsalze sind nach der Formel $R \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt, die „modifizierten" besitzen meist die Formel $R \cdot AuCl_3$[8]).

Das explosive Diazobenzolgoldchlorid $C_6H_4N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zersetzte Grieß[9]) in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und glühte das abgeschiedene Schwefelgold.

Über Aurosalze siehe Gadamer, Arch. **234**, 31 (1896) und Schacht, Diss. Marburg (1897), S. 16. — Hermann, B. **38**, 2813 (1905).

Weiteres über Goldsalze siehe S. 803.

## 17. Kalium K = 39.15.

Bei der Elementaranalyse kaliumhaltiger Substanzen bleibt das Metall als Carbonat zurück. Genauer als die Wägung der solcherart zurückgehaltenen Kohlensäure, ist es, dem zu analysierenden Salz Substanzen zuzufügen, die alles Kohlendioxyd auszutreiben gestatten[10]). Als solche Zusätze werden Antimonoxyd, phosphorsaures Kupfer, Borsäure oder chromsaures Blei empfohlen; letzteres ist, mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Kaliumbichromat gemischt, für den angegebenen Zweck besonders geeignet.

---

[1]) Pope und Gibson, Proc. **23**, 245 (1907). — Soc. **91**, 2064 (1907).

[2]) B. **2**, 295 (1869).

[3]) Weinland und Herz, B. **45**, 2677 (1912).

[4]) Man überzeuge sich durch einen Vorversuch, ob das Magnesium in verdünnter Salzsäure rückstandslos löslich ist.

[5]) C. r. **116**, 1524 (1892).

[6]) Z. anal. **6**, 100 (1867).

[7]) Arch. **242**, 425 (1904).

[8]) Stöhr, J. pr. (2) **45**, 37 (1892). — Saggan, Diss. Kiel (1892), S. 18. — Brandes und Stöhr, J. pr. (2) **52**, 504 (1895). — Salkowski, B. **31**, 783 (1898). — Emde, Arch. **247**, 351 (1909). — Troeger und Müller, Arch. **252**, 483 (1914).

[9]) Ann. **137**, 52, 69, 91 (1866).

[10]) Gleiches gilt auch von den übrigen Alkalien und bis zu einem gewissen Grad auch von den Erdalkalien. — Siehe auch S. 171 und Mielck, Diss. Rostock (1909), S. 65.

Will man in derselben Probe gleichzeitig das Alkali bestimmen, so verfährt man nach Schwarz und Pastrovich[1]) folgendermaßen:

Man stellt sich durch Fällen von reinem, neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat und Auswaschen des chromsauren Quecksilbers durch Dekantation reines Quecksilberchromat dar, trocknet und glüht es in einem Porzellantiegel, wobei sehr fein verteiltes, reines Chromoxyd zurückbleibt. Dieses wird mit dem abgewognen, organischen Salz im Überschuß innig vermischt und in ein nicht zu kleines Platin- oder Porzellanschiffchen übertragen. Beim Verbrennen mit Sauerstoff werden die Carbonate 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 Anfang 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 Base genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalichromaten geschieht dies am einfachsten mit einer $^1/_{10}$n-Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalt 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 ältern Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer sauren Eisenoxydulsalzlösung von bekanntem Gehalt im Überschuß versetzt und das nicht oxydierte Eisenoxyd im Filtrat mit titrierter Permanganatlösung zurückmißt.

Nur bei explosiven Nitroprodukten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nötig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Überschuß von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromats vom 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 reines schwefelsaures Ammonium zu der kohligen Masse, spült diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammen und verjagt nun durch Erhitzen des Öhrs des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende Ammoniumcarbonat, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige Ammoniumsulfat. Man behandelt nun noch in gleicher Weise mit geringern Mengen salpetersaurem Ammonium und glüht schließlich.

Bei vielen Substanzen kann man auch gleich zu Beginn der Operation freie Schwefelsäure zusetzen, doch ist dann manchmal starkes Schäumen und Verlust durch Verspritzen kaum zu vermeiden.

Über Kaliumbestimmung im Harn siehe Přibram und Gregor, Z. anal. **38**, 401 (1899). — Drushel, Sill. (4) **26**, 555 (1909). — Alkalienbestimmung in Pflanzensubstanzen: Neubauer, Z. anal. **43**, 14 (1908).

Explosive Kaliumverbindungen, wie z. B. das diazoäthansulfosaure Salz[2]), dampft man mit verdünnter[3]) Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein und erhitzt hierauf langsam zum Glühen.

Explosive Kaliumsalze von Nitroverbindungen dampft man im Platin-

---

[1]) B. **13**, 1641 (1880).

[2]) E. Fischer, Ann. **199**, 303 Anm. (1879). — Van Dorp, Rec. **8**, 195, 198 (1889).

[3]) Am besten alkoholischer: siehe S. 263. — Siehe ferner Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1849 (1909). — Mielck, Diss. Rostock (1909), S. 64. — Kögel, Diss. Erlangen (1909), S. 23. — Hesse, Diss. Berlin (1909), S. 27.

tiegel mit Ammoniumsulfid ein, behandelt dann vorsichtig mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und raucht endlich ab[1]).

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 |

## 18. Kobalt Co = 59.

Zur Bestimmung des Kobalts in organischen Salzen glüht man die Substanz vorsichtig und wägt das zurückbleibende Kobaltoxydul; man bekommt dabei aber leicht, auch nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, infolge von Kohlenstoffeinschluß zu hohe Zahlen.

Genauere Resultate erhält man, wenn man die Kobaltverbindung im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt und so metallisches Kobalt zur Wägung bringt. Letzteres Verfahren empfiehlt sich auch für flüchtige Kobaltverbindungen[2]).

Oder man oxydiert die Substanz mit Natronlauge und Brom, filtriert das ausgeschiedene Oxyd ab und bestimmt das Metall elektrolytisch[3]).

Seltener[4]) bestimmt man das Kobalt als Sulfat. Eine Bestimmung des Kobalts als $Co_3O_4$ gibt Vaillant[5]) an.

Kobaltpikrat explodiert beim Erhitzen[6]).

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 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CoSO_4 = 155{,}1$ | Co = 59 | 0.38050 | 0.76100 | 1.14149 | 1.52199 | 1.90249 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 2.28299 | 2.66349 | 3.04398 | 3.42448 | 0.58035 — 1 |

[1]) Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1306 Anm. (1908).
[2]) Gach, M. **21**, 106 (1900).
[3]) Clinch, Diss. Göttingen (1904), S. 48. — V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), S. 36.
[4]) Reitzenstein, Z. an. **18**, 275 (1898).
[5]) Bull. (3) **15**, 517 (1896).
[6]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 488 (1908).

## 19. Kupfer Cu = 63.6.

Gewöhnlich wird das Kupfer in organischen Substanzen durch Glühen, zuletzt unter Zusatz von salpetersaurem Ammonium oder freier Salpetersäure als Oxyd bestimmt[1]). Meist ist indessen diese Vorsicht nicht vonnöten; dann genügt energisches Glühen in offnem Tiegel.

Die Kupfersalze der $\beta$-Diketone und ähnlicher die Gruppe $-CO-CH_2-CO-$ enthaltender säureartiger Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig[2]) und können daher nicht für sich allein, selbst nicht im Sauerstoffstrom, geglüht werden, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Anderseits lassen sie sich größtenteils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydieren, weil hierbei leicht Explosionen stattfinden, die nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind. Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten.

Das isovaleriansaure Kupfer ist ebenfalls flüchtig, sogar unzersetzt sublimierbar[3]), ebenso, wenn auch in geringerm Maß, das benzoesaure und cyclogallipharsaure Kupfer[4]).

Auch bei stickstoffhaltigen Substanzen ist die gleiche Beobachtung gemacht worden, so beim Kupfernatriumcyanurat und beim dimethylcyanursauren Kupfer[5]).

Manchmal gelingt es allerdings doch, die Zersetzung mit Salpetersäure durchzuführen[6]) oder mit Natronlauge zu fällen und das so abgeschiedene Kupferoxyd zu bestimmen[7]), auch werden die getrockneten Kupfersalze durch sehr vorsichtiges Erhitzen in vielen Fällen verlustlos zersetzt[8]); wo dies aber nicht möglich ist, empfiehlt es sich, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

Man kann zu diesem Behuf entweder mit Lösungen operieren, wie Dimroth[9]), der ein explosives Kupfersalz mit Salzsäure zersetzte und dann Schwefelwasserstoff einleitete, oder man operiert mit dem trocknen Salz.

Nach Walker verfährt man in solchen Fällen so, daß eine abgewogene Menge Substanz in einen Roseschen Tiegel gebracht und der Wirkung des Schwefelwasserstoffs 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 fortdauerndem Durchleiten von Schwefelwasserstoff, 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

---

[1]) Natürlich tritt, wenn man schon vor dem Zersetzen der organischen Substanz Ammoniumnitrat zusetzt, wie dies Rindl und Simonis getan haben [B. **41**, 839 (1908)], sehr leicht Verpuffung ein. — Man verwende nicht festes Ammoniumnitrat, sondern je einen Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung, mit der man das Kupferoxyd tränkt.

[2]) Combes, C. r. **105**, 870 (1887). — Ehrhardt, Diss. München (1889), S. 20. — Walker, B. **22**, 3246 (1889). — Claisen, Ann. **277**, 170 (1893). — Siehe auch Motylewski, B. **41**, 794 (1908).

[3]) Kinzel, Ph. C.-H. **43**, 37 (1902).

[4]) Kunz-Krause und Richter, Arch. **245**, 34 (1907).

[5]) Werner, Diss. Leipzig (1908), S. 43, 45. — Ley und Werner, B. **46**, 4048 (1913).

[6]) Dickmann und Stein, B. **37**, 3381 (1904). — Struensee, Diss. Berlin (1911), S. 24.

[7]) Kircher, Diss. (1885), S. 35.

[8]) Schulze und Winterstein, Z. physiol. **45**, 46 Anm. (1905).

[9]) B. **39**, 3911 (1906).

wägbare Form überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem mit dem Tiegel durch ein T-Rohr in Verbindung stehenden Entwicklungsapparat hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu konstantem Gewicht.

Wenn man eine halbe Stunde lang geglüht hat, darf man annehmen, daß die Reduktion zu Kupfersulfür bei nicht zu großen Substanzmengen vollständig ist. Natürlich läßt man im Wasserstoffstrom erkalten. Ein Versuch dauert in der Regel anderthalb Stunden.

Bemerkenswert ist, daß das dimethylpyrrolincarbonsaure Kupfer von Schwefelwasserstoff in neutraler Lösung überhaupt nicht angegriffen wird, während die Zersetzung in saurer Lösung vollkommen glatt erfolgt[1]).

Auch sonst ist, zur Verhinderung der Bildung von kolloidem Kupfer, Fällen in stark saurer Lösung zu empfehlen[2]).

Vaillant[3]) behandelt das Dithioacetylacetonkupfer mit Schwefelsäure und bestimmt das Kupfer elektrolytisch. Auch für halogenhaltige Kupfersalze, die natürlich nicht direkt geglüht werden können, weil sich sonst Halogenkupfer verflüchtigt, ist Abrauchen mit Schwefelsäure recht geeignet[4]).

Der Kupferdibromacetessigester wurde[5]) mit Soda und Salpeter geschmolzen, in Wasser gelöst, filtriert und das Kupferoxydhydrat geglüht. Im Filtrat konnte das Halogen bestimmt werden.

Analyse des monophenylarsinsauren Kupfers: La Coste und Michaelis, Ann. **201**, 210 (1880). — Explosive Kupferselenverbindungen: Stoecker und Krafft, B. **39**, 2199 (1906).

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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu_2S$ = 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 |

[1]) Zelinsky und Schlesinger, B. **40**, 2886 (1907).
[2]) Skraup, Ann. **201**, 296 Anm. (1880). — Hans Meyer, M. **23**, 438 Anm. (1902).
[3]) Bull. (3) **15**, 518 (1896). — Über elektrolytische Kupferbestimmung siehe auch Makowka, B. **41**, 825 (1908). — Witt, B. **48**, 771 (1915).
[4]) Liebermann, B. **41**, 839 (1908).
[5]) Wedel, Ann. **219**, 100 (1883). — Siehe Duisberg, Ann. **213**, 141 (1882).

## 20. Lanthan La = 139.0

Der Lanthangehalt im Lanthannitrat-Antipyrin wird durch direktes Glühen ermittelt, wobei $La_2O_3$ erhalten wird[1]).

## 21. Lithium Li = 7.

Über die Elementaranalyse lithiumhaltiger Verbindungen gelten die S. 282 für Kaliumsalze gemachten Bemerkungen.

Da das Lithiumcarbonat beim Glühen unzersetzt schmelzbar ist, kann man es als Rückstand im Schiffchen bestimmen.

Sonst führt man das Salz durch Abrauchen mit Schwefelsäure in das Sulfat über[2]).

Das pikrinsaure Lithium explodiert beim Erhitzen sehr heftig[3]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2CO_3 = 74$ | $Li_2 = 14$ | 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 | |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2SO_4 = 110$ | $Li_2 = 14$ | 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 | |

## 22. Magnesium 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 Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumsulfat ausgeführt, wenn man es nicht vorzieht, das Sulfat noch in das Pyrophosphat überzuführen[4]).

Magnesiumpikrat explodiert beim Erhitzen[5]).

Magnesiumdiphenyl wurde durch Wasser von 0° zerlegt und das erhaltene Magnesiumhydroxyd in Salzsäure gelöst, gefällt und als Pyrophosphat gewogen[6]).

[1]) Kolb, Z. an. **83**, 144 (1913).
[2]) z. B. Flade, Diss. Leipzig (1909), S. 26. — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), S. 32.
[3]) Beamer und Clarke, B. **12**, 1068 (1879). — Silberrad und Philips, Soc. **93**, 475 (1908).
[4]) Willstätter und Fritzsche, Ann. **371**, 70 (1910).
[5]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 479 (1908).
[6]) Fleck, Ann. **276**, 139 (1893).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MgO = 40.4 | 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 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MgSO_4$ = 120.4 | 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 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mg_2P_2O_7$ = 222.8 | $Mg_2$ = 48.8 | 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 |

## 23. Mangan Mn = 55.

Man führt die betreffenden Salze in der Regel durch starkes Glühen in Manganoxyduloxyd über[1]), seltner durch Ammoniak und Schwefelammonium in Mangansulfür[2]). Oder man raucht mit Schwefelsäure im Platintiegel ab, erhitzt bis zur beginnenden Rotglut und wägt als Sulfat[3]).

Manganpikrat explodiert beim Erhitzen[4]).

Zur Bestimmung von Mangan in tierischen Geweben[5]) erhitzt man ca. 0,2 g der getrockneten und gepulverten Substanz in einem Platintiegel, bis sie in der Hauptsache verbrannt ist, fügt Kaliumnitrat hinzu, bis eine homogene Schmelze hinterbleibt, läßt erkalten, löst in siedender verdünnter Salpetersäure, gibt Ammoniumpersulfat und einige Tropfen 10 proz. Silbernitratlösung hinzu, erhitzt zum Sieden bis die Reaktion beendigt ist, läßt erkalten und titriert die erhaltene Übermangansäurelösung mit arseniger Säure.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mn_3O_4$ = 229 | $Mn_3$ = 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 |

[1]) Ladenburg, Spl. **8**, 58 (1872). — Schück, Diss. Münster (1906), S. 36.
[2]) Milone, Gazz. **15**, 227 (1885).
[3]) V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), S. 41.
[4]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 487 (1908).
[5]) Bradley, Journ. Biol. Chem. **8**, 237 (1910).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MnS = 71 | 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 |

## 24. Molybdän Mo = 96.

Organische Molybdänverbindungen sind nur selten dargestellt worden.

Das Molybdänacetylaceton[1]) ist schon wenig über 90° flüchtig. Das Molybdän wurde in dieser Substanz als $MoO_3$ bestimmt.

Zur Analyse der Molybdänsäurealkylarsinate[2]) wird die abgewogene Substanz in einem Quarzkolben von 100 ccm Inhalt mit ca. 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang schwach gekocht und von Zeit zu Zeit ein Körnchen Salpeter zugesetzt. Die zuerst blaue Lösung wird nach vollkommenem Aufschluß farblos. Aus ihr wird das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat gefällt und in einem Teil des Filtrats die Molybdänsäure als $MoO_3$ bestimmt.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $MoO_3$ = 144 | 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 |

## 25. Natrium Na = 23.05.

In bezug auf die Bestimmung dieser Substanz gelten die für Kalium S. 282 gemachten Angaben. Die Bestimmung als Carbonat (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 Ammonium.

Sonst bestimmt man das Natrium als Sulfat.

Explosive Natriumverbindungen, wie das Natriumfulminat[3]) oder das Natriumpikrat[4]), werden in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und geglüht.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2CO_3$ = 106.1 | $Na_2$ = 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 |

[1]) Gach, M. **21**, 112 (1900). — Clinch, Diss. Göttingen (1904), S. 45.
[2]) Rosenheim und Bilecki, B. **46**, 550 (1913).
[3]) Carstanjen und Ehrenberg, J. pr. (2) **25**, 243 (1882). — Ehrenberg, J. pr. (2) **32**, 231 (1885).
[4]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 476 (1908).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Na_2SO_4 = 142.2$ | $Na_2 = 46.1$ | 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 |

## 26. Nickel Ni = 58.7.

Für die Bestimmung dieses Metalls gelten dieselben Maßregeln wie für Kobalt. Siehe S. 284. Man bestimmt es also entweder als Metall oder als Oxyd — nach Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen im Rohr mit rauchender Salpetersäure — gelegentlich aber auch als Sulfat[1]) durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (Schulze[2]).

Nickelpikrat explodiert beim Erhitzen[3]).

Bestimmung kleiner Nickelmengen in Speisen und Organen: Armit und Harden, Proc. Lond. Roy. Soc. **77**, B, 420 (1906). — Lehmann, Arch. f. Hyg. **68**, 423 (1909).

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 |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NiSO_4 = 154.8$ | Ni = 58.7 | 0.37930 | 0.75859 | 1.13789 | 1.51719 | 1.89649 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 2.27578 | 2.65508 | 3.03438 | 3.41367 | 0.57898 — 1 |

## 27. Osmium Os = 190.9.

Die Hexachlorosmeate der aliphatischen Ammoniumverbindungen werden nach Gutbier und Maisch[4]) folgendermaßen analysiert:

Die Präparate werden in tarierte Porzellanschiffchen eingewogen und in einer Verbrennungsröhre sehr sorgfältig durch heißen Wasserstoff zersetzt. Man muß bei dieser Operation, besonders zu Beginn, mit außerordentlich großer Vorsicht verfahren, da die Substanzen in dem heißen Gasstrom leicht schmelzen und unfehlbar verspritzen, wenn man die Flamme zu früh dem Schiffchen nähert. Ist der Prozeß richtig geleitet worden, so bleibt blättchenförmiges, prachtvoll

[1]) Reitzenstein, Z. an. **18**, 264 (1898).
[2]) Diss. Kiel (1906), S. 104. — Schück, Diss. Münster (1906), S. 13.
[3]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 489 (1908).
[4]) B. **43**, 3235 (1910). — Gutbier und Mehler, Z. an. **89**, 315 (1914).

glänzendes Metall zurück, das man zur Entfernung des Kohlenstoffs im lebhaften Wasserstoffstrom kräftig und direkt erhitzt und schließlich unter sauer stofffreiem Kohlendioxyd der Abkühlung überläßt.

Der ganze Prozeß wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

### 28. Palladium Pd = 106.

In Palladiumdoppelsalzen[1][2]) wird das Metall durch Glühen, eventuell im Wasserstoffstrom, bestimmt. Siehe unter Platin S. 290.

Das Chlor bestimmt man in solchen Doppelsalzen nach dem Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter[2]).

### 29. Phosphor P = 31.0.

Zur Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißverbindungen empfiehlt Dennstedt[3]), damit keine phosphorhaltige Kohle zurückbleibt, an Stelle der gewöhnlichen, glasierten Porzellanschiffchen unglasierte zu verwenden. Die bei der Verbrennung gebildete Phosphorsäure wird von der porösen Masse des Schiffchens aufgesaugt, während die abgeschiedene Kohle zurückbleibt und nun genügend mit dem Sauerstoff in Berührung kommt, um leicht und vollständig verbrannt zu werden. — Ist der Phosphorgehalt groß, dann muß die Verbrennung nach vollständiger Verkohlung der Substanz unterbrochen werden. Man stellt das Schiffchen nach dem Erkalten in eine flache Glasschale mit Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbad. Die Flüssigkeit dringt von außen in das Schiffchen und laugt die Phosphorsäure vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die Säure ab, wiederholt das Verfahren einige Male mit reinem Wasser, trocknet bei 120° und verbrennt von neuem. Auf diese Weise tritt vollständige Verbrennung ein und man erhält gut stimmende Zahlen, während sonst die Resultate unbefriedigend zu sein pflegen[4]).

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen dienen gewöhnlich die auf S. 232ff. für die Schwefelbestimmung angeführten Methoden.

Die Methode von Carius für sich allein angewendet läßt hier allerdings öfters im Stich oder erfordert mindestens sehr langes Erhitzen (16—24 Stunden[4]). Derartig resistente Substanzen müssen nach dem Erhitzen mit Salpetersäure und Neutralisieren mit Soda nach der Liebigschen Methode mit Ätzkali geschmolzen werden.

Verläßlichere Resultate werden nach der Brügelmannschen (auf S. 236 beschriebenen) Methode erhalten.

Titration der erhaltenen Phosphorsäure siehe S. 258 und 294.

So untersuchte beispielsweise Schaeuble[5]) das Trixylylphosphin folgendermaßen: Die Substanz wurde in einem Schiffchen mit feinkörnigem Natronkalk und Ätzkalk überdeckt und in eine etwa 11 mm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glas geschoben. Vor der Substanz befand sich eine ca. 12—14 cm lange, hinter ihr eine 8 cm lange Ätzkalkschicht, und zwar ohne Kanal. Die Röhre wurde dann ganz allmählich von beiden Enden nach

[1]) Cohn, M. **17**, 670 (1896). — Rosenheim und Maaß, Z. an. **18**, 334 (1898) Anm. — Barbieri, Atti Linc. **23** (I), 880 (1914).

[2]) Kurnakow und Gwosdarew, Z. an. **22**, 385 (1900).

[3]) Z. physiol. **52**, 181 (1907).

[4]) Siehe z. B. Evans und Tilt, Am. **44**, 364 (1910).

[5]) Diss. Rostock (1895), S. 9. — Siehe auch Michaëlis und Gentzken, Ann. **241**, 168 (1887). — Abel, Diss. Rostock (1909), S. 57.

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 Röhreninhalts mit molybdänsaurem Ammonium gefällt. Das phosphormolybdänsaure Ammonium wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und mit dem Magnesiagemisch als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und nach dem Glühen gewogen.

### Methode von Messinger[1]).

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 ccm Schwefelsäure (2 Teile konzentrierte Säure und 1 Teil Wasser) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und die Erwärmung etwa eine Stunde lang fortgesetzt. Mit dem Erhitzen darf man in keinem Fall zu weit gehn. 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 Wasserbad erwärmt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 ccm Ammoniummolybdatlösung und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünlich gefärbte Flüssigkeit wird abfiltriert, der Niederschlag mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 ccm Wasser) 6—8 mal dekantiert, dann aufs Filter gebracht und in 2 proz. warmem Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit, deren Menge nicht mehr als 40—50 ccm betragen darf, wird mit 4—5 Tropfen konzentrierter Citronensäurelösung versetzt (um Spuren von Chromverbindungen als Citrate in Lösung zu halten) und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

### Methode von Marie[2]).

Die zu analysierende Substanz wird zuerst in überschüssiger konzentrierter Salpetersäure (etwa 15—20 ccm auf 1 g Substanz) gelöst, auf das kochende Wasserbad gebracht und eine kleine Menge feingepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Das Permanganat löst sich und während sich die Lösung nach und nach entfärbt scheidet sich Braunstein aus. Man fügt wieder Permanganat zu, wartet die Entfärbung ab usw. und fährt so fort, bis die Lösung einige Minuten lang deutlich rot gefärbt bleibt.

Das verwendete Permanganat muß mindestens das 5—6fache Gewicht der angewendeten Substanz betragen, man nimmt um so mehr davon, je schwerer oxydabel sie ist; Ringverbindungen z. B. sind sehr resistent.

Man läßt erkalten und fügt tropfenweise 10 proz. 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 aus-

[1]) B. **21**, 2916 (1888).

[2]) C. r. **129**, 766 (1899). — Siehe hierzu auch Bordas, C. r. **134**, 1592 (1902). — Freundler, Bull. (4) **11**, 1041 (1912).

gewaschen werden. Um letzteres nachzuweisen, säuert man das ammoniakalische Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure an und fügt ein paar Tropfen Rhodanammonium 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 können, z. B. dem Calcium-Ammoniumsalz der acetodiphosphorigen Säure[1]), zu ausgezeichneten Resultaten und vermeidet die Unbequemlichkeit des Arbeitens im Einschmelzrohr.

Zur Phosphorbestimmung bei physiologisch-chemischen Analysen bemerkt Rieger[2]), daß man richtige Resultate nur dann zu erhalten hoffen darf, wenn man bei der üblichen Aufschließungsmethode[3]) Asche herstellt, die, in Salpetersäure gelöst, keine Spur Kohle mehr enthält, die also rein weiß ist.

Rieger verfährt beispielsweise für die Phosphorsäurebestimmung in der Milch[4]) folgendermaßen:

50 ccm Milch werden in einer geräumigen Platinschale unter öfterm Umrühren auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft, mit 3 Löffeln chemisch reiner, wasserfreier, fein gepulverter Soda verrührt und vorsichtig im Abzug verbrannt, darauf $^1/_4$ Stunde lang geglüht. Die vollkommene Veraschung der Milch wird zuletzt dadurch erreicht, daß man den in breiter, aber dünner Schicht befindlichen Schaleninhalt mit einer Mischung von 1 Teil Soda und 2 Teilen Kaliumnitrat gut bedeckt und unter Umrühren mit einem Glasstab über einem Dreibrenner glüht. Es entsteht dann eine weiße 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 die ganze Schmelze durch leichtes Zusammendrücken der Platinschale in einem oder mehreren großen Stücken herausheben. Man gibt sie in ein geräumiges Becherglas, ebenso den Glasstab, fügt verdünnte Salpetersäure zu und löst die Schmelze in dem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas in der Kälte. Inzwischen hat man in die Platinschale verdünnte Salpetersäure gegeben und fügt sodann zu dem im Becherglas gelösten Teil den in der Platinschale zurückgebliebenen gelösten Rest der Schmelze. Man erhält eine fast klare Flüssigkeit. Man kocht auf, behandelt mit Molybdänlösung usw.

Auf diese Weise können auch andre Nahrungsmittel, ferner Kot usw. analysiert werden.

Neben dieser Veraschungsmethode leistet auch das Verfahren von Röhmann und Keller[5]) in der Riegerschen Modifikation gute Dienste.

In einen Kjeldahl-Kolben werden z. B. 50 ccm Milch oder Urin gegeben und 5 ccm konzentrierte Salpetersäure zugefügt, um bei dem darauffolgenden Einengen auf ca. 20 ccm, das sehr vorsichtig zu geschehen hat, Überkochen zu vermeiden. Erst dann wird die eigentliche Oxydation durch 20 ccm rauchende Salpetersäure eingeleitet. Sobald die braunen Dämpfe durch Erwärmen verschwunden sind, läßt man abkühlen und fügt 20 ccm konzen-

---

[1]) H. v. Baeyer und Hofmann, B. **30**, 1973 (1897).
[2]) Z. physiol. **34**, 109 (1901).
[3]) Methode von Hoppe-Seyler.
[4]) Siehe hierzu auch Miller, Analyst **36**, 579 (1911). — Taylor und Miller, Journ. Biol. Ch. **18**, 215 (1914).
[5]) Z. physiol. **29**, 151 (1900). — Siehe auch Marcuse, Pflüg. **67**, 363 (1897).

trierte Schwefelsäure hinzu. Nachdem sich die Flüssigkeit, die man wieder erwärmt, schwarz gefärbt hat, werden 25 g Ammoniumnitrat in zwei Portionen zugegeben 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 Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode vollendet.

Man hat das bei der Oxydation gebildete Calciumsulfat vor der Fällung mit Magnesiamixtur abzufiltrieren.

Methoden der Phosphorbestimmung im Phosphoröl: Korte, Diss. Bern (1906). — Bohrisch, Ph. C.-H. **50**, 19 (1909). — Willstätter und Sonnenfeld, B. **47**, 2806 (1914).

Phosphorbestimmung in der calorimetrischen Bombe: Lemoult, C. r. **149**, 511 (1909).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mg_2P_2O_7 = 222.7$ | $P_2 = 62$<br>$P_2O_5 = 142$ | 0.27838<br>0.63757 | 0.55675<br>1.27514 | 0.83513<br>1.91272 | 1.11351<br>2.55029 | 1.39189<br>3.18786 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 1.67026<br>3.82543 | 1.94864<br>4.46300 | 2.22702<br>5.10058 | 2.50539<br>5.73815 | 0.44463 — 1<br>0.80453 — 1 |

Alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure unter Benützung der Säuregemisch-Veraschung nach Neumann[1]).

Erforderliche Lösungen:

1. 50proz. Ammoniumnitratlösung,
2. 10proz. Ammoniummolybdatlösung, kalt gelöst und filtriert,
3. $^1/_2$n-Natronlauge und $^1/_2$n-Schwefelsäure,
4. 1proz. alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung:

Die Substanz wird nach den S. 321 gegebenen Vorschriften verascht, wobei sogleich 20 ccm Säuremischung zugesetzt werden. Während des weitern Verlaufs der Veraschung tröpfelt man nur konzentrierte Salpetersäure zu. Man verdünnt auf 250 ccm, wobei außer dem Wasser so viel Ammoniumnitratlösung zuzugeben ist, daß in dem Viertelliter 15% davon vorhanden sind. Man erhitzt auf 60—70°, d. h. bis gerade Blasen aufsteigen, und setzt einen nicht gar zu großen Überschuß Molybdatlösung zu.

40 ccm reichen aus für 60 mg Phosphorsäureanhydrid; zu Proben, die 10—25 mg Phosphorpentoxyd enthalten, verwendet man ca. 40 ccm, zu solchen, die mutmaßlich weniger als 10 mg enthalten, 20 ccm Molybdatlösung.

Man schüttelt den entstandenen Niederschlag von phosphormolybdän-

[1]) Z. physiol. **37**, 129 (1902); **43**, 35 (1904). — Malcolm, J. Physiol. **27**, 355 (1902). — Cronheim und Müller, Z. f. diät. u. phys. Therap. **6** (1902/03). — Donath, Z. physiol. **42**, 142 (1904). — Ehrström, Skand. Arch. Physiol. **14**, 82 (1904). — Wendt, Skand. Arch. Physiol. **17**, 215 (1905). — Rubow, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. **57**, 71 (1905). — Plimmer und Bayliss, J. Physiol. **33**, 441 (1906). — Glikin, Bioch. **4**, 240 (1907). — Erlandsen, Z. physiol. **51**, 85 (1907). — Gregersen, Z. physiol. **53**, 453 (1907). — Plimmer, Soc. **93**, 1502 (1908). — Wolf und Österberg, Bioch. **29**, 436 (1910).

saurem Ammonium etwa $^1/_2$ Minute gründlich durcheinander und läßt 15 Minuten stehn. Dann filtriert und wäscht man durch Dekantation, wobei man aschefreie Faltenfilter von 5—6 cm Radius benützt. Vor dem Filtrieren wird das Filter mit 15 proz. Ammoniumnitrat befeuchtet, um die Filterporen zu verengen.

Um bequem zu dekantieren, legt man die Rundkolben in einen Stativring, etwas höher als das Filter, und läßt durch Neigen des Kolbenhalses die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen, indem man den Zufluß nach dem Abfluß regelt. Zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag fügt man 150 ccm eiskaltes Wasser, schüttelt kräftig und läßt absitzen. Währenddessen wird auch das Filter 1—2mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Man dekantiert und wäscht noch 3—4mal in gleicher Weise, bis das Waschwasser gerade nicht mehr gegen Lackmuspapier sauer reagiert.

Nunmehr gibt man das Filter in den Kolben zurück, zerteilt es durch heftiges Schütteln in der ganzen Flüssigkeit und löst den gelben Niederschlag, indem man gemessene Mengen Natronlauge hinzufügt, unter beständigem Schütteln und ohne Erwärmen gerade zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Sodann werden noch 5—6 ccm Lauge zugesetzt und gekocht (ca. $^1/_4$ Stunde), bis in den Wasserdämpfen durch feuchtes Lackmuspapier kein Ammoniak mehr nachweisbar ist. Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ergänzung der Flüssigkeitsmenge auf ca. 150 ccm muß durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung starke Rotfärbung eintreten, widrigenfalls nochmals nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Lauge gekocht werden muß. Dann übersättigt man mit ca. 1 ccm Schwefelsäure, vertreibt durch Kochen die Kohlensäure und titriert zurück.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_2$n-Lauge mit 1.268 multipliziert, ergibt die Menge Phosphorsäureanhydrid in Milligrammen.

Zieht man vor, mit $^1/_{10}$n-Lauge zu arbeiten, so ist:

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10}\text{n-Lauge} = 0.2536\ P_2O_5 = 0.11075\ P.$$

### 30. Platin Pt = 194.8 [1]).

Im allgemeinen wird das Platin in den organischen Doppelsalzen durch Glühen der Substanz als Metall gewogen.

In platinhaltigen Derivaten der Pikrinsäure und Pikrolonsäure wurde das Metall durch vorsichtiges Erhitzen in einem Quarzrohr mit etwas Schwefel- oder Salpetersäure und darauf folgendes Glühen bestimmt [2]).

Zur Analyse des explosiven Diazobenzoldoppelsalzes $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$ und andrer derartiger Salze, die beim Erhitzen verpuffen, vermischte Grieß die Substanz mit kohlensaurem Natrium, und erhitzte dann zum Glühen [3]).

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 Rückstand [4]).

Trimethylplatiniumjodid und -sulfat werden durch vorsichtiges Erhitzen mit Jod und Chloroform, Trimethylplatiniumhydroxyd mit Jodwasserstoffsäure zersetzt [5]).

[1]) Siehe auch S. 803. — Iridiumbestimmung: Ottenstein, Z. an. **89**, 345 (1914). — Ruthenium: Gutbier und Kraus, J. pr. (2) **91**, 107 (1915).

[2]) Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

[3]) Ann. **137**, 52, 63 (1866).

[4]) Ann. **199**, 320 (1879).

[5]) Pope und Peachey, Soc. **95**, 572, 574, 575 (1909).

Platindoppelsalze von Arsoniumbasen[1]) werden nach La Coste und Michaëlis folgendermaßen analysiert:

Die in einem Porzellanschiffchen abgewogene, lufttrockene Substanz wird in einer Verbrennungsröhre in schwachem Luftstrom 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 Wasserstoffstrom von den letzten Spuren Arsen befreit.

Über die Analyse von Chloroplatinaten nach Edinger siehe S. 221.

Über die Scheiblersche Methode siehe unter Gold S. 282.

In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus der Analyse des Platinsalzes erschlossen werden kann, ist eine Bestimmung des Chlors natürlich unerläßlich. Die Cariussche Methode ist für diesen Zweck nicht anwendbar, weil die Platinchlorwasserstoffsäure mit dem Silbernitrat reagieren würde; die Chlorbestimmung nach der Kalkmethode macht die gleichzeitige Platinbestimmung schwierig und unbequem.

Wallach[2]) empfiehlt deshalb 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 Lösung von $^1/_2$—1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen. Der überschüssige Alkohol wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt und der Alkohol durch vorsichtiges Nähern einer Flamme entzündet. Es brennt nun der Alkohol und das Alkoholat ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen und Spritzen ab. War der Alkohol aber stark wasserhaltig, oder hatte das Alkoholat Wasser angezogen, so macht sich beim Abdampfen immer mehr oder weniger starkes Spritzen bemerklich und die Genauigkeit der Analyse wird in Frage gestellt.

Das Platinsalz wird dabei unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die Schale noch kurze Zeit 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 der die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filters und der Kohle geglüht und gewogen.

Hoogewerff und van Dorp[3]) fügen zur wäßrigen Lösung des Chloroplatinats reines Natriumamalgam und bestimmen das Chlor nach der Fällung des Platins im Filtrat.

## 31. Quecksilber Hg = 200.3.

Um das Quecksilber bei der Elementaranalyse zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, ziehen A. W. Hofmann[4]), Nicholson[5]), sowie Frankland und Duppa[6]) das vordre Ende des Ver-

[1]) Ann. **201**, 214 (1880).

[2]) B. **14**, 753 (1881). — Gansser, Z. physiol. **61**, 34 (1909). — Borsche und Gerhardt, B. **47**, 2911 (1914). — Bredenberg, Diss. Erlangen (1914), S. 31.

[3]) Rec. **9**, 55 (1890).

[4]) Ann. **47**, 63 (1843).

[5]) Ann. **62**, 79 (1847).

[6]) Ann. **130**, 107 (1864). — E. Fischer, B. **40**, 387 (1907). — Anschütz, Ann. **359**, 208 (1908). — Abelmann, B. **47**, 2935 (1914).

brennungsrohrs zu einer 8—10 cm langen, engen Röhre aus, die mittels eines Kautschukschlauchs direkt mit dem Chlorcalciumröhrchen verbunden werden kann. Einige Zentimeter 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 Rohrs hält man durch Einstellen in kaltes Wasser kühl[1]).

Bei Beendigung der mit Kupferoxyd im offnen Rohr ausgeführten Verbrennung wird, während der Luftstrom noch durchstreicht, der dem Kupferoxyd zunächst befindliche ausgezogene Teil der Röhre etwas aus dem Ofen herausgeschoben. Nachdem man sorgfältig mittels eines Brenners alle Quecksilberkügelchen, die sich etwa in dem ausgezogenen Hals befanden, in die U-förmige Röhre getrieben hat, wird letztere mit einer Lötrohrflamme abgeschmolzen. Nachdem der Kaliapparat abgenommen ist, wird eine zweite Chlorcalcium-(Schwefelsäure-)Röhre an seine Stelle vorgelegt (zur Abhaltung der äußern Feuchtigkeit) und das freie Ende mit einer gut wirkenden Luftpumpe in Verbindung gebracht. Es muß nun in dem System eine Stunde lang Minderdruck 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.

Nach dem Wägen der ausgetrockneten U-förmigen Röhre wird ihr zugeschmolzenes Ende am Gebläse erhitzt, während man von der andern Seite trockne 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).

Verzichtet man auf die Quecksilberbestimmung, so verbrennt man mit Kupferoxyd und vorgelegtem Bleisuperoxyd, das auf 150—160° erhitzt wird[2]) (15 cm lange Schicht), oder läßt bloß das Verbrennungsrohr 15—20 cm aus dem Ofen herausragen[3]).

Um Quecksilber mit Halogen gleichzeitig zu bestimmen, geht man ähnlich vor, indem man[4]) das nach S. 212 mit Kalk (und Magnesit) beschickte Rohr an seinem offnen Ende U-förmig auszieht, nachdem man bei *A* (Fig. 167) einen kleinen Pfropfen von halogenfreiem Asbest 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.

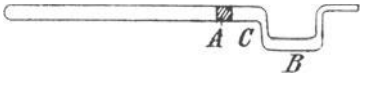


Fig. 167. Quecksilberbestimmung.

Bei besonders genauen Analysen fängt man die letzten Spuren Quecksilber, die aus der U-förmigen Röhre entweichen könnten, in vorgelegten Goldplättchen auf, die sich mit dem Quecksilber amalgamieren[5]).

[1]) Dimroth, B. **32**, 759 Anm. (1899).
[2]) Konek-Norwall, Ch. Ztg. **31**, 1185 (1907).
[3]) Goy, Diss. Marburg (1908). S. 37.
[4]) Hofmann, Ann. **47**, 63 (1843). — Anderson, Ann. **63**, 380 (1847). — Siehe auch Bunsen, Ann. **37**, 41 (1841).
[5]) Erdmann und Marchand, J. pr. (1) **31**, 393 (1844). — Vgl. auch König, J. pr. (1) **70**, 64 (1856). — Abelmann, B. **47**, 2936 (1914).

Für schwefelhaltige Substanzen ist das Verfahren nicht gut anwendbar.

Solche Körper, wie das phenylcarbithiosaure Quecksilber, schließt man mit Salpetersäure im Rohr auf und reduziert das Quecksilber, das schließlich als Chlorür bestimmt wird, mit phosphoriger Säure[1]).

Biltz und Mumm schließen im Rohr mit Salpetersäure auf[2]) und fällen als Quecksilbersulfid[3]).

Oftmals ist ein eigentliches Aufschließen der Substanz nicht notwendig. Man kocht bloß einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein[4]). Die Substanz braucht dabei in der Regel nicht gelöst zu werden[5]); für die Analyse der Oxymercabide[6]) 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 S. 172 gegebenen Kautelen auszuführen.

Quecksilberdibenzyl wird durch 2—3stündiges Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170° unter Abscheidung des Metalls zerlegt[7]).

Die Quecksilberbestimmung in jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk im Kohlendioxydstrom und Wägung des abdestillierten Metalls. Löst man die Substanz in Salzsäure (Chlornatriumzusatz) und behandelt in der Hitze mit Bromwasser und dann mit Schwefelwasserstoff, so sind die erhaltenen schwarzen Niederschläge jodhaltig und die Quecksilberzahl wird um 2—3% zu hoch gefunden (Sand[8]).

Zur Bestimmung des Quecksilbers in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ist es nach Schiff[9]) erforderlich, die organische Substanz vorerst vollständig (durch Eindampfen mit Königswasser, eventuell unter Zugabe von Kaliumchlorat) zu zerstören. Das Quecksilber wird dann am besten durch Erwärmen mit phosphoriger Säure als Kalomel bestimmt. Siehe Vanino und Seubert, B. **30**, 2808 (1897).

Bestimmung des Quecksilbers in Oxyphenylendiquecksilberacetat und Mercurisalicylsäure: Brieger, Arch. **250**, 62 (1912).

### Bestimmung des Quecksilbers nach Rupp und Nöll[10]).

Wird die organische Substanz nach Kjeldahl oxydiert, so läßt sich nachher das Quecksilber nach der Gleichung:

$$HgSO_4 + 2\,NH_4SCN = Hg(SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

titrimetrisch mit Rhodanammonium und Ferriammoniumsulfat bestimmen.

---

[1]) Pohl, Diss. Berlin (1907), S. 21.

[2]) Siehe dazu Hilpert und Grüttner, B. **48**, 911 (1915).

[3]) B. **37**, 4420 (1904). — Siehe auch Stamm, Diss. Würzburg (1909), S. 25. — Thon, Diss. Rostock (1910), S. 49. — Brieger und Schulemann, J. pr. (2) **89**, 131 (1914).

[4]) Schenk und Michaëlis, B. **21**, 1501 (1888). — Kunz-Krause und Richter, Arch. **245**, 34 (1907). — Biß, Diss. Berlin (1911), S. 26.

[5]) Pesci, Gazz. **23** II, 533 (1893).

[6]) K. A. Hofmann, B. **31**, 1905 (1898).

[7]) Wolff, B. **46**, 65 (1913).

[8]) B. **34**, 1388 Anm. (1901).

[9]) Ann. **316**, 247 (1901).

[10]) Arch. **243**, 1, 244, 300, 536 (1905). — Rupp, B. **39**, 3702 (1906); **40**, 3276 (1907). — Rupp und Kropat, Apoth. Ztg. **27**, 377 (1912).

0.3 g des Präparats werden mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem ca. 150 ccm fassenden Kochkölbchen zusammengebracht und dieses durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen, der ein 40—50 cm langes, am obern Ende erweitertes Steigrohr trägt, verschlossen. Man erhitzt sodann in geneigter Stellung auf dem Drahtnetz zum leichten Sieden, bis die Mischung wasserklar geworden ist. Nunmehr läßt man durch das Trichterrohr, um es auszuspülen, 5—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch einlaufen, worauf das Steigrohr entfernt wird. Alsdann gibt man sofort einige Körnchen Kaliumpermanganat hinzu, 0.1—0.2 g, so daß das Reaktionsgemisch sich rot färbt. Hierauf wird nochmals einige Augenblicke auf dem Drahtnetz erhitzt, um die Permanganatfärbung zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser auf ca. 100 ccm, gibt dann ca. 2 ccm Eisenalaunlösung als Indikator hinzu und titriert unter fortgesetztem Schütteln mit $^1/_{10}$n-Rhodanlösung auf eintretende Braunrotfärbung.

Ein Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0.010015 g Quecksilber.

Das Verfahren ist überall anwendbar, wo halogenfreie Quecksilberverbindungen vorliegen[1]).

Analyse der Additionsprodukte von Oxoniumbasen und Quecksilberchlorid: Straus, B. **37**, 3284 (1904).

Zur Bestimmung von Quecksilber im Harn, in Leichenteilen usw. sind viele Vorschriften angegeben worden. Sie beruhen zumeist auf Zerstörung der organischen Substanz durch Chlor (Kaliumchlorat und Salzsäure) oder Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (Palme), Reduktion des Quecksilbersalzes mit Zinnchlorürlösung, Kupferpulver oder Zinkstaub und Fixation desselben mit Gold oder metallischem Kupfer.

Die Bestimmung selbst erfolgt entweder durch Wägung oder colorimetrisch durch Beobachtung der Gelbfärbungen, die durch Schwefelwasserstoffwasser in den sehr verdünnten Quecksilbersalzlösungen entstehn, oder endlich elektrolytisch[2]).

Von den zahlreichen diesbezüglichen Vorschlägen seien die von Ludwig und Zillner, Medizin. Chemie, 2. Aufl., S. 223—225 (1895); Wien. Klin. Wochenschr. **1889**, Nr. 45; **1890**, Nr. 28—32; Z. öst. Apoth. Ver. **43**, **54** (1881); 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, 482 (1902) und Werder, Z. anal. **39**, 358 (1900), sowie dasjenige von Lomholt und Christiansen, Bioch. **55**, 216 (1913) erwähnt. — Siehe auch S. 250.

Das von Werder verbesserte Schumacher-Jungsche Verfahren, das zum Teil in Anlehnung an die Methoden von Winternitz und Jolles ausgearbeitet ist, wird folgendermaßen ausgeführt.

Ein Liter Harn[3]) wird in einem Zweiliterkolben, der einen kurzen Glaskühler trägt, unter Zusatz von 15—20 g chlorsaurem Kalium und ungefähr 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, bis sich durch Hellerwerden der anfänglich tiefroten Flüssigkeit Einwirkung des nascieren-

---

[1]) Brieger und Schulemann, J. pr. (2) **89**, 132 (1914).

[2]) Jänecke, Z. anal. **43**, 547 (1904). — Enoch, Z. öff. Ch. **13**, 307 (1907). — Palme, Z. physiol. **89**, 345 (1914).

[3]) Für die Untersuchung andrer physiologischer Ausscheidungsprodukte, Leichenteile usw. sind entsprechende geringe Änderungen der Aufschließungsmethode notwendig. — Siehe auch Beckers, Arch. **251**, 4 (1913).

den Chlors wahrnehmbar macht. Dann bleibt der Kolben 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehn, wird hierauf zur Vertreibung des überschüssigen Chlors wieder erwärmt, dann werden ungefähr 100 ccm klare Zinnchlorürlösung zugesetzt, mit kaltem Wasser gekühlt und durch ein Asbestfilter filtriert. Der Niederschlag, der neben wenig organischer Substanz das vorhandene Quecksilber enthält, wird ein wenig gewaschen und dann quantitativ mit wenig Kalilauge und Wasser in einen 300 ccm fassenden Kolben gespült, unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad 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 anliegendem Filter befindet, in einen 200—300 ccm fassenden Kolben abgesaugt, so wenig wie möglich nachgewaschen und die noch warme Lösung mit 10—20 ccm Zinnchlorür versetzt. Darauf wird sie durch ein Filtrieramalgamierröhrchen (Fig. 168) 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 trocknen Luftstrom, wobei es anfangs ganz wenig angewärmt wird, und wägt bis zur Gewichtskonstanz. Darauf wird das Quecksilber, wieder im Luftstrom, weggeglüht, wozu starkes Erhitzen erforderlich ist.

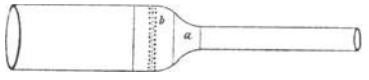



Fig. 168.
Filtrieramalgamierröhrchen.

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, die 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 über freier Flamme allmählich stark erhitzt wird, durch ein Porzellanröhrchen reiner Wasserstoff eingeleitet. Nach ungefähr 15 Minuten ist die Reduktion des Goldchlorids beendet, und der Asbest zeigt sich mit zum Teil hellglänzendem, sehr fein verteiltem, metallischem Gold bedeckt. Er wird mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Füllung der Filtrieramalgamierröhren wird in die Verengung zuerst ein dichter Asbestpfropf *a*, darüber eine Schicht Goldasbest, dann eine Lage feinkörniges Gold *b* und darüber eine zweite Schicht Goldasbest gebracht. Vor der erstmaligen Anwendung sind die auf Absaugkolben aufgesetzten Röhrchen mit Salzsäure, Wasser, Alkohol, und Äther zu waschen und im Luftstrom gut auszuglühen.

Jodide beeinträchtigen die Ausführbarkeit dieser Methode nicht.

Um gleichzeitig mit der quantitativen Quecksilberbestimmung nachzuweisen, daß der Glühverlust des Filtrierröhrchens nicht etwa von andern zufälligen, in der Glühhitze gleichfalls flüchtigen Substanzen herrührt, schaltet Werner (a. a. O.) an dem in Fig. 168 abgebildeten Apparat unmittelbar an den verjüngten Teil des Röhrchens eine Röhre von der abgebildeten Form ein (Fig. 169).

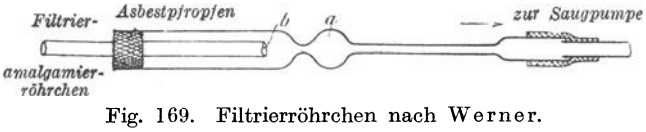



Fig. 169. Filtrierröhrchen nach Werner.

Die Dichtung wird am geeignetsten durch eine Asbestumwicklung her-

gestellt. Den Quecksilberspiegel treibt man durch Erhitzen in den bauchigen Teil, also auf Stelle *a* des zweiten Röhrchens, schneidet es nach Beendigung des Versuchs 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 seiner Menge mehr oder weniger deutlich die charakteristischen Anflüge von rotem Quecksilberjodid (Methode von Neubauer[1]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| HgS = 232.3 | 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 |

## 32. Rubidium Rb = 85.5.

Rubidiumsalze werden nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure verascht[2]), seltner wird das Rubidium als Chlorid bestimmt[3]).

Rubidiumpikrat explodiert beim Erhitzen[4]).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Rb_2SO_4$ = 267 | $Rb_2$ = 171 | 0.64048 | 1.28096 | 1.92144 | 2.56192 | 3.20240 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 3.84288 | 4.48336 | 5.12384 | 5.76432 | 0.80651 — 1 |

## 33. Samarium Sm = 150.4.

Antipyrinsamariumnitrat geht durch Glühen in $Sm_2O_3$ über[5]).

## 34. Sauerstoff O = 16.

Der Sauerstoffgehalt organischer Substanzen wird ausschließlich indirekt bestimmt, was allerdings voraussetzt, daß man sich von der Abwesenheit andrer als der bestimmten Elemente vergewissert hat. Zu welchen Irrtümern das Unterlassen dieser Vorsichtsmaßregel Gelegenheit geben kann, ist in der Einleitung zu diesem Kapitel[6]) betont worden. Die bis jetzt ausgearbeiteten Methoden zur Sauerstoffbestimmung sind überaus umständlich und nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, so daß sie auch kaum jemals von andern als ihren Erfindern benutzt worden sind.

[1]) Z. anal. **17**, 399 (1878).

[2]) Van der Velden, J. pr. (2) **15**, 154 (1877). — Salway, Diss. Leipzig (1906), S. 39. — Fladde, Diss. Leipzig **24**, 28, 32 (1909). — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), S. 29, 30.

[3]) Windaus, B. **41**, 617 (1908). — Als $Rb_2PtCl_6$: B. **41**, 2560 (1908). — Siehe S. 270.

[4]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 476 (1908).

[5]) Kolb, Z. an. **83**, 145 (1913).

[6]) S. 154.

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“[1]).

Im nachfolgenden sind kurz die wichtigsten auf die Sauerstoffbestimmung abzielenden Vorschläge zusammengestellt.

### Methode von Baumhauer[2]).

Die organische Substanz wird mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom verbrannt, wobei schließlich der zur Beendigung der Oxydation notwendige Sauerstoff aus einer gewogenen Menge Silberjodat (nach einem Vorschlag Ladenburgs) entwickelt wird. Dabei regeneriert sich auch das reduzierte Kupferoxyd und der überschüssige Sauerstoff wird von einer besondern Schicht metallischen Kupfers aufgenommen. Letzteres wird dann mit reinem Wasserstoff reduziert und das dabei gebildete Wasser gewogen.

### Methode von Ladenburg[3]).

Die Substanz wird in einem gewogenen Einschmelzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure und überschüssigem gewogenem Silberjodat erhitzt, nach dem Erkalten vorsichtig geöffnet, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung versetzt und das durch unverbrauchtes Silberjodat ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung 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 Maumené[4]).

Die mit phosphorsaurem Calcium 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 im Kohlendioxyd und im Wasser befindlichen, und der dem reduzierten Blei entsprechenden Sauerstoffmenge.

### Methode von Mitscherlich[5]).

Die organische Substanz wird entweder mit Chlor (Kaliumplatinchlorid) zerlegt und der Sauerstoff durch Wägung des entstandenen Kohlenoxyds und der Kohlensäure festgestellt — oder die Kohlenstoffverbindungen werden mit Quecksilberoxyd verbrannt. Durch Wägung des durch Reduktion entstandenen Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen der letztern von der in den Verbrennungsprodukten vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der untersuchten Substanz gefunden. — Mitscherlich ermöglicht es durch die weitre Ausbildung seines Verfahrens Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel in einer Operation zu bestimmen. „Daß diese schwierige Aufgabe

---

[1]) Dennstedt, Entwicklung der organischen Elementaranalyse, S. 91.

[2]) Ann. **90**, 228 (1854). — Jb. **1855**, 768. — Z. anal. **5**, 141 (1866).

[3]) Ann. **135**, 1 (1865).

[4]) J. pr. (1) **84**, 185 (1861). — C. r. **55**, 432 (1861).

[5]) Pogg. **130**, 536 (1841). — Z. anal. **6**, 136 (1867). — B. **1**, 45 (1868). — Z. anal. **7**, 272 (1868). — B. **6**, 1000 (1873). — Tageblatt der 47. Naturf.-Vers. **1874**, 122. — B. **7**, 1527 (1874). — Z. anal. **15**, 371 (1876).

tatsächlich lösbar ist" — sagt Dennstedt[1]) — „beweisen die Beleganalysen, aber niemand, auch nicht die tapfersten Chemiker, haben sich je an die Wiederholung dieses Verfahrens herangewagt."

Methode von Phelps[2]).

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 entwickelt Chlor, das durch Kaliumarsenit von bekannter Stärke absorbiert wird. Der Überschuß des letztern wird mit Jodlösung zurücktitriert.

Methode von Boswell[3]).

Die Substanz wird im Wasserstoffstrom in einer Quarzröhre auf hohe Temperatur erhitzt, und die Zersetzungsprodukte über eine lange Schicht auf Weißglut erhitzte Kohle geleitet. Aller Sauerstoff soll dadurch in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd übergehn, die gewogen werden. — Oder man erhitzt im Stickstoffstrom und leitet die Dämpfe über Kupferoxyd, dessen reduzierte Menge bestimmt wird[4]).

Andre mehr oder weniger phantastische Vorschläge zur direkten Sauerstoffbestimmung stammen von Persoz[5]), Strohmeyer[6]), Wanklyn und Frank[7]), Cretier[8]) u. a.

### 35. Scandium Sc = 44.1.

Das Scandiumacetylacetonat ist schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur flüchtig und sublimiert leicht. Die Bestimmung des Metalls muß daher so erfolgen, daß man mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man nach dem Eindampfen das zurückbleibende Sulfat zu Oxyd $Sc_2O_3$ verglüht[9]).

### 36. Selen Se = 79.1.

Eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selens dürfte es noch nicht geben[10]); so konnten Hofmann[11]) in den Selenazolverbindungen und Paal[12]) im Selenoxen das Selen „in Anbetracht des Mangels einer guten Methode" nur qualitativ nachweisen.

Rathke[13]) verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom und leitet die Dämpfe über glühenden Kalk, aus dem dann durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefliger Säure das Selen abgeschieden wird, oder oxydiert mit Chromsäure oder Salpetersäure (von 1.4 spez. Gew.) im Rohr bei 200° und fällt mit schwefliger Säure.

Die Elementaranalyse wird mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleioxyd vorgenommen.

[1]) Entwickl. d. Elem.-Anal. S. 93.
[2]) Silliman (4) **4**, 372 (1897).
[3]) Am. soc. **35**, 284 (1913).
[4]) Am. soc. **36**, 127 (1914).
[5]) Ann. chim. phys. (2) **75**, 5 (1840).
[6]) Ann. **117**, 243 (1851).
[7]) Jb. **1863**, 700.
[8]) Z. anal. **13**, 1 (1874).
[9]) R. J. Meyer und Winter, Z. an. **67**, 415 (1910).
[10]) Siehe auch Bartal, Ch. Ztg. **30**, 810, 1044 (1906). — Lesser und Weiß, B. **46**, 2649 (1913).
[11]) Ann. **250**, 297 (1889).
[12]) B. **18**, 2255 (1885).
[13]) Ann. **152**, 206 (1869).

Über die Analyse des o-Cyanbenzylselencyanids schreibt Drory[1]): „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 Natriumbisulfit ausgefällt." Anderseits „wurde die Substanz in ca. 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, die erhaltene grüne Lösung nach dem Erkalten in ca. 150 ccm 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 Chlorbarium und Wägung des Selens als selensaures Barium kein ganz zuverlässiges Verfahren ist, so habe ich davon Abstand genommen, weitere Selenbestimmungen auszuführen."

Das Triäthylselenjodid wurde von Pieverling[2]) mit einer hinreichenden 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 gesättigten Lösung schwefliger Säure vollständig reduziert.

Nach Michaelis und Röhmer[3]) bedingt aber das Eindampfen mit Selen immer Verluste. Sie empfehlen, die Substanz mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure im Rohr auf 180° zu erhitzen, dann den in einen Kolben gespülten Rohrinhalt mit einem großen Überschuß konzentrierter Salzsäure einige Stunden am Rückflußkühler zu kochen, wodurch alle Salpetersäure zerstört wird. Dann wird die eventuell filtrierte Flüssigkeit längere Zeit mit schwefligsaurem Natrium erhitzt, das ausgeschiedene Selen abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Stolle dampft[4]) nach der Oxydation mit Salpetersäure unter Kochsalzzusatz ein und reduziert durch sechsstündiges Kochen mit Hydroxylamin, nach der Methode von Jannasch und Müller[5]); Edinger und Ritsema[6]), die im übrigen ähnlich arbeiten, fällen mit Hydrazinsulfat, erhalten aber auch keine besonders guten Resultate. — Siehe dazu S. 1006.

Godchaux[7]) erhitzt zur Selenbestimmung mit Brom und Wasser im Rohr, vertreibt dann das Brom auf Zusatz von Wasser und Kochsalz und gibt zu der filtrierten Lösung behufs Fällung des Selens wäßrige schweflige Säure im Überschuß.

Bauer hat mit der Methode von Michaelis und Röhmer bessere Resultate erhalten[8]), als mit den weiter unten beschriebenen Methoden der Bestimmung des Selens als $Ag_2SeO_3$. Es ist nur zweierlei zu beachten:

Erstens ist zur Zerstörung der Salpetersäure sehr großer Überschuß rauchender Salzsäure erforderlich; verwendet man weniger, als unten angegeben,

[1]) Diss. Berlin (1892), S. 37.
[2]) Ann. **185**, 334 Anm. (1877).
[3]) B. **30**, 2827 Anm. (1897). — Michaelis und Langenkamp, Ann. **404**, 27 (1914).
[4]) J. pr. (2) **69**, 510 (1904).
[5]) B. **31**, 23, 88 (1898).
[6]) J. pr. (2) **68**, 90 (1903).
[7]) Diss. Rostock (1891), S. 58.
[8]) B. **46**, 92 (1913). — Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915), S. 35.

so wird die Salpetersäure, selbst bei stundenlangem Kochen, nicht reduziert. Zweitens sind Kork- oder Gummistopfen zu vermeiden, weil sie reduzierend wirken und vorzeitige Selenausscheidung bedingen.

Die Ausführung der Selenbestimmung nach Bauer[1]) gestaltet sich also folgendermaßen: 0.2—0.3 g Substanz werden mit 1.5 ccm rauchender Salpetersäure 5 Stunden — eventuell noch länger — im Rohr auf 250° erhitzt, mit möglichst wenig Wasser in einen Jenaer $^1/_2$ l-Rundkolben gespült und mit 100 ccm Salzsäure (1.19) versetzt.

Nach Zugabe einiger Glasperlen, die Siedeverzug verhindern, wird der eingeschliffne Rückflußkühler aufgesetzt und etwa drei Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit sollen im Kühlrohr keine nitrosen Gase mehr bemerkbar und die Flüssigkeit fast farblos geworden sein.

Man filtriert in ein Becherglas von $^1/_2$ l Inhalt, setzt eine klar filtrierte Lösung von 3 g Natriumsulfit (wasserfrei) hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis das Selen sich als schwarzer Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach etwa drei Stunden erreicht wird.

Falls die Salpetersäure nicht vollständig zerstört war, genügt die angegebene Sulfitmenge nicht zur Fällung des Selens. Man setzt dann noch solange Sulfit zu, bis die Flüssigkeit dauernd nach Schwefeldioxyd riecht.

Das Selen wird schließlich in einen Goochtiegel abfiltriert, mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen und bei 110—120° getrocknet.

Bestimmung des Selens in organischen Substanzen nach Frerichs[2]).

Etwa 0.2—0.3 g Substanz werden nach Carius mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) unter Zusatz von etwa 0.5 g Silbernitrat zerstört. Der Rohrinhalt wird mit Wasser oder Alkohol 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 Filtrat kein Silber mehr nachweisbar ist. Das Filter mit dem Rückstand wird dann in einem Becherglas mit etwa 20 ccm 30proz. Salpetersäure und 80 ccm 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 ccm Wasser und einem Kubikzentimeter konzentrierter Eisenammoniumalaunlösung wird mit $^1/_{10}$n-Rhodankaliumlösung (nach Volhard) titriert.

Jeder Kubikzentimeter Rhodanlösung entspricht 0.00395 g Selen.

Bei der Titration stört das Silbersulfid nicht, weil es sich in der verdünnten Salpetersäure nicht löst.

Auch die Bestimmung von Selen neben Halogen in organischen Verbindungen läßt sich nach dieser Methode durchführen. Man trennt das nach der Zerstörung der Substanz erhaltene Gemisch von Halogensilber und selenigsaurem Silber durch Kochen mit salpetersäurehaltigem Wasser und bestimmt den Rückstand als Halogensilber, das selenigsaure Silber im Filtrat nach dem Eindampfen. Allerdings fallen hierbei die Zahlen für Halogen etwas zu hoch, die für Selen etwas zu niedrig aus.

Becker und Jul. Meyer ziehen es vor, das entstehende $Ag_2SeO_3$ nach dem Trocknen direkt zu wägen[3]).

[1]) Privatmitteilung. — Siehe auch Bauer, B. **48**, 507 (1915). — Michaelis, B. **48**, 873 (1915).

[2]) Arch. **240**, 656 (1902). — Price und Jones, Soc. **95**, 1735 (1909). — Vanino und Schinner, J. pr. (2) **91**, 123 (1915).

[3]) B. **37**, 2551 (1904).

Verfahren zur Selenbestimmung von Lyons und Shinn[1]).

Während Frerichs eine indirekte Selenbestimmung ausführt, indem die dem Selen entsprechende Silbermenge titriert wird, schlagen Lyons und Shinn eine direkte Methode vor, die im wesentlichen folgendermaßen ausgeführt wird:

Die Substanz wird im Einschmelzrohr mit roher, rauchender Salpetersäure mindestens eine Stunde lang auf 235—240° erhitzt, der Rohrinhalt in eine Schale gespült und ungefähr um ein Viertel mehr 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 Wasserbad) und versetzt den Rückstand mit etwa 50 ccm verdünntem Ammoniak, dampft wieder ein, setzt nochmals Ammoniak zu und bringt wieder zur Trockne. Dann wird noch zweimal mit Wasser eingedampft, um jede Spur überschüssiges Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser verrührt und so lange durch ein Filter dekantiert, als sich im Filtrat noch Nitrate nachweisen lassen. Hierauf bringt man das Filter zu dem Niederschlag in die Schale zurück und zersetzt das selenigsaure Ammoniumsilber (-Zink) durch Zusatz von 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124), verdünnt mit Wasser auf ca. 300 ccm und fügt einige Stückchen Eis hinzu.

Dann wird nach Norris und Fay[2]) titriert, indem man $^1/_{10}$n-Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschuß zufügt und unter Kühlung auf 0° eine Stunde lang stehn läßt. Schließlich wird mit Jodlösung zurücktitriert.

1 ccm $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.001975 g Selen.

Man kann auch das Selen gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die filtrierte Salzsäurelösung mit Natriumbisulfit reduziert.

Um in selenhaltigen Platinverbindungen das Platin rein zu erhalten, muß man sehr andauernd über dem Gebläse glühen.

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[3]).

## 37. Silber 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, Pikrinsäure, der Knallsäure, oder der Lutidoncarbonsäure von Sedgwick und Collie[4]), explosiv. Das chinolincarbonsaure Silber verbindet mit der unerfreulichen Eigenschaft, sich beim Erhitzen plötzlich zu zersetzen, eine sehr auffallende Neigung, Wasser anzuziehen[5]). Trocknes Diazobenzolsilber explodiert beim Überleiten von Schwefelwasserstoff, kann aber in wäßriger Lösung als Sulfid gefällt werden[6]). Derartige Substanzen werden zur Silberbestimmung im Wasserstoffstrom geglüht, oder mit Salzsäure gekocht[7]), während man sonst gewöhnlich einfach im Porzellantiegel

[1]) Am. soc. **24**, 1087 (1902). — Lyons und Bush, Am. soc. **30**, 832 (1908). — Vanino und Schinner, J. pr. (2) **91**, 122 (1915).

[2]) Am. **18**, 704 (1896); **23**, 119 (1900). — Norton, Am. J. Sc. **157**, 287 (1899).

[3]) Jackson, Ann. **179**, 8 (1875). — Derartige Salze können zudem explosiv sein. Stoeker und Krafft, B. **39**, 2200 (1906).

[4]) Soc. **67**, 407 (1895).

[5]) Bernthsen und Bender, B. **16**, 1809 (1883).

[6]) Griess, Ann. **137**, 76 (1866).

[7]) Gay-Lussac und Liebig, Ann. chim. phys. (2) **25**, 285 (1824).

veraschte. Oder man zersetzt sie in verdünnter Salpetersäure (eventuell im Rohr) und fällt (nach eventuellem Filtrieren[1]) mit Salzsäure[2]).

Hierbei erhält man oft infolge eines kleinen Kohlegehalts 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 wieder in Salpetersäure lösen und nochmals vorsichtig abrauchen und glühen, gewöhnlich genügt aber einfaches Abrauchen mit Schwefelsäure.

Manche explosive Silbersalze lassen sich auch, wie das dithiolpyrondicarbonsaure Silber[3]) nach dem Vermischen mit Ammoniumcarbonat durch vorsichtiges Erhitzen zersetzen.

Schwefelhaltige Silbersalze verlangen sehr intensives und anhaltendes Glühen[4]). (Siehe S. 674 „Thiosemicarbazone".) Besser ist es daher, solche Salze im Rohr mit Salpetersäure bei ca. 200° aufzuschließen, nach dem Eindampfen das Silbernitrat mit Wasser und ein paar Tropfen Ammoniak zu lösen und mit Salzsäure zu fällen[5]). — Analyse selenhaltiger Silbersalze: S. 306.

Über Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate siehe S. 1006.

Kemmerich[6]) löst die Silbersalze von Oximidoketonen in verdünnter Salpetersäure, bringt eventuell ausgeschiedenes Oximidooxazolon durch Alkohol in Lösung und titriert mit Rhodanammonium und Ferrisalz.

Silbersalze von halogen-, eventuell auch noch schwefelhaltigen[7]) Substanzen[8]) analysiert man nach der Methode von Vanino[9]), oder man fällt das Silber als Halogensilber auf nassem Weg.

### 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 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 Zusatz von Formaldehyd.

Dupont und Freundler[10]) empfehlen ganz allgemein die Substanz mit Königswasser einzudampfen und so das Silber in Chlorsilber überzuführen; für bromhaltige Substanzen ist es vorteilhafter, Bromwasserstoffsäure + Salpetersäure anzuwenden. Chlor- und bromhaltige Substanzen werden nur mit Königswasser (im Kjeldahlkolben) erhitzt[11]).

Die Halogenbestimmung mit der Silberbestimmung in der Weise zu ver-

---

[1]) Heilbron, Diss. Leipzig (1910), S. 35.

[2]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. **8**, 173 Anm. (1899). — Dimroth, B. **39**, 3912 (1906). — Bülow und Hecking, B. **44**, 243 (1911).

[3]) Blezinger, Diss. Erlangen (1908), S. 50.

[4]) Salkowski, B. **26**, 2497 (1893). — Siehe auch Neuberg und Neimann, B. **35**, 2050 (1902).

[5]) Keller, Diss. Heidelberg (1905), S. 24.

[6]) Diss. Leipzig (1908), S. 30.

[7]) Rindl und Simonis, B. **41**, 840 (1908).

[8]) Thiele, Ann. **308**, 343 (1899). — Blezinger, Diss. Erlangen (1908), S. 53.

[9]) B. **31**, 1763, 3136 (1898).

[10]) Manuel opératoire de chimie organique (1898), S. 80. — Rindl und Simonis, a. a. O. — Lifschitz, B. **48**, 417 (1915).

[11]) Orndorff und Black, Am. **41**, 386 (1909).

binden, daß man nach Carius unter Zusatz bekannter Silbernitratmengen erhitzt und im Filtrat vom Halogensilber eine Restbestimmung des Silbers macht, wie empfohlen wird[1]), ist, wie S. 217 gezeigt wurde, nicht statthaft.

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 | |

## 38. Silicium Si = 28.4.

Die Elementaranalyse von Siliciumverbindungen kann Schwierigkeiten machen, die aber durch die Anwendung von Bleichromat überwunden werden[2]).

Die organischen Siliciumverbindungen der Fettreihe pflegt man mit Soda und Salpeter zu schmelzen und die Kieselsäure in üblicher Weise durch Salzsäure abzuscheiden[3]). Das silicoheptylkohlensaure Natrium[4]) zeigt die interessante Eigenschaft, beim Glühen im Platintiegel reine Soda zu hinterlassen, nach der Gleichung:

$$2\,SiC_6H_{15}CO_3Na = (SiC_6H_{15})_2O + Na_2CO_3 + CO_2.$$

Für aromatische Siliciumverbindungen hat Polis[5]) auf Anregung von La Coste eine der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung nachgebildete Methode ausgearbeitet. Man löst die zu untersuchende Substanz unter Erwärmen in ca. 20 ccm Schwefelsäure, der man je nach Bedürfnis eine entsprechende Menge rauchender Säure zufügt und läßt dann aus einer Bürette einige Kubikzentimeter konzentrierter Chamäleonlösung vorsichtig hinzutropfen. Es scheidet sich zunächst ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd aus, der sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxydsulfat löst, das sich durch seine intensiv rote Farbe kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul. Man fügt eine neue Menge Kaliumpermanganatlösung hinzu, erhitzt bis zur Entfärbung und setzt diese Operationen so lange fort, bis die Substanz vollständig zersetzt ist.

Es ist einleuchtend, daß die Zersetzung der Substanz wohl häufig in der Art verlaufen kann, daß zunächst leichtflüchtige Oxydationsprodukte entstehn, die 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 Kieselsäure enthält stets wägbare Mengen, bis zu 0.8%, Manganoxyduloxyd, zu dessen Entfernung sie mit Salzsäure schwach

[1]) Rindl und Simonis, B. **41**, 840 (1908).
[2]) Melzer, B. **41**, 3390 (1908).
[3]) Taurke, B. **38**, 1669 (1905).
[4]) Ladenburg, Ann. **164**, 321 (1872).
[5]) B. **19**, 1024 (1886). — Ladenburg, B. **40**, 2278 (1907).

erwärmt wird. Man filtriert, 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 relativ niedrigen Siedepunkt besitzen, bedarf die Ausführung dieser Bestimmungsmethode möglicherweise irgend einer Modifikation. (Rückflußkühlung usw.)

Zur Analyse des Siliciumphenylchlorids[1]) ($SiC_6H_5Cl_3$) wurde die Substanz in offnem Kügelchen gewogen, dann durch Erwärmen des letztern in ein etwas Wasser enthaltendes Stöpselglas getrieben, darin längere Zeit verschlossen stehn 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 Wasserbad zur Trockne gedampft. Hierauf wurde nach Wasserzusatz filtriert und die so abgeschiedene Silicobenzoesäure im Platintiegel geglüht. Da hierbei der Kohlenstoff niemals vollständig verbrannt wird, wird noch nach Zusatz von Soda geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst, Salzsäure und Salmiak hinzugefügt und zur Trockne gebracht, dann von neuem in Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltriert, geglüht und gewogen.

Triphenylsilicol[2]) wurde einfach mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2 = 60.4$ | $Si = 28.4$ | 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 |

## 39. Strontium Sr = 87.6.

Strontium wird am besten als Sulfat bestimmt, weniger gut durch Erhitzen des schwach geglühten Salzes mit Ammoniumcarbonat als kohlensaures Salz[3]).

Siehe auch unter „Calcium“ und „Barium“.

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 |

[1]) Ladenburg, Ann. **173**, 153 (1874). — Ähnliche Verfahren: Kipping, Soc. **91**, 217 (1907). — Robinson und Kipping, Soc. **93**, 442 (1908).

[2]) Dilthey und Eduardoff, B. **37**, 1141 (1904).

[3]) Großmann und Von der Forst, B. **37**, 4142 (1904).

## 40. Tellur Te = 127.

Tellurmethyljodid wird nach Wöhler und Dean[1]) durch Kochen mit Königswasser zersetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das Tellur mit schwefligsaurem Ammonium gefällt.

Becker[2]) kochte Tellurtriäthyljodid andauernd mit konzentrierter Salpetersäure und fällte schließlich mit Schwefeldioxyd. Die Jodbestimmung erfolgte durch Glühen mit Natronkalk.

Nach Rohrbaech[3]) muß man beim Fällen des Tellurs die wäßrige Auflösung der schwefligen Säure allmählich zusetzen und längre Zeit erwärmen, da die Tellurabscheidung meistens erst nach längerm Kochen eintritt. Den Tellurniederschlag trocknet man am besten auf dem Wasserbad. Zu langsames Trocknen muß vermieden werden, da dies 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 mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen.

Jannasch und Müller[4]) reduzieren die tellurige Säure durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Hydroxylamin. Das Tellur wird auf einen Asbesttrichter gebracht und im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Lyons und Bush[5]) zersetzten das $\alpha$-Dinaphthyltellur nach Carius mit roter rauchender Salpetersäure im Rohr, reduzierten die tellurige Säure in salzsaurer Lösung mit Natriumbisulfit, sammelten das Tellur auf einem gewogenen Goochfilter und trockneten bei 105°.

Entschieden die beste Methode der Abscheidung des Tellurs ist die von Lenher und Homburger[6]). Die konzentrierte Lösung der (ev. aufgeschloßnen) Tellurverbindung in ungefähr 10proz. Salzsäure wird bei Siedehitze mit 15 ccm gesättigter Schwefeldioxydlösung, dann mit 10 ccm 15proz. wäßrigem Hydraziniumchlorid und schließlich abermals mit 25 ccm Schwefeldioxydlösung vermischt. Man kocht, bis sich der Niederschlag in gut auswaschbarer Form abgeschieden hat, was nach längstens 5 Minuten der Fall ist. Das Tellur wird auf einem Goochtiegel säurefrei gewaschen, mit 15 ccm Alkohol vom Wasser befreit und schließlich bei 100—105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Elementaranalysen tellurhaltiger Substanzen müssen mit Bleichromat unter großer Vorsicht vorgenommen werden, weil sonst leicht Tellur bis in den Kaliapparat gelangen kann[7]), und kleine Verpuffungen im Verbrennungsrohr 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 mittels des Gebläses stark glüht, aus dem Rückstand die tellurige Säure durch Salzsäure extrahiert und nochmals heftig glüht.

---

[1]) Ann. **93**, 236 (1855).
[2]) Ann. **180**, 266 (1875).
[3]) Diss. Rostock (1900), S. 19.
[4]) B. **31**, 2388 (1898).
[5]) Am. soc. **30**, 833 (1908).
[6]) Am. soc. **30**, 390 (1908). — Gutbier und Flury, J. pr. (2) **83**, 150 (1911).
[7]) Köthner, Ann. **319**, 30 (1901). — Daselbst auch sehr detaillierte Angaben über die Bestimmung von Tellur.

## 41. Thallium Tl = 204.1.

Die Substanz wird[1]), eventuell im zugeschmolznen Rohr, gewöhnlich aber im Becherglas, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, dann die überschüssige Säure auf dem Wasserbad nahezu, aber nicht vollständig verjagt, mit sehr wenig Wasser verdünnt und mit Sodalösung neutralisiert. Man versetzt dann in der Kälte mit so viel Jodkaliumlösung als zur Ausfällung des Thalliums notwendig ist, fügt noch $^1/_3$ Volumen absoluten Alkohol hinzu und filtriert durch ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht erst mit 50 proz., dann mit absolutem Alkohol und trocknet bei 105°.

Da sich sehr häufig neben Thalliumoxydulnitrat etwas Oxydnitrat bildet, fällt beim Ausfällen des Thalliums mit Jodkalium neben Thalliumjodür freies Jod aus, das dem an sich rotgelben Jodthallium dunkle, oft ganz schwarze Färbung gibt. Um das Jod zu entfernen, setzt man so viel Schwefligsäurelösung zu, daß die charakteristische Färbung des Jodthalliums wieder auftritt und ein schwacher Geruch von Schwefeldioxyd wahrnehmbar ist. Bei jodhaltigen Substanzen, zu deren Aufschließung im Rohr oxydiert wird, muß die dabei gebildete Jodsäure vor dem Neutralisieren durch Soda mit schwefliger Säure reduziert werden.

Bei der Analyse halogen- und schwefelhaltiger Thalliumverbindungen kann man nach Löwenstamm[2]) Schwierigkeiten finden.

Beim Erhitzen unter Silbernitratzusatz mit Salpetersäure im geschloßnen Rohr findet sich bei dem Chlor-, bzw. Bromsilber stets noch unverändertes Chlor- und Bromthallium, und selbst eine kleine derartige Verunreinigung gibt naturgemäß schon einen beträchtlichen Fehler. Es ist also ein ziemlicher Überschuß von Silbernitrat und längeres Erhitzen notwendig. Im Filtrat vom Halogensilber kann dann nach dem Ausfällen des Silbers und Thalliums die Schwefelsäure mit Salzsäure, das Thallium in einer besondern Probe durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung mit Ammoniak als $Tl_2O_3$ bestimmt werden. Man kann aber auch — und das ist besser — gleich zwei Aufschlüsse machen, einen mit, einen ohne Silbernitrat: In dem mit Silbernitrat ausgeführten wird nur das Halogen bestimmt, in dem andern die übrigen Bestandteile.

Stuzzi[3]) 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.

### Analyse der Thalliumdialkylverbindungen[4]).

Zur Thalliumbestimmung werden die Verbindungen mit rauchender Salpetersäure vorsichtig zersetzt; die Lösung wird dann auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure in Wasser aufgenommen und die auf 100—200 ccm verdünnte Lösung mit überschüssigem Jodkalium bei 90° gefällt. Nach dem Erkalten wird das Thalliumjodür auf dem Goochtiegel abgesaugt, mit einer Mischung von 4 Volumen absolutem Alkohol und 1 Volumen Wasser ausgewaschen, bei 160—170° getrocknet und gewogen.

Die Verbrennungen machten zunächst viel Schwierigkeiten, weil die

[1]) Hartwig, Ann. **176**, 262 (1875). — Ost, J. pr. (2) **19**, 203 (1879). — Vorländer und Nolte, B. **46**, 3227 (1913).

[2]) Diss. Berlin (1901), S. 32.

[3]) Ph. C.-H. **38**, 167 (1896).

[4]) Meyer und Bertheim, B. **37**, 2055 (1904).

Substanzen schon bei niedriger Temperatur — durchschnittlich gegen 200° — explosionsartig verpuffen und Gase entwickeln, die sich leicht der völligen Oxydation entziehen. Aus diesem Grund muß die Substanz, von der man zweckmäßig nicht mehr als 0.2 g anwendet, in einer langen Schicht Bleichromat verteilt und die Verbrennung so langsam als möglich geleitet werden. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ergibt aber das Resultat leicht ein geringes Defizit an Kohlenstoff und Wasserstoff. — Siehe hierzu S. 182.

Die Halogenbestimmungen werden nach Carius ausgeführt.

Thalliumverbindungen, die sich mit Salpetersäure explosionsartig zersetzen, werden durch Eindampfen mit Salzsäure vorbehandelt und dann, wie oben angegeben, analysiert.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| TlJ = 331.1 | 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 |

## 42. Thorium Th = 232.4.

Zur Bestimmung des Thoriums im Thoriumacetylaceton behandelt Urbain[1]) das Salz mit Salpetersäure und glüht das Thoriumnitrat, wobei Thorerde $ThO_2$ zurückbleibt.

Karl[2]) erhitzt Thoriumpikrat, Thoriumhippurat und ähnliche Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure, verdampft und glüht zu konstantem Gewicht und wägt als $ThO_2$. — Thornitrat-Antipyrin wird entweder direkt geglüht, oder der Thorgehalt durch Fällen mit Ammoniak ermittelt[3]).

## 43. Titan Ti = 48.1.

Durch Glühen geht Titanacetylaceton in $TiO_2$ über, das gewogen wird[4]).

Zur Titanbestimmung in den Additionsprodukten von Titantetrachlorid an organische Verbindungen muß je nach der Beständigkeit der Substanz mit kochendem Wasser oder Ammoniak zersetzt werden, manchmal führt auch nur Oxydation mit rauchender Salpetersäure zum Ziel.

Die so erhaltene Titansäure wird dann durch Glühen in $TiO_2$ übergeführt.

Die Halogenbestimmung wird entweder gewichtsanalytisch nach dem Ausfällen des Metalls durchgeführt oder titrimetrisch nach Mohr. Zur Abstumpfung der hydrolytisch entstehenden Salzsäure muß, nach Rosenheim, Natriumacetat zugefügt werden.

Die Volhardsche Titrationsmethode kann hier nicht angewendet werden, weil die in der Lösung vorhandenen organischen Substanzen die Eisenrhodanreaktion beeinträchtigen.

Die Elementaranalyse macht zumeist unüberwindliche Schwierig-

[1]) Bull. (3) **15**, 348 (1896).
[2]) B. **43**, 2069 (1910).
[3]) Kolb, Z. an. **83**, 144 (1913).
[4]) Clinch, Diss. Göttingen (1904), S. 44.

keiten, denn es bilden sich hierbei Titancarbide, die durch keine der bei der Verbrennung anwendbaren Reagenzien zerlegt werden können.

Schnabel[1]) hat alle Modifikationen der Verbrennung im geschloßnen und offnen Rohr, Beschickung mit Kupferoxyd, Bleichromat, Kaliumbichromat versucht und auch sonst nicht übliche Oxydationsmittel, z. B. ein Gemisch von Salpeter und Kaliumbichromat bei Vorlegung von Kupferspiralen angewendet, ohne bei der Analyse befriedigende Resultate erzielen zu können.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $TiO_2 = 80.1$ | Ti = 48.1 | 0.60050 | 1.20100 | 1.80150 | 2.40200 | 3.00250 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 3.60299 | 4.20349 | 4.80399 | 5.40449 | 0.77851 — 1 |

## 44. Uran U = 238.5.

Zur Uranbestimmung zerstört man nach Vaillant[2]) 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.

Es empfiehlt sich, das Oxyd durch Abrauchen mit Schwefelsäure nochmals sorgfältig von Kohlenstoffresten zu befreien[3]).

Scholtz und Kipke[4]) fanden speziell das Uransalz des Piperonylpyrazolin-n-carbonamids zu dessen Reinigung geeignet. Zur Analyse wurde direkt geglüht.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $U_3O_8 = 846.5$ | $U_3$ = 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 |

## 45. Wismut Bi = 208.5.

Zur Verbrennung der Wismutalkyle wägt Marquardt[5]) die Substanz in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen ab; sie in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht ratsam, da sich bei der Verbrennung die Öffnung des Kügelchens leicht durch ausgeschiednes Wismutoxyd verstopft, worauf durch weiteres Erhitzen Explosion eintritt.

Die Wismutbestimmung wird ausgeführt, indem die im Glaskügelchen abgewogene Substanz im zugeschmolznen Rohr mit Salpetersäure zersetzt wird.

[1]) Diss. Berlin (1906), S. 17.
[2]) Bull. (3) **15**, 519 (1896). — Schück, Diss. Münster (1906), S. 42.
[3]) Clinch, Diss. Göttingen (1904), S. 47.
[4]) B. **37**, 1702 (1904).
[5]) B. **20**, 1518 (1887).

Im Wismutthioharnstoffrhodanid bestimmt V. J. Meyer[1]) das Metall durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol und Äther und Trocknen bei ca. 105° als $Bi_2S_3$.

Dampft man Wismuttriphenyl wiederholt mit Eisessig ein, so läßt sich nach Classen[2]) der Rückstand ohne Kohleabscheidung in Salpetersäure lösen und daraus in gewöhnlicher Weise Wismutoxyd gewinnen, das gewogen wird. Zur Analyse des Triphenyldinitrowismutdinitrats erhitzt Gillmeister[3]) die Substanz im Rohr mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden lang auf 150°, dampft auf dem Wasserbad bis nahe zur Trockne, neutralisiert mit Ammoniak und versetzt dann mit wenig konzentrierter Salzsäure und hierauf mit sehr viel Wasser. Es fällt dann sämtliches Wismut als Oxychlorid aus, das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und bei 100° auf gewognem Filter bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird.

Die meisten andern aromatischen Wismutverbindungen können schon durch konzentrierte Salzsäure, eventuell beim Kochen, zerlegt werden. Die Substanz wird in einem Glasschälchen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad 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 Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt, bis die Oxydation bei sorgfältigem Vermeiden alles Spritzens beendet ist. Bequemer ist wohl das Arbeiten im Kjeldahlkolben. Dann wird auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft und der Rückstand nach und nach zum lebhaften Glühen erhitzt. Es hinterbleibt Wismutoxyd.

Wismutsalze (Phenolate) kann man oftmals direkt veraschen[4]). Nach Gäbler[5]) ist das Veraschen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen. Die Asche wird in Salpetersäure gelöst und das Wismut als Phosphat gefällt.

Die Aufschließung der Wismutverbindungen kann auch in vielen Fällen mit Salzsäure und Kaliumchlorat, oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter bewirkt werden. Im Filtrat von der Kohle wird dann das Wismut als Phosphat bestimmt[6]).

Halogenhaltige Wismutsalze können nicht direkt verascht werden, weil dabei ein Teil des Wismuts sich verflüchtigt.

Schlenk[7]) behandelt derartige Substanzen, z. B. Xeroform, folgendermaßen:

1—2 g Substanz werden mit 20 ccm 10proz. Natronlauge digeriert, bis zur Abscheidung des Wismutoxyds verdünnt, durch ein Filter dekantiert und der Niederschlag noch einigemal mit verdünnter heißer Lauge behandelt. Man spült dann auf das Filter, wäscht und verascht, oder trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz[8]).

---

[1]) Diss. Berlin (1905), S. 43.
[2]) B. **23**, 950 (1890).
[3]) Diss. Rostock (1896), S. 29, 37, 44, 48.
[4]) Telle, Arch. **246**, 489 (1908).
[5]) Pharm. Ztg. **45**, 208, 567 (1900).
[6]) Siehe auch Moser, Die chemische Analyse X, 117 (1909).
[7]) Pharm. Ztg. **54**, 538 (1909).
[8]) Kollo, Pharm. Post **43**, 41, 49 (1910).

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Bi_2O_3 = 465$ | $Bi_2 = 417$ | 0.89677 | 1.79355 | 2.69032 | 3.58710 | 4.48387 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 5.38064 | 6.27742 | 7.17419 | 8.07097 | 0.90422 — 1 | |

| 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 | 0.95268 — 1 | |

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Bi_2S_3 = 513.2$ | $Bi_2 = 417$ | 0.81258 | 1.62516 | 2.43774 | 3.25032 | 4.06291 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 4.87549 | 5.68807 | 6.50065 | 7.31323 | 0.90987 — 1 | |

## 46. Wolfram W = 184.

Zur Analyse der in der Eiweißchemie häufig verwendeten Phosphorwolframate kann man sich nach Barber[1]) nur der Sprengerschen Methode[2]) in einer etwas modifizierten Form bedienen, da alle andern Verfahren zur Trennung von Phosphor- und Wolframsäure unbefriedigende Resultate geben.

Zu der in heißem Wasser gelösten Substanz wird möglichst wenig konzentrierte heiße Gerbsäurelösung gefügt (auf 1 g Substanz ca. 6—8 ccm 50proz. Gerbsäurelösung). Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, da sonst Erstarren zu einer gelatineartigen Masse eintritt, die erst wieder in Lösung gebracht werden muß. Sobald die anfangs hellbraune Flüssigkeit dunkel und trüb wird, säuert man mit konzentrierter Salzsäure an; solange die Flüssigkeit noch ammoniakalisch ist, entsteht durch die Hinzufügung der Salzsäure ein grünlich gefärbter und zu Klumpen geballter Niederschlag. Wird nun weiter genügend angesäuert, so fällt die ganze Wolframsäure als brauner, feinkörniger Niederschlag aus, der eine Zeitlang gekocht wird, wodurch die Fällung vollständig wird. Man läßt nun absitzen und filtriert nach mindestens 6 Stunden den Niederschlag ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, um noch eventuell neuerdings ausgeschiednes Wolfram abzufiltrieren, trocknet und glüht die vereinigten Niederschläge im Porzellantiegel bis zur Gelbfärbung, die beim Erkalten in Blattgrün übergeht. Der Niederschlag wird als $WO_3$ in

[1]) M. **27**, 379 (1906).
[2]) J. pr. (2) **22**, 421 (1880).

Rechnung gezogen. Das Filtrat wird nun behufs Zerstörung der organischen Substanz nach vorsichtigem Zusatz konzentrierter Salpetersäure wenigstens zweimal bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammonium im Überschuß versetzt. Der nach längerm Stehn abfiltrierte Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Die Bestimmung aus dem Glührückstand, wie sie bei diesen Phosphorwolframaten manchmal gemacht wird[1]), erwies sich als ungenau, da der Glührückstand immer geringer ist, als dem tatsächlichen Gehalt an anorganischer Substanz entspricht, was entweder auf die nicht völlige Überführung in $WO_3$ — indem möglicherweise der Rückstand niedere Oxyde des Wolframs als Phosphate enthält — oder auf Entweichen von Phosphor zurückzuführen ist. Gegen letztere Annahme aber spricht die gar zu große Differenz von oft mehr als 2%.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $WO_3 = 232$ | $W = 184$ | 0.79310 | 1.58621 | 2.37931 | 3.17241 | 3.96552 |
| | 6 | 7 | 8 | 9 | log | |
| | 4.75862 | 5.55172 | 6.34482 | 7.13793 | 0.89933 — 1 | |

## 47. Zink Zn = 65.4.

Die Bestimmung des Zinks in organischen Verbindungen durch Fällen als Sulfid oder Carbonat ist umständlich, schwierig und in wenig geübter Hand nicht sehr genau[2]).

Nach Huppert und von Ritter[3]) 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 trocknen Rückstand — der bei unvorsichtigem Erhitzen leicht verpufft — langsam weiter erhitzt[4]) und schließlich glüht, bis er beim Erkalten vollständig weiß ist. Das Zink bleibt als Oxyd zurück. — Noch besser ist es nach Willstätter und Pfannenstiel[5]), die Zersetzung im Glaskölbchen vorzunehmen.

Kaufler[6]) erhitzt Chlorzinkdoppelsalze nach Carius, bestimmt das Halogen mittels Silbernitrat, fällt im Filtrat das Silber mit Salzsäure und hierauf das Zink mit Soda. Man wäscht, löst das Zinkcarbonat auf dem Filter mit Salpetersäure und verfährt weiter nach Huppert und von Ritter.

Ähnlich verfährt Pohl[7]) zur Analyse des phenylcarbithiosauren Zinks. — Elektrolytische Zinkbestimmung: Witt, B. **48**, 770 (1915).

Zinkpikrat explodiert beim Erhitzen[8]).

---

[1]) Gulewicz, Z. physiol. **27**, 192 (1899); dann auch Kehrmann, Z. an. **6**, 388 (1894).
[2]) Siehe übrigens bei „Cadmium", S. 268. — Kiliani, B. **41**, 2656 (1908).
[3]) Z. anal. **35**, 311 (1896).
[4]) Bequem in einem Muffelofen.
[5]) Ann. **358**, 250 (1908).
[6]) Privatmitteilung. — Siehe auch Wilhelmi, Diss. Berlin (1908), S. 30.
[7]) Diss. Berlin (1907), S. 20.
[8]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 482 (1908).

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 | |

## 48. Zinn Sn = 118.5.

Schwer flüchtige Zinnverbindungen werden nach Aronheim[1]) mit Soda und Salpeter oder mit Ätzkali und Salpeter[2]) geschmolzen. Man löst dann in Wasser und fällt das Zinnoxyd durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure vollständig aus. Im Filtrat können eventuell die Halogenbestimmungen vorgenommen werden.

Pfeiffer und Schnurmann[3]) zersetzten das Tetraphenylzinn mit rauchender Salpetersäure im Rohr.

Zur Zerlegung des Diisoamylzinnoxychlorids erhitzte Truskier[4]) zwei Tage lang auf 270°.

Flüchtigere Substanzen werden mit konzentrierter Salzsäure (auf 0.2 bis 0.3 g Substanz genügen 5 ccm) im zugeschmolznen Rohr auf 100° erhitzt. Hierdurch wird eine Spaltung in Zinnchlorid und Kohlenwasserstoff bewirkt. Nach 12—18stündiger 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 Niederschlag in ein Becherglas gespült, in der Siedehitze genau mit Salpetersäure neutralisiert und einige Zeit gekocht. Dann wird das Zinnoxyd abfiltriert, gewaschen, geglüht und gewogen.

In Zinndoppelsalzen wird auch oftmals das Zinn als Sulfür abgeschieden und dann durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt[5]).

Reissert und Heller[6]) erhitzten ein Zinnchlorürdoppelsalz mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr auf 300°. Das Reaktionsprodukt enthielt das Chlor als unlösliches Chlorsilber und das Zinn als unlösliche Metazinnsäure. Der Rückstand wurde mit warmem Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt.

Chlorsilber ging in Lösung und wurde im Filtrat wieder durch Salpetersäure herausgefällt, die auf dem Filter gebliebene Metazinnsäure wurde getrocknet und stark geglüht.

Die Elementaranalyse der Zinntetrachloriddoppelverbindungen bietet nach Schnabel ähnliche Schwierigkeiten, wie die der Titanchloridderivate[7]).

---

[1]) Ann. **194**, 156 (1879).
[2]) Straus und Ecker, B. **39**, 2993 Anm. (1906).
[3]) B. **37**, 321 (1904). — Siehe auch Dilthey, B. **36**, 930 (1893).
[4]) Diss. Zürich (1907), S. 53.
[5]) Hofmann, B. **18**, 115 (1885).
[6]) B. **37**, 4375 (1904). — Ähnlich verfährt Truskier a. a. O.
[7]) Siehe S. 313.

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 |

### 49. Zirkon Zr = 90.6.

Zirkonacetylaceton wurde direkt verascht und stark geglüht. Zirkonoxyd bleibt zurück.

Zur Elementaranalyse mischt man mit Kupferoxyd im Bajonettrohr, da das Zirkonoxyd außerordentlich leicht Kohlenstoff zurückhält[1]).

Zirkonpikrat explodiert beim Erhitzen[2]). Ebenso verpufft das Antipyrin-Zirkonnitrat[3]). Man löst derartige Substanzen in Wasser, fällt mit Ammoniak und glüht den Filterrückstand.

Faktorentabelle.

| Gefunden | Gesucht | Faktor | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $ZrO_2 = 122.6$ | Zr = 90.6 | 0.73899 | 1.47798 | 2.21696 | 2.95595 | 3.69494 |

| 6 | 7 | 8 | 9 | log |
|---|---|---|---|---|
| 4.43393 | 5.17292 | 5.91190 | 6.65089 | 0.86864 — 1 |

Sechster Abschnitt.

## Aschenbestimmung[4]) und Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg.

### 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 Sauerstoffstroms[5]).

Zur Beschleunigung der Veraschung, sowie zur Verhinderung des Überschäumens usw. ist das Beimengen gewogner Mengen von fein verteiltem Silber[6]), Calciumacetat[7]), Calciumphosphat[8]), Calciumoxyd[8])[9]),

[1]) Clinch, Diss. (1904), S. 40. — Biltz und Clinch, Z. an. **40**, 218 (1904).
[2]) Silberrad und Philips, Soc. **93**, 484 (1908).
[3]) Kolb, Z. an. **83**, 143 (1913).
[4]) Siehe auch S. 170, 273, 299.
[5]) Minor, Ch. Ztg. **14**, 510 (1890).
[6]) Kassner, Pharm. Ztg. **33**, 758 (1888).
[7]) Shuttleworth und Tollens, J. Landw. **47**, 173 (1899).
[8]) Ritthausen, Die Eiweißstoffe usw. Bonn 1872, S. 239. — Gutzeit, Ch. Ztg. **29**, 556 (1905).
[9]) Wislicenus, Z. anal. **40**, 441 (1901).

Magnesia[1]), Quarzsand[2]), Eisenoxyd[2])[3]) und Zinkoxyd[4]) empfohlen worden.

Ebenso kann „Verdünnen" der Substanz durch Oxalsäure[5]) oder Benzoesäure[6]) gelegentlich von Vorteil sein.

Ein Verfahren und einen (Platin-)Apparat zur exakten Veraschung hat Wislicenus[7]) angegeben.

Explosive Verbindungen müssen vorher in geeigneter Weise zersetzt werden[8]).

## 2. Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg[9]).

An Stelle der Veraschung tritt die Verbrennung der organischen Substanz auf nassem Weg 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 (S. 202) wiederholt in Vorschlag gebracht worden, so von Ishewsky und Nikitin[10]), La Coste und Pohlis[11]), Halenke[12]), endlich von Gras und Gintl[13]), Neumann[14]) und Lockemann[15]).

### Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl.

Diese Methode ist speziell für die Untersuchung von Teerfarbstoffen ausgearbeitet worden. Es ist übrigens selbstverständlich, daß das Verfahren mit gleich gutem Erfolg auch für die Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, sowie für den Nachweis von Metallgiften in Leichenteilen (die, wenn nötig, vorher durch vorsichtiges Trocknen bei 80° von der Hauptmenge ihres Wassergehalts befreit werden) anwendbar ist.

Man bringt je nach Umständen 10 g oder mehr der zu untersuchenden Substanz (bei Farbstoffen en pâte oder Farbstofflösungen nach vorherigem Trocknen) in einen geräumigen langhalsigen Kolben. Dieser ist mit einem einfach durchbohrten Pfropfen verschließbar, dessen Bohrung eine im spitzen Winkel abgebogene, längere Glasröhre trägt, die anderseits in ein Kölbchen mit Kugelrohransatz, etwa nach Peligot[16]), gasdicht eingepaßt werden kann. In diesem Kolben übergießt man die, wenn nötig vorher zerriebene, Substanz

---

[1]) Klein, Ch. Ztg. **27**, 923 (1903).

[2]) Alberti und Hempel, Z. ang. **4**, 486 (1891). — Donath und Eichleiter, Öst.-Ung. Z. f. Rübenz. u. Landw. **21**, 281 (1892).

[3]) Kassner, Pharm. Ztg. **34**, 266 (1889).

[4]) Lucien, Bull. assoc. des chim. Belg. **1889**, 356.

[5]) Grobert, Neue Z. Rübenz.-Ind. **23**, 181 (1889). — Siehe S. 270.

[6]) Boyer, C. r. **111**, 190 (1890).

[7]) Z. anal. **40**, 441 (1901).

[8]) Siehe S. 263, 283, 312.

[9]) Siehe auch S. 170ff. und 273.

[10]) Pharm. Ztg. f. Rußl. **34**, 580 (1895). — Nikitin und Scherbatscheff, Viertelj. f. ger. Med. **19**, 233 (1900).

[11]) B. **19**, 1024 (1886); **20**, 718 (1887).

[12]) Z. Unters. Nahr. Gen. **2**, 128 (1898).

[13]) Öst. Ch. Ztg. **2**, 308 (1899). — Siehe ferner Medicus und Mebold, Z. Elektr. **8**, 690 (1902). — Dennstedt und Rumpf, Z. physiol. **41**, 42 (1904). — Meillère, J. Pharm. Chim. **15**, 97 (1902). — Grigorjew, Viertelj. f. ger. Med. **29**, 74 (1905).

[14]) Siehe S. 321.

[15]) Z. ang. **18**, 421 (1905).

[16]) Siehe S. 201.

mit 60—80 ccm konzentrierter Schwefelsäure, der 10% gepulvertes Kaliumsulfat zugesetzt werden. Man erhitzt nun im schräg gestellten Kolben, den man vorher mit dem (mit ca. 20 ccm destilliertem Wasser beschickten) Kölbchen dicht verbunden hat, allmählich und, nach Aufhören des anfangs häufig auftretenden Schäumens, bis auf eine dem Siedepunkt 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 kleiner Anteile zerriebenen Kaliumnitrats in die noch heiße und im nunmehr offnen Kolben ständig weiter erhitzte Flüssigkeit gewöhnlich binnen kurzer Zeit[1]). Ist Farblosigkeit 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 Wasser und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbad, um die bei der Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure entstandenen Stickoxyde zu entfernen. Hierauf vermischt man die im Vorlegekolben angesammelte Flüssigkeit, in der stets Schwefeldioxyd, aber auch eventuell Anteile flüchtiger Metalle vorhanden sind (so insbesondere in Fällen, wo die untersuchte Substanz Chloride oder als Chlorhydrat einer Farbbase Arsen, Antimon oder Quecksilber enthält), mit der von Stickoxyden 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 durch längere Zeit im verschloßnen Kolben der Einwirkung eines Überschusses dieses Gases überlassen.

Der hierbei etwa abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und der Untersuchung auf die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle zugeführt. Zu diesem Zweck wird im Niederschlag 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 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, bzw. quantitativ zu bestimmen.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag untersucht man sodann nach Neutralisation mit Ammoniak in üblicher Weise auf Metalle der dritten, resp. vierten Gruppe.

Ein etwa vorhandener größerer Blei- oder Bariumgehalt verrät sich bei diesem Gang der Untersuchung durch das Auftreten einer größern oder geringern Menge eines Niederschlags in der ursprünglichen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltnen und verdünnten Lösung, die bei Abwesenheit bestimmbarer Mengen dieser Metalle, nach dem Verdünnen in der Regel vollkommen klar sein wird.

---

[1]) Bei schwer oxydierbaren Substanzen kann man den Zusatz von Kaliumnitrat auch schon früher vornehmen.

### Aufschließungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) von Neumann[1]).

Die Aufschließung wird in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenenser Glas, von ca. 10 cm Halslänge und $^1/_2$—$^3/_4$ l Inhalt, vorgenommen. Über demselben befindet sich ein mit Tropfcapillare versehener Hahntrichter.

Das Säuregemisch wird durch vorsichtiges Eingießen von $^1/_2$ l konzentrierter Schwefelsäure in $^1/_2$ l Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) erhalten.

### Vorbehandlung der Substanz.

Blut wird zweckmäßig vor dem Aufschließen eingedampft.

Fett- oder kohlenhydratreiche Stoffe, wie Milch, werden, namentlich wenn es sich um größre Mengen handelt, so konzentriert, daß man sie in dem Veraschungskolben mit dem vierten Teil konzentrierter Salpetersäure mischt und dann auf einem Baboblech mit starker Flamme eindampft.

Für die meisten Bestimmungen im Harn ist Veraschung nicht erforderlich. Diese muß aber bei eiweißhaltigem Harn und für die Eisenbestimmung vorgenommen werden.

Um größre Mengen Urin (z. B. 500 ccm zur Eisenbestimmung) für die Aufschließung schnell und quantitativ zu konzentrieren, läßt man kontinuierlich kleine Anteile des mit $^1/_{10}$ Vol. konzentrierter Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter siedender Salpetersäure fließen, und zwar erhitzt man letztere (30 ccm) 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 ccm) eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült und schließlich die Lösung auf 50 ccm konzentriert.

### Ausführung der „Säuregemisch-Veraschung".

Die — eventuell vorbehandelte — Substanz wird im Rundkolben mit 5—10 ccm Säuregemisch übergossen und, falls energische Reaktion eintritt (wobei man abzukühlen hat), nach dem teilweisen Ablauf derselben, mit mäßiger Flamme erwärmt.

Überhaupt ist die Veraschung mit kleiner Flamme, so daß die Oxydation gerade ohne besondre Heftigkeit verläuft, durchzuführen. Erst am Schluß steigert man die Hitze; sonst braucht man, weil ein Teil der Salpetersäure unausgenutzt entweicht, viel mehr Säuregemisch.

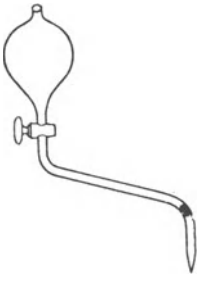


Fig. 170. Hahntrichter von Neumann.

Sobald die Entwicklung der braunen, nitrosen Dämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter der gezeichneten Form (Fig. 170) tropfenweise weitres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu, bis man glaubt, daß die Substanzzerstörung beendet ist, was man daran erkennt, daß sich die hell-gelbe oder farblose Flüssigkeit nach dem Abstellen des Zuflusses der Oxydationsflüssigkeit und dem Verjagen der braunen Dämpfe bei weiterm Erhitzen nicht dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt. — Will man eine Eisenbestimmung ausführen, so kocht man noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden weiter.

Nun fügt man noch dreimal soviel Wasser hinzu, als Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5—10 Minuten. Dabei entweichen braune

[1]) Z. physiol. **37**, 115 (1902); **43**, 32 (1904).

Dämpfe, die 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 besondre Verfahren ausgearbeitet[1]). Siehe S. 233, 275 und 294.

Die Neumannsche Methode wird vielfach angewendet und ist zweifellos sehr gut und verläßlich. Nur bedingt die geschilderte Ausführungsform, daß sehr große Schwefelsäuremengen sich in dem Oxydationskolben sammeln, deren Beseitigung unbequem ist.

Dies wird beim

Verfahren von Kerbosch[2])

vermieden.

Die Substanz wird, wenn nötig[3]), mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in eine tubulierte Retorte aus resistentem Glas gebracht, die wenigstens viermal so groß ist, als das Volumen der zu zerstörenden Substanz.

Dann wird die Säuremischung (gleiche Raumteile Schwefelsäure und Salpetersäure, und zwar so viele Kubikzentimeter, als das Gewicht der Substanz in Grammen beträgt) eingetragen.

Oft fängt schon in der Kälte ziemlich heftige Einwirkung an. Am besten läßt man den Retortenhals in das Zugloch des Abzugs ausmünden.

Man erhitzt vorsichtig, um Überschäumen zu vermeiden. In die Retorte wird ein Scheidetrichter gebracht, dessen Rohrende ca. einen halben Zentimeter vom Boden entfernt bleibt. Zwischen Röhre und Tubus kommt ein passender Trichter mit kurzem Hals.

Man läßt tropfenweise Salpetersäure zufließen und reguliert Temperatur und Schnelligkeit des Zutropfens so, daß keine wesentliche Verkohlung eintritt. Immer muß ein wenig Salpetersäure im Überschuß vorhanden sein.

Schließlich wird die Temperatur gesteigert und der Zutritt der Salpetersäure so geregelt, daß die gebildete feine Kohle gleich von der zufließenden Salpetersäure oxydiert wird.

Die Reaktion dauert im ganzen im Maximum sechs Stunden.

Aufschließen mit Caroscher Säure: Migault, Ch. Ztg. **34**, 3376 (1910). — Mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd: Jannasch B. **45**, 605 (1912).

Aufschließung durch Elektrolyse.

Gasparini[4]) empfiehlt zur Zerstörung der organischen Substanz die elektrolytische Oxydation in salpetersaurer Lösung.

Einen hierzu geeigneten Apparat liefert M. Wallach Nachf., Kassel. Die in Salpetersäure( D = 1.42) aufgenommene Substanz wird 6—16 Stunden lang

---

[1]) Über ein ähnliches Verfahren siehe Rothe, Mitt. Kgl. Mater.-Prüf.-Amt **25**, 105 (1907).

[2]) Arch. **246**, 618 (1908). — J. Pharm. Chim. (7) **9**, 158 (1914). — Meillère, J. Pharm. Chim. (7) **7**, 425 (1913); **9**, 162 (1914).

[3]) Das Anrühren mit Wasser ist dann (z. B. bei Mehl) notwendig, wenn das Säuregemisch auf die trockne Substanz zu heftig einwirkt.

[4]) Atti Linc. (5) **13** II, 94 (1904). — Gazz. **35** I, 501 (1905). — Scurti und Gasparini, Staz. sperim. agrar. ital. **40**, 150 (1907). — Gasparini, Gazz. **37** II, 426 (1907). — Siehe auch Budde und Schou, Z. anal. **38**, 344 (1899).

zwischen Platinelektroden mit 4—7 Amp. und 8—16 Volt behandelt. Es empfiehlt sich Gleichstrom anzuwenden. Das Ende der Oxydation ist daran zu erkennen, daß die Flüssigkeit fast farblos wird, nicht mehr schäumt und nach Stromunterbrechung keine Gasentwicklung mehr zeigt. Siehe auch S. 250.

## Siebenter Abschnitt.

# Ermittlung der empirischen Formel.

Das Verhältnis der Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff usw. in einer organischen Substanz wird nach den Ergebnissen der Elementaranalyse in der Art ermittelt, daß man zuerst 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, die 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:

$$\begin{aligned} C &= 68.0\% \\ H &= 10.7\% \\ N &= 10.1\% \\ \text{Differenz f. } O &= 11.2\% \end{aligned}$$

Die Divisionen $\frac{68}{12}, \frac{10.7}{1}, \frac{10.1}{14}$ und $\frac{11.2}{16}$ ergeben die Zahlen:

5.67 10.7 0.72 0.70.

Diese durch 0.7 dividiert:

8.1 15.3 1.0 1.0

Dem entspricht die einfachste Formel: $C_8H_{15}ON$.

Äußerst zweckmäßig ist der Vorschlag Kauflers[1]), die wahrscheinlichste Formel durch Entwicklung in Näherungsbrüche zu ermitteln.

Diese Methode gleicht die Analysenfehler eben durch ihren Näherungscharakter aus. Obiges Beispiel wäre danach folgendermaßen zu rechnen:

Zunächst das Verhältnis C : H = 5.67 : 10.7.

| | | | | 1 | 1 | 7 | 1 | 6 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.67 | 10.7 | 1 | $\frac{0}{1}$ | $\frac{1}{1}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{8}{15}$ | $\frac{9}{17}$ | $\frac{62}{117}$ | ... |
| 64 | 503 | 1 | | | | | | | |
| 55 | 9 | 7 | | | | | | | |
| 1 | | 1 | | | | | | | |
| | | 6 | | | | | | | |
| | | 9 | | | | | | | |

Dann das Verhältnis C : N = 5.67 : 0.72.

| | | | | 7 | 1 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5.67 | 0.72 | 7 | $\frac{0}{1}$ | $\frac{1}{7}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{8}{63}$ |
| 63 | 9 | 1 | | | | |
| | | 7 | | | | |

[1]) Privatmitteilung.

Endlich C : O = 5.67 : 0. 70

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 5.67 | 0.70 | 8 | | 8 | 10 |
| 7 | | 10 | 0 | 1 | 10 |
| | | | 1 | 8 | 81 |

oder H : N = 10.70 : 0.72.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10.70 | 0.72 | 14 | | 14 | 1 | 6 | 5 |
| 62 | 10 | 1 | 0 | 1 | 1 | 7 | |
| 2 | | 6 | 1 | 14 | 15 | 104 | |
| | | 5 | | | | | |

Daraus ergibt sich zwanglos das Verhältnis:

$$C : H : N : O = 8 : 15 : 1 : 1, \text{ id est } C_8H_{15}ON.$$

Man berücksichtigt beim Aufstellen der Formel, daß die Werte für Wasserstoff und Stickstoff in der Regel etwas zu hoch (bis zu 0.3%), die für Kohlenstoff bei Substanzen, die bloß Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, um ebensoviel zu niedrig auszufallen pflegen; Substanzen, die außer den drei genannten noch andre Elemente enthalten, liefern bei der Analyse oftmals ein Plus an Kohlenstoff von einigen Zehntelprozenten.

Auch auf das Gesetz der paaren Valenzzahlen ist Rücksicht zu nehmen.

Bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen läßt sich natürlich die empirische Formel nicht mehr mit Sicherheit errechnen[1]), muß vielmehr auf Grund von Umwandlungsreaktionen und nach Ermittlung der Molekulargröße bestimmt werden[2]).

---

[1]) Siehe das Vorwort zur ersten Auflage.

[2]) Einen Anhaltspunkt für die richtige Formulierung saponinartiger Substanzen liefern in manchen Fällen (Digitonin, Gitonin) die Additionsprodukte mit Sterinen (Cholesterin, Stigmasterin). — Windaus, B. **42**, 246 (1909); **46**, 2630 (1913).

Viertes Kapitel.

# Ermittlung der Molekulargröße.

Die Ermittlung der Molekulargröße kann entweder nach chemischen oder physikalischen Methoden erfolgen.

Von letztern kommen für die Laboratoriumspraxis eigentlich nur die Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren einerseits, die Bestimmung der Gefrierpunkts- und Siedepunktsveränderung von Lösungen anderseits in Betracht. Andre Verfahren (Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck oder aus der Löslichkeitserniedrigung usw.) werden fast niemals angewendet.

## Erster Abschnitt.

## Ermittlung des Molekulargewichts auf chemischem Weg.

Das Verfahren besteht hier allgemein darin, Derivate der Substanz herzustellen, die ein genau bestimmbares Atom oder Radikal besitzen, aus dessen Menge dann die Formel des Derivats und weiterhin der Stammsubstanz erschlossen wird. Ist man außerdem imstande 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 Stoffe untersuchen.

Man titriert Säuren, bzw. Basen; oder man stellt ihre Silbersalze, bzw. Chloraurate oder Chloroplatinate dar.

Hat man so die empirische Formel gefunden, so trachtet man die Basizität der Substanz — etwa durch Darstellung saurer Ester oder Salze usw. — zu ermitteln. Die Bestimmung der Leitfähigkeit gibt hier wertvolle Anhaltspunkte.

Von andern Substanzen wird man je nach ihrem Charakter Acyl-, Alkyl-Derivate usw. darstellen und die entsprechenden Gruppenbestimmungen vornehmen.

Kohlenwasserstoffe substituiert man durch Halogene oder untersucht (bei aromatischen Verbindungen) ihre Pikrate (Methode von Küster, siehe S. 596), an Doppelbindungen wird Chlorjod addiert usw.

Über die Bestimmung des Molekulargewichts von hochmolekularen Alkoholen siehe S. 467.

Ein schönes Beispiel dafür, wie durch geschicktes Gruppieren der Beobachtungen auch bei komplizierten Verbindungen ausschließlich durch chemische Untersuchung die richtige Molekulargröße einer Substanz er-

mittelt werden kann, bilden die Untersuchungen von Herzig[1]) 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 Molekulargewichts vermittels physikalischer Methoden.

Von den zahlreichen, hierfür theoretisch möglichen Methoden kommen für die Praxis des organischen Chemikers nur drei in Betracht:

1. Dampfdichtebestimmung,
2. Bestimmung der Siedepunktserhöhung,
3. Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung, welche die gelöste Substanz bei dem Lösungsmittel verursacht.

## 1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte.

Diese Methode ist nur bei (wenigstens unter vermindertem Druck) unzersetzt vergasbaren Substanzen anwendbar.

Im chemischen Laboratorium wird die Dampfdichtebestimmung jetzt wohl nur mehr nach der Luftverdrängungsmethode Victor Meyers[2]) — die je nach Erfordernis verschiedenartig modifiziert wird — ausgeführt.

### A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer.

Wird eine Substanz in einem mit Luft von erhöhter, konstanter Temperatur gefüllten Gefäß sehr rasch verdampft, so wird ihr Dampf eine Luftmenge von gleichem Volumen verdrängen. Ist das Luftvolum 2—3mal so groß als das Dampfvolum, so wird, sehr rasche Verdampfung 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 Druck 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 dabei weder der Inhalt des Gefäßes, in dem die Verdampfung vorgenommen wird, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt.

Der Apparat (Fig. 171) besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß von ca. 200 ccm Inhalt bei 200 mm Höhe; an dasselbe ist eine Glasröhre von 6 mm lichter Weite und 600 mm Länge angelötet, die sich am Ende erweitert. In zirka 500 mm Höhe ist ein Gasentbindungsrohr *d* von 1 mm lichter Weite und 140 mm Länge angeschmolzen.

[1]) M. **9**, 537 (1888); **12**, 172 (1891).

[2]) B. **11**, 1867, 2253 (1878). — Mai, B. **41**, 3897 (1908). — Über die Methode von Blackman siehe Ch. News **96**, 223 (1907). — B. **41**, 768, 881, 1588, 2487 (1908). — Ch. News **100**, 13 (1909).

Arbeitet man bei Temperaturen unter 310°, so kann man einen Heizmantel aus Glas anwenden, für höhere Temperaturen bedient man sich eines Erhitzungsgefäßes, das aus einer schmiedeeisernen Röhre hergestellt ist, die unten geschlossen ist, und einen Zylinder von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke bildet. Um den Zylinder ist ein eiserner Ring gezogen, in dem die drei schmiedeeisernen Füße befestigt sind. Weit bequemer ist noch das von Lothar Meyer angegebene Luftbad (Fig. 172), das bei 100—500° zu arbeiten gestattet.

Zur Ausführung des Versuchs wird zuerst das Glasgefäß *b* (Fig. 171) auf genügend hohe Temperatur erhitzt[1]). Als Erhitzungsflüssigkeiten dienen, falls man nicht das L. Meyersche Luftbad benutzt, die folgenden:

| | Siedetemperatur |
|---|---|
| Wasser | 100° |
| Xylol | 140° |
| Anilin | 183° |
| Äthylbenzoat | 213° |
| Thymol | 230° |
| Amylbenzoat | 261° |
| Diphenylamin | 302° |
| Schwefel | 445° |
| Phosphorpentasulfid | 520° |
| Zinnchlorür | 606° |

In Ermanglung einer passenden Heizflüssigkeit kann man auch ein Ölbad verwenden[2]).

Für hohe Temperaturen kann man auch ein Bleibad benutzen. In diesem Fall muß man den Glaszylinder mit einem Schutzgeflecht aus starkem Eisendraht umgeben, um ihn vor der Berührung mit den eisernen Wänden zu bewahren, und ihn anrußen, um Ankleben des Bleis zu verhindern.

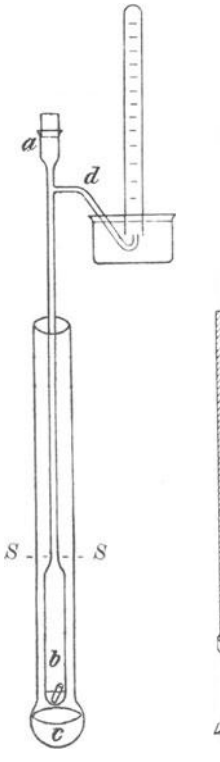



Fig. 171. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

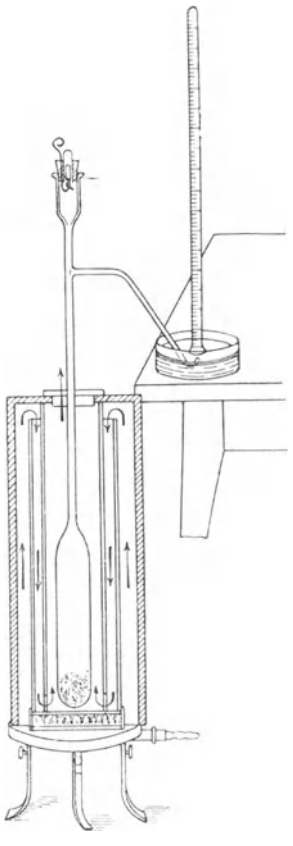


Fig. 172. Luftbad nach L. Meyer.

Auf den Boden des Glasgefäßes bringt man etwas ausgeglühten Asbest oder, für nicht zu hoch siedende Substanzen, die das Metall nicht angreifen, etwas Quecksilber[3]); die obere Öffnung des Glasapparats wird verschlossen[4]).

[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 sie rasch kocht. Zugleich kann man hierbei beobachten, ob Zersetzung der Substanz stattfindet oder nicht.

[2]) Eijkman, Rec. **4**, 38 (1885).

[3]) M. u. J., 2. Aufl., **1**, 1, 48 Anm. (1907). — Blackman, B. **41**, 768 (1908). —

[4]) Es ist zu beachten, daß Sand u. dgl. als Katalysatoren wirken können; so wird nach Kling durch Benutzung desselben die Dampfdichte tertiärer Alkohole nur halb so hoch gefunden (entsprechend der Spaltung in 2 Mol. ungesättigter Kohlenwasserstoffe) als ohne Sand oder bei Anwendung von Glaswolle. C. r. **152**, 762 (1911).

Sobald die Temperatur konstant geworden ist, also aus der unter Wasser befindlichen Mündung des Gasentbindungsrohrs keine Luftblasen mehr entweichen[1]), setzt man das Meßrohr an seine Stelle und läßt die Substanz herabfallen.

Einige Formen[2]) der häufigst verwendeten Fallvorrichtungen zeigen die Figuren 173, 174, 175 und 176, von denen die in Fig. 175 abgebildete[3]) die meist angewendete ist. Der Mechanismus dieser Vorrichtungen ist aus den Zeichnungen ohne weiteres ersichtlich. Besonders erwähnt sei nur noch die Vorrichtung von Patterson[4]) (Fig. 176).

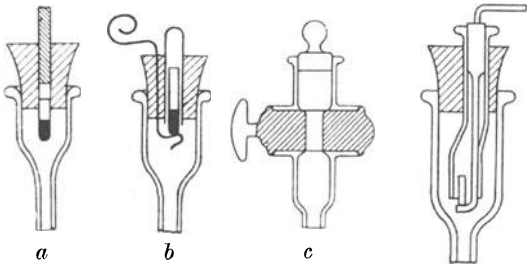



Fig. 173. Fig. 174.
Fallvorrichtungen zur Dampfdichtebestimmung.

Der in dem erweiterten Teil *E* des Halses unten festsitzende Kork *H* ist bei *F* (nicht in der Mitte) durchbohrt. Oben ist *F* durch einen Gummistopfen verschlossen, der ein schräg gebohrtes Loch hat, durch das die Glasröhre *BC* eingeführt wird, die der Gummistopfen *A* verschließt. Ist aus dem Kolben alle Luft vertrieben, so wird *A* geöffnet, das mit der Substanz beschickte, gewogene Röhrchen *G* eingeführt und

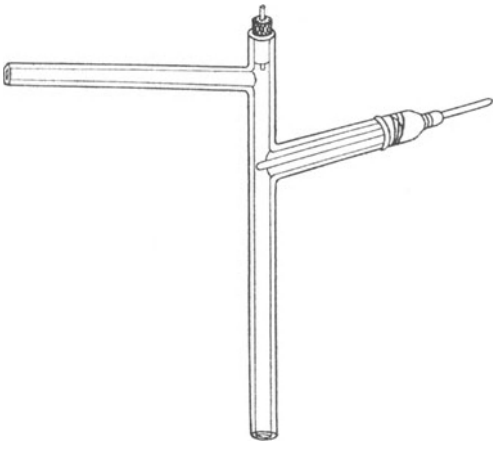


Fig. 175. Fallvorrichtung nach Biltz und V. Meyer.

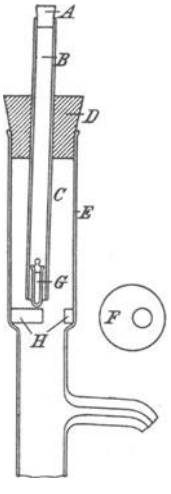



Fig. 176. Fallvorrichtung von Patterson.

*A* sofort wieder verschlossen. Durch vorsichtiges Seitwärtsbiegen der Röhre *BC* läßt man nun *G* durch das Loch von *H* in den Kolben hinunterfallen.

---

[1]) Der Siedering der Heizflüssigkeit muß sich oberhalb der Verengung der Glasbirne befinden (*S* .... *S* Fig. 171).

[2]) Siehe auch Brandenburg, Ch. Ztg. **33**, 192 (1909). — Walter, Ch. Ztg. **33**, 267 (1909).

[3]) Biltz und V. Meyer, Z. phys. **2**, 189 (1888).

[4]) Ch. News **97**, 73 (1908). — Eine weitere Fallvorrichtung beschreibt Chapin, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 684 (1912).

Nach wenigen Sekunden beginnt die Verdampfung und eine entsprechende Luftmenge tritt in die Meßröhre. Sobald keine Blasen mehr kommen (klopfen!) — was in ganz kurzer Zeit der Fall ist —, entfernt man den Stopfen und bringt in üblicher Weise[1]) das Gasvolumen zur Ablesung.

Die Substanz wird, wenn sie fest ist, entweder in Pastillen[2]) gepreßt oder zu kleinen Stäbchen geschmolzen. Letztere fertigt man folgendermaßen an[3]):

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 sie zu etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist rasch und haftet, wenn gänzlich festgeworden, 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 mittels eines Drahts ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines kleinen Stäbchens aus der Röhre herausschieben.

Flüssigkeiten werden in einem kleinen Eimerchen[4]) abgewogen, das sie möglichst vollständig ausfüllen sollen und das für flüchtige Substanzen mit Stopfen versehen sein muß[5]).

Luftempfindliche Substanzen untersucht man in einem mit indifferentem Gas (Stickstoff) gefüllten Gefäß und gibt der Birne die in Fig. 177 reproduzierte Form.

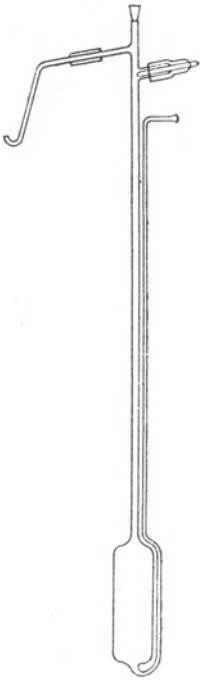


Fig. 177. Dampfdichtebestimmung luftempfindlicher Substanzen.

Die Berechnung der Resultate geschieht in folgender Weise:

Bezeichnet S das Gewicht der Substanz,
P den Druck des Dampfes,
T die unbekannte Temperatur des Dampfes,
V das unbekannte wirkliche Dampfvolumen bei T°,

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 Luftdruck B und dem Druck der Wassersäule s, die sich zwischen der Mündung des Gasentbindungsrohrs und dem Niveau der Flüssigkeit befindet, daher ist:

$$P = B + \frac{s}{13.596}.$$

---

[1]) Siehe S. 194.

[2]) Über eine geeignete Pastillenpresse: Gernhardt, Z. phys. **15**, 671 (1894) und Fritz Köhler, Hauptkatalog D 1905, S. 52.

[3]) V. Meyer und Demuth, B. **23**, 313 Anm. (1890).

[4]) Z. phys. **6**, 9 Anm. (1890).

[5]) Über einen Kunstgriff, der das Öffnen dieser Eimerchen innerhalb des Apparats gestattet, siehe „Methode von Bleier und Kohn", S. 335.

V ist aber dem über Wasser gemessenen Luftvolum v gleich, wenn dieses auf T° und den Druck $B + \frac{s}{13.596}$ gebracht wird, 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 Luft und w die Tension des Wasserdampfs bei dieser Temperatur bedeutet.

Setzt man die Werte von V und P in die Gleichung 1 ein, so wird:

$$D = \frac{S \cdot 760(1 + \alpha T)\left(B + \frac{s}{13.596}\right)(1 + \alpha t)}{v(B - w)\ (1 + \alpha T)\left(B + \frac{s}{13.596}\right) 0.001293}$$

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 mitgeteilt[1]), welche die Werte für:

$$\frac{(1 + \alpha\ t)587\,780}{B - w}$$

für $t = 10°$ bis $25°$ und $B = 730$ bis 760 mm enthält.

Man findet mittels derselben die Dampfdichte[2]), indem man die dem Barometerstand und der Temperatur entsprechende Zahl mit dem Gewicht der Substanz multipliziert und durch die Anzahl Kubikzentimeter des verdrängten Luftvolumens dividiert.

Die rechts stehenden Ziffern geben die entsprechenden Logarithmen an, als Charakteristik ist immer die Ziffer 2 einzusetzen.

## B. Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck[3]).

Von den zahlreichen Methoden, die angegeben wurden, um die Dampfdichte von Substanzen, die sich unter Atmosphärendruck bei ihrem Siedepunkt zersetzen oder unbequem hoch sieden, zu bestimmen, ist das

### Verfahren von Bleier und Kohn[4])

weitaus das einfachste, bequemste und von allgemeinster Anwendbarkeit.

[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".

[2]) Über die Korrektion des durch Nichtberücksichtigung der Tension des Wasserdampfs der Luft im Apparat bedingten Fehlers: Evans, Am. soc. **35**, 958 (1913).

[3]) Meunier, C. r. **98**, 1268 (1884). — La Coste, B. **18**, 2122 (1885). — Dyson, Ch. News **55**, 87 (1887). — Bott und Macnair, B. **20**, 916 (1887). — Malfatti und Schoop, Z. phys. **1**, 159 (1887). — Schall, B. **20**, 1435, 1759, 1827, 2127 (1887); **21**, 100 (1888); **22**, 140 (1889); **23**, 919, 1701 (1890). — Richards, Ch. News **59**, 39, 87 (1889). — Eykman, B. **22**, 2754 (1889). — Bleier, Neue gasom. Methoden S. 293. — Demuth und V. Meyer, B. **23**, 311 (1890). — Krause und V. Meyer, Z. phys. **6**, 5 (1890). — Lunge und Neuberg, B. **24**, 729 (1891). — Traube, Phys. chem. Methoden. — J. pr. (2) **45**, 134 (1892); **50**, 88 (1894); **62**, 536 (1900). — Bodländer, B. **27**, 2267 (1894). — Erdmann, Z. an. **32**, 425 (1902).

[4]) M. **20**, 505, 909 (1899); **21**, 599 (1900).

Tabelle zur Berechnung von Dampfdichten nach der Methode Viktor Meyers.

| | 731 mm | 732 mm | 733 mm | 734 mm | 735 mm | 736 mm | 737 mm | 738 mm | 739 mm | 740 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | .92713 | .92653 | .92593 | .92533 | .92473 | .92413 | .92353 | .92293 | .92234 | .92174 |
| 10° C | 845.5 | 844.4 | 843.2 | 842.0 | 840.9 | 839.7 | 838.6 | 837.4 | 836.3 | 835.1 |
| | .92914 | .92854 | .92794 | .92734 | .92674 | .92614 | .92554 | .92494 | .92434 | .92375 |
| 11° | 849.5 | 848.3 | 847.1 | 845.9 | 844.8 | 843.6 | 842.4 | 841.3 | 840.1 | 839.0 |
| | .93115 | .93055 | .92995 | .92934 | .92874 | .92814 | .92754 | .92695 | .92635 | .92575 |
| 12° | 853.4 | 852.2 | 851.0 | 849.9 | 848.7 | 847.5 | 846.3 | 845.2 | 844.0 | 842.9 |
| | .93316 | .93255 | .93195 | .93135 | .93074 | .93014 | .92954 | .92894 | .92835 | .92775 |
| 13° | 857.3 | 856.2 | 855.0 | 858.8 | 852.6 | 851.4 | 850.2 | 849.1 | 847.9 | 846.7 |
| | .93522 | .93461 | .93401 | .93340 | .93280 | .93220 | .93160 | .93100 | .93040 | .92980 |
| 14° | 861.4 | 860.2 | 859.0 | 857.8 | 856.6 | 855.5 | 854.3 | 853.1 | 851.9 | 850.7 |
| | .93727 | .93666 | .93605 | .93546 | .93485 | .93425 | .93365 | .93305 | .93245 | .93185 |
| 15° | 865.5 | 864.3 | 863.1 | 861.9 | 860.7 | 859.5 | 858.3 | 857.1 | 855.9 | 854.8 |
| | .93928 | .93867 | .93807 | .93746 | .93686 | .93626 | .93565 | .93505 | .93451 | .93391 |
| 16° | 869.5 | 868.3 | 867.1 | 865.9 | 864.7 | 863.5 | 862.3 | 861.1 | 860.9 | 858.8 |
| | .94149 | .94088 | .94027 | .93967 | .93906 | .93846 | .93786 | .93725 | .93665 | .93605 |
| 17° | 874.0 | 872.7 | 871.5 | 870.3 | 869.1 | 867.9 | 866.7 | 865.5 | 864.3 | 863.1 |
| | .94359 | .94298 | .94237 | .94177 | .94116 | .94056 | .93995 | .93935 | .93875 | .93815 |
| 18° | 878.2 | 877.0 | 875.7 | 874.5 | 873.3 | 872.1 | 870.9 | 869.7 | 868.5 | 867.3 |
| | .94575 | .94514 | .94453 | .94392 | .94332 | .94271 | .94211 | .94150 | .94096 | .94034 |
| 19° | 882.6 | 881.3 | 880.1 | 878.9 | 877.6 | 876.4 | 875.2 | 874.0 | 872.9 | 871.7 |
| | .94796 | .94735 | .94675 | .94614 | .94553 | .94492 | .94432 | .94371 | .94311 | .94250 |
| 20° | 887.1 | 885.8 | 884.6 | 883.4 | 882.1 | 880.9 | 879.7 | 878.4 | 877.2 | 876.0 |
| | .95018 | .94957 | .94896 | .94835 | .94774 | .94713 | .94652 | .94592 | .94537 | .94477 |
| 21° | 891.6 | 890.4 | 889.1 | 887.9 | 886.6 | 885.4 | 884.1 | 882.9 | 881.8 | 880.6 |
| | .95245 | .95183 | .95122 | .95061 | .95000 | .94939 | .94878 | .94818 | .94757 | .94684 |
| 22° | 896.3 | 895.0 | 893.8 | 892.5 | 891.3 | 890.0 | 888.8 | 887.5 | 886.3 | 884.8 |
| | .95477 | .95416 | .95355 | .95294 | .95232 | .95171 | .95110 | .95050 | .94989 | .94928 |
| 23° | 901.1 | 899.8 | 898.6 | 897.3 | 896.0 | 894.8 | 893.5 | 892.3 | 891.0 | 889.8 |
| | .95710 | .95648 | .95587 | .95526 | .95464 | .95403 | .95342 | .95285 | .95220 | .95160 |
| 24° | 905.9 | 904.7 | 903.4 | 902.1 | 900.8 | 899.6 | 898.3 | 897.0 | 895.8 | 894.5 |
| | .95948 | .95886 | .95825 | .95763 | .95702 | .95641 | .95580 | .95519 | .95458 | .95397 |
| 25° | 910.9 | 909.6 | 908.3 | 907.1 | 905.8 | 904.5 | 903.2 | 902.0 | 900.7 | 899.4 |

Tabelle zur Berechnung von Dampfdichten nach der Methode Viktor Meyers.

| | 741 mm | 742 mm | 743 mm | 744 mm | 745 mm | 746 mm | 747 mm | 748 mm | 749 mm | 750 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | .92115 | .92055 | .91996 | .91937 | .91888 | .91818 | .91759 | .91701 | .91642 | .91583 |
| 10° C | 834.0 | 832.8 | 831.7 | 830.6 | 829.6 | 828.3 | 827.2 | 826.0 | 824.9 | 823.8 |
| | .92315 | .92256 | .92196 | .92137 | .92078 | .92019 | .91960 | .91901 | .91842 | .91783 |
| 11° | 837.8 | 836.7 | 835.5 | 834.4 | 833.3 | 832.1 | 831.0 | 830.0 | 828.7 | 827.6 |
| | .92515 | .92456 | .92396 | .92337 | .92284 | .92219 | .92159 | .92100 | .92041 | .91983 |
| 12° | 841.7 | 840.5 | 839.4 | 838.2 | 837.2 | 836.0 | 834.8 | 833.7 | 832.6 | 831.4 |
| | .92715 | .92656 | .92596 | .92537 | .92477 | .92419 | .92359 | .92300 | .92241 | .92182 |
| 13° | 845.6 | 844.4 | 843.3 | 842.1 | 841.0 | 839.8 | 838.7 | 837.5 | 836.4 | 835.3 |
| | .92920 | .92861 | .92801 | .92742 | .92682 | .92623 | .92564 | .92504 | .92445 | .92396 |
| 14° | 849.6 | 848.4 | 847.2 | 846.1 | 844.9 | 843.8 | 842.6 | 841.5 | 840.3 | 839.4 |
| | .93125 | .93065 | .93006 | .92946 | .92887 | .92827 | .92768 | .92709 | .92649 | .92596 |
| 15° | 853.9 | 852.4 | 851.2 | 850.1 | 848.9 | 847.8 | 846.6 | 845.4 | 844.3 | 843.1 |
| | .93331 | .93271 | .93212 | .93152 | .93092 | .93033 | .92973 | .92914 | .92855 | .92796 |
| 16° | 857.7 | 856.5 | 855.3 | 854.1 | 853.0 | 851.8 | 850.6 | 849.5 | 848.3 | 847.1 |
| | .93545 | .93485 | .93425 | .93366 | .93306 | .93246 | .93187 | .93127 | .93068 | .93006 |
| 17° | 861.9 | 860.7 | 859.3 | 858.3 | 857.2 | 856.0 | 854.8 | 853.6 | 852.5 | 851.3 |
| | .93754 | .93694 | .93635 | .93575 | .93515 | .93455 | .93396 | .93336 | .93283 | .93223 |
| 18° | 866.1 | 864.9 | 863.7 | 862.5 | 861.3 | 860.1 | 858.9 | 857.8 | 856.7 | 855.5 |
| | .93975 | .93915 | .93855 | .93795 | .93736 | .93676 | .93616 | .93557 | .93497 | .93438 |
| 19° | 870.5 | 869.3 | 868.1 | 866.9 | 865.7 | 864.5 | 863.2 | 862.1 | 860.9 | 859.8 |
| | .94190 | .94130 | .94070 | .94010 | .93950 | .93890 | .93830 | .93770 | .93711 | .93651 |
| 20° | 874.8 | 873.6 | 872.4 | 871.2 | 869.6 | 868.8 | 867.6 | 866.4 | 865.2 | 864.0 |
| | .94416 | .94356 | .94296 | .94236 | .94176 | .94116 | .94056 | .93996 | .93906 | .93877 |
| 21° | 879.4 | 878.1 | 876.9 | 875.7 | 874.5 | 873.9 | 872.1 | 870.9 | 869.7 | 868.5 |
| | .94636 | .94576 | .94515 | .94461 | .94401 | .94341 | .94281 | .94221 | .94161 | .94101 |
| 22° | 883.8 | 882.6 | 881.4 | 880.3 | 879.0 | 877.8 | 876.6 | 875.4 | 874.0 | 873.0 |
| | .94868 | .94807 | .94747 | .94686 | .94626 | .94566 | .94506 | .94446 | .94386 | .94326 |
| 23° | 888.5 | 887.3 | 886.1 | 884.8 | 883.6 | 882.4 | 881.2 | 879.9 | 878.7 | 877.5 |
| | .95099 | .95038 | .94978 | .94917 | .94857 | .94797 | .94736 | .94676 | .94622 | .94562 |
| 24° | 893.3 | 892.0 | 890.8 | 889.6 | 888.3 | 887.1 | 885.9 | 884.6 | 883.5 | 882.3 |
| | .95336 | .95275 | .95208 | .95148 | .95087 | .95033 | .94973 | .94912 | .94858 | .94798 |
| 25° | 898.2 | 896.9 | 895.5 | 894.3 | 893.0 | 891.9 | 890.7 | 889.5 | 888.3 | 887.0 |

| | 751 mm | 752 mm | 753 mm | 754 mm | 755 mm | 756 mm | 757 mm | 758 mm | 759 mm | 760 mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | .91524 | .91466 | .91407 | .91355 | .91296 | .91228 | .91180 | .91121 | .91063 | .91005 |
| 10° C | 822.7 | 821.6 | 820.5 | 819.5 | 818.4 | 817.3 | 816.2 | 815.1 | 814.0 | 812.9 |
| | .91724 | .91666 | .91607 | .91548 | .91490 | .91432 | .91373 | .91315 | .91257 | .91190 |
| 11° | 826.5 | 825.4 | 824.3 | 823.2 | 822.1 | 821.0 | 819.9 | 818.8 | 817.7 | 816.6 |
| | .91924 | .91865 | .91806 | .91748 | 91689 | .91631 | .91573 | .91514 | .91456 | .91398 |
| 12° | 830.3 | 829.2 | 828.1 | 827.0 | 825.8 | 824.7 | 823.6 | 822.5 | 821.4 | 820.3 |
| | .92123 | .92064 | .92005 | .91947 | .91888 | .91830 | .91771 | .91713 | .91655 | .91597 |
| 13° | 834.1 | 833.0 | 831.9 | 830.7 | 829.6 | 828.5 | 827.4 | 826.3 | 825.2 | 824.1 |
| | .92327 | .92268 | .92210 | .92151 | .92092 | .92034 | .91975 | .91917 | .91859 | .91800 |
| 14° | 838.1 | 836.9 | 835.8 | 834.7 | 833.5 | 832.4 | 831.3 | 830.2 | 829.1 | 827.9 |
| | .92525 | .92466 | .92408 | .92355 | .92296 | .92237 | .92179 | .92120 | .92062 | .92004 |
| 15° | 841.9 | 840.7 | 839.6 | 838.6 | 837.5 | 836.3 | 835.2 | 834.1 | 833.0 | 831.8 |
| | .92737 | .92678 | .92619 | .92561 | .92501 | .92442 | .92384 | .92325 | .92267 | .92208 |
| 16° | 846.0 | 844.8 | 843.7 | 842.6 | 841.4 | 840.3 | 839.1 | 838.0 | 836.9 | 835.8 |
| | .92950 | .92891 | .92832 | .92774 | .92714 | .92655 | .92596 | .92538 | .92479 | .92422 |
| 17° | 850.2 | 849.0 | 847.8 | 846.6 | 845.5 | 844.4 | 843.3 | 842.1 | 841.0 | 839.9 |
| | .93164 | .93105 | .93046 | .92987 | .92928 | .92863 | .92804 | .92746 | .92687 | .92629 |
| 18° | 854.4 | 853.2 | 852.0 | 850.9 | 849.7 | 848.5 | 847.3 | 846.2 | 845.0 | 843.9 |
| | .93378 | .93318 | .93260 | .93201 | .93142 | .93083 | .93024 | .92965 | .92906 | .92848 |
| 19° | 858.6 | 857.7 | 856.2 | 855.1 | 853.9 | 852.8 | 851.6 | 850.5 | 849.3 | 848.2 |
| | .93592 | .93533 | .93473 | .93420 | .93361 | .93302 | .93243 | .93184 | .93125 | .93066 |
| 20° | 862.8 | 861.6 | 860.5 | 859.4 | 858.2 | 857.1 | 855.9 | 854.8 | 853.6 | 852.4 |
| | .93817 | .93758 | .93699 | .93639 | .93580 | .93520 | .93461 | .93402 | .93344 | .93284 |
| 21° | 867.3 | 866.4 | 865.0 | 863.8 | 862.6 | 861.4 | 860.2 | 859.1 | 857.9 | 856.7 |
| | .94042 | .93982 | .93923 | .93863 | .93804 | .93745 | .93686 | .93626 | .93567 | .93509 |
| 22° | 871.8 | 870.6 | 869.4 | 868.2 | 867.0 | 865.9 | 864.7 | 863.5 | 862.3 | 861.2 |
| | .94266 | .94207 | .94147 | .94093 | .94037 | .93975 | .93915 | .93856 | .93799 | .93738 |
| 23° | 876.3 | 875.1 | 873.9 | 872.8 | 871.6 | 870.5 | 869.3 | 868.1 | 866.9 | 865.7 |
| | .94502 | .94442 | .94383 | .94323 | .94264 | .94204 | .94145 | .94085 | .94026 | .93967 |
| 24° | 881.1 | 879.9 | 878.7 | 877.5 | 876.3 | 875.1 | 873.9 | 872.7 | 871.5 | 870.3 |
| | .94738 | .94678 | .94618 | .94558 | .94499 | .94439 | .94380 | .94314 | .94255 | .94196 |
| 25° | 885.9 | 884.7 | 883.5 | 882.2 | 881.0 | 879.8 | 878.6 | 877.3 | 876.1 | 874.9 |

### Beschreibung des Apparats (Fig. 178).

Die in dem Heizmantel befindliche Birne *A* ist 28—30 cm lang und hat 43 mm untern Durchmesser, so daß der Heizraum ca. 390 ccm faßt. Der Stiel ist innen 5—6 mm weit und 32 cm lang. An ihn ist mittels der Kautschukverbindung *k* die Biltzsche Fallvorrichtung angesetzt. Oben ist das Rohr durch einen eingeschliffnen Stopfen verschließbar. Das horizontale Ableitungsrohr ist capillar und trägt in 14 cm Entfernung eine vertikale Abzweigung, in die der Dreiweghahn *a* eingelassen ist. Durch dieses Hahnrohr kann der Apparat evakuiert oder mit irgend einem Gas gefüllt werden. An das horizontale Rohr schließt mittels dichter Kautschukverbindung der Ansatz *m* des Differentialmanometers *B*, während der Ansatz *n* mit dem Vakuumreservoir *C* verbunden ist. Dieses besteht aus einer ca. 1200 ccm fassenden dickwandigen Flasche, in deren Hals ein Oberteil dicht eingerieben ist, der, dreifach gegabelt, ein kleines Manometer und zwei Hahnrohransätze trägt.

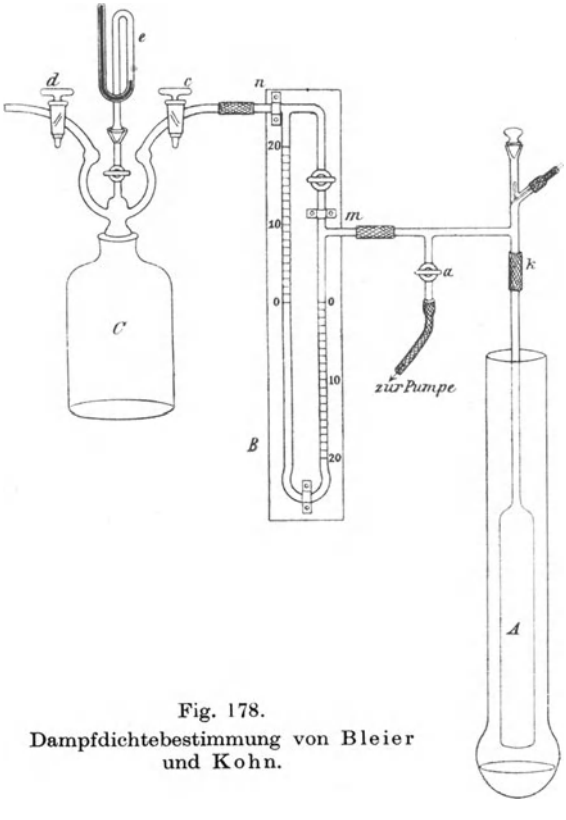



Fig. 178.
Dampfdichtebestimmung von Bleier und Kohn.

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, solange diese letztere Kommunikation nicht durch einen Hahn 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 Überdrucks bis zum Ausmaß von 400 mm Paraffinöl (= ca. 24 mm Hg) verwendet werden. Der rechte Schenkel des Manometers ist dicht oberhalb des Nullpunkts der Teilung bis nahe zum Glashahn *b* verengt. Auch der horizontale Rohransatz *m* ist nahezu capillar; nicht so sehr der zweite Ansatz *n*.

Wenn das Manometer mit Hilfe von *m* und *n* bei geschloßnem Hahn zwischen zwei abgeschloßne Drucksysteme eingeschaltet ist, muß sich die geringste Druckdifferenz — die von rechts positiv sein muß — zu beiden Seiten der Flüssigkeitssäule durch Verschiebung derselben kundgeben und der an der

Skala abzulesende Niveauunterschied (gleich der Summe der Ablesungen an beiden Schenkeln) gibt das Maß für diese Druckungleichheit.

Bei geöffnetem Hahn *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 Hahns in Funktion getretene Manometer wieder ausgeschaltet. Damit der Druckausgleich durch den geöffneten Hahn in jedem Fall genügend rasch erfolge, darf seine Bohrung nicht capillar sein und auch die verengten Stellen des Manometers sollen nicht weniger als 2 mm weit sein.

Um Austreten der Manometerflüssigkeit aus den Schenkeln zu vermeiden, darf man das Manometer weder zu hohem Überdruck noch aber einem Minderdruck auf der rechten Seite aussetzen. Auch mache man es sich zur Regel, den Hahn stets geöffnet zu lassen und nur direkt für die Differentialbestimmung zu schließen.

Die Hähne am Vakuumreservoir sind schief gebohrt. Ferner besitzt der dem Differentialmanometer zugewendete Hahn *c* einen feinen vertikalen Schlitz im Schlüssel, der gestattet, bei gewisser Stellung (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 von *a* aus bis zum gewünschten Minderdruck (2—3 mm) mit einer Quecksilberpumpe evakuiert. Ist in dem Vakuumreservoir von vorhergehenden Bestimmungen noch gutes Vakuum vorhanden, so wird die Flasche durch *c* erst dann mit dem Apparat verbunden, bis auch in ihm die gleiche Druckverminderung erreicht ist; sonst muß vorher evakuiert werden.

Das nach Belieben weiter evakuierte System wird nun durch Sperrung von *a* (resp. auch von *d*) vom Außenraum abgeschlossen. Jetzt wird durch Drehung des Hahns das Manometer, dessen Flüssigkeit bis dahin natürlich im Gleichgewicht gestanden ist, eingeschaltet. Durch minutenlange Beobachtung des Niveaus, das unbewegt bleiben muß, kann wieder genau Temperaturkonstanz und vollkommene Dichtigkeit konstatiert werden. Ist dem so, so wird die Substanz in den Heizraum fallen gelassen. Ihr Verdampfen bewirkt sofort Verschiebung des Flüssigkeitsstands im Manometer, die beobachtet wird. Sobald Konstanz eingetreten ist (1—4 Minuten), liest man ab und hat die zur Berechnung notwendige Größe *p*. Hiermit ist die Bestimmung beendet. Das Manometer wird ausgeschaltet und während des Erkaltens durch die Rille von *c* langsam Luft in den Apparat eingelassen.

Zum Einbringen der Substanz in den Verdampfungsraum bedient man sich für Stoffe, die bei dem zu verwendenden Druck über 100° sieden, kurzer, offner Gefäßchen. Für niedriger siedende Verbindungen werden Glasfläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel verwendet. Die Schwierigkeit, diese innerhalb des Warteraums noch geschlossen zu halten, während sie in den Verdampfungsraum offen gelangen sollen, wird dadurch überwunden, daß der Glasstöpsel mit einem runden Kopf versehen wird, der um eine Spur dicker ist als der Leib des Fläschchens. Durch vorsichtiges Zurückziehen des Glasstabs der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzu-

halten, während das Fläschchen geöffnet in den Verdampfungsraum, dessen Boden Porzellanschrot enthält, hinabfällt. Den Stöpsel kann man dann nachfolgen lassen.

### Berechnung des Molekulargewichts.

Sie 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 Apparats für die Versuchstemperatur bedeutet.

k repräsentiert die Druckveränderung, die das Milligramm-Molekulargewicht einer beliebigen Substanz, bei bestimmter Temperatur, bei der Vergasung hervorbringt.

### Die Konstanten.

Die Konstante (als Druck) ist bei demselben Apparat, der daher stets das gleiche Volumen hat, nur eine Funktion des Siedepunkts der Heizflüssigkeit, der Apparat hat also eine „Wasserkonstante", „Amylbenzoatkonstante" usw.

Die einmal ermittelten Konstanten haben daher für alle gleich dimensionierten Apparate Geltung, wobei bemerkt sei, daß Differenzen von 3 ccm im Volumen, Fehler, die einem geübten Glasbläser nicht unterlaufen, die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen erst um ein Prozent alterieren würden[1]).

Es genügt daher, die von Bleier und Kohn ermittelten Konstanten anzuführen und betreffs ihrer Bestimmungsmethoden auf die Literatur[2]) zu verweisen.

Tabelle der Konstanten für einen Apparat von 393 ccm Inhalt.

| | Siedepunkt | Konstante |
|---|---|---|
| Benzol | 80° | 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 Molekulargewichtsbestimmung bei einer andern Temperatur ausführen, so findet man die entsprechende Konstante $C_x$ für

[1]) Der Glasbläser P. Haack, Wien IX, Mariannengasse, liefert den Apparat unter Garantie des Volumens.

[2]) M. **20**, 518 (1899).

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 Volumdifferenzen von 393 ccm Inhalt verschieden, so kann man zu den ersten Molekulargewichtsbestimmungen die obigen Konstanten benützen und dieselben dann auf Grund der eigenen Bestimmungen korrigieren, da ja jede Molekulargewichtsbestimmung gleichzeitig eine empirische Bestimmung der Konstante bildet.

Man habe z. B. unter Benutzung einer der obigen Konstanten c für eine Substanz, deren Molekulargewicht nach der Analyse nur ein Multiplum von 60 sein kann, den Wert 117 gefunden. Danach kann das Molekulargewicht der Substanz nur 120 sein. Mit Benützung dieses theoretischen Molekulargewichts berechnet man 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 $c_2^1$, $c_3^1$ . . . für die andern Temperaturen entweder mittels der Temperaturen:

$$c_1^1 : c_2^1 = T_1 : T_2 \quad \text{usw.}$$

oder mittels der Bleier-Kohnschen Konstanten nach den Proportionen:

$$c_1^1 : c_1 = c_2^1 : c_2 = c_3^1 : c_3 \quad \text{usw.}$$

abgeleitet werden.

Weitre Apparate: Lumsden, Soc. **83**, 342 (1903). — Haupt, Z. phys. **48**, 713 (1904). — Menzies, Z. phys. **76**, 355 (1911).

## 2. Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung.

Nach Raoult zeigen äquimolekulare Lösungen des gleichen Lösungsmittels gleiche Gefrierpunktsdepression.

Die Gefrierpunktserniedrigung, welche 100 g Lösungsmittel durch Eintragen eines Gramm-Molekulargewichts einer beliebigen Substanz erfahren, wird als Molekulardepression oder als Gefrierkonstante bezeichnet.

Über die Berechnung des Molekulargewichts vermittels der durch die kryoskopische Methode erhaltenen Daten siehe weiter unten.

Von den zahlreichen zu kryoskopischen Bestimmungen vorgeschlagenen Verfahren seien als die meist geübten die von Beckmann, Baumann und Fromm, sowie Eijkman ausführlicher besprochen.

### A. Verfahren von Beckmann[1]).

Diese, die genaueste, meist verbreitete und allgemein angewendete Methode sei vor allem dargelegt.

Der von Beckmann angegebene Apparat wird durch Fig. 179 veran-

[1]) Z. phys. **2**, 638 (1888); **7**, 323 (1891); **15**, 656 (1894); **21**, 239 (1896); **22**, 617 (1897); **44**, 173 (1903). — F. W. Küster, Z. phys. **8**, 577 (1891). — Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Methode, Leipzig 1895, Engelmann. — Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898. — Beckmann, Arch. **245**, 213 (1907). — Modifikationen des Apparats, namentlich für die Anwendung kleiner Substanzmengen: Kinoshita, Bioch. **12**, 390 (1908). — Scheuer, Journ. Chim. phys. **6**, 620 (1908). — Burian und Drucker, Z. f. Physiol. **23**, 772 (1910). (Siehe S. 345.) — Bestimmungen bei sehr tiefen Temperaturen: Beckmann und Waentig, Z. an. **67**, 17 (1910).

schaulicht. In dem obern, etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs $A$ ist vermittels eines weichen Gummistöpsels

1. das Zentigrad-Thermometer $D$[1]),
2. der vertikale Teil des Trockenrohrs $F$

befestigt.

Der durch letzteres ziemlich anschließend geführte Rührer $E$ läßt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht, oder, der geringern Kostspieligkeit halber, aus einem Glasstab, an dessen unterm Ende mit rotem Einschmelzglas ein starker Platinring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch.

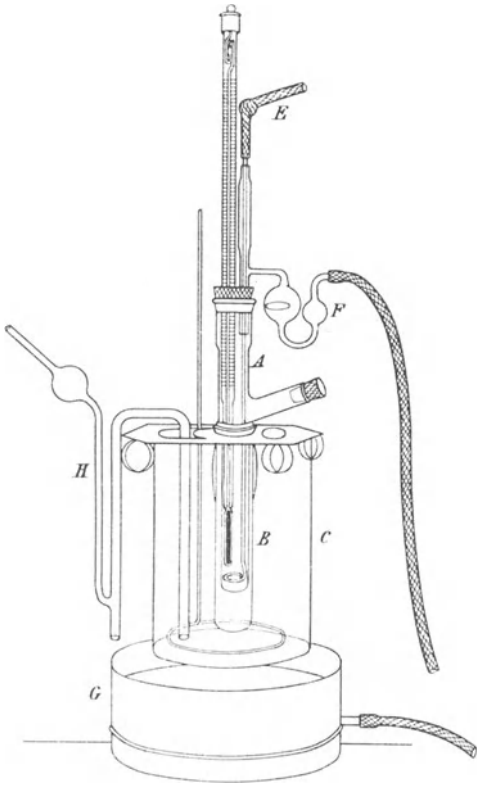



Fig. 179. Apparat von Beckmann.

Um bei einer längern Unterbrechung des Versuchs den Apparat verschließen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende des Rohrs $F$ zu schieben.

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor, wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letztern Fall durch den Tubus, der je nach dem 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.

An den Metalldeckel 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 Apparats aus der Kühlflüssigkeit entfernen und auf jeden Dreifuß oder Stativring stellen. Durch den größern 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 Impfstifts. An dem mittlern, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um Abspringen des Glasrands zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem

[1]) Über das Beckmannthermometer siehe Z. phys. **51**, 329 (1905) und Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen 2. Aufl., 1902, S. 290. — Über eine praktische Modifikation des Beckmannthermometers (zu beziehen von Siebert & Kühn, Kassel): Kühn, Ch. Ztg. **36**, 843 (1912). — Disch, Z. ang. **26**, 279 (1913).

Luftmantel das Überstreifen eines Gummirings. Ein Heber *H* ist zum Ablassen der Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz *G* zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niedrer Temperaturen wird das Kühlgefäß *C* mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. 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 vermittels des obern Stöpsels den Rührer so weit seitwärts, daß der Zugang zum Rohr frei wird.

Um aus dem Stutzen etwa anhaftende Substanz in Lösung zu bringen, füllt man ihn durch Neigen des Gefrierrohrs mit Lösungsmittel. Substanzteilchen, die sich am Rührer und Thermometer angesetzt haben sollten, werden beim Wiederaufrichten des Rohrs durch die aus dem Stutzen tretende Flüssigkeit fortgeschwemmt. Unbequem einzuführende Pulver preßt man zu Pastillen. Diese kommen auch zur Verwendung, wenn die Versuche mit sehr wenig Lösungsmittel auszuführen sind. Bei Benutzung eines Thermometers mit kurzem Gefäß genügen alsdann zur Ermittlung von Molekulargewichten etwa 5 ccm Lösungsmittel und einige Zentigramme Substanz.

Das Einimpfen von Krystallen zum Einleiten des Erstarrens läßt sich, wie später mitgeteilt, in den meisten Fällen umgehn, es wird nur notwendig, wenn die Lösung so viel Substanz enthält, daß bei der Unterkühlung Abscheidung derselben stattfinden würde. Das Einimpfen ist indessen so bequem ausführbar, daß man es in allen Fällen anwenden wird, wo sich eine unbequeme Verzögerung der Krystallisation bemerkbar macht.

Etwas abweichend von dem Vorschlag Klobukows, der das Gefrieren mit einer dünnwandigen Capillare einleitet, worin ein Tropfen des betreffenden Lösungsmittels gefroren ist, verfährt Beckmann in der folgenden Weise: In das Rohr *A* (Fig. 180) bringt man etwas Lösungsmittel, saugt es in das zu Boden gesenkte Rohr *B* fast völlig auf, erhält die Flüssigkeit durch Schließen des Quetschhahns *C* schwebend und läßt nun freiwillig oder nach dem Einsetzen von *A* in die Kühlflüssigkeit erstarren. Wird *B*, nachdem es etwas emporgezogen und mit dem Stöpsel aus dem Luftmantel entfernt ist, von unten nach oben so weit erwärmt, daß der angefrorene Substanzzylinder sich loslöst, so kann man ihn, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht etwas aus der Röhre herausschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in den Luftmantel *A* zurückgebracht, der beständig im Kühlwasser steht, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstifts" unterhalb der Lufttemperatur liegt.

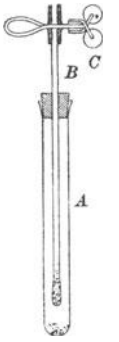


Fig. 180. Impfstift.

Beim Versuch führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohrs ein und berührt damit den Rührer am untern Ende, während er mit der linken Hand in die Höhe gezogen wird. Da der Impfstift kompakt ist und unter den Gefrierpunkt abgekühlt bleibt, läßt er sich auch bei niedrig schmelzenden Substanzen, wie Eis, bequem handhaben.

Von großer Wichtigkeit ist, namentlich bei der Benutzung von Eisessig und Phenol als Lösungsmittel, die Abhaltung von Luftfeuchtigkeit. Auwers[1]) hat deshalb eine Verbindung von Kork und Rührer durch eine

[1]) B. **21**, 536, 701 (1888).

Kautschukmembran in Vorschlag gebracht; nach Beckmann[1]) ist indessen Gummi für Wasserdampf nicht undurchlässig.

Die von Beckmann a. a. O. beschriebene Schutzvorrichtung *F* (Fig. 179) wird derart benützt, daß man in das Kugelrohr so viel konzentrierte Schwefelsäure bringt, daß sie das Verbindungsstück der Kugeln füllt, und einen so lebhaften Strom trockner Luft hindurchschickt, daß die Blasen eben nicht mehr zu zählen sind.

In einer spätern Publikation[2]) empfiehlt Beckmann ein sehr bequemes, unter Quecksilberverschluß luftdicht gehendes Rührwerk (Fig. 181, 182).

Den Beckmannschen Rührer kann man sich leicht selbst aus drei Glasröhren von verschiedner Weite darstellen. Zum Verschluß dienen Korke, die mit Kollodium überzogen und wieder völlig getrocknet sind. An der Stelle, wo der Platinrührer den obern Kork passiert, läßt man eventuell etwas Siegellack aufließen. Zur Verbindung des Rührers *R* mit der Zugschnur *S* kann jede beliebige Klemmschraube Verwendung finden, die schwer genug ist,

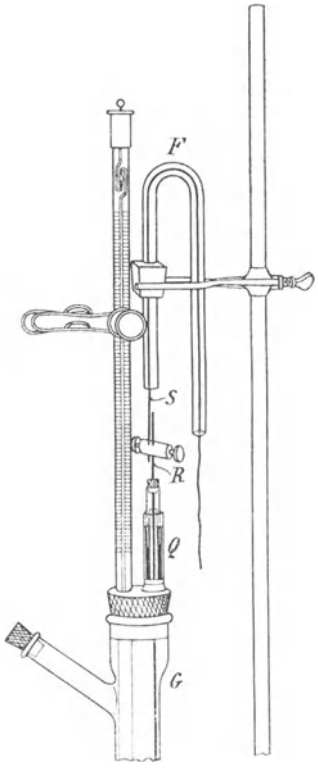



Fig. 181. Rührwerk nach Beckmann.

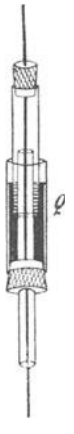



Fig. 182.

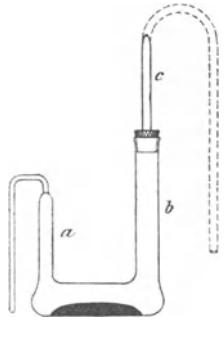



Fig. 183. Pipette nach Beckmann.




Fig. 184. Rührer von Kaiser.

das Niederfallen des Platinrührers zu bewirken. Zum Einfüllen bzw. Entfernen des Quecksilbers dient die in Fig. 183 abgebildete Pipette, welche man leicht aus einer sogenannten Liebigschen 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 *a* hinein und saugt mit einem in der Figur punktiert gezeichneten Gummischlauch bei *c*. Die Pipette dient auch zur ständigen Aufbewahrung der benötigten Quecksilbermengen.

Feuchtigkeit oder flüchtige Substanzen, die vielleicht von frühern Versuchen her dem Quecksilber anhaften und leicht zu Fehlern führen, können

[1]) Z. phys. **2**, 642 (1888). — Im allgemeinen genügt aber die Anordnung von Auwers.
[2]) Z. phys. **22**, 617 (1897).

in der Pipette durch Überleiten trockner Luft und eventuelles Erwärmen leicht entfernt werden.

Beim Arbeiten hat man darauf zu achten, daß die Stöpsel besonders in den Bohrungen gut schließen, und daß durch richtiges Einstellen von *F* (Fig. 181) Herausziehen des Rührers aus dem Quecksilber ausgeschlossen ist.

Einen ähnlichen Rührer (Fig. 184) hat gleichzeitig Kaiser[1]) beschrieben.

Auf dem Boden der Röhre *a* ist die Röhre *b* eingeschmolzen; durch letztere wird der Platinrührer *p* geführt, der in der Röhre *c* luftdicht eingeschmolzen ist. Der durch *a* und *b* gebildete Zwischenraum wird etwas über die Hälfte mit Quecksilber angefüllt, wodurch *c*, das über *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 *a* und *c* leicht 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 (Kohlendioxyd) durch den Apparat[2]).

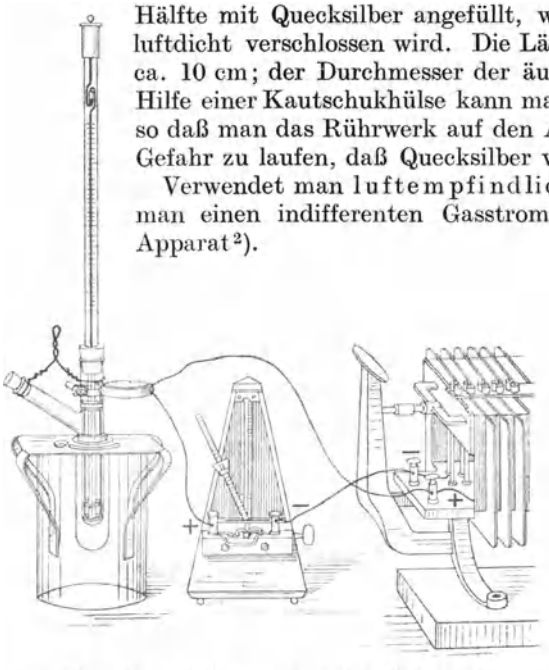


Fig. 185. Elektromagnetisches Rührwerk.

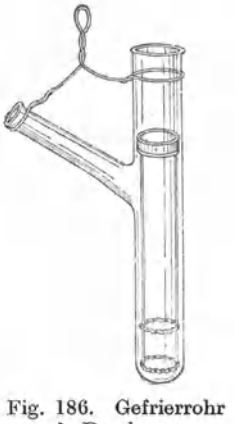


Fig. 186. Gefrierrohr nach Beckmann.

### Elektromagnetisches Rührwerk von Beckmann[3]).

Den sichersten Abschluß von Luftfeuchtigkeit erzielt man, wenn man den Rührer bei geschloßnem Gefrierpunktsapparat mit einem Elektromagneten in Bewegung erhält. Der hierzu von Beckmann angewendete Apparat besteht (Fig. 185) aus:

A. dem eigentlichen Gefrierpunktsapparat (links),

B. der Stromquelle, die, in der Figur eine Gülchersche Thermosäule, zum Teil abgebildet ist (rechts),

C. dem Stromunterbrecher, für den ein Metronom hergerichtet werden kann (Mitte).

A. Gefrierapparat. Das in Fig. 186 noch besonders abgebildete Gefrierrohr ist so kurz zu wählen, daß die ganze Skala des Thermometers sich über dem Verschlußstöpsel befinden kann.

---

[1]) Z. phys. **22**, 618 (1897).
[2]) Küster, Z. phys. **8**, 579 (1891). — Helff, Z. phys. **12**, 217 (1893).
[3]) Z. phys. **21**, 240 (1896); **44**, 161 (1904).

Für Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Chloroform haben Stobbe und Müller[1]) dieses Gefrierrohr mit einem Mantel versehen, in dessen Hohlraum die Luft auf 400 mm Druck gebracht ist (Fig. 187).

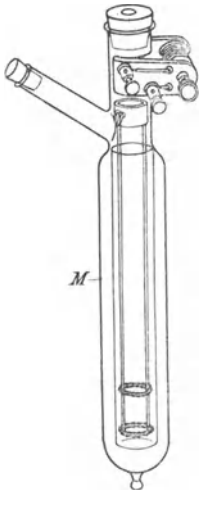



Fig. 187. Gefrierrohr nach Stobbe und Müller.

Der Rührer besteht entweder aus einem obern, schmiedeeisernen Ring, der ganz mit dünnem Platinblech bekleidet ist und an mittels Gold angelöteten Platindrähten die als eigentliche Rührer dienenden beiden untern gewellten Platinblechringe trägt, oder noch zweckmäßiger nach Moufang[2]) aus einem gewellten Nickelzylinder. Der gesamte Rührer wiegt 14—15 g.

Der hufeisenförmige Elektromagnet trägt auf einem Eisenkern 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 Gefrierröhren von beliebiger Weite befestigt werden. Gesamtgewicht: 160—170 g.

B. Stromquelle. Um den Rührer etwa 1.5 cm zu heben, sind bei ca. 1.7 Volt etwa ebenso viele Amperes erforderlich. Für diesen Strom würde bereits ein Chromsäureelement genügen, doch ist ein kleiner Akkumulator oder eine Gülchersche Thermosäule wegen größrer Konstanz empfehlenswerter.

C. Stromunterbrecher. Die Stromunterbrechung wird durch eine in Quecksilbernäpfchen eintauchende Wippe erzielt, die an die verlängerte Achse des Pendels eines Mälzelschen Musikmetronoms angebracht wird. Man kann auch nach Ostwald und Luther[3]) eine gewöhnliche Wanduhr verwenden, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, der 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 machen[4]).

Die Genauigkeit der Bestimmungen[5]) im Beckmannschen Apparat beträgt etwa $\pm$ 5%.

## B. Apparat von Baumann und Fromm[6]).

Für Bestimmungen, bei denen keine allzu große 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 Apparats geht aus der Zeichnung (Fig. 188) hervor.

[1]) Ann. **352**, 147 (1907).
[2]) Preis-Arbeit der Julius-Maximilians-Universität Würzburg 1901, S. 11.
[3]) Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl. (1902), S. 295.
[4]) Der Apparat wird von F. O. R. Götze in Leipzig geliefert.
[5]) Noch genauere Bestimmungen können unter Beachtung besondrer 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.
[6]) B. **24**, 1432 (1891).

*a* ist ein starkwandiges zylindrisches Gefäß von 3 cm Durchmesser und 10 cm Länge, das sich bei *b* zu einem offnen Fortsatz von 5 cm Länge erweitert. Als Verschluß dient ein becherförmiger Einsatz *c*, der 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.

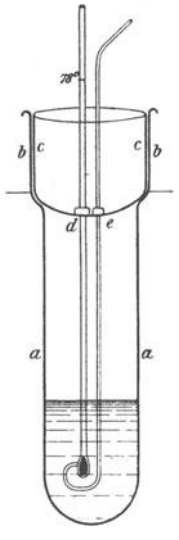


Fig. 188. Apparat von Baumann und Fromm.

Bei den Bestimmungen wird dieser Apparat bis an die unterhalb *b* gezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas gebracht, das durch eine Gasflamme geheizt wird. Um nach erfolgtem Schmelzen nicht längere Zeit warten zu müssen, kühlt man das Wasserbad durch Zugeben von kaltem Wasser auf 78° ab, wobei jede Erschütterung sorgfältig zu vermeiden ist. Der Boden des Glaseinsatzes wird mit Watte bedeckt.

Das benutzte Thermometer ist von 69—82° in $^1/_{20}$ Grade geteilt, so daß man mit ziemlicher Sicherheit noch $^1/_{100}$ Grade ablesen kann. Der Teilstrich 78° befindet sich ca. 15 cm über dem untern Ende.

Man verwendet durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Naphthalin, das zur Vertreibung der letzten Spuren Alkohol eine Zeitlang auf dem Wasserbad geschmolzen erhalten wird. Es schmilzt bei ungefähr 79.5°.

Zu jedem Versuch dienen 30 g Naphthalin. Die molekulare Depression desselben wurde mit diesem Apparat zu 69.6 bestimmt.

Seither[1]) verwendet Fromm einen enger dimensionierten Zylinder (d = 2 cm) und dementsprechend geringere Mengen (10 g) Naphthalin.

Der Erstarrungspunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man, wenn das Thermometer auf 78.5 bis 78.7° gesunken ist, rasch und energisch den Rührer bewegt, bis der Quecksilberfaden zu steigen aufhört. Man nimmt das Mittel aus mehrern Bestimmungen 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 (Fromm[2]).

Ein starkwandiger, zylindrischer 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—20° in $^1/_{20}$° geteilt), die andre 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 Thermometerstands wird als Gefrierpunkt notiert. Hierauf wird der Apparat gereinigt und getrocknet. Nun wägt man die Substanz in einem 50 ccm Meßkolben 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 und Kiliani, Lehrb., 4. Aufl., S. 587.
[2]) a. a. O. 584.

### C. Depressimeter von Eijkman[1]).

Neben Eisessig, Naphthalin und Benzol ist namentlich das Phenol für kryoskopische Bestimmungen sehr zu empfehlen, erstens weil es eine große Lösungsfähigkeit für die meisten Substanzen 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—3° Differenzen von $^1/_{100}$° das Resultat wenig beeinflussen. Da der Eijkmansche Apparat, der speziell für Bestimmungen mit Phenol konstruiert ist, auch die Abhaltung von Feuchtigkeit ermöglicht, ist er sehr wohl geeignet, in vielen Fällen gute Dienste zu leisten.

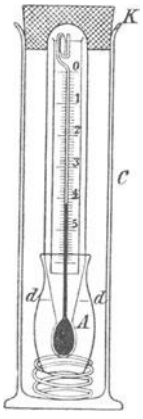


Fig. 189. Eijkmanscher Apparat.

Er besteht (Fig. 189) aus einem kleinen Kölbchen *A* von ca. 10 ccm Inhalt, worin ein kleines Thermometer, über 6° in $^1/_{20}$° geteilt (entsprechend z. B. 40—34°), eingeschliffen ist. Das „Depressimeter" kann auf eine Spirale gesetzt und durch den passend ausgehöhlten Kork *K* in einem Standzylinder fixiert werden.

Nachdem vorher mit dem Apparat der Gefrierpunkt des Phenols festgestellt worden ist, werden in das Kölbchen ca. 0.002 Grammolekül (bis auf Milligramm genau gewogen) Substanz hineingebracht, ferner etwa bis zur Höhe *d* (entsprechend 6—8 g) 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 so weit 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 Standzylinder 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 konstante Maximum wird unter Benutzung einer Lupe bestimmt, wobei die Hundertstelgrade geschätzt werden. Man nimmt das Mittel mehrerer Bestimmungen.

Sehr gute Resultate werden in diesem Apparat auch mit Stearinsäure oder Palmitinsäure erhalten.

### D. Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktsbestimmungen.

Das Molekulargewicht M einer gelösten Substanz findet man nach der Gleichung:

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot S}{\Delta \cdot L},$$

in welcher

K die molekulare Depression (Gefrierpunktskonstante),
S die gewogene Menge der Substanz,
$\Delta$ die Depression in Graden und
L das Gewicht des Lösungsmittels bedeutet.

[1]) Z. phys. **2**, 964 (1888); **3**, 113, 205 (1889); **4**, 497 (1889).

Die Gefrierpunktskonstante läßt sich nach van't Hoff[1]) aus der absoluten Gefrierpunktstemperatur des Lösungsmittels T und seiner Schmelzwärme w nach der Gleichung:

$$K = \frac{0.0198\ T^2}{w}$$

berechnen.

Experimentell wird sie gefunden, indem man Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht zur Gefrierpunktsbestimmung verwendet. Es ist dann:

$$K = \frac{\Delta \cdot L \cdot M}{100\ S}\ .$$

### Mikrokryoskopische Methode von Drucker und Schreiner[2]).

Die Veranlassung zur Ausarbeitung einer mikrokryoskopischen Methode gab der Umstand, daß oft, insbesondere bei biologischen Aufgaben, nur eine kleine Flüssigkeitsmenge zur Verfügung steht. Diejenigen Verfahren zur Bestimmung osmotischer Konzentrationen, die bisher die geringsten Substanzmengen beanspruchten, sind erstens die vortreffliche Dampfdruckmethode von Barger[3]) und zweitens die spezielle Form der Beckmannschen Gefrierpunktsmessung, die von Guye und Bogdan[4]) angegeben und von Burian und Drucker[5]) modifiziert worden ist. In dieser Gestalt verlangt der Apparat nur ca. 1 resp. 1.5 ccm Lösung, aber auch das ist in vielen Fällen noch erheblich mehr als vorhanden ist.

Die Anwendung eines kleinen elektrischen Thermometers in der eben erwähnten Anordnung war das erste Mittel, durch das Drucker und Schreiner den Substanzbedarf zu vermindern versuchten. Es erwies sich aber als zweckmäßiger, die Temperaturmessung außerhalb des Versuchsobjekts vorzunehmen. Dadurch bekommt die Arbeitsweise Ähnlichkeit mit der allgemein gebräuchlichen Schmelzpunktsbestimmung reiner Stoffe, wie sie der Chemiker täglich ausführt; sie unterscheidet sich von ihr durch größre Feinheit der Temperaturmessung, eine andre Indexerscheinung und andre Eigentümlichkeiten, die wesentlich dadurch verursacht sind, daß eine Lösung und nicht ein reiner Stoff[6]) zu untersuchen ist.

Anordnung[7]). Die als zweckmäßig benutzte, zweifellos noch verbesserungsfähige Anordnung ist relativ einfach. Ein Weinholdsches Gefäß von etwa 10 cm lichter Weite und etwa 18 cm innerer Höhe wird mit einer wäßrigen Glycerinlösung von ca. 20% Gehalt gefüllt. In ihm steht frei ein Kühlrohr von der Form einer zu einem Zylinder gebognen Mäanderschlange, durch das man mittels einfacher Hilfsvorrichtungen eine Kühlflüssigkeit[8]) strömen lassen

[1]) Z. phys. **1**, 496 (1887).
[2]) Biol. C. **33**, 99 (1913).
[3]) Soc. **85**, 286 (1904). — Siehe S. 385.
[4]) J. chim. phys. **1**, 385 (1903).
[5]) Centralbl. f. Physiol. **23**, Nr. 22 (1910).
[6]) Gelegentlich eines Vortrags in der Deutschen Chemischen Gesellschaft wies Beckmann darauf hin, daß schon Fabinyi [Z. phys. **3**, 38 (1889)] versucht habe, Kryoskopie in Capillarröhrchen auszuführen. Fabinyi hat keine befriedigenden Ergebnisse erhalten und nur wenige Versuche gemacht. Er hat, wie es scheint, den Fehler begangen, den Schmelzungsbeginn zu beobachten, also den untern Endpunkt des Schmelztrajekts, anstatt den obern, den eigentlichen Gefrierpunkt.
[7]) Die Apparate stammen von R. Götze in Leipzig.
[8]) Am besten, um Zeit zu sparen, von nicht höherer Temperatur als $-10^\circ$. Das gewöhnliche rote Viehsalz ist verwendbar.

kann. In das Gefäß wird ferner ein Thermometer eingesenkt — etwa ein Beckmann-Thermometer mit $^1/_{10}°$ Teilung — und zwar so, daß sich dessen Kugel immer zentral in der untern Hälfte des Gefäßes befindet; an diesem ist das Versuchsröhrchen mit kleinen Kautschukringen befestigt. Endlich läuft noch im Gefäß ein ringförmiger Rührer aus Glasrohr, der zu sicherer Vertikalführung mit zwei verschiednen Geschwindigkeiten mechanisch[1]) betrieben werden kann.

Das Versuchsröhrchen — von der Form der gewöhnlichen Schmelzpunktscapillaren — soll möglichst dünnwandig sein, unten etwa 1 mm lichte Weite und passende Länge (7—10 cm) haben.

Verfahren. Unten in das Röhrchen bringt man, ohne die Wand oben zu benetzen, mit einer Capillarpipette einige Kubikmillimeter Wasser, befestigt es am Thermometer so, daß das untre Ende an der Thermometerkugel anliegt, und taucht dann dieses in eine starke Kältemischung (wenigstens — 10°). Ist das Wasser im Röhrchen erstarrt, so beobachtet man mit einer kleinen Lupe, ob etwa kleine Eismengen an der Wand oberhalb des kleinen Eiszylinders sitzen, bringt solche durch Berühren mit dem Finger zum Schmelzen und Hinablaufen und läßt nochmals erstarren. Das Eis soll nicht klar, sondern trüb sein. Nunmehr setzt man Thermometer und Röhrchen in die unter 0° vorgekühlte Badflüssigkeit des Weinhold-Gefäßes ein — natürlich ohne die obere Öffnung des Röhrchens mit unterzutauchen — und läßt sodann den Rührer arbeiten, erst schnell, dann von — 0.2° ab langsam. Die Temperatur steigt langsam; diese Langsamkeit ist notwendig, weil andernfalls die Temperaturidentität von Thermometer und Röhrchen nicht besteht, besonders dann, wenn das Schmelzen[2]) beginnt. Dabei beobachtet man, eventuell mit Hilfe einer Lupe (von 5—10 cm Brennweite), das Röhrchen im — wenn nötig, etwas abgeblendeten — Licht einer hinter dem Gefäß passend aufgestellten kleinen Glühlampe. Den Beginn des Schmelzens erkennt man bei engen Röhrchen an einer plötzlichen Änderung der Eisoberfläche, indem sich der konkave Menis-

[1]) Am besten benutzt man einen Elektromotor mit zwei Widerständen und Umschalter. Er wird so eingestellt, daß entweder ca. 60 Hübe pro Minute erfolgen („schnell") oder 20 („langsam").

[2]) Um auf 0.01° genau zu arbeiten, muß man dafür sorgen, daß das Schmelzen einer gewissen kleinen Eismenge — bei einer Lösung das Verschwinden der letzten Kryställchen — so schnell vor sich geht, daß währenddessen das Thermometer um höchstens 0.01° ansteigt. Für diesen Anstieg braucht ein Thermometer von 2 ccm Volumen des Quecksilbergefäßes rund 0.01 Cal. Angenommen, die Wärmezufuhr erfolge bei Thermometer und Röhrchen gleich schnell, so darf die zu schmelzende Eismenge nur 0.01 Cal. verbrauchen, also nur rund 0.1 ccm groß sein. (Tatsächlich ist aber das Röhrchen dem Thermometer gegenüber wegen dessen viel größrer Oberfläche im Nachteil.) Man muß also mit möglichst geringer Eismenge arbeiten. — Anderseits friert, wenn man die Lösung a° unterhalb ihres wahren Gefrierpunkts zum Erstarren bringt (s. u.), so viel Eis aus, daß dessen Menge sich zur Gesamtwassermenge der Lösung verhält wie a zu (a + Gefrierdepression). Je höher die Lösung verdünnt ist, desto größer ist also die Konzentrationsänderung durch Ausfrieren bei einer a° unter dem Gefrierpunkt liegenden Temperatur. Diese Konzentrationszunahme geht allerdings zurück, wenn die Lösung sich dann bis auf ihren Gefrierpunkt erwärmt; damit das aber hinreichend rasch im Verhältnis zum Ansteigen des Thermometers geschieht, darf die für beide Teile nötige Wärme nur langsam zugeführt werden. — Ein Zahlenbeispiel erläutere diese Sache. Gegeben sei eine Lösung von der Gefrierdepression 0.4°; diese werde 0.1° unter ihrem Gefrierpunkt eingefüllt, so daß 0.1 : 0.5 = 20% ihres Wassers als Eis ausfrieren. Hat man 5 ccm genommen, so entsteht 1 ccm Eis. Beim folgenden langsamen Steigen der Temperatur schmilzt dieses wieder, im günstigsten Fall so schnell, daß immer der Thermometerstand den Gefrierpunkt der jeweils vorhandenen Konzentration anzeigt. 0.01° unter dem richtigen Gefrierpunkt sind noch 2% Eis vorhanden, eine Menge, wie sie beim Beckmannschen Verfahren durch Gefrieren bei Aufhebung einer Unterkühlung von 1.6° entstehn würde. Diese 2% machen bei 5 ccm Gesamtmenge 0.1 ccm aus; sie schmelzen weg, während das Thermometer gerade auf den richtigen

cus wieder herstellt, bei weitern am Abschmelzen an der Wand, wobei in der Mitte ein kleiner Eisberg stehn bleibt[1]).

Danach kühlt man unter Rühren auf ca. 0.4° unter den gefundenen Temperaturpunkt ab, läßt wie vorher die Temperatur unter Rühren steigen und stellt, wenn das Thermometer ca. $^1/_{20}$° unter dem gefundnen, dem richtigen wahrscheinlich sehr nahe liegenden, Punkt zeigt, den Rührer ganz ab[2]). Das Thermometer steigt erst noch ein wenig, bleibt dann minutenlang 0.01°—0.02° höher stehn und steigt dann wieder langsam an. War der Schmelzpunkt vorher nahezu richtig gefunden worden, so erhält man ihn jetzt innerhalb 0.01° genau, andernfalls wiederholt man die Operation, was in wenigen Minuten geschehen ist.

Ohne das Röhrchen herauszunehmen, bestimmt man nunmehr den Gefrierpunkt der Lösung. Es wird zunächst wieder um ungefähr 0.3° unter den erwarteten Punkt[3]) abgekühlt; dann rührt man langsam, stellt den Rührer ab und bringt noch ca. 0.1° unterhalb des vermuteten Punkts mit Hilfe einer Capillarpipette eine etwa 3 mm hohe Schicht Lösung direkt auf das Eis, jedoch erst, nachdem man der Lösung im Pipettenröhrchen etwa 10 Sekunden lang Zeit zum Abkühlen gelassen hat. Treten Kryställchen an der Wand[4]) auf, so beobachtet man dann während des langsamen Steigens der Temperatur (ohne Rühren) das Wiederschmelzen. Hat man bei der vorläufigen Bestimmung den Punkt auf etwa 0.05° genau gefunden, so wird man jetzt keine größre Differenz als 0.02°—0.03° zwischen Beginn und Ende des Schmelzens finden.

Das Schmelzen des aus der Lösung abgeschiednen Eises ist leichter zu beobachten als das Schmelzen des Eiszylinders. Man wird deswegen in der Praxis gut tun, anstatt des Eispunkts den Gefrierpunkt einer Lösung von bekannter Depression zu bestimmen und dann den Eispunkt des Thermometers durch Addieren dieser Depression zu berechnen[5]). Z. B. kann man immer von einer 0.3 molaren Harnstofflösung ausgehn, deren Gefrierpunkt bei — 0.56° liegt, oder von einer entsprechend konzentrierten Chlorkaliumlösung.

Die für einen Versuch nötige Zeit wird, wenn der Apparat gebrauchsfertig vorbereitet und der Beobachter eingeübt ist, nicht länger sein als etwa eine halbe Stunde. Die für ein Röhrchen nötige Flüssigkeitsmenge beträgt ca.

---

Punkt steigt. Dies ist der ideale Fall für gerade diese Zahlenverhältnisse. — Es folgt aus dieser Betrachtung, daß man mit tunlichst wenig Flüssigkeit arbeiten soll, so wenig, als die Beobachtungsmöglichkeit erlaubt; weil dann diese relativen Mengen ausgeschiednen Eises absolut nur geringfügig sind und dadurch der oben besprochenen Notwendigkeit eines geringen Schmelzwärmeverbrauchs entsprochen werden kann; und zwar soll dies besonders dann beachtet werden, wenn die Gefrierdepression selbst klein ist. (Drucker).

[1]) Der Unterschied beider Erscheinungen ist natürlich in der Verschiedenheit ihrer Wärmeleitung im Röhrchen begründet, je nach dem Verhältnis von Wandstärke und Durchmesser.

[2]) Er soll ganz oben stehn bleiben. Denn die langsame Temperatursteigerung, die ja durch Leitung von oben her erfolgt, könnte sonst beschleunigt werden. Deshalb soll der Rührer auch nicht aus Metall bestehn.

[3]) Am bequemsten bestimmt man diesen annähernd in einem Vorversuch, indem man die Lösung genau so behandelt wie vorher das Wasser und das Verschwinden der letzten Eisspuren beobachtet. Wird nur eine Genauigkeit von etwa 0.05° verlangt, so genügt dieses Verfahren, und man braucht das oben beschriebene, genauere gar nicht anzuwenden.

[4]) Auch auf der Fläche des bereits unten befindlichen Eises können Kristalle entstehn. Deren Verschwinden ist aber weniger leicht zu beobachten.

[5]) Das ist auch prinzipiell richtiger, wenn man kein hochreines Wasser verwendet. Denn wenn wir sehr viel von dem Wasser gefrieren lassen, so konzentrieren sich die verunreinigenden Stoffe und der Schmelzbeginn entspricht dann dem Gefrierpunkt einer wenn auch verdünnten Lösung.

0.005 ccm; begnügt man sich mit der Genauigkeit des vorläufigen Versuchs so kommt man mit ca. 0.002 ccm aus.

Im folgenden sind die Konstanten für die hauptsächlich in Frage kommenden Lösungsmittel zusammengestellt.

| | Schmelzpunkt | K | Anmerkung |
|---|---|---|---|
| Äthylenbromid . . . . | 8 ° | 118.0 | Im Dunkeln aufzubewahren. |
| Ameisensäure. . . . . | 8.5° | 27.7 | Unterkühlung um 0.5° erforderlich, hygroskopisch, daher Quecksilberverschluß notwendig[1]). |
| Anilin . . . . . | — 6 ° | 58.7 | |
| Benzoesäure . . . . . | 122 ° | 78.5 | |
| Benzol. . . . . | 5.4° | 50.0 | |
| Bromoform. . . . . | 8 ° | 143.0 | |
| Diphenyl. . . . . | 70 ° | 79.4 | |
| Essigsäure . . . . . | 17 ° | 39.0 | Hygroskopisch; um 0.5° unterkühlen. |
| Naphthalin. . . . . | 80 ° | 70.0 | |
| Nitrobenzol . . . . . | 5.3° | 70.0 | |
| Phenanthren . . . . . | 99 ° | 120.0 | |
| Phenol. . . . . | 40 ° | 72.0 | Hygroskopisch. |
| Stearinsäure . . . . . | 53 ° | 42.5 | Um 0.5° unterkühlen. |
| p-Toluidin . . . . . | 42.5° | 51.0 | |
| Veratrol . . . . . | 22.5° | 63.8 | |
| Wasser . . . . . | 0 ° | 18.5 | Um 0.5° unterkühlen. |

## E. Wahl des Lösungsmittels.

Die brauchbarsten Lösungsmittel sind im allgemeinen Benzol, Eisessig, Phenol und Naphthalin.

Lösungsmittel, die mit der zu untersuchenden Substanz feste Lösungen geben würden, dürfen nicht angewendet werden.

Dieser Fall tritt ein:

1. bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz isomorph sind,
2. bei Lösungsmitteln, die mit der Substanz chemisch nahe verwandt sind, soweit cyclische Verbindungen in Betracht kommen.

Elektrolyte dürfen nicht in stark dissoziierenden Medien untersucht werden.

Assoziation[2]). Die sauerstofffreien Lösungsmittel, z. B. Benzol, Bromoform, Naphthalin und Phenanthren, wirken auf hydroxylhaltige und solche Substanzen, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehn können (Säuren, Oxime, Alkohole, Phenole, Säureamide usw.), assoziierend: in konzentriertern Lösungen wird ein höheres bis doppeltes Molekulargewicht gefunden. Die Assoziation steigt mit zunehmender Konzentration.

Nicht assoziierend wirken die Lösungsmittel vom Wassertypus: Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, Stearinsäure (und Anilin).

Homologe Stoffe können verschieden stark depolymerisierend wirken. So ist Indigo nach Beckmann und Gabel[3]) in Anilin mono-, in Parato-

[1]) Dimroth, Ann. **335**, 35 (1904).

[2]) Auwers, Z. phys. **18**, 595 (1895); **21**, 337 (1896); **23**, 449 (1897); **30**, 300 (1899); **32**, 39 (1900). — Smith, Diss. Heidelberg (1898). — Auwers und Smith, Z. phys. **30**, 327 (1899). — Mann, Diss. Heidelberg (1901). — Gierig, Diss. Greifswald (1901). — Siehe auch noch über das Verhalten der einzelnen Substanzgruppen im Register.

[3]) B. **39**, 2611 (1906).

luidin dimolekular und Metacetaldehyd ist nach Hantzsch und Oechslin[1]) in Thymollösung stärker assoziiert als in Phenol.

Auch für die assoziierenden 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 verschiedne Konzentrationen bestimmt und in einer Kurve vereinigt.

Wasserfreie Blausäure (Smp. = — 15°, K = 21.7) wird von Piloty, B. **35**, 3116 (1902) für die Untersuchung von Nitrosoverbindungen empfohlen[2]).

Gefrierpunktsbestimmung in Chloroform: Stobbe und Müller, Ann. **352**, 147 (1907). — In Schwefelsäure: Hantzsch, Z. phys. **61**, 257 (1908); **62**, 178, 626 (1908).

Besonders hohe Konstanten besitzen Cyclohexan[3]) K = 203, s-Tribromphenol[4]) K = 204 und Zinnbromid[5]) K = 280.0.

## 3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung[6]).

### A. Direkte Siedemethode.

#### Verfahren von Beckmann[7]).

a) Älterer Apparat.

Einrichtung und Beschickung des Apparats (Fig. 190).

Als Siedegefäß dient das separat abgebildete Kölbchen *A*, das am Boden zur Siedeerleichterung mit einem dicken, eingeschmolznen Platindraht *s* versehen und dreifach tubuliert ist. Man gibt bis etwa zur halben Höhe das Füllmittel, z. B. Granaten[8]) hinein, befestigt das Thermometer mit Kork oder Glasschliff in dem weitern Röhrenansatz, so daß es die Granaten fast berührt, im mittlern Tubus *b* das Rückflußrohr *B* in der Weise, daß das Dampfloch *d* als Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untre Ende des Rohrs noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später das Ausfließen von Flüssigkeit durchAufsteigen von Dampfblasen behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückflußrohrs 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* versperrt. So

[1]) B. **40**, 4342 (1907).

[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-Toluylsäuremethylester 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 = 52. — Resorcin Smp. = 110°, K = 68. — Palmitinsäure Smp. = 60°, K = 44. — Gefrierpunktsbestimmung nach Gilson, Ch. Ztg. **27**, 926 (1903). — Young und Sloan, Am. soc. **26**, 913 (1904).

[3]) Mascarelli, Atti Linc. (**5**), **16**, I, 924 (1907).

[4]) Bruni und Padoa, Gazz. **33**, I, 78 (1903).

[5]) Garelli, Atti Linc. (**5**), **7**, II, 27 (1898).

[6]) Über Acetylprodukte, die bei der Siedepunktsbestimmung Acetyl verlieren: Tutin und Naunton, Soc. **103**, 2053 (1913).

[7]) Z. phys. **4**, 543 (1889); **6**, 437 (1890); **8**, 223 (1891); **15**, 661 (1894); **21**, 245 (1896); **40**, 130 (1902); **53**, 129 (1905). — Öst. Ch. Ztg. **1907**, 270 (Vortrag auf der 67. Vers. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Dresden).

[8]) Raoult verwendet Quecksilber und darüber eine Schicht grobkantiger Glasstücke. Vgl. Lespieau, Bull. (**3**), **3**, 856 (1896).

vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Dezigramme oder Zentigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, bis das Thermometergefäß ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Teil des Kölbchens stehn, und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäßigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untre Ende des Rückflußrohrs bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem untern Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe, der 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 gleichmäßiger Erwärmung und zum Schutz der obern Teile des Apparats gegen Hitze ist über der Heizplatte in geringem Abstand zur Herstellung einer Luftschicht eine zweite Asbestplatte angebracht, die einen Ausschnitt für den Boden des Siedegefäßes besitzt.

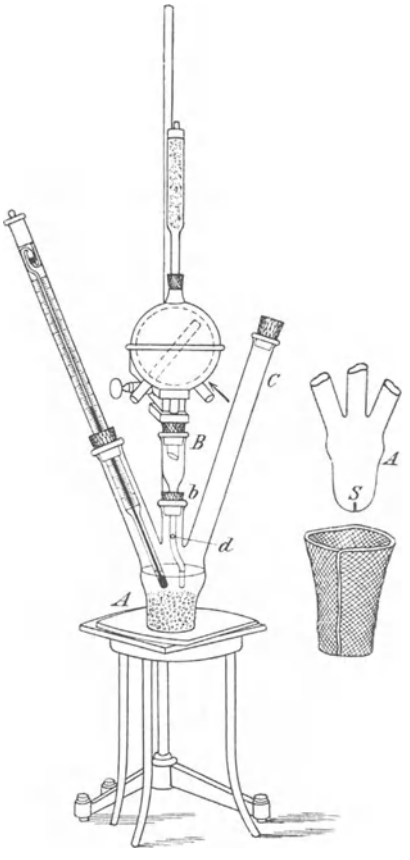



Fig. 190. Älterer Apparat zur Siedepunktsbestimmung nach Beckmann.

Erhitzung. Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze, leuchtende Flamme, die ein Bunsenbrenner nach dem Entfernen seiner Brennerröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nicht leuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Besonders reichliche Wärmezufuhr verlangen wäßrige Flüssigkeiten. Behufs bessern Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

An der Erwärmung des Rückflußrohrs 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 Maß in den Kühler aufsteigen, daß je nach der Flüchtigkeit alle 5—10—15 Sekunden oder noch seltner ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daß dann das Thermometer im reinen Lösungsmittel und in dessen Dampf dieselbe Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wasser erkennt man 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 Rückflußrohrs aufzusteigen beginnen.

Der Soxhletsche Metallkühler, der insbesondere beim Arbeiten mit Asbesthülle wegen seiner intensiven Wirkung Verwendung findet, sich übrigens auch durch große Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen Liebigschen 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, die durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, daß während des Versuchs die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Deshalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und größre Änderung des Gasdrucks vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Drucks in der Leitung am Nachmittag und Abend wird man die Bestimmungen am besten vormittags ausführen. Der Einfluß des Gasdrucks läßt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauchs 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 einemal erwärmt, das andremal abgekühlt wird. Aus diesem Grund 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 das Sieden mit entsprechend verkleinerter Flamme wiederhergestellt. Zur weitern 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 leichten Druckausgleich 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 weitrer Tubus ist auch für die spätre bequeme Entfernung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen der Probe durch *C* in das siedende Lösungsmittel hergestellt. Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient eine mit langer, nicht zu enger Capillare versehene Ostwaldsche Pipette[1]), die zur bequemern Abschätzung der Substanzmenge in Kubikzentimeter geteilt werden kann.

Man füllt sie, nach dem Eintauchen der Capillare in die Flüssigkeit, durch Saugen an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten weitern Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den untern, mit Dämpfen erfüllten Teil *C* durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Capillare zurück und wägt wieder.

Feste Substanzen verwendet man in Form von Pastillen mit 5—6 mm Durchmesser. Sie werden in bekannter Weise durch Zusammenpressen der trocknen Pulver erhalten.

---

[1]) Fig. 90 auf S. 136.

Vor Verwechslung der Pastillen schützt man sich durch Numerieren mit weichem Bleistift. Locker anhaftende Teilchen werden vor dem Wägen mit einem Pinsel abgestaubt.

Ermittlung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen und die folgende Auflösung der Substanz 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 verschiednen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugeführt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittesmal Substanz zugegeben usw. Man beginnt vielleicht mit 0.3—0.5 g 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 langsames Zurückgehn. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Fall 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 Versuchs im Innern des Apparats vor sich geht, und ein Einblick in denselben, der übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht sehr viel Wert.

Barometerstand. Bei der kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer größern Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings durch die Beobachtung zu kontrollieren haben.

Beendigung des Versuchs. 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 ausgeführte Wägung die der Berechnung zugrunde zu legende Konzentration bestimmt.

Bei korrektem Arbeiten wird das Gewicht des Lösungsmittels nur einige Dezigramme weniger betragen als vor dem Versuch.

Die angewendete Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird im Soxhletschen Apparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

### b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel).

Der neuere Apparat von Beckmann[1]) gestattet die Menge des erforderlichen Lösungsmittels herabzumindern, der etwas sorgfältigere Behandlung erfordernde Platinstift ist vermieden, und der immerhin wünschenswerten Durchsichtigkeit des Apparats wird Rechnung getragen.

Der Apparat (Fig. 191) besteht aus dem Siedegefäß $A$, das zwei seitliche Tuben $t_1$ und $t_2$ besitzt. $t_1$ dient zum Einbringen der Substanz, $t_2$ zum Einführen eines innern Kühlers $K$. Das Siedegefäß $A$ setzt sich nach unten

[1]) Z. phys. **21**, 246 (1896); **40**, 130 (1902); **53**, 129 (1905).

bis über den angepaßten Ausschnitt einer Asbestplatte $L$ fort und ruht mit dem Boden auf einem darunterliegenden Drahtnetz $D$. Zum Schutz des Siederohrs gegen direkte Berührung mit dem Drahtnetz, bzw. der Flamme, wird dessen Boden vermittels Wasserglas mit etwas Asbestpapier beklebt. Die äußere Luft wird von diesem Gefäß durch den Luftmantel $G$ (ein abgesprengtes Stück eines Lampenzylinders), der warme Luftstrom vom obern Teil des Apparats durch die Glimmerscheibe $S$ abgehalten. Zur Vereinfachung kann man $t_1$ auch weglassen (da $K$ leicht herauszunehmen ist) und die Substanz durch $t_2$ einfüllen. Nachdem so viel Lösungsmittel in das Siederohr eingeführt ist, daß später in der Hitze, nach dem Eintragen von Füllmaterial, das Quecksilbergefäß des Thermometers davon bedeckt wird, erhitzt man zu so lebhaftem Sieden, daß reichliche Kondensation an $K$ stattfindet. Nun wird die Überhitzung durch Eintragen von Platintetraedern[1]) od. dgl. beseitigt. Die ersten drei bis vier Tetraeder werden lebhaftes Aufsieden und starke Temperaturerniedrigung hervorbringen. Fügt man in rascher Folge weitre Tetraeder hinzu, so sieht man, daß die Temperatur sich bald nur noch um ein geringes ändert, und wenn sie auf Zusatz einiger neuer Tetraeder nicht mehr als $^1/_{100}$ Grad heruntergeht, so ist der richtige Siedepunkt erreicht. Das Thermometer wird, wenn nötig, in die Höhe gezogen, bis das untre Ende über dem Füllmaterial steht. Andrücken des Quecksilbergefäßes an das Füllmittel oder an die Wandung ändert sichtlich den Stand empfindlicher Thermometer.

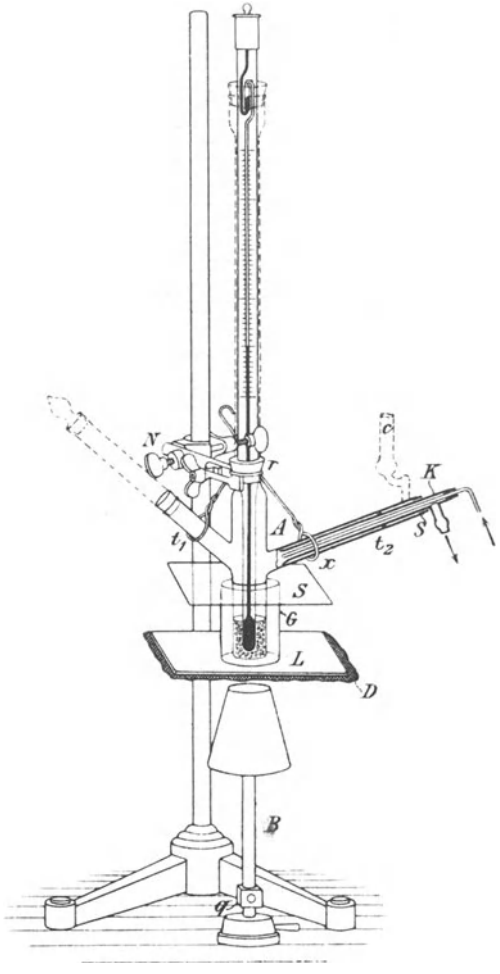



Fig. 191. Modifizierter Apparat zur Siedepunktsbestimmung nach Beckmann.

Die weitern Operationen bestehn im Ablesen der Temperatur des Lösungsmittels unter ganz leichtem Anklopfen des Thermometers, Einführung der Substanz (gewöhnlich in Pastillenform) und Ablesen der Temperatur der Lösung. Der Apparat ist sofort zur Aufnahme einer neuen Substanzmenge fertig und liefert in kürzester Zeit eine Serie von Bestimmungen bei verschiedner Konzentration.

Man hat dafür zu sorgen, daß das Siederohr dem Ausschnitt der Asbestpappe angepaßt ist, damit nicht die Flammengase durch das Drahtnetz an dem

[1]) Siehe S. 354. — Ferner: Kröner, Z. phys. **66**, 637 (1909).

Ausschnitt vorbei, direkt an den über dem Füllmaterial befindlichen Teil des Siederohrs gelangen. Selbstverständlich würde hierdurch die Wirkung der Platintetraeder zum Teil illusorisch gemacht werden. Um ganz sicher zu gehn, wird in der aus Fig. 192 ersichtlichen Weise der untere Teil des Siederohrs 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 Apparats absehen, so kann auch der ganze Luftmantel mit Glaswolle gefüllt oder unter Weglassen desselben das Siederohr bis über die Tuben mit Draht in Glaswolle oder Asbest eingepackt werden.

Ferner hat man zu vermeiden, daß vom Kühlrohr Tropfen direkt in das Siedegefäß zurückfallen. Dazu ist weiter nichts nötig, als daß das innere Kühlrohr am äußern Tubus, wie in Fig. 191, anliegt; denn dann muß die Flüssigkeit von dem Schnabel des innern Rohrs kontinuierlich abfließen. Das innere Kühlrohr wird stets im äußern 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 (vgl. Fig. 192) eventuell, bei hygroskopischen Substanzen, ein kleines Chlorcalciumrohr befestigt werden kann.

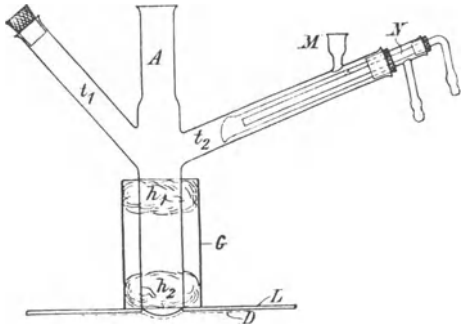


Fig. 192. Detail zum Siedeapparat Fig. 191.

Was die Wahl des Füllmaterials anbelangt, so sind für seine Wirksamkeit und Zweckmäßigkeit maßgebend:

1. genügend hohes spezifisches Gewicht, um Aufwirbeln vom Boden der Flüssigkeit zu verhindern,
2. nicht zu kleine Oberfläche, damit sich genügend Luftbläschen und Siedestellen ausbilden können.
3. genügende Widerstandsfähigkeit gegen die damit in Berührung kommenden Flüssigkeiten,
4. leicht zu bewerkstelligende Reinigung.

Allen diesen Anforderungen entspricht ausgezeichnet eng zusammengerolltes, dünnes Platinblech von 0.015—0.3 mm Dicke, durch dessen Zerschneiden unter jedesmaligem Drehen um 90° die erwähnten Tetraeder[1]) hergestellt sind. Wegen des hohen spezifischen Gewichts des Platins wird es nicht aufgewirbelt, zwischen den einzelnen Lagen sind große Mengen festhaftender Luft eingeschlossen, das Material ist in höchstem Grad chemisch widerstandsfähig und schließlich läßt es sich durch Auswaschen und eventuell durch Glühen von allen anhaftenden Stoffen befreien. Das einzige, was gegen seine Verwendung in Betracht kommt, ist der hohe Preis. In den allermeisten Fällen wird statt des Platins (10—15 g) auch Silber Verwendung finden können, das nur in der chemischen Widerstandsfähigkeit, sowie darin etwas gegen das Platin zurücksteht, daß es wegen seines niedrigern Schmelzpunkts nicht

[1]) Fertig zu beziehen von Heraeus in Hanau. — Das Gewicht jedes Tetraeders beträgt ca. $^1/_4$ Gramm.

so stark geglüht werden kann. Man verwendet es als zusammengerolltes Blech, bzw. daraus geschnittene Tetraeder und beschränkt sich nach dem Auswaschen auf 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 usw. verwenden; die erforderliche Menge und die Erreichung des Zwecks ergibt sich bei der Hinzufügung des Materials zum lebhaft siedenden Lösungsmittel ohne weitres daraus, daß weitrer Zusatz den Siedepunkt nicht mehr erheblich herabdrückt. Man wird sich begnügen, wenn die Temperatur innerhalb eines $^1/_{100}$ Grads konstant bleibt.

An Platin bzw. Silber läßt sich in der folgenden Weise erheblich sparen: Man gibt zu der Flüssigkeit von den Metallen nur 1—2 g, um das Stoßen beim Sieden durch das schwere Material, dessen Aufwirbeln nicht zu befürchten ist, zu vermeiden, und füllt nun ein andres körniges Material hinzu, das die weitre Temperaturregulierung bis zur erwähnten Konstanz besorgt. Als solches Füllmaterial haben sich Tariergranaten besonders bewährt; man verwendet 10—15 g davon.

Bei Lösungsmitteln, die über 100° sieden, oder leicht erstarren, wird der Innenkühler mit warmem oder heißem Wasser gespeist, bzw. entfernt.

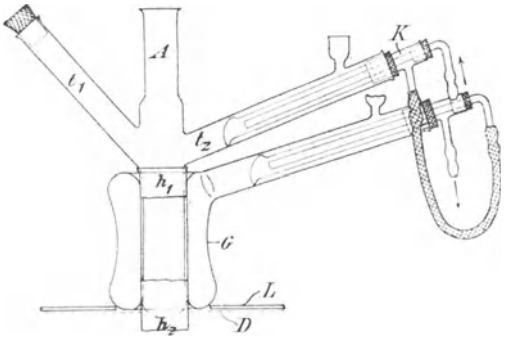



Fig. 193. Dampfmantel aus Glas.

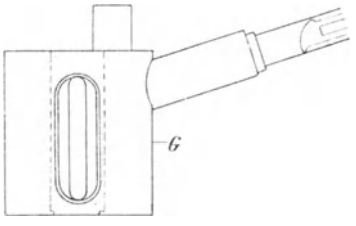



Fig. 194. Dampfmantel aus Porzellan.

Der oben beschriebne Apparat gestattet leicht einige kleine Abänderungen, die unter Umständen wünschenswert erscheinen können. Handelt es sich um die Verwendung von Substanzen, die Korkverschlüsse angreifen, so läßt sich Berührung der Dämpfe mit denselben durch Verlängerung der Tuben $t_1$ und $t_2$ in der aus Fig. 191 ersichtlichen Weise oder durch Anbringen von Schliffen nach Art der Fig. 208 vorbeugen. Der Luftmantel $G$ wird in den meisten Fällen den Einfluß äußerer Abkühlung in genügendem Maß beseitigen. Wie bei den Gefrierversuchen große Differenz der Temperatur des Kühlwassers und des Gefrierpunkts der Lösungen die Resultate ungünstig beeinflußt, so kann auch hier Erhitzung der Umgebung des Siedegefäßes bis nahe zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwünscht sein. In diesem Fall lassen sich Dampfmäntel aus Glas (Fig. 193) und Porzellan (Fig. 194) und eventuell auch aus Metall verwenden. Wie aus Fig. 193 ersichtlich wird, befestigt man das Siederohr in dem innern Tubus des Dampfmantels mit Wülsten, $h_1$ und $h_2$, von Asbestpapier, von denen der untre etwas hervorragt. Die ganze Vorrichtung wird in den Ausschnitt einer Asbestpappe $L$ eingepaßt und ruht auf einem Drahtnetz $D$, durch dessen mittlern Ausschnitt der untre Asbestwulst hervorragt. Zum Schutz des Glasmantels gegen das zu erhitzende Drahtnetz wird er

zunächst mit dünnem Asbestpapier bedeckt. Aus der Figur geht hervor, daß der Kühler des Dampfmantels mit dem Wasser aus dem Kühler *K* des Siederohrs gespeist werden kann.

Im übrigen ist die Verwendung eines Dampfmantels bei raschem Arbeiten fast immer überflüssig.

Für hochsiedende Lösungsmittel[1]) (Chinolin, Schwefelsäure) hat Beckmann[2]) seinen Apparat ein wenig modifiziert (Fig. 195).

Aufkleben des Asbestpapiers mit Wasserglas ist für höhere Temperaturen nicht zu empfehlen. Um Eintreten der Flammengase in den Luftmantel *G* zu verhindern und eine stagnierende Luftsäule in demselben zu sichern, werden, wie die Figur andeutet, alle Öffnungen mit Asbest verstopft. Wenn man glaubt, davon absehen zu können, das Siederohr während des Versuchs zu beobachten, füllt man den Luftmantel ganz mit Asbest oder Glaswolle bis über den Ansatz der Tuben hinaus. Der weite Luftmantel macht selbst für die Siedetemperatur der Schwefelsäure einen Dampfmantel unnötig.

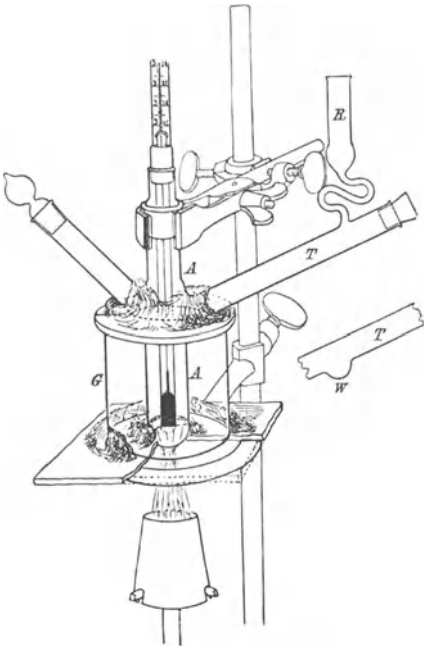



Fig. 195. Apparat für hochsiedende Lösungsmittel.

Aufdestillieren von Wasser und Zurücktropfen desselben in die siedende Schwefelsäure gefährdet das Siederohr. Um dieses unbedingt zu sichern, kann am Kühlrohr *T* (Fig. 195) die Warze *W* angeblasen werden, in der Wassertropfen bereits mit heißer Schwefelsäure zusammentreffen. Der Inhalt dieser Warze ist durch Wägen oder Messen zu ermitteln und für die Berechnung der Konzentration in Abzug zu bringen. Bei ganz konstant übergehender Schwefelsäure ist diese Warze nicht nötig. Zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit dient das mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd beschickte Röhrchen *R*.

In neuerer Zeit[3]) befürwortet Beckmann die zuerst von Bigelow[4]) angegebne elektrische Heizung, die übrigens, entgegen den Angaben von Bigelow, die Verwendung von Granaten oder Platintetraedern nicht überflüssig macht.

Man benutzt eine Platindrahtspirale von 0.1 mm Durchmesser und 200 mm Länge und ein Weinhold-Dewarsches Gefäß (*a*) oder einen Dampfmantel (*M*, Fig. 196) als Mantel. Bei *d* (Fig. 197) wird Asbest zwischen den Mantel und das Siedegefäß *b* gebracht. Der Heizdraht *c* kann auch in Form eines

[1]) Apparat von Hantzsch für den gleichen Zweck: Z. phys. **61**, 257 (1908).

[2]) Z. phys. **53**, 129 (1905).

[3]) Z. phys. **63**, 177 (1908). — Richards und Mathews, Am. soc. **30**, 1282 (1908). — Beckmann, Z. phys. **78**, 725 (1912); **79**, 177 (1912). — Man kann zum Heizen Gleich- oder Wechselstrom benutzen.

[4]) Am. **22**, 280 (1899).

horizontal gelegten Spiralrings angebracht werden (Fig. 197) oder man wickelt ihn um einen S-förmig gekrümmten Glasstab (Fig. 198).

*Beseitigung von Fraktioniererscheinungen*[1]).

Zur Erzielung genauerer Resultate ist es sehr zu empfehlen, den Siedeapparat so zu modifizieren, daß man vor dem eigentlichen Siedeversuch einen Teil des Lösungsmittels abdestillieren kann. Geschieht dieses so, daß

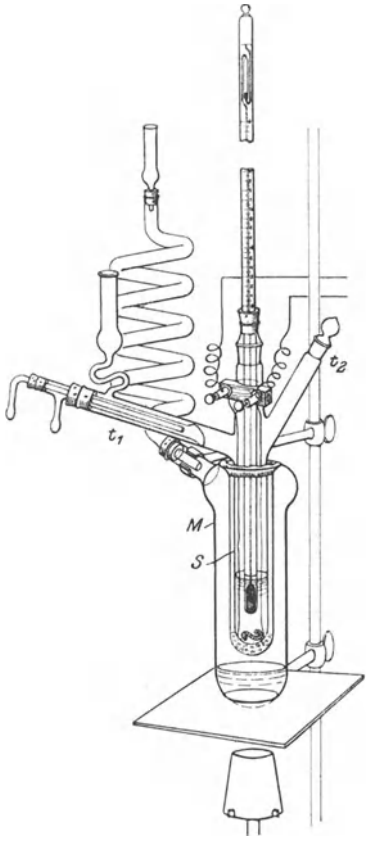



Fig. 196.

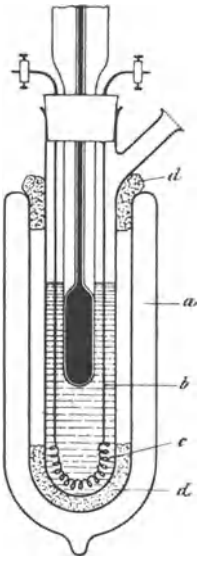



Fig. 197.

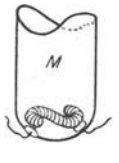



Fig. 198.

Apparat mit elektrischer Heizung.

gleichzeitig ein trockner Luftstrom die Kondensation von Wasser usw. in den obern Teilen des Apparats verhindert, so erzielt man ohne Zeitverlust sehr konstante Temperatureinstellungen.

Hierzu dient der in Fig. 199 abgebildete Apparat, der sich vom gewöhnlichen Modell des Siedeapparats nur dadurch unterscheidet, daß er am Schliffstück des Thermometertubus ein Capillarröhrchen zum Einleiten trockner Luft besitzt und neben dem Verschlußstöpsel des Tubus *S*, der zum Einwerfen der Substanz dient, ein in den Schliff passendes Rohr zum Abdestillieren erhält. Der Glasschliff am Thermometertubus ist so hoch über die Kondensationsstelle

[1]) Beckmann und Weber, Z. phys. 78, 730 (1912).

des Kühlers gelegt, daß nur wenig Kondensat dorthin gelangt. Die Schliffstelle am Tubus *S* kommt nur während des Abdestillierens mit Flüssigkeit in Berührung und liegt während des eigentlichen Versuchs auch hoch über dem Niveau des Kühlers. In Fig. 200 ist der Apparat mit Siedemantel versehen neben einem gleichen Kontrollapparat aufgestellt, der Fehler durch Barometerschwankungen zu berücksichtigen gestattet.

Man füllt in das Siederohr ca. $^1/_3$—$^1/_2$ mehr Lösungsmittel ein als später zu dem Versuch benutzt werden soll. Nachdem das Lösungsmittel sowohl im Dampfmantel wie im Siederohr ins Sieden gebracht ist, leitet man nach Fig. 199 Luft, die wie bei Elementaranalysen getrocknet ist, mittels eines T-Rohrs einerseits nach dem Chlorcalciumrohr des Kühlers, anderseits nach dem Schlifftubus des Siederohrs. Das Kühlerrohr ist zunächst noch trocken und nicht mit fließendem Wasser gespeist. Mit den Dämpfen des abzudestillierenden Lösungsmittels gelangt die Luft in das vorgelegte, entsprechend gekühlte Reagensrohr, worin sich der größte Teil der Dämpfe verdichtet. Der Luftstrom sorgt dafür, daß sich in den Tuben des Apparats keine Feuchtigkeit oder sonstige Beimischungen des Lösungsmittels kondensieren können.

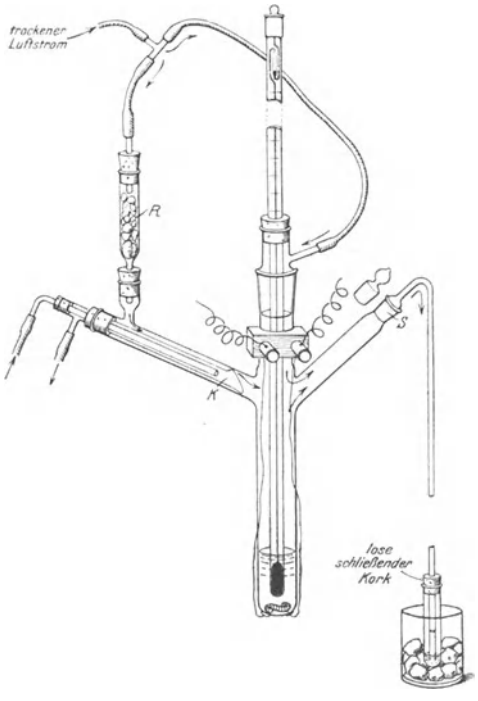



Fig. 199. Apparat zur Beseitigung von Fraktioniererscheinungen.

Hat man genügend Lösungsmittel abdestilliert, so wird der Verbindungsschlauch vom Chlorcalcium *R* entfernt und abgeklemmt, sowie das Abflußrohr durch den Verschlußstöpsel ersetzt. Wird nun der Innenkühler *K* mit kaltem Wasser gespeist, so tritt Beschlag von Feuchtigkeit usw. nicht auf; eventuell kann langsam noch etwas trockne Luft vom Thermometertubus her durch Kühler und Chlorcalciumrohr nachgeleitet werden. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. dauert das Abdestillieren 15 Minuten. Bei Lösungsmitteln, die erheblich über 100° sieden und langsamer abdestillieren, kann man vom Abdestillieren einer größern Menge absehen; es genügt meist, während längern Siedens trockne Luft durch den Apparat zu leiten.

Der Zweck ist erreicht, wenn das Thermometer völlig konstante, d. h. nur um $\pm$ 0.001° schwankende Einstellung zeigt. Auf die Einstellung des Thermometers braucht man hier nicht lange zu warten, weil die zum Destillieren verwendete Zeit dem Temperaturausgleich des Thermometers zugute gekommen ist.

Die Ausführung einer Bestimmungsserie geschieht wie gewöhnlich. Das Lösungsmittel wird nach dem Erkalten des Apparats und Entfernen von Thermometer, Chlorcalciumrohr und Kühler durch Wägung ermittelt, wobei außer

dem Leergewicht natürlich auch die gelöste Gesamtsubstanz in Abzug zu bringen ist.

Verwendet man einen Kontrollapparat (Fig. 200), so geschieht auch bei diesem, und zwar zu gleicher Zeit, das Abdestillieren des Lösungsmittels.

Hier mag, was eigentlich selbstverständlich ist, noch erwähnt werden, daß auch die Substanz weder Feuchtigkeit, noch andre leicht abtrennbare Stoffe, wie Alkohol, Benzol usw. vom Umkrystallisieren her enthalten darf, weil diese den Wert der obigen Arbeiten illusorisch machen würden. Ist aber richtig gearbeitet worden, so wird die Schnelligkeit und Konstanz der Thermometereinstellungen stets völlig befriedigend sein.

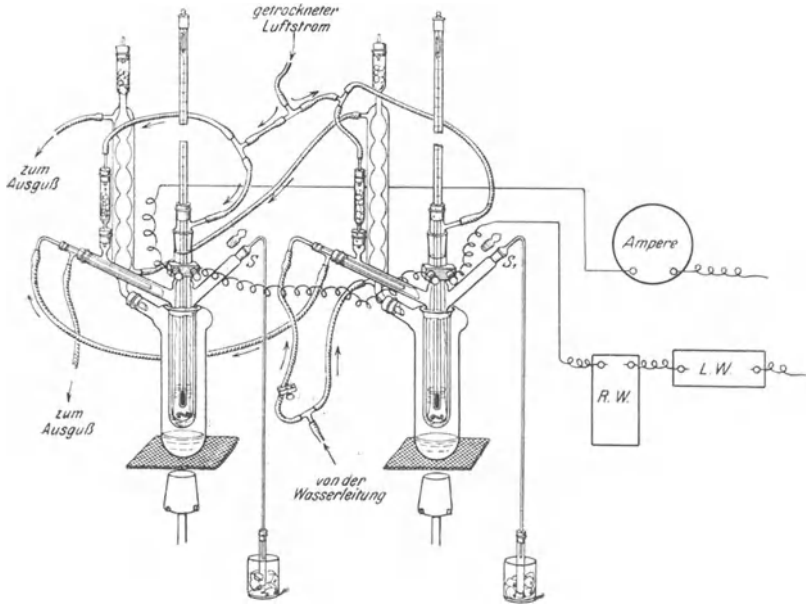



Fig. 200. Ausgleich der Barometerschwankungen.

## B. Indirekte Siedemethode.

### 1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Landsberger[1]).

Landsberger bringt die Lösung seiner Substanzen durch Einleiten des Dampfs des Lösungsmittels selbst zum Sieden. Kommt nämlich der Dampf mit der kalten Flüssigkeit in Berührung, so kondensiert er sich zum größten Teil und die in Freiheit gesetzte latente Wärmemenge bewirkt Steigerung der Temperatur der Flüssigkeit. Die Kondensation geht in beträchtlichem Maß weiter vor sich, bis die Flüssigkeit auf ihren Siedepunkt erhitzt ist. Ist dieser erreicht, so wird sich nur so viel Dampf verflüssigen, 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. Anderseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine

[1]) B. **31**, 458 (1898). — Z. an. **17**, 424 (1898). — Vgl. auch Sakurai, Soc. **61**, 989 (1892).

reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis auf den Siedepunkt erwärmt werden kann[1]).

## Beschreibung des Apparats.

Die Molekulargewichtsbestimmungen werden in dem in Fig. 201 abgebildeten Apparat[2]) ausgeführt. Das gewöhnliche Reagensglas *a* von 3 cm innerm Durchmesser und 16 cm Höhe, das in 2 cm Entfernung vom Rand eine Öffnung *b* besitzt, bildet das eigentliche Siedegefäß. Es wird durch einen

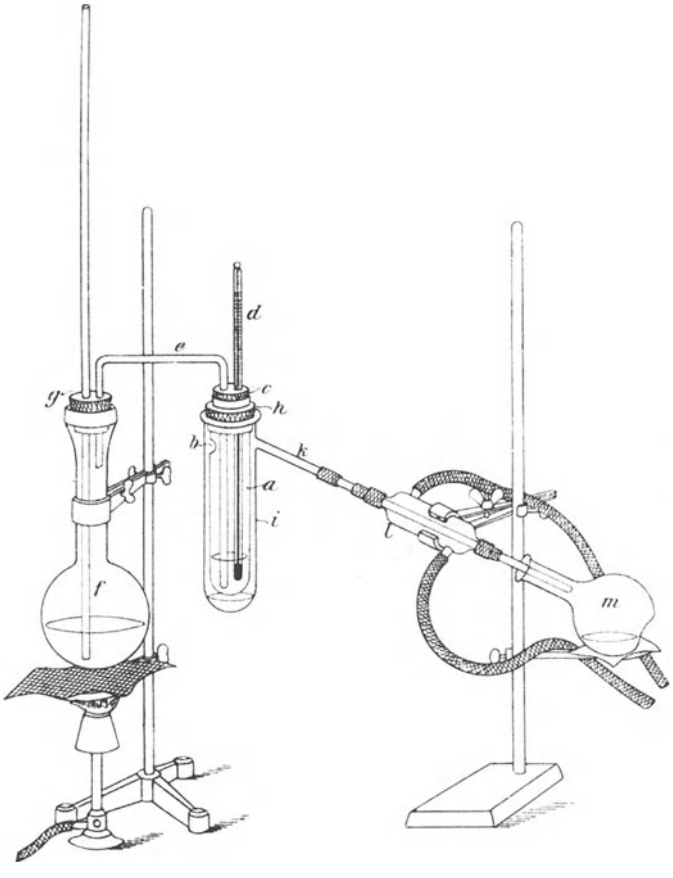



Fig. 201. Apparat von Landsberger.

zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Öffnung für ein in $^1/_{20}°$ geteiltes Thermometer[3]) *d* bestimmt ist, verschlossen, während durch die andre Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebognes Glasrohr *e* geht. Der längere Schenkel des Rohrs *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

[1]) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. **20**, 320 (1822). — Beckmann, Z. phys. **40**, 129 (1902).

[2]) Zu beziehen von den Verein. Werkst. f. Labor.-Bedarf, Berlin.

[3]) Zu beziehen von Alex. Küchler & Söhnen in Ilmenau.

kann (Fig. 201). Durch dieses Glasrohr wird der Dampf, der in einem Rundkolben *f* von $^1/_4$—$^1/_2$ l Inhalt erzeugt wird, eingeleitet. Letztrer ist durch einen ebenfalls mit zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschließbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre, durch die andre die Röhre *e*. Mittels eines Korks *h* ist mit dem Siedegefäß ein zweites Reagensglas *i* von etwas größern Dimensionen verbunden, das mit einem in einiger Entfernung vom Rand schräg angeschmolzenen Glasrohr *k* versehen ist. Ein Kork oder ein Stückchen Gummischlauch stellt die Verbindung von *k* mit einem Liebigschen Kühler *l* her.

Wendet man als Lösungsmittel Wasser an, so vereinfacht sich der Apparat dadurch, daß man den Kühler nebst Vorlage fortlassen kann, den Dampf also direkt von *f* (siehe Fig. 202) 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 Sicherheitsrohr noch ein rechtwinklig gebognes Glasrohr *b* trägt, das mit dem einmal gebognen Einleitungsrohr *c* durch einen Kautschukschlauch *d* verbunden ist. Als Verschluß für das Siedegefäß wird bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen *e* verwendet.

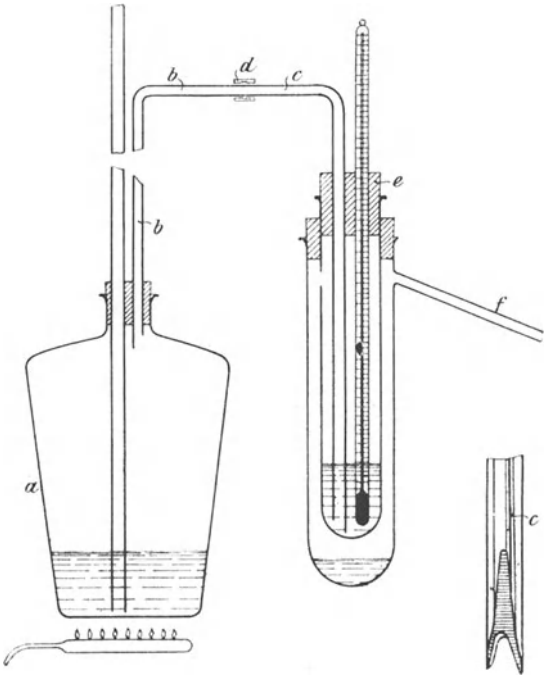



Fig. 202. Siedepunktsbestimmung nach Landsberger mit Wasser als Lösungsmittel.




Fig. 203. Detail zum Apparat von Landsberger.

### Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung.

Man bringt in das Siedegefäß *a* (Fig. 201) nur so viel Lösungsmittel, daß gegen das Ende des Versuchs die Quecksilberkugel des Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt ist, und zwar von:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Äthyläther | ungefähr | 7 | ccm |
| Schwefelkohlenstoff | „ | 7 | „ |
| Aceton | „ | 4 | „ |
| Chloroform | „ | $3^1/_2$—4 | „ |
| Äthylalkohol | „ | 5 | „ |
| Benzol | „ | 0 | „ |
| 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 $^1/_4$ l Lösungsmittel[1]) und wirft, damit gleichmäßiges Sieden stattfindet, zwei Tonstückchen in die Flüssigkeit. Letztere wird entweder durch direkte Erhitzung mit einer Flamme (bei Alkohol, Benzol und Wasser als Lösungsmittel) oder dadurch, daß man den Kolben in ein angewärmtes Wasserbad stellt, unter dem man den Brenner entfernt hat, ins Sieden gebracht.

Hängt man den Kolben derart in das Bad, daß das Niveau innerhalb und außerhalb 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 angegebne Temperatur erhitzte Wasserbad gestellt hat, steckt man die Röhre *e* des Siedeapparats durch die freie Öffnung des die Sicherheitsröhre tragenden Korks *g* und verbindet mittels eines Korks oder eines kurzen Gummischlauchs das Ansatzrohr *k* mit dem Kühler *l*.

Sobald nun das Lösungsmittel im Entwicklungskolben siedet und die Luft im wesentlichen verdrängt ist, wird sich der *e* passierende Dampf kondensieren und gleichzeitig wird die Temperatur der Flüssigkeit in *a* schnell steigen, bis sie schließlich 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. Man unterbricht den Versuch, wenn etwa während $1^1/_2$ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, die ein Versuch erheischt, denselben zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach 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 erstenmal 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 Fig. 202 durch direktes Erhitzen in beständigem, nicht allzu starkem Sieden erhalten. Will man den Versuch unterbrechen, so entfernt man nur den mittels eines Gummischlauchs *d* und durch eine Klammer am Stativ befestigten Siedeapparat.

Vorausgesetzt, daß man richtig gearbeitet und daß der Barometerstand sich in dieser kurzen Zeit nicht geändert hat, wird man denselben Wert für die Siedetemperatur finden.

Ist nun also 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. 201) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme genau abgewogne 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 $^1/_4$ Minute, und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal

[1]) Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitz einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen ev. 100—125 ccm.

nacheinander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, das Glasrohr *e* aus dem Kork *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 Tarierwage auf Zentigramme genau.

Man reinigt hierauf den Apparat, meist durch Ausspülen mit Alkohol und Äther, trocknet und wägt ihn, in derselben Weise aufgehängt, nebst den Gummipfropfen.

Subtrahiert man von dem Gewicht 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 g Lösungsmittel gelöste Menge Substanz zu berechnen. Dieser Prozentgehalt, mit der für jedes gewöhnliche Lösungsmittel berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunktserhöhung dividiert, ergibt das gefundene Molekulargewicht.

---

Die Methode ist sehr rasch ausführbar, was die weitern Vorteile hat, die Bestimmung von der Berücksichtigung einer Änderung des Barometerstands unabhängig zu machen und leicht zersetzliche Substanzen zu schonen.

Weiter ist der benutzte Apparat leicht und billig herstellbar und seine Handhabung die denkbar einfachste. Er gestattet bequeme und schnelle Reinigung.

Diesen Vorteilen des Verfahrens stehn nur wenige Nachteile gegenüber. Es erfordert eine größre Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein wesentlich bedeutenderer ist als bei der Beckmannschen Methode. Hat man eine größre Zahl Bestimmungen in demselben Lösungsmittel oder Versuche in wäßriger Lösung auszuführen, so kommt dieser Nachteil nicht in Betracht.

Auf den ersten Blick mag es als eine wenig angenehme Eigenschaft dieses Verfahrens angesehen werden, daß ein Fortsetzen des Versuchs durch wiederholtes Hinzufügen von Substanz unmöglich ist. Da nun aber ein neuer Versuch in äußerst kurzer Zeit und mit geringer Mühe angesetzt werden kann, außerdem die Übereinstimmung zweier voneinander vollständig unabhängiger Versuche noch die Sicherheit erhöht, 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[1]).

### 2. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von Mc Coy[2]).

Schon Walker und Lumsden[3]) haben vorgeschlagen, das Gefäß mit dem Lösungsmittel zu graduieren, und das Volumen der Flüssigkeit zu messen, statt zu wägen, ein Vorgang, der nach Beckmann[4]) sehr wohl statthaft ist. Diese Abänderung wird auch von Mc Coy akzeptiert. Bei dem Landsbergerschen Apparat wirkt die durch Kondensation des eingeleiteten Dampfs immer mehr zunehmende Menge des Lösungsmittels oft störend, weil die Möglichkeit,

---

[1]) Über eine Modifikation des Landsbergerschen Apparats (namentlich für die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel) siehe R. Meyer und Jaeger, B. **36**, 1555 (1903).

[2]) Am. **23**, 353 (1900).

[3]) Soc. **73**, 502 (1898). — Siehe über diesen Apparat auch Meldrum und Turner, Soc. **93**, 878 (1908).

[4]) Z. phys. **6**, 472 (1890).

die Bestimmungen hintereinander mehrmals zu wiederholen, dadurch beschränkt wird. Dies wird hier vermieden. Die beiden Gefäße $A$ und $B$ (Fig. 204) sind von Glas. Das kleinere $A$, in dem das Thermometer angebracht ist, ist 20 cm lang und 2.7 cm weit. Sein unterer Teil ist von 10—35 ccm graduiert. Es hat ein enges Rohr $ab$, das, 7.5 cm vom offnen Ende entfernt, nach außen mündet. Es ist an seinem untern Ende $b$ geschlossen und mit fünf kleinen Löchern durchbohrt. Ein zweites Rohr $c$ ist 2.5 cm von der obern Mündung von $A$ entfernt angebracht und führt zum Liebigschen Kühler $C$. Der Mantel $B$ ist 22 cm lang, 4 cm weit und am untern Ende etwas ausgebaucht. Er trägt 7 cm von der Mündung entfernt ein kurzes Rohr $d$, das mit Gummischlauch und Quetschhahn verschließbar ist. Zur Ausführung kommen in das innere Rohr 12—16 ccm, in den Mantel ca. 50 ccm reines Lösungsmittel und in letzteres einige Tonstückchen; die Flüssigkeit im Mantel wird zum Sieden erhitzt. Der Dampf muß seinen Weg durch $ab$ nehmen und erhitzt die Flüssigkeit im innern Gefäß auf ihren Siedepunkt. In ca. 5—10 Minuten wird gewöhnlich Konstanz der Temperatur auf 0.001° 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 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 bei Benzol, und zwar ca. 2.5 ccm bei jedesmaligem Erhitzen. Bei Wasser ist sie sehr gering; hier wird nach jeder Ablesung etwas neues Lösungsmittel zugesetzt, um die Verdünnung zu erhöhen.

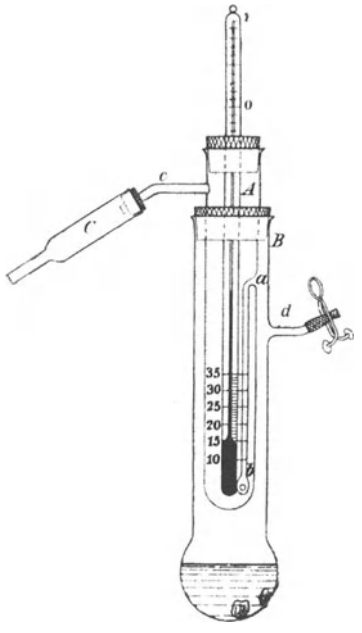


Fig. 204. Apparat von Mc Coy.

Smits[1]) hat noch einen besondern Apparat für wäßrige Lösungen konstruiert und Riiber[2]) hat den Apparat nach dem Rückflußsystem umgestaltet. Siehe auch Walther, B. **37**, 78 (1904).

### 3. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von Ludlam und Young[3]).

Die nicht sehr bequeme Versuchsanordnung von Riiber haben Ludlam und Young in folgender Weise modifiziert.

Der Apparat (Fig. 205) besteht aus dem weithalsigen Kolben $A$ von 300 ccm Inhalt, der bei $s$ einen Tubus zum Einfüllen der Siedeflüssigkeit besitzt. In dem Hals ist mittels eines Korks das mit einem seitlichen Loch $b$ versehene Rohr $B$ von 10 cm Länge und 2.6 cm Durchmesser befestigt, in das wiederum das graduierte Rohr $c$ mit Kork eingesetzt wird. $c$ besitzt unten ein kleines Loch, das durch ein Ventil, bestehend aus einer Glas-

[1]) Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam **3**, 86 (1900). — Z. phys. **39**, 415 (1902). — Chem. Weekblad **1**, 469 (1904).
[2]) B. **34**, 1060 (1901).
[3]) Soc. **81**, 1193 (1902).

kugel mit angeschmolzenem und rechtwinklig umgebognem Platindraht, geschlossen wird.

Am obern weitern Ende von *c* befindet sich ein seitliches Rohr zum Einbringen der Substanz, ein ebensolches, das zum Kühler führt, und eine sackartige Ausbuchtung zur Aufnahme der im obern Teil des Rohrs kondensierten 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 hier angesammelte Flüssigkeit kann wegen des Ventils 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 die zu untersuchende Substanz durch das obere seitliche Rohr in *c* ein.

Sobald das Maximum der Temperatur erreicht ist, liest man den Stand des Thermometers ab, zieht es durch den Kork hindurch über den Spiegel der Flüssigkeit empor und liest das Volumen der Flüssigkeit in *c* ab, während man das Sieden 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* einbringen.

Die mit diesem Apparat ausgeführten Bestimmungen geben sehr gute Resultate (Fehlergrenze $\pm$ 7%).

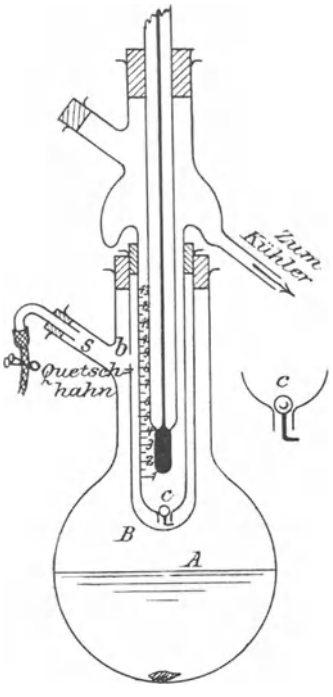



Fig. 205. Apparat von Ludlam und Young.

**4. Apparat von Lehner**[1]) (Fig. 206).

In ein äußres zylindrisches Glasgefäß *A* (Dampfentwicklungsgefäß) ist ein zweites, engeres und kürzeres *B* (Siedegefäß) eingeschliffen, das durch eine im obern Teil der Wandung eingesetzte und beinahe auf den Boden des Siedegefäßes reichende Röhre *C* mit dem Dampfentwicklungsgefäß *A* in Verbindung steht. Dieses Siedegefäß wird an seinem obern Ende durch einen das Thermometer *D* tragenden Kork verschlossen.

Zwischen Kork und Schliff ist eine abwärts gebogne Röhre *F* eingesetzt, die durch ein Stückchen Schlauch mit einer abwärts führenden Röhre *H* verbunden werden kann.

Diese wiederum mündet in eine Röhre *J*, die, etwas schief gerichtet, im untern Teil der Wandung des Dampfentwicklungsgefäßes *A* eingeschmolzen ist, innerhalb desselben, bei *K*, fast auf den Boden reicht und an ihrem untersten Ende hakenförmig nach oben gekrümmt ist; außerhalb des Gefäßes trägt *J* eine den Anschluß eines beliebigen Kühlers ermöglichende Erweiterung *L*.

[1]) B. **36**, 1105 (1903).

### Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung.

Zunächst fraktioniert man das gewünschte Lösungsmittel derart, daß man gesondert auffängt, was innerhalb eines vierzigstel Grades übergeht. So genügt z. B. bei Anwendung von Kahlbaums „Aceton für Molekulargewichtsbestimmung" eine Ausgangsmenge von 300 ccm, um eine Anzahl von geeigneten, d. h. mindestens 40 ccm umfassenden Fraktionen zu erhalten, denn 40 ccm sind für eine Bestimmung ausreichend.

Zur Ausführung des Versuchs wird der Apparat mit einem entsprechend geneigten Kühler durch einen Korkstopfen bei der Erweiterung *L* verbunden und bei Anwendung von nicht über 80° siedenden Lösungsmitteln senkrecht auf die Ringe eines Wasserbads gestellt.

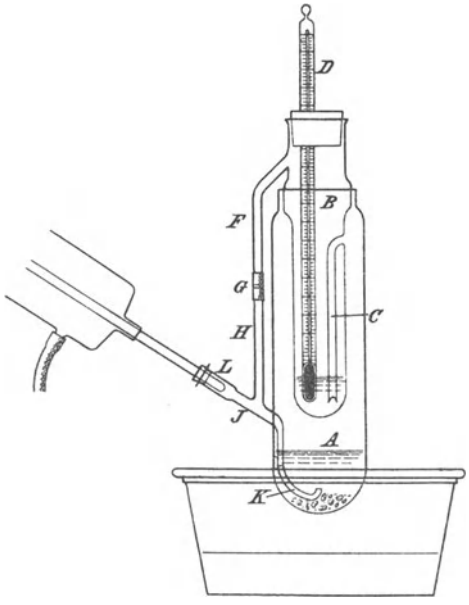


Fig. 206. Apparat von Lehner.

Hierauf wägt man das innere, trockne Siedegefäß *B* mit Kork und Thermometer *D* und zwei, die Öffnungen der Röhren *C* und *F* verschließenden Zäpfchen auf Zentigramme ab.

Verwendet werden meist die von Landsberger empfohlenen, in Zehntel-Grade geteilten Thermometer, die direkt mitgewogen werden können; sollten an ihrer Stelle solche gebraucht werden, die ein Mitwägen erschweren würden, so wird Kork mit Thermometer vor jeweiligem Wägen durch einen einfachen Kork ersetzt.

Nun bringt man, um gleichmäßiges Sieden zu erzielen, in das äußre Gefäß *A* einige Tonstückchen oder, wenn es angeht, Chlorcalcium- oder Kalkstückchen und ca. 30 ccm einer Fraktion des Lösungsmittels. In das innere Gefäß *B* gibt man von der gleichen Fraktion so viel Flüssigkeit, als nötig ist, die Quecksilberkugel zu dreiviertel zu bedecken, ca. 8—10 ccm.

Es ist zu beachten, daß das Thermometer die Wandung nicht berühre. Dann wird der Apparat durch das Kautschukstück *G* verschlossen und auf dem Wasserbad erhitzt.

Es empfiehlt sich sehr, den ganzen Apparat mit Asbestpapier zu umwickeln, oder in einen Asbestmantel einzuhüllen, besonders bei Anwendung höher siedender Lösungsmittel.

Sobald die Flüssigkeit im innern Gefäß zu sieden beginnt, das Thermometer also annähernde Konstanz zeigt, liest man die Temperatur ungefähr von einer halben zu einer halben Minute genau ab, bis innerhalb zweier Minuten keine Temperaturänderung oder nur eine solche von 0.0005° beobachtet wird. Diese Konstanz wird, bei gut fraktioniertem Lösungsmittel, nach höchstens acht Minuten, meist früher, von Beginn der Ablesungen an gerechnet, erreicht.

Nun löscht man die Flamme aus, schiebt den Apparat vom Wasserbad auf eine bereitgehaltene Unterlage, läßt zirka eine halbe Minute erkalten, hebt Kork mit Thermometer heraus, schüttet vorsichtig aus dem abgewognen Wäge-

gläschen 0.3—0.7 g Substanz in das innere Siedegefäß *B*, steckt Kork mit Thermometer wieder hinein, schiebt den Apparat aufs Wasserbad zurück und erhitzt wie früher. Es schadet nicht, wenn eingeschüttete Substanz an der Wandung klebt, sie wird von selbst hinuntergespült.

Das Wägegläschen läßt man nach Entnahme der Substanz noch einige Zeit im Exsiccator offen stehn und wägt es dann genau zurück.

Sobald das Sieden im innern Gefäß wieder eintritt, liest man wie früher ab. Nach kurzer Zeit wird die Temperatur völlig konstant bleiben. Man läßt nun so lange sieden, bis das Thermometer eben zu sinken beginnt. Findet jedoch nach fünf Minuten langer Konstanz kein Sinken des Thermometers statt, so unterbricht man, ohne weiter zu warten.

Zu diesem Zweck dreht man die Flamme aus, schiebt den Apparat vom Wasserbad, nimmt *B* heraus, verschließt es mit den beiden bereitliegenden Zäpfchen, läßt abkühlen und wägt auf Zentigramme genau. Die Differenz dieser Wägung und der frühern des leeren Gefäßes, abzüglich der angewendeten Substanzmenge, ergibt das Gewicht des Lösungsmittels.

Da man bei Anwendung dieses Apparats mit einer sehr geringen Menge Flüssigkeit auskommen kann, bietet es auch keine Schwierigkeiten, bei der vorausgehenden Destillation des Lösungsmittels Fraktionen zu erhalten, von denen jede beinahe konstanten Siedepunkt hat. Das Thermometer stellt sich daher bei obiger Bestimmung rasch und scharf ein, so daß es auch Ungeübten nicht schwer fällt, die Siedepunkte vor und nach Zusatz der Substanz mit aller Sicherheit zu bestimmen, was bei Anwendung des Landsbergerschen Apparats nicht eben der Fall ist.

Ferner wird durch den Umstand, daß das Siedegefäß beständig von Dampf umspült und schon dadurch beinahe auf die Siedetemperatur erhitzt wird, die Kondensation des durchströmenden Dampfs so sehr vermindert, daß es möglich wird, die Substanz direkt nach Ablesung des Siedepunkts der Flüssigkeit einzuwerfen und sofort die Siedepunktserhöhung zu bestimmen. Dadurch wird nicht nur Zeit gespart, indem z. B. auch die von Landsberger empfohlene doppelte Bestimmung des Siedepunkts wegfällt, sondern auch an Genauigkeit gewonnen, da es das nämliche Lösungsmittel ist, dessen Siedepunkt vor und nach Zugabe der Substanz in rascher Folge unter gleichen Umständen ermittelt wird.

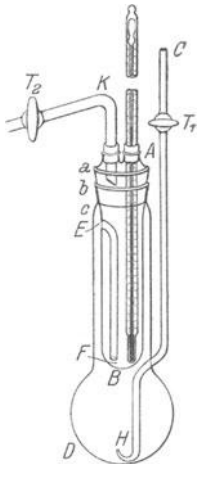


Fig. 207. Apparat von Turner u. Pollard.

### 5. Apparat von Turner und Pollard[1]).

Das Molekulargewichtsbestimmungsrohr *A B* (Fig. 207) hat einen zweifach durchbohrten eingeschliffnen Glasstopfen mit zwei Ansätzen; durch zwei Löcher am Boden des Rohrs *E F* gelangt der Dampf in die Lösung. Das äußre Gefäß *C D* trägt das Bestimmungsröhrchen mit Hilfe des zweiten Schliffs *b*; es besitzt unten ein Sicherheitsrohr *G H* mit Hahn $T_1$. Während der Bestimmungen ist $T_1$ geschlossen, um einen kontinuierlichen Dampfstrom durch *E* eintreten zu lassen; wenn aber das Molekulargewichtsbestimmungsrohr zum Wägen abgenommen wird, setzt man einen Kork auf die Öffnung und öffnet $T_1$, um von *G* aus vorgetrocknete Luft einzulassen. Durch das Rohr *K* entweichen die Dämpfe. Während des Wägens des Bestimmungsrohrs wird $T_2$ geschlossen;

[1]) Turner, Soc. **97**, 1184 (1910). — Turner und Pollard, Ch. Ztg. **38**, 451 (1914).

bei $E$ kann auch ein kleiner Kork aufgesetzt werden. Das Thermometer ist vom Beckmanntyp. Beim Erhitzen schützt man den zylindrischen Teil des äußern Gefäßes durch einige Asbestscheiben vor zu großer Wärmeabgabe.

### 6. Siedeapparate für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann[1]).

Das von den vorgenannten Forschern angestrebte Ziel, durch Anwendung strömenden Dampfs genaue und bequeme Siedepunktsbestimmungen auszuführen, kann auch in sehr einfacher Weise durch Modifizieren des Beckmannschen Apparats mit Dampfmantel (Fig. 193) erreicht werden. Im folgenden ist eine Beschreibung des Apparats (Fig. 208 und 209) gegeben.

Das Siederohr besteht, entsprechend dem frühern Apparat, aus dem Glasrohr $A$ mit den seitlichen Tuben $t_1$ zum Einführen der Substanz und $t_2$ zur Aufnahme des Rückflußrohrs $K$. An das Siederohr ist der Siedemantel $G$ angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das außen 7 mm weite, unten ausgefranste Dampfrohr $D$ bis nahe auf den flachen Boden des Siederohrs 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. 209 findet direktes Rückfließen in das Siederohr statt, in Fig. 208 ist durch Drehen des Rückflußrohrs bewirkt, daß die Flüssigkeit durch eine Bohrung des Schliffs 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 dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch den Tubus $H$ das Sicherheitsrohr $R$ geführt, das am untern Ende aufgebogen ist, damit nicht Dampfblasen hineingelangen. Wird es aus der in der Fig. 208 wiedergegebnen Lage um 180° gedreht, so tritt die äußre Luft durch eine Öffnung $Z$ des Tubus und eine eingedrückte Rinne am Schliff des Sicherheitsrohrs in den Siedemantel. Der so hergestellte Ausgleich des Drucks soll bequemeres und sicheres Ablesen am Siederohr ermöglichen. Bezüglich des Kühlers ist noch zu bemerken, daß sein Kühlrohr $N$ am untern Ende mit einigen Glaswarzen versehen ist, um kontinuierliches Rückfließen der Flüssigkeit herbeizuführen. Das Rückflußrohr $K$ trägt einen seitlichen Tubus $M$, der den Ausgleich mit dem Atmosphärendruck 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. 208) in einem eingeschliffenen Hohlstöpsel $S$ mit etwas Asbestpapier befestigt. Aufstehn des Thermometers auf dem Boden

---

[1]) Z. phys. **40**, 144 (1902); **44**, 164 (1903); **53**, 137 (1905); **63**, 210 (1908). — 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, daß der Schliff des Rückflußrohrs gut schließt und genügend weite seitliche Abtropföffnung besitzt. Der obere Tubus des Siederohrs muß so weit nach dem Kühler zu liegen, daß das Thermometer weder das Dampfeinleitungsrohr noch die äußre Wand berührt.

oder 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, so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Wie die Zeichnung erkennen läßt, steht der Siedemantel in dem Ausschnitt einer Asbestpappe $L$ und ruht mit dem Boden auf einem darunter liegenden Drahtnetz. Man schützt ihn vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier vermittels Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom obern Teil des Apparats abzuhalten, insbesondere um zu vermeiden, daß die Flüssigkeit in $E$ zum Sieden kommt. Die ganze Vorrichtung ruht auf einem Stativring, während der obere Teil des Siederohrs von einer kleinen Stativklammer gefaßt wird.

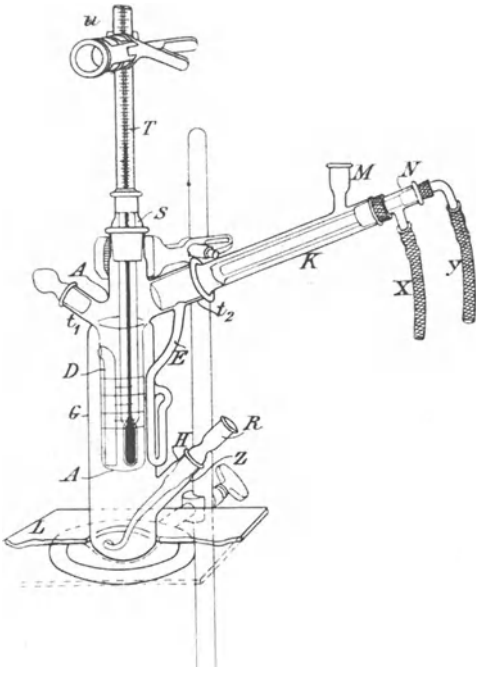



Fig. 208.

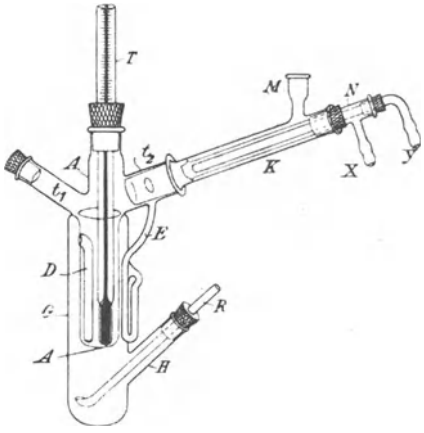



Fig. 209.

Apparate für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen der Substanz bei verschiednen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohr entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Korke nicht angreifen, so können die Schliffe $S$, $t_1$ und $H$ wegfallen (Fig. 209). 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. 208 einzuführen. Bei Substanzen, die über 100° sieden, wird der Kühler $N$ mit warmem Wasser gespeist oder fortgenommen. Um bei höher siedenden Substanzen, wie Phenol und Anilin, die Kondensation zu verringern, umwickelt man den obern Teil des Apparats mit Asbest oder Glaswolle und heizt mit einem Intensivbrenner.

### Ausführung des Versuchs.

Nachdem man sich überzeugt hat, daß der untere Teil des Apparats fest am Asbestausschnitt anliegt, wird durch $H$, bzw. $R$, so viel Lösungsmittel eingefüllt, daß die Menge, 15—30 ccm, ausreichen wird, um die untere Öffnung von $R$ auch nach dem Abdestillieren in das Siederohr zu verschließen.

### Regulierung des Quecksilbergehalts des Thermometers.

Diese kann annäherungsweise im Apparat 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 zurückgeführt wird. (Stellung des Kühlers wie in Fig. 208.) Nachdem sich im Siederohr so viel Flüssigkeit kondensiert hat, daß ungefähr das Quecksilbergefäß davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung des Quecksilbergehalts in gewöhnlicher Weise vor.

Die im Siederohr angesammelte Flüssigkeit läßt sich jederzeit wieder in den Siedemantel überführen, indem man $K$ so dreht, daß die Öffnung im Schliff auf die Wand trifft und somit $t_2$ von $E$ abgeschlossen ist. (Stellung: Fig. 209.) Wird nun $R$ in der aus der Zeichnung (Fig. 208) ersichtlichen Stellung mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen, so tritt bei äußrer Abkühlung des Siedemantels durch Wegnehmen des Brenners und eventuell Daraufblasen von Luft der gesamte Inhalt von $A$ durch $D$ nach $G$ über. Hiernach ist es ohne großen Belang, wieviel Flüssigkeit während des Einstellens des Thermometers hinzudestilliert.

Um bei der Drehung $K$ Zusammenknicken der Kühlerschläuche zu vermeiden, werden unter Beibehaltung der Stellung des Rückflußrohrs, wie in Fig. 208, die Zu- und Abflußröhren ($x$, $y$) so weit nach rückwärts gedreht, daß eine Knickung der Schläuche noch nicht stattfindet. Beim Drehen des Rückflußrohrs in der Weise, daß die Öffnung auf die Vorderwand des Tubus $t_2$ trifft (Fig. 209), werden dann die Schläuche ebenfalls nicht geknickt.

### Siedepunkt des Lösungsmittels.

Unter der Annahme, daß $A$ entleert ist, wird das Lösungsmittel hineindestilliert und, soweit es sich in diesem nicht verflüssigt, vom Kühler durch $E$ in den Siedemantel zurückgeführt. Je nach der Natur des Lösungsmittels dauert es verschieden lang, bis das Thermometergefäß mit Flüssigkeit bedeckt ist. Das 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 Ziel gelangen, so läßt sich das sehr einfach durch Drehen des Rückflußrohrs $K$ und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

Soll eine Serie von Bestimmungen bei verschiednen Konzentrationen ausgeführt werden und will man Ablesungsfehler tunlichst ausschließen, so bestimmt man die Temperatur bei den verschiednen in Betracht kommenden Flüssigkeitshöhen, ohne an der Stellung des Thermometers etwas zu ändern.

Um eine genaue Ablesung des Stands der Flüssigkeit zu erreichen, unterbricht man das Destillieren durch Entfernung des Brenners und dreht $R$ um 180°, so daß die Rinne des Hahns bei $H$ auf die Öffnung $z$ im Tubus trifft und damit durch Zutritt der äußern Luft Atmosphärendruck hergestellt wird. Die auf $A$ angebrachte Millimeterteilung ist am besten durch eine Handlupe abzulesen.

Nachdem durch Zurückdrehen von $K$ und $R$, sowie durch äußres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschluß von $R$ das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man die Substanz, gewöhnlich in Pastillenform, durch $t_1$ in $A$. Darauf destilliert man Lösungsmittel 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 im Siederohr bis auf die gewünschte Höhe 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 es durch Wärmezufuhr auf den Siedepunkt des Lösungsmittels und darüber, entsprechend der durch Lösen der Substanz bewirkten Siedepunktserhöhung. 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—15 Minuten erledigt.

Beckmann hat übrigens[1]) den Apparat auch noch weiter vereinfacht und widerstandsfähiger gemacht (Fig. 210). Die Tuben sind bis auf jene zur Aufnahme des Seitenkühlers und des Thermometers beseitigt. Das Einwerfen der Substanz hat durch den Thermometertubus zu geschehen. Für den Druckausgleich zwischen Dampfmantel und Atmosphäre wird bei der Niveauablesung durch das zum Kühlertubus führende Verbindungsrohr $V$ gesorgt. Das Kühlrohr $K$, das in den Tubus $H$ eingeschliffen ist, besitzt drei Bohrungen, von denen die weiter nach dem Siederohr zu liegende ausschließlich dazu dient, den Druckausgleich durch $V$ zu bewirken, in einer Stellung, wo die Flüssigkeit aus dem Kühler nur durch eine der beiden andern Bohrungen in den Dampfmantel zurückfließen kann (Fig. 211). Durch Drehung des Kühlrohrs kann man auch unter Abschluß von V die Verbindung mit dem Ablaufrohr $E$ herstellen (Fig. 212) und schließlich läßt sich durch Drehung des Kühlers ein Verschluß aller Bohrungen herbeiführen, wodurch direkter Rückfluß in das Siederohr veranlaßt wird (Fig. 213). In dieser Stellung ist es auch jederzeit leicht, die Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Dampfentwickler zurückzuführen. Man braucht nur mittels des Gummiballs $O$ wiederholt kleine Anteile Luft in das Siederohr einzupressen, während man zur Vorsicht den Schliffstöpsel $Q$ niederdrückt. Um vollständiges Ablaufen der kondensierten Flüssigkeit durch $E$ zu sichern, sind auf dem Weg vom Kühler zu den obern Bohrungen der Schliffläche Führungsstäbchen aus Glas angeschmolzen und die Bohrungen nierenförmig gestaltet. Da bei hochsiedenden Flüssigkeiten leicht geringe Mengen Wasser vorweg destillieren, ist die Wulst $W$ angebracht, in der sich dieselben vor dem Zurückfließen mit heißem Lösungsmittel mischen müssen. Die Kühlerschläuche $X$ und $Y$ sind so befestigt, daß sie dem Drehen

[1]) Z. phys. **53**, 137 (1905).

des Kühlrohrs nicht im Weg sind und auch keinen Knick bekommen können, wenn sie nicht allzu dünnwandig genommen werden. Alles übrige ist aus dem

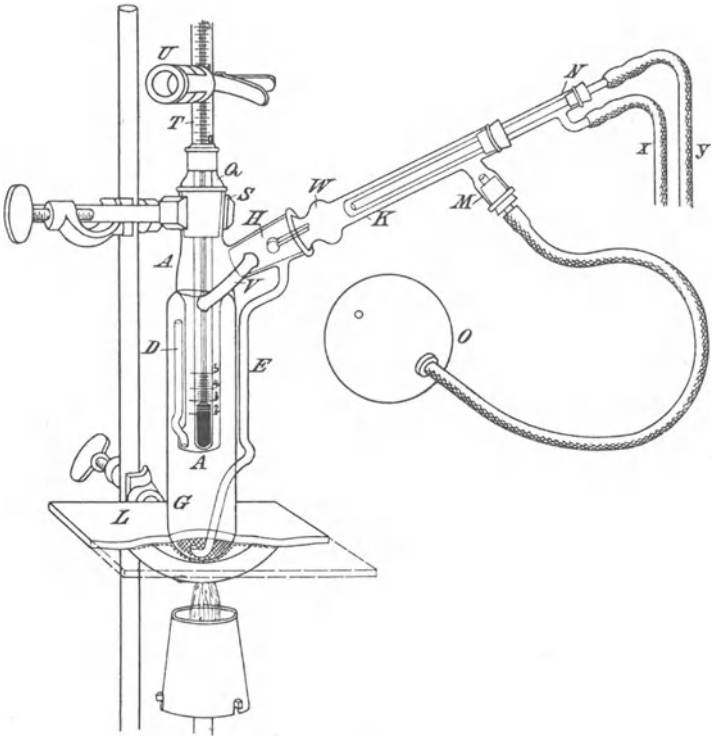



**Fig. 210.** Vereinfachter Apparat für strömenden Dampf von Beckmann.

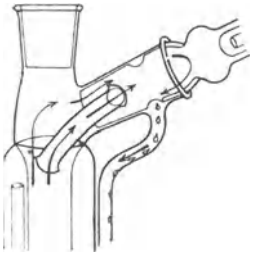


Fig. 211.



Fig. 212.

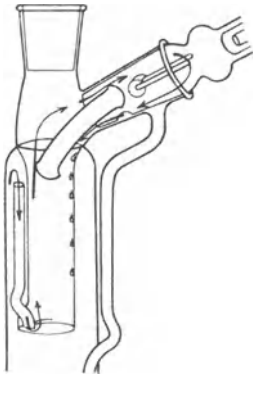


Fig. 213.

Details zu Fig. 210.

Vergleich mit dem frühern Apparat verständlich. Das Entleeren und Reinigen bietet keine Schwierigkeit, da der Dampfentwickler beim Ablassen der Flüssigkeit durch *V* eine Luftzufuhr durch *E* hat.

Mit Berücksichtigung der mitgeteilten Änderungen sind die Versuche wie

bei den früher beschriebnen Modifikationen auszuführen. Werden die Apparate vom Glasbläser gut gekühlt, so halten sie Temperaturen bis zu 200° gut aus. Immerhin ist es zweckmäßig, die Schmelzstellen vor zu schroffem Temperaturwechsel zu bewahren.

Das neueste[1]), von Beckmann in Hinblick auf einen von Eijkman konstruierten Apparat modifizierte Modell für die Dampfstrommethode unter Benutzung hochsiedender Lösungsmittel ist folgendermaßen eingerichtet (Fig. 214).

In dem verkürzten, oben verschlossenen und mit seitlichem Kühlertubus versehenen Dampfentwickler *E* ist der aus Siederohr *A* und Glasglocke *G* bestehende Teil so eingesetzt, daß er auf dem Boden des Dampfentwicklers ruht. Direkte Berührung von Glas mit Glas würde natürlich leicht zu Sprüngen führen. Dieser Gefahr ist aber dadurch begegnet, daß, wie die Figur zeigt, in dem untern Teil des Dampfmantels Ösen angebracht sind, in welchen Schleifen aus langfasrigem Asbest befestigt werden. Dadurch ruht die Dampfglocke nur auf Asbest, und selbst bei hochsiedenden Flüssigkeiten, wie konzentrierter Schwefelsäure, hat sich nie eine Neigung zur Ausbildung von Sprüngen im Boden des Dampfentwicklers bemerkbar gemacht. Um Rückfließen kondensierter Flüssigkeit in das Siederohr nach Möglichkeit auszuschalten, wird darauf gesehen, daß von der Vereinigungsstelle von Siederohr mit Dampfglocke diese sofort nach außen abfällt. Durch einen Kunstgriff gelingt es auch, die am Thermometer kondensierte Flüssigkeit in den Dampfentwickler abzuleiten. Man braucht nur über dem Siederohr bei *F* eine Schleife von langfasrigem Asbest anzubringen. Durch das Dampfrohr *D* und die im Siederohr vorhandene Flüssigkeit können Dämpfe aus der Dampfglocke nur hindurchtreten, wenn in dieser genügend Druck vorhanden, d. h. wenn genügend Flüssigkeit in den Dampfentwickler übergetreten ist. Der Schliffstöpsel *Q* braucht nicht genau eingepaßt zu sein, da die Kondensation von Flüssigkeit für genügenden Schluß sorgt. Das Rückflußrohr *K* ist wieder mit der Warze *W* versehen, um die häufig bei hochsiedenden Lösungsmitteln anfangs aufdestillierenden Wassertröpfchen unschädlich zu machen, die beim direkten Zurückfließen Sprünge verursachen könnten.

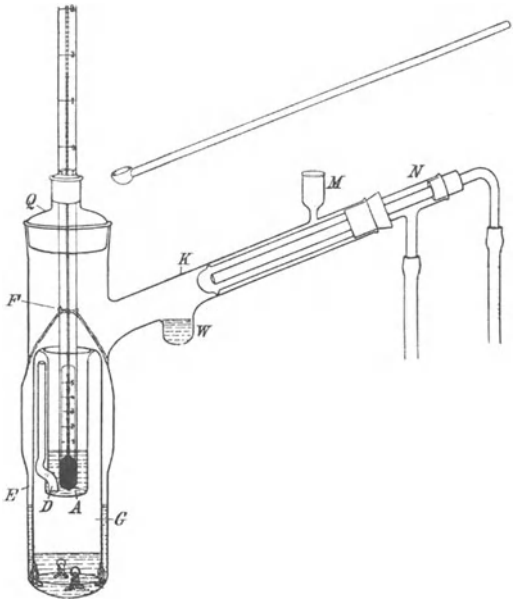



Fig. 214. Neuer Apparat für strömenden Dampf von Beckmann.

Das Ablesen des Niveaus im Siederohr ermöglicht eine Millimeterskala aus Milchglas, die im untern Teil des Thermometers eingeschlossen ist.

[1]) Z. phys. **53**, 143 (1905).

Nach dem Wegziehen oder Kleindrehen des mit Zündflamme versehenen Brenners hört das Sieden auf und es ist leicht für eine Ablesung konstantes Niveau zu erhalten. Zurücksteigen in den Dampfentwickler findet nicht statt, da schon vorher Druckausgleich durch die Löcher am untern Rand der Dampfglocke herbeigeführt wird.

In den Dampfentwickler bringt man 40—50 ccm Lösungsmittel, auch das Siederohr wird mit ca. 5 ccm Lösungsmittel beschickt. Die geringe Flüssigkeitszunahme im Siederohr bietet eine Reihe von Vorteilen. Man kann den Temperaturausgleich des Thermometers sich vollziehen lassen, ohne auf den Apparat achten und eine zu starke Füllung des Siederohrs befürchten zu müssen, sodann fällt die mit der Flüssigkeitszunahme Hand in Hand gehende Temperatursteigerung fort und es ist ein ruhigeres Beobachten der Temperatur möglich. Schließlich kann auch die Niveauablesung nicht so leicht durch nachlaufende Flüssigkeit fehlerhaft werden. Nach Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels in früher angegebener Weise wird die Substanz gewöhnlich mittels eines Glaslöffels, der durch den Kühlertubus geschoben wird, in das Siederohr entleert. Die Kondensation von Lösungsmittel an dem Löffel spült auch die letzten Reste der Substanz weg. Selbstverständlich hat der Lösungsvorgang Kondensation von Flüssigkeit und Veränderung des Niveaus zur Folge und es ist unmöglich, einen Dampfstromapparat zu konstruieren, bei dem sich, wie bei dem Apparat für direktes Sieden, völlig konstant bleibendes Niveau erhalten ließe.

Nach Ablesung des Siedepunkts der Lösung und des Niveaus kann man neue Substanz einführen und eine zweite Bestimmung machen. Meist empfiehlt es sich aber, nur eine Bestimmung auszuführen und die Menge des Lösungsmittels durch Wägung festzustellen, indem man es mit einer fein ausgezogenen Pipette in ein tariertes Kölbchen überführt.

Vergleichende Versuche mit einem Apparat für direktes Heizen und diesem Stromapparat mit Dampfglocke haben ergeben, daß bei richtiger Ausführung und relativ niedrig siedenden Lösungsmitteln übereinstimmende Werte zu erhalten sind.

### Bestimmung der Konzentration.

Am einfachsten wird die Konzentration auf Gramme Substanz in 100 ccm Lösung bezogen. Um bei beliebigem Thermometerstand zu erfahren, welchem Volumen 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 in das leere Siederohr *A* bis zu den frühern Ablesungen einfließen. Die Ablesungen an der Bürette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikzentimeter. Als Siedepunktskonstanten werden in diesem Fall die auf S. 385 angegebnen benutzt, die durch Division der auf 100 g Lösungsmittel bezognen Konstanten durch das beim Siedepunkt bestimmte spezifische Gewicht ermittelt sind.

Wird wiederholt der gleiche Apparat mit demselben Thermometer gebraucht, so genügt eine Ausmessung des Apparats für verschiedne Versuche. Wenn das Thermometer mittels Schliffstopfens *S* in den Apparat eingeführt ist, kann sich an seiner Stellung nichts ändern.

Ist die auf 100 ccm bezogne Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 g Lösungsmittel bezogne, so läßt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohr erhitzte Lösungs-

mittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstands und Wegnahme des Thermometers vermittels Pipette aufsaugt, in ein tariertes Kölbchen bringt und wägt. Das spezifische Gewicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, das sich durch Division von Gewicht durch Volumen in dieser Weise sehr bequem ergibt, wird zur Umrechnung verwendet. Man begeht auch keinen großen Fehler, wenn statt des Lösungsmittels die am Schluß der Versuchsserie im Siederohr verbleibende verdünnteste Lösung zu vorstehender Bestimmung des spezifischen Gewichts benutzt wird.

Zur Ermittlung der genauen Siedepunktserhöhungen trägt man zweckmäßig die beobachteten Siedetemperaturen des Lösungsmittels und den entsprechenden Flüssigkeitsstand auf der Ordinaten- bzw. Abszissenachse eines Koordinatensystems auf. Die entstehende Kurve ergibt die Temperatursteigerungen für jeden Flüssigkeitsstand des Lösungsmittels, welche für die Berechnung der Siedepunktserhöhungen in Abzug zu bringen sind. Eine Berücksichtigung dieser Korrektur erscheint um so mehr geboten, als gerade bei den verdünntern Lösungen, die nur geringe Siedepunktserhöhungen ergeben, der temperaturerhöhende Einfluß des Flüssigkeitsdrucks in erhöhtem Maß, besonders bei spezifisch schweren Flüssigkeiten, zur Geltung kommt.

Modifikationen dieses Apparats:

Eijkman, J. chim. phys. **2**, 47 (1904).
Rupp, Z. phys. **53**, 693 (1905).

Einen Apparat zur Siedepunktsbestimmung leicht flüchtiger Substanzen hat Oddo[1]) beschrieben.

### 7. Siedepunktsbestimmung bei Unterdruck.

Hierfür sind Apparate von Speyers[2]), Innes[3]), Drucker[4]) und Beckmann[5]) angegeben worden.

Apparat von Drucker (Fig. 215).

Der Hauptteil des Apparats ist ein Siedegefäß[6]) mit elektrischer Innenheizung, wie es bei den gewöhnlichen Beckmannschen Apparaten neuer Konstruktion üblich ist. Die Ansatzteile sind eingeschliffen, das Thermometer in seinen Schliffteil eingekittet. Dieses Einkitten wird so vorgenommen, daß man das Thermometer mit Kork einsetzt, und dann die Schliffhöhlung mit Woodscher Legierung ausgießt[7]). Das Kondensationsrohr, in dem der Kühler sitzt, ist bedeutend länger als gewöhnlich, wegen der Annäherung der Siedetemperatur an die Temperatur des Kühlmittels (Eiswasser) durch die Druckverminderung. An das Siedegefäß schließt sich der Windkessel von etwa 3 l Kapazität; dann folgen der Regulator und die zum Druckausgleich nötige Nebenleitung[8]). Der Regulator, dessen Konstruktion die Figur unmittelbar erkennen läßt, wird auf der einen Seite durch den Hahn *h* leer-

[1]) Gazz. **32** (II), 123 (1902).
[2]) Journ. phys. chem. **1**, 766 (1898).
[3]) Soc. **81**, 682 (1902).
[4]) Z. phys. **74**, 612 (1910).
[5]) Siehe S. 377.
[6]) Zweckmäßig mit einem Dampfmantel, wie er z. B. S. 355, Fig. 193 skizziert ist, umgeben. Der Dampfmantel, der mit Kühler versehen ist und ebenfalls elektrisch geheizt wird, wird mittels Schliff und Hahn an den Windkessel angeschlossen, parallel dem Siederohr (Drucker, Privatmitteilung).
[7]) Drucker, Privatmitteilung.
[8]) Die Verbindungen sind in der Figur, unter Weglassung der an einzelnen Stellen eingeschalteten Glasfedern, starr gezeichnet.

gepumpt; hohes Vakuum ist nicht nötig, da es auf die absolute Druckhöhe hier nicht ankommt, sondern nur darauf, daß die bei einer langsamen Temperaturänderung der Zimmerluft eintretende Druckänderung des abgeschlossenen Luftvolumens keine merkliche Änderung des Gesamtdrucks im Apparat verursacht. Der Kontaktschluß des Quecksilbers mit der Drahtspitze bewirkt Einschaltung des Elektromagneten und dieser öffnet dann das mit der am Anker befestigten gefetteten Kautschukscheibe verschlossene Ende des Nebenleitungsrohrs. Der Lufteintritt wird durch die zwei Hähne *e* und *f* gedrosselt[1]); und es läßt sich erreichen, daß die periodischen Schwankungen des Regulators nicht mehr als einige Zehntelmillimeter betragen. Eine Relaiseinrichtung würde noch feineres Spiel des Regulators erlauben, da das Quecksilber an der mit Paraffinöl bedeckten Kontaktspitze um so mehr klebt, je

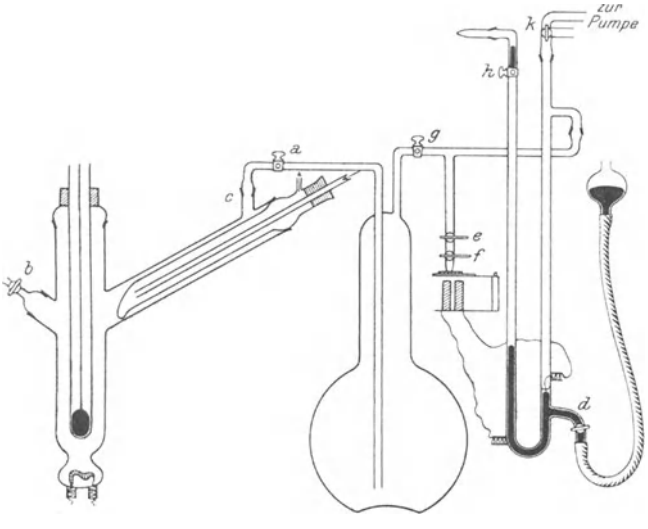



Fig. 215. Apparat von Drucker.

stärker der Unterbrechungsfunke ist. Man kann sich aber damit begnügen, der Funkenstrecke einen Kondensator parallel zu schalten. Die kleinen Schwankungen werden durch den Windkessel praktisch vollkommen gedämpft.

Die Kühlung kann, falls man nicht tiefer als bei 20° sieden läßt, mit Eiswasser bewirkt werden, das von einer kleinen Lutherschen Zentrifugalpumpe[2]) getrieben wird.

Vor Beginn des Versuchs wird der Hahn *a* geschlossen und der Reguliermechanismus in Betrieb gesetzt. Nach einigen Minuten wird, sobald der mit Hilfe der Nivellierbirne eingestellte Druck beim Spiel des Magneten um einen Mittelwert schwankt, das Siedegefäß angeschlossen, die Kühlung und dann die Heizung begonnen. Je nach der Höhe der Temperatur wird mit 10 bis 20 Watt gearbeitet, um das nötige intensive Sieden zustande zu bringen. Der Heizmantel begünstigt die Präzision, ist aber nur nötig, wenn eine Übereinstimmung der einzelnen Versuche auf 0.01° nicht genügt. Bei Benutzung

[1]) Das Mundstück soll nicht plan geschliffen, vielmehr zugeschärft sein: so schließt es bei Verwendung von weichem Kautschuk sicherer ab (Drucker, Privatmitteilung).
[2]) Ch. Ztg. **32**, 267 (1908).

eines Dewargefäßes dauert das Anheizen, je nach der Versuchstemperatur, etwa 5—10 Minuten.

Ist der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels festgestellt, so wird die Heizung abgesperrt, nach Absperrung von *a* der Schliff *b* geöffnet, die Substanz eingeführt, *b* geschlossen, *a* geöffnet und wieder geheizt. Nach einigen Minuten ist die Temperatur wieder konstant; eine ganze Serie läßt sich meist bequem in einer halben Stunde durchführen.

Der Regulierungsmechanismus muß während des ganzen Versuchs ununterbrochen arbeiten. Soll er nach Beendigung der Messung abgestellt werden, so wird *a* geschlossen, das Siederohr abgenommen, der Dreiweghahn *k* auf Verbindung der Pumpe mit der Außenluft gestellt und der Hahn *d* etwas geöffnet. Dann dringt langsam durch die Nebenleitung Luft ein, während der Regulator sich mit Quecksilber füllt[1]).

### Druckregulator von Beckmann[2]).

Bei ebullioskopischen Bestimmungen hat man, was bei kryoskopischen nicht nötig ist, stets zu berücksichtigen, daß Änderung des Atmosphärendrucks die Resultate nachteilig beeinflussen kann. Bei Substanzen, die nicht zu langsam löslich sind und Erhöhungen von 0.2° und darüber geben, erscheinen die Fehler aus atmosphärischen Druckänderungen wenig bedenklich. Jede Einzelbestimmung erfordert nach erfolgter Lösung nur 3—5 Minuten, eine Serie von 3—4 Bestimmungen also nicht mehr als 20 Minuten. Berechnet man für jede Substanzmenge den Molekularwert für sich, so läßt sich leicht erkennen, ob eine Bestimmung fehlerhaft ist, weil sie dann aus der Reihe herausfällt.

Handelt es sich um langsam lösliche Substanzen, die zudem geringe Erhöhungen liefern, so können die Druckschwankungen zu stark fehlerhaften Werten führen. Wie Beckmann[3]) gezeigt hat, lassen sie sich durch Siedepunktsbestimmungen in Kontrollapparaten mit großer Sicherheit eliminieren. Fehler aus Druckänderungen können aber auch durch einen Druckregulator ausgeschlossen werden.

In Fig. 216 ist ein solcher Manostat dargestellt, der den im Anfang herrschenden Atmosphärendruck während des ganzen Versuchs konstant erhält, gleichviel ob nachher äußrer Über- oder Unterdruck eintritt. In *A*, *R* ist der Regulator wiedergegeben, in dem ein konstant zu haltendes Luftvolumen *A* von der Atmosphäre abgeschlossen werden kann. Das als Sperrflüssigkeit dienende, 5% Glycerin enthaltende Wasser steht bei Öffnung des Hahns *H* unter Atmosphärendruck, also in beiden Schenkeln gleich hoch. Die hohlen Glasschwimmerchen besorgen den elektrischen Kontakt bei Niveauänderungen. Am Boden derselben befindet sich je ein Tropfen Quecksilber, in das von unten eingeschmolzene Platindrähte ragen. Diese tauchen anderseits in Quecksilberröhrchen, in deren untern Teilen Platindrähte eingeschmolzen und so befestigt sind, daß sie nicht abbrechen können. Für die Zuleitung sind Kupferdrähte angelötet.

Wird nun *A* durch Verschluß des Hahns *H* von der Außenluft abgesperrt, sind weiterhin die mit $T$, $T_1$ verbundenen Platinkontaktspitzen bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers der Schwimmer gebracht und ist das

[1]) Der Apparat kann auch für Messungen bei Überdruck dienen und wird von F. O. R. Götze in Leipzig gebaut.

[2]) Z. phys. **19**, 565 (1912). — Siehe auch S. 1010.

[3]) Z. phys. **18**, 734 (1912).

Luftvolumen in $R$ mit dem des Siedeapparats verbunden, so wird jede Druckänderung im Apparat Niveauänderungen in $R$ und $A$ veranlassen. Steigt der Druck im Apparat, so hebt sich das Schwimmerchen in $A$ und

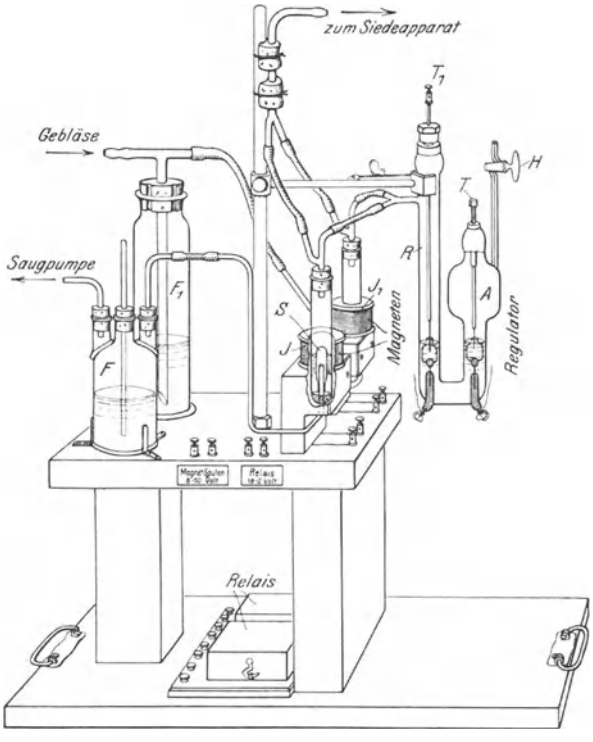



Fig. 216. Druckregulator (Manostat) nach Beckmann.

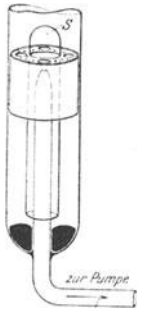



Fig. 217.

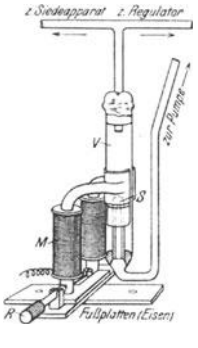


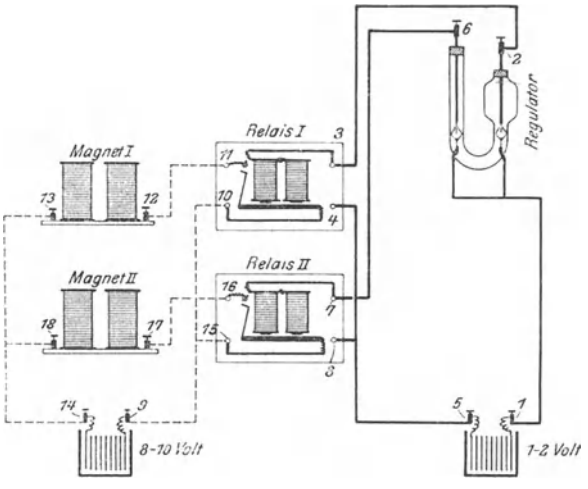

Fig. 218.

Details zu Fig. 216.

der Quecksilberkontakt wird geschlossen. Der Strom eines Trockenelements oder Akkumulators von 1.0—2 Volt erregt ein Relais und dieses schließt einen Strom von 8—10 Volt, der zur Solenoidspule $J$ führt. Diese aber hebt das mit Kork und Eisenring umgebene Röhrchen $S$ aus dem Queck-

silber (vgl. Fig. 217), worin es bis dahin tauchte (vgl. Fig. 218), und stellt dadurch eine Kommunikation des Gasraums von $R$ mit den unter $S$ befindlichen eng ausgezognen Glasröhren und weiterhin mit dem Luftraum der Flasche $F$ und der Saugpumpe her. Sofort senkt sich das Schwimmerchen in $A$, der Kontakt wird gelöst, und die Saugluft abgestellt. Stellt sich umgekehrt im Apparat Unterdruck ein, hat z. B. die Pumpe etwas zuviel abgesogen, so steigt das Schwimmerchen in $R$ und der Kontaktschluß erregt durch Vermittlung eines zweiten Relais die Drahtspule $J_1$, welche den Luftraum $R$ in analoger Weise mit $F_1$ und dem Gebläse in Verbindung bringt.

Nach erfolgtem Druckausgleich sinkt das Schwimmerchen in $R$ wieder und mit Aufhebung des Kontakts wird die Druckluft wieder abgesperrt.




Stromkreise:

Relais I: 1—5. Magnet I: 9—14.
„ II: 1, 6—8, 5. „ II: 9, 15—18, 14.

Kondensator:

(Relais I): 3, 4. (Relais II): 7, 8.

Fig. 219. Schaltschema zum Manostaten.

So holt sich der Siedeapparat abwechselnd selbsttätig Luft von geringerm oder höherm Druck, um den Anfangsdruck konstant zu erhalten.

Im Lauf der Versuche sind zum Öffnen und Schließen der Ventile auch Elektromagnete verwendet worden. Die beiden Pole werden zweckmäßig nach Fig. 218 auf eisernen Fußplatten beweglich montiert und klemmen bei entsprechender Drehung der Schraube $R$ das Rohr $V$ fest oder geben es frei. Die Solenoidspulen erscheinen aber einfacher.

In obigen Figuren sind die Leitungsdrähte fortgelassen, in Fig. 219 ist das Schaltschema der größern Deutlichkeit halber besonders wiedergegeben.

Der prompte Druckausgleich hängt von dem sichern Funktionieren des Kontakts und von dem prompten Arbeiten der Ventile ab. Sind die darunter endigenden Rohre fein ausgezogen, so bewegt sich nur von Zeit zu Zeit eines der Ventile.

Der Öffnungsfunke am Quecksilberkontakt ist schon durch Zwischenschalten von Relais mit Strom von nur 1—2 Volt stark abgeschwächt, es hat

sich aber doch als notwendig erwiesen, mit den beiden Relais zum Schutz der Kontaktstellen je einen Plattenkondensator zu verbinden, der in dem Schaltschema nicht gezeichnet ist.

Die Herstellung eines solchen findet sich in Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen[1]), beschrieben. Er besteht aus abwechselnden Lagen von Stanniol und Isoliermaterial. Als solches wird besser statt des empfohlenen heiß (bei 140°) paraffinierten Papiers, Billroth-Battist der Apotheken verwendet, der sehr biegsam und haltbar ist. Die Größe der Stanniollagen betrage 20 × 30 cm, die Zahl ca. 100.

An den käuflichen Relais werden meist die vorhandenen Kontakte durch bessere zu ersetzen sein. Bei solchen Vorsichtsmaßregeln gelang es, dauernd sicheres Funktionieren des Regulators zu erzielen.

Bei den Ventilen ist dafür zu sorgen, daß sie locker gehn und keine Neigung zum Klemmen besitzen. Wie Fig. 217 zeigt, besteht ein solches aus einem Glashütchen $S$, das hier aus dem Quecksilber gehoben ist und am obern Teil einen Korkring trägt. Dieser besitzt zum raschen Druckausgleich Luftlöcher und ist mit einem schwachen Eisenring umgeben. Die Magnete sind so einzustellen, daß eben ein möglichst sicheres Herausnehmen der Hütchen aus dem Quecksilber erreicht wird und das Heben sowie Zurückfallen des Hütchens in kürzester Zeit erfolgt.

Auch die Glasschwimmerchen müssen sich ganz frei bewegen können. Um Ansaugen an die Glaswandung zu verhüten, sind kleine Wärzchen angeschmolzen.

Um die Platinspitzen über der Quecksilberkuppe der Schwimmerchen einzustellen, sind sie an Stellschrauben befestigt, die durch Stopfbüchsen mit Gewinde geführt und gegen diese mit Quecksilber abgedichtet werden. Bei Anwendung von Relais und Plattenkondensator wird die Quecksilberoberfläche nur sehr wenig verändert; wenn sich nach längerer Zeit Neigung zum Verschmieren zeigt, ist das Quecksilber zu erneuern.

Um die Schwimmer zu schonen und eine Überschreitung ihrer Gleichgewichtslage zu dämpfen, ist es zweckmäßig, zwischen Siedeapparat und Manostat eine Flasche mit Luft von 5—10 l Inhalt zu schalten, deren Luftgehalt als Puffervolumen dient.

Um das Luftvolumen $A$ des Regulators von der Außentemperatur unabhängig zu machen, wird dieser mit einer Mischung von Eis und Wasser umgeben. Diese befindet sich in einem Batterieglas, das zunächst mit Filz, sodann mit blankem Aluminiumblech umgeben ist; sie wird von Zeit zu Zeit umgerührt.

Ausführung eines Versuchs. Bei einem Versuch, wo es darauf ankommt, den anfänglichen Atmosphärendruck während der Versuchsdauer konstant zu erhalten, läßt man zunächst den Siedeapparat wie auch das Luftvolumen $A$ mit der Atmosphäre kommunizieren. Um das Gasvolumen $A$ von Temperaturschwankungen unabhängig zu machen, wird es in ein Batterieglas mit einer Mischung von Wasser und zerkleinertem Eis versenkt. Für gleichmäßige Temperatur ist weiterhin durch Umrühren zu sorgen. Nachdem Temperaturkonstanz eingetreten ist, werden die Platinspitzen fast in Berührung mit den Quecksilberkuppen der Schwimmerchen gebracht, was man aus dem Ansprechen der Ventile ermitteln kann.

Wird nun durch Schließen des Hahns $H$ und Verschluß des Siedeapparats

[1]) 3. Aufl. (R. Luther und K. Drucker.) S. 495. Verlag W. Engelmann, Leipzig.

die Außenluft abgesperrt, so muß bei jeder Druckänderung im Siedeapparat ein Spiel der Ventile beginnen. Die zum Druckausgleich notwendige Luft von etwas geringerm bzw. höherm Druck wird den Paraffinöl enthaltenden Flaschen $F$, $F_1$ entnommen und dadurch erzeugt, daß man von einem Wasserstrahlgebläse das Saugrohr mit $F$, das Druckrohr mit $F_1$ verbindet und durch Regulierung der Sicherheitsröhren dafür sorgt, daß die Druckunterschiede die zu erwartenden Druckschwankungen der Atmosphäre nicht unnötig übersteigen. Etwa 5 cm Paraffinöldruck dürften genügen. Besser verwendet man je eine Saug- und Druckpumpe getrennt.

Beim richtigen Funktionieren stellt sich die Siedetemperatur dauernd auf $\pm 0.001°$ konstant ein. Eine stattgefundene Druckänderung der Atmosphäre wird sich beim Öffnen des Siedeapparats zeigen, um nach dem Wiederverschließen zu verschwinden.

Zur Sicherung der Versuche ist aber zu empfehlen, den Apparat an allen Teilen gegen Nebenluft mit Plastilina oder Kollodium abzudichten; auf dem

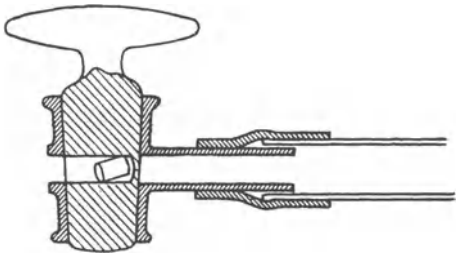


Fig. 220. Hahn zum Einfüllen der Substanz in den Manostaten.

Weg vom Siedeapparat zum Manostaten würde ein- oder austretende Luft das Druckgefälle wie das Gleichgewicht stören können. Auch empfiehlt es sich, die Einführung der Substanz ohne Öffnung des Apparats mittels des in Fig. 220 abgebildeten Hahns[1]) vorzunehmen. Der am Einführungstubus des Siedeapparats mit starkem Gummischlauch befestigte Hahn nimmt die Substanz in die Höhlung seines Kükens auf und läßt sie nach Drehen um 180° in den Apparat gleiten.

Anderseits muß sich der Druck im Apparat möglichst frei ausgleichen können. Es ist daher darauf zu achten, daß nicht durch Verstopfen des Chlorcalciumrohrs oder durch zu enge Rohrverbindungen Druckstauungen herbeigeführt werden.

### 8. Manostat für Unterdrucke[2]).

Die günstigen Erfahrungen mit dem beschriebnen Apparat legten nahe, nach demselben Prinzip konstantes Sieden auch bei größern Unterdrucken herbeizuführen. Fig. 221 gibt den ausprobierten Apparat wieder. Prinzipiell unterscheidet er sich von dem frühern dadurch, daß ausschließlich durch eine Saugpumpe Unterdruck erzeugt und durch reguliertes Zulassen kleiner Mengen atmosphärischer Luft Konstanz erreicht wird.

Der Apparat besteht wieder aus Regulator mit Schwimmer, Relais, Elektromagnet und Kondensator. Dazu kommt ein Barometer $P$. Auf dem Weg

[1]) Vgl. Beckmann und Fuchs, Z. phys. **18**, 494 (1895).

[2]) Vgl. die frühern Versuche von Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Z. phys. **18**, 492 (1895), sowie S. 375 (Apparat von Drucker).

zum Siedeapparat ist das Puffervolumen $F$ zwischengeschaltet, durch Fig. 222 sollen die elektrischen Schaltungen verdeutlicht werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung wird wie folgt ausgeführt:

Den Unterdruck braucht man zunächst nicht genau zu kennen, vielmehr wird das Beckmannsche Thermometer auf die Temperatur eingestellt, bei der das Lösungsmittel sieden soll. Falls nicht Zersetzung des Lösungsmittels befürchtet wird, bringt man mit eingesetztem Thermometer und unter Anwendung des Dampfmantels mit gleichem Lösungsmittel bei gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden, um durch den Luftgehalt der Flüssigkeit möglichst viel Siedestellen zu bekommen. Da hierbei das Quecksilber in den obern Teil des Reservegefäßes übersteigen muß, ist vorher das darin befindliche Quecksilber am Boden zu sammeln. Nun schließt man den Siedeapparat luftdicht, da, wo er sonst mit der Atmosphäre kommuniziert, unter Zwischenschalten eines Chlorcalciumrohrs, an den Manostaten an.

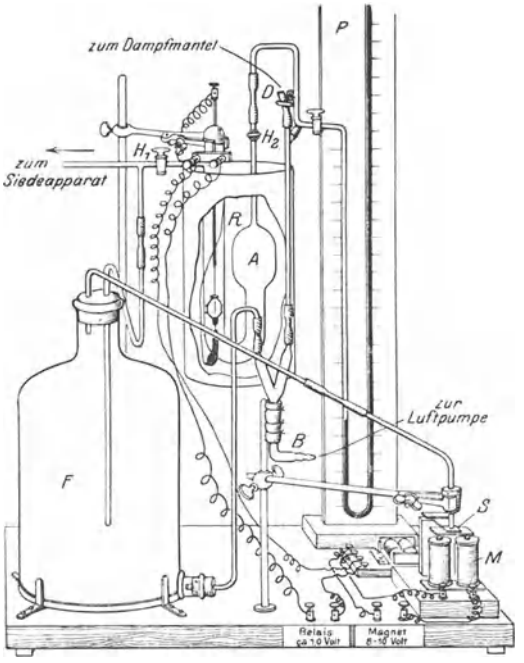



Fig. 221. Manostat für Unterdrucke nach Beckmann.

Um die Temperatur des Dampfmantels immer gleich der Temperatur des Siedegefäßes zu halten, wird auch dieser, und zwar bei $D$ (Fig. 221), an den Manostaten angeschlossen.

Auf das Abdichten des Apparats nach außen muß um so mehr Sorgfalt verwendet werden, je größer der Druckunterschied gegenüber der Atmosphäre ist. Es geschieht mit Marineleim oder bequemer Plastilina unter häufigem Aufpinseln von Kollodium. Darauf wird bei $B$ mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, während $H_1$ noch geschlossen, $H_2$ dagegen geöffnet ist.

Die Luftverdünnung erstreckt sich also auf das Puffervolumen $F$, den Siedeapparat, den Dampfmantel, das Barometer $P$ und den Luftraum $A$; der in $R$ vorhandene Druck gleicht sich durch Übertreten von Luft durch die Sperrflüssigkeit nach $A$ aus. Hat sich das Quecksilber aus dem Reservegefäß fast ganz in die Capillare des Thermometers zurückgezogen, so wird durch Verschließen von $H_2$ das Luftvolumen des Regulators $A$ abgesperrt und der Regulator durch gleichzeitiges Öffnen von $H_1$ mit dem Siedeapparat und seinen Anschlußteilen in Verbindung gebracht. Nimmt bei weiterm Evakuieren der Unterdruck auf der Schwimmerseite $R$ des Regulators noch zu, so steigt die Flüssigkeit so lange, bis das Quecksilber des Schwimmers mit der an einem dicken Messingdraht befestigten Platinspitze Kontakt erhält. Dadurch wird sofort das Relais samt Elektromagnet erregt und durch das Niederziehen des Ankers das Rohr $S$, das bis dahin verschlossen war, zum Nachströmen von Luft freigegeben.

Durch einiges Probieren kann man es leicht dahin bringen, daß die Einstellung der Thermometer in der Mitte der Skala oder an der sonst gewünschten Stelle erfolgt.

Je größer der Unterdruck genommen wird, desto feiner soll die Öffnung von $S$ für das Nachströmen von Luft gewählt werden; das untere Ende von $S$ ist deshalb auswechselbar. Man verwendet dickwandiges Capillarrohr, das man am Ende kugelig bis zum gewünschten Capillardurchmesser zusammenfallen läßt.

Zum luftdichten Abschluß von $S$ dient eine 3 mm dicke Kautschukplatte, die mit Syndetikon auf den Magnetanker festgekittet ist, der seinerseits im Ruhezustand durch eine starke, elastische Feder aus Bandstahl die Kautschukplatte gegen $S$ preßt.

Kommt durch Nachdrängen von Luft nach $R$ der Schwimmer außer Kontakt mit der Platinspitze, so wird $S$ momentan wieder geschlossen. Sollte einmal der Quecksilberkontakt des Schwimmers während des Evakuierens und Ansteigens der Flüssigkeit in $R$ versagen, so wird natürlich der Schwimmer unter Wasser geraten: dann muß der Versuch abgebrochen werden. Der Regulator ist aber so eingerichtet, daß dabei keine Flüssigkeit in die übrigen Apparatenteile gelangt. Durch Niederdrücken des Magnetankers mit der Hand kann übrigens jederzeit Luft zugelassen und dem Ansteigen der Flüssigkeit entgegengewirkt werden. Aus dem Tempo, in dem der Magnet arbeitet, erfährt man alsbald, wenn etwas in Unordnung ist. Der Gang sei regelmäßig, mit Intervallen von einigen Sekunden.

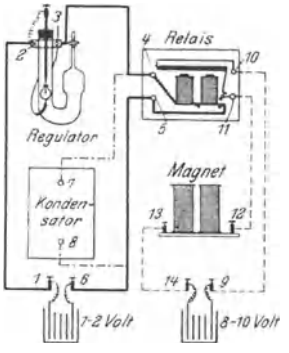



Fig. 222. Schaltschema zum Manostaten, Fig. 221.

Bei Anwendung von Relais und Kondensator, sowie zeitweiser Erneuerung des Quecksilbertropfens im Schwimmer ist solche Unzuträglichkeit nicht zu befürchten, wenn man nur darauf achtet, daß $H_1$ immer erst geöffnet wird, wenn der Druck im Apparat sich genügend ausgeglichen hat.

Bei der beschriebnen Vorrichtung empfiehlt es sich nicht, unter 55 mm Druck zu gehn, weil sonst leicht Siedeverzüge eintreten, die eine konstante Einstellung erschweren.

Die Einführung der Substanz geschieht mittels des früher beschriebnen Hahns bei Luftabschluß, wie denn auch das früher Gesagte sinngemäß bei diesem Apparat Verwendung findet.

Soll der Apparat nur benutzt werden, um die Schwankungen des Atmosphärendrucks während eines Siedeversuchs auszuschalten, so wählt man den Unterdruck klein und das Rohr $S$ entsprechend weit[1]).

In sehr bequemer Weise kann die Vorrichtung auch dazu dienen, die Änderung der Siedetemperatur des Lösungsmittels mit dem Druck festzustellen und aus der Größe $dp/dT$ nach der Formel von Clausius die Verdampfungswärme und aus dieser die Siedekonstante zu berechnen[2]).

---

[1]) Umgekehrt kann man auch den früher beschriebnen Apparat für größre Unterdrucke benutzen, wenn durch verschieden starkes Evakuieren auf beiden Seiten eine Druckdifferenz geschaffen wird, innerhalb deren die Einstellung zu erfolgen hat.

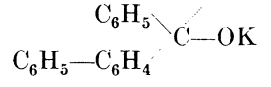
[2]) Die beschriebnen Apparate können durch Vermittlung des Univ.-Mechanikers G. Hildebrandt, Leipzig, Brüderstr. 34 und von F. Köhler, Leipzig, Windscheidstr. 33, bezogen werden.

### 9. Indirekte Bestimmung des Molekulargewichts.

Wie man sich in gewissen Fällen, wo die Schwerlöslichkeit der Substanzen eine ebullioskopische oder kryoskopische Bestimmung vereitelt, helfen kann — allerdings nur dann, wenn es gelingt, die zu untersuchende Substanz wenigstens vorübergehend in Lösung zu halten —, haben in sinnreicher Weise Schlenk und Thal gezeigt[1]).

Die Kaliumverbindung des Phenylbiphenylketons ist zwar nach ihrer Isolierung in festem Zustand unlöslich, erhitzt man aber eine Lösung des Phenylbiphenylketons in vollkommen trocknem Äther unter einer luftfreien Stickstoffatmosphäre zum Sieden und bringt zu dieser Lösung metallisches Kalium, so bildet sich die Kaliumverbindung, ohne daß Substanz zur Ausscheidung gelangt.

Dabei bleibt der Siedepunkt der Lösung konstant, woraus hervorgeht, daß die Anzahl der Moleküle in der Flüssigkeit bei der Bildung der Kaliumverbindung sich nicht ändert, Phenylbiphenylketonkalium also bestimmt die einfache Formel:



besitzt.

Zur Kontrolle wurde der Siedepunkt des Äthers bei Gegenwart des blanken Kaliummetalls bestimmt, und dann eine gewogne Menge des Ketons in den Apparat gebracht. Es ergaben sich dann trotz der sehr raschen Bildung der Ketonkaliumverbindung Siedepunktserhöhungen, die ganz dem unveränderten Molekulargewicht des Ketons entsprachen.

### C. Berechnung des Molekulargewichts[2]).

Wird mit

M das gesuchte Molekulargewicht,
K die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel (Siedekonstante),
g das Gewicht der angewendeten Substanz,
$\Delta$ t die beobachtete Siedepunktserhöhung und
G das Gewicht des Lösungsmittels bezeichnet,

so ist:

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot g}{G \cdot \Delta t} .$$

Die Konstante K kann auf verschiedne Weise ermittelt werden[3]), am einfachsten findet man sie aus einer Siedepunktsbestimmung mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht.

Berechnen läßt sie sich[4]) nach der Formel:

$$K = MT_0/(475 \log T_0 - 0.007\, T_0) .$$

---

[1]) B. **46**, 2840 (1913).
[2]) Beckmann und Arrhenius, Z. phys. **4**, 532, 550 (1889).
[3]) Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Z. phys. **18**, 473 (1895). — Siehe auch Kaufler und Karrer, B. **40**, 3265 (1907).
[4]) Tsakalotos, C. r. **144**, 1104 (1907).

Tabelle einiger Siedekonstanten.

| | Siedepunkt | Konstante (= mol. Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel) | Konstante (= mol. Siedepunktserhöhung für 100 ccm Lösung) |
|---|---|---|---|
| Aceton | 56° | 17.1 | — |
| Äthylacetat | 77° | 26.8 | — |
| Äthyläther | 35° | 21.1 | 30.3 |
| Äthylalkohol | 78° | 11.5 | 15.6 |
| Ameisensäure | 99° | 24.0 | — |
| Anilin | 184° | 32.2 | 36.0 |
| Benzol | 79° | 26.1 | 32.0 |
| Buttersäure | 163° | 39.4 | — |
| Chloroform | 61° | 36.6 | 26.0 |
| Chinolin | 240° | 57.2 | — |
| Dimethylanilin | 192° | 48.4 | — |
| Essigsäure[1]) | 118° | 30.7 | — |
| Methylalkohol | 66° | 8.8 | — |
| Nitrobenzol | 209° | 50.1 | — |
| Phenol | 183° | 30.4 | 32.2 |
| Propionsäure | 141° | 35.1 | — |
| Schwefelkohlenstoff | 46° | 23.5 | — |
| Wasser | 100° | 5.2 | 5.4 |

### D. Wahl des Lösungsmittels.

Das möglichst gereinigte[2]) Lösungsmittel muß einen Siedepunkt besitzen, der mindestens 140° unter dem der zu untersuchenden Substanz liegt.

Betreffs der assoziierenden Kraft der sauerstofffreien Lösungsmittel gilt das S. 348f. Mitgeteilte.

Man wählt womöglich Lösungsmittel mit hoher Konstante.

## 4. Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckmessung unter dem Mikroskop:

Barger, Soc. **85**, 286 (1904); **87**, 1042 (1905). — B. **37**, 1754 (1904).
Barger und Ewins, Soc. **87**, 1756 (1905).
Pyman, Soc. **91**, 1230 (1907).

## 5. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung.

Zur Messung der Dampfdruckerniedrigung kann man entweder[3]) den Beckmannschen Siedeapparat mit einer Pumpe, einem Windkessel und Manometer verbinden und den Druckunterschied messen, der erforderlich

[1]) Schon kleine Wassermengen drücken die molekulare Erhöhung stark herunter. Bei Verwendung von Eisessig zu Molekulargewichtsbestimmungen wird es sich empfehlen, vom eignen Präparat zunächst die Konstante mit trocknem Benzil, Acetanilid oder Diphenylamin usw. zu ermitteln und dann die in Frage stehenden Bestimmungen anzuschließen. Im Apparat darf kein Kondensat am Zurückfließen gehindert werden, weil infolge der Neigung zum Fraktionieren sonst leicht Fehler eintreten. — Siehe Beckmann, Z. an. **74**, 291 (1912).

[2]) Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Z. phys. **18**, 473 (1895). — Beckmann, Z. phys. **21**, 251 (1896). — Z. an. **51**, 237 (1906).

[3]) Noyes und Abbot, Z. phys. **23**, 63 (1897).

ist, um Lösung und Lösungsmittel auf den gleichen Siedepunkt zu bringen, oder man macht von der Erfahrung Gebrauch, daß die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gas ihrem Dampfdruck proportional ist.

Nach Ostwald und Walker[1]) sowie Will und Bredig[2]) verfährt man folgendermaßen:

Ein konstanter, langsamer Luftstrom wird mittels Aspirators der Reihe nach durch einen Trockenapparat, eine Bleirohrspirale, einen mit der zu untersuchenden Lösung von bekanntem Gehalt angefüllten, gewognen Neunkugelapparat (ähnlich dem Liebigschen Kaliapparat), einen zweiten gewognen, der reines Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) enthält, ein kleines, leeres U-Röhrchen und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet.

Der ganze Apparat wird durch ein Wasserbad 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 g 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.

Siehe ferner:

Guglielmo, Atti Linc. (5), **10**, II, 232 (1902).
Biddle, Am. **29**, 341 (1903).
Mittler, Diss. Kiel (1903).
Rügheimer, Ann. **339**, 297 (1905).
Perman, Soc. **87**, 194 (1905).
Menzies, Z. phys. **76**, 231 (1911).

[1]) Z. phys. **2**, 602 (1888). — Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 308.
[2]) B. **22**, 1084 (1889).

Zweiter Teil.

# Ermittlung der Stammsubstanz.

# Ermittlung der Stammsubstanz.

Die Konstitutionsbestimmung einer Substanz wird wesentlich erleichtert, ja in den meisten Fällen erst ermöglicht, wenn es gelungen ist, sie auf eine Verbindung bekannter Konstitution zurückzuführen.

Im allgemeinen dienen hierfür nur zwei Methoden: die Oxydation und die Reduktion; in Spezialfällen können auch andre Verfahren die Zugehörigkeit einer Substanz zu einer bestimmten Körperklasse erweisen. So haben große Gruppen von Verbindungen gewisse gemeinsame Eigenschaften, und man spricht dementsprechend auch von Eiweiß-, Zucker- usw. Reaktionen, von der Cholesterinreaktion u. dgl. und verwertet diese mit mehr oder weniger Erfolg.

Die Anforderungen, welche an die Operationen zur Überführung in eine Stammsubstanz gestellt werden müssen, sind: möglichste Durchsichtigkeit der Reaktion, die also gestatten soll, die Zwischenstadien des Abbaus zu verfolgen, und eventuell Zurückverwandeln in das Ausgangsmaterial, also eine partielle Synthese ermöglichen soll, und Einwandfreiheit, d. h. Gewähr dafür, daß nicht durch die Operationen eine einschneidende Änderung des Molekülaufbaus (Umlagerungen, Kondensationen) erfolgt sei. Endlich muß man trachten, das Kohlenstoffskelett der zu untersuchenden Verbindung möglichst intakt zu lassen.

Die zunehmende Erkenntnis, daß viele bis dahin als harmlos angesehene Reaktionen zu Umlagerungen Veranlassung geben können, hat namentlich die Zahl der als Oxydationsmittel in Betracht kommenden Reagenzien sehr eingeschränkt und uns überhaupt gelehrt, nicht mit aller Bestimmtheit den Resultaten eines solchen Abbaus zu trauen, zwingt uns aber anderseits, alle Umstände, die derartigen Fehlern Vorschub leisten, wie übermäßig hohe Temperaturen und allzu stürmisch verlaufende Reaktionen, tunlichst zu meiden.

## Erstes Kapitel.

# Abbau durch Oxydation.

Die Oxydation wird namentlich zur Lösung folgender Aufgaben verwendet:

Verwandlung von Seitenketten C . . . . C . . C . . in COOH;

Spaltung ungesättigter Substanzen an der Stelle der doppelten oder dreifachen Bindung;

Überführung primärer oder sekundärer Alkohole in Aldehyd und Säure resp. in Keton;

Spaltung von Ketonen;
Verwandlung von Ketonen $RCOCH_3$ in Säuren RCOOH;
Überführung von Oxysäuren in Aldehyde resp. Ketone;
Dehydrogenieren von cyclischen Verbindungen;
Umwandlung von Säureamiden in primäre Amine;
Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl.

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge: Bredig und Sommer, Z. phys. **70**, 34 (1909). — Denham, Z. phys. **72**, 641 (1910). — Bredig, Ch. Ztg. **35**, 1095 (1911). — Blackadder, Z. phys. **81**, 385 (1912) — Wieland, B. **45**, 488, 679, 2606 (1912); **46**, 3327 (1913). — Löw, B. **45**, 3319 (1912). — Bredig und Carter, B. **47**, 541 (1914). — Bredig, B. **47**, 546 (1914). — Wieland, B. **47**, 2085 (1914).

Erster Abschnitt.

# Allgemeine Bemerkungen über Oxydationsmittel.

## 1. Übermangansäure.

Wenn Gefahr vorliegt, daß mit der Oxydation Umlagerungen einhergehn könnten, darf durchaus nicht in saurer Lösung oxydiert werden[1]).

Namentlich für die Terpenreihe und ähnliche Substanzklassen und allgemein bei Verbindungen mit beweglichen Doppelbindungen ist dann nur Oxydation in neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Chamäleonlösung statthaft[2]).

Leider scheint, nach einer Beobachtung von Wallach[3]), auch dieses Verfahren keine absolute Sicherheit gegen Umlagerungen zu gewähren[4]).

Man verwendet gewöhnlich Kaliumpermanganat, seltener, wenn es darauf ankommt, keine anorganischen Salze ins Filtrat zu bekommen, Calcium-[5]), Barium-[6]), Magnesium-[7]), Silber- oder Zinkpermanganat[8]). Auch Natriumpermanganat ist schon benutzt worden[9]).

Calciumpermanganat pflegt stürmischer, Magnesiumpermanganat milder zu wirken als das Kaliumsalz.

Das Kaliumpermanganat wird meist in wäßriger Lösung, in Konzentrationen von 1—5%, selten bis 10%, angewendet.

---

[1]) Beispiele von Umlagerungen durch Chromsäure: Demjanow und Dojarenko, B. **41**, 43 (1908). — Ch. Ztg. **32**, 460 (1908); durch Persulfat: Kumagai und Wolffenstein, B. **41**, 297 (1908). — Siehe auch S. 472.

[2]) Tiemann und Semmler, B. **28**, 1345 (1895). — Semmler, B. **34**, 3122 (1901); **36**, 1033 (1903). — Windaus, B. **39**, 2008 (1906).

[3]) Ann. **353**, 293 (1907). — Siehe auch S. 419.

[4]) Bei der Oxydation der Buttersäure findet Isomerisation der normalen in die Iso-Propylgruppe statt. R. Meyer, Ann. **220**, 6 (1883). — Przewalsky, J. pr. (**2**), **88**, 501 (1913).

[5]) Ullmann und Uzbachian, Ch. Ztg. **26**, 189 (1902). — B. **36**, 1797 (1903). — Pollak, Beitr. ch. Phys. u. Path. **7**, 16 (1905). — Brand und Matsui, B. **46**, 2947 (1913). — Oxydation in Pyridinlösung.

[6]) Litterscheid, Arch. **238**, 208 (1900). —Steudel, Z. physiol. **32**, 241 (1901). Benech und Kutscher, Z. physiol. **32**, 279 (1901). — Kutscher, Z. physiol. **32**, 413 (1901). — Zickgraf, B. **35**, 3401 (1902). — Hans Meyer und Ritter, M. **35**, 773 (1914).

[7]) Prileshajew, Russ. **39**, 769 (1907).

[8]) Guareschi, Ann. **222**, 305 (1883).

[9]) Grosse, Diss. Göttingen (1910), S. 37.

Nach Sachs[1]) ist für viele Fälle Aceton als Lösungsmittel sehr zu empfehlen, das natürlich vorher zu reinigen ist[2]).

Fournier[3]) macht übrigens darauf aufmerksam, daß auch reines Aceton, namentlich bei Gegenwart von Alkalien und in der Wärme, von Permanganat angegriffen wird, wobei u. a. Essigsäure, Oxalsäure und Brenztraubensäure entstehn.

Neben Aceton ist Essigsäure ein beliebtes Lösungsmittel, bedingt aber, wie noch viel mehr die seltener benutzte Salpetersäure[4]), durch ihre Säurewirkung oftmals einen veränderten Reaktionsverlauf.

Gelegentlich wird auch Chloroform[5]), Pyridin[6]) oder Alkohol[7]) angewendet.

Soll die Heftigkeit der Reaktion gemäßigt werden, so löst man die Substanz in einem Medium, das sich mit Permanganat nicht mischt, wie Äther, Benzol[8]), Ligroin[9]); oder man trägt das Permanganat in kleinen Partien als festes Pulver ein[10]).

Der bei der Oxydation in alkalischer Lösung entstehende Braunstein hält oftmals hartnäckig Substanz, namentlich Salze von Polycarbonsäuren (aber auch Kohlenwasserstoffe[11]) zurück und muß daher öfters mit Wasser oder einem entsprechenden Lösungsmittel ausgekocht werden.

Damit der Braunstein, der namentlich beim wiederholten Kochen Neigung hat, teilweise kolloid durchs Filter zu gehn, zurückgehalten werde, setzt man einen passenden Elektrolyten, meist Soda, zur Waschflüssigkeit[12]).

Hat man Grund zur Annahme, daß sich mit dem Braunstein schwer lösliche Oxydationsprodukte ausgeschieden haben, so bringt man ihn durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Lösung. Ebensogut kann man natürlich ein schwefligsaures Salz zusetzen und dann ansäuern, oder man löst den Braunstein durch Erwärmen mit Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure[13]).

Überschüssiges Permanganat entfernt man durch vorsichtigen Zusatz von Formaldehyd, Ameisensäure oder Methylalkohol.

Will man in dauernd neutraler Lösung arbeiten, so leitet man während der Oxydation Kohlendioxyd ein, oder man setzt, was noch weit

---

[1]) B. **34**, 497 (1901). — Harries und Pappos, B. **34**, 2979 (1901). — Harries und Schauwecker, B. **34**, 2987 (1901). — Fr. P. 349 896 (1901). — D. R. P. 115 516 (1901). — Michael und Leighton, J. pr. (**2**), **68**, 521 (1903). — Leuchs, B. **41**, 1712 (1908). — Semmler, B. **41**, 3993 (1908). — Schneider, Diss. Berlin (1909), S. 16. — Loewen, Diss. Berlin (1909), S. 26. — Weißgerber und Herz, B. **46**, 656 (1913). — Brand und Matsui, B. **46**, 2946 (1913). — Semmler und Jakubowicz, B. **47**, 1145 (1914).

[2]) Siehe S. 20.

[3]) Bull. (**4**), **3**, 259 (1908).

[4]) Rupp, B. **29**, 1625 (1896).

[5]) Riiber, B. **37**, 3120 (1904); **41**, 2412, 2415 (1908).

[6]) Brand und Matsui, B. **46**, 2947 (1913).

[7]) Haarmann, B. **42**, 1062 (1909).

[8]) Windaus, Arch. **246**, 131, 142 (1908). — Windaus und Resau, B. **47**, 1229 (1914).

[9]) Wienhaus, Diss. Göttingen (1907), S. 56. — Semmler, B. **33**, 3430 (1900).

[10]) Semmler, B. **24**, 3821 (1891). — Knorr, Ann. **279**, 220 (1894). — Wolff, B. **28**, 71 (1895). — D. R. P. 102 893 (1899).

[11]) Wienhaus, Diss. Göttingen (1907), S. 36.

[12]) Baeyer, Ann. **245**, 139 (1888).

[13]) Phillips, Diss. Göttingen (1901), S. 23.

rationeller ist, der Lösung Magnesiumsulfat[1]) zu, das sich mit dem entstehenden Alkali nach der Gleichung:

$$MgSO_4 + 2\,KOH = Mg(OH)_2 + K_2SO_4$$

umsetzt. Das unlöslich ausfallende Magnesiumhydroxyd entfaltet dann keine alkalischen Wirkungen.

Ähnlich wirkt Aluminiumsulfat[2]).

Regelmäßigkeiten bei der Oxydation der normalen Fettsäuren durch alkalisches Permanganat: Przewalsky, J. pr. (2) 88, 501 (1913).

Die Reaktionsgleichung für Permanganat in saurer Lösung ist:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5\,O.$$

2 Mol. Permanganat (314 Teile) entsprechen also 5 At. Sauerstoff (80 Teilen).

Für neutrale resp. alkalische Lösungen gilt die Gleichung:

$$2\,KMnO_4 + H_2O = 2\,MnO_2 + 2\,KOH + 3\,O.$$

314 Teile Permanganat geben sonach 48 Teile Sauerstoff.

### 2. Chromsäure.

Man benutzt als Oxydationsmittel entweder Chromsäureanhydrid, das in Eisessig oder in verdünnter, seltner in konzentrierter[3]) Schwefelsäure gelöst angewendet wird, oder man säuert die wäßrige Lösung eines chromsauren Alkalis mit Schwefelsäure[4]) oder Essigsäure an.

Natriumbichromat ist in Wasser sehr leicht und auch in Eisessig genügend löslich, gestattet also, in konzentrierten Lösungen zu arbeiten; es ist daher in vielen Fällen dem schwerer löslichen (und auch teurerem) Kaliumsalz vorzuziehen.

Orthoverbindungen werden im allgemeinen von Chromsäure viel leichter verbrannt als ihre Isomeren, doch ist die früher von Fittig[5]) aufgestellte These, daß mit diesem Oxydationsmittel Orthoverbindungen überhaupt nicht ohne tiefer gehende Zerstörung oxydierbar seien, nicht aufrechtzuerhalten[6]).

Die Reaktionsgleichung für Kaliumpyrochromat ist:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O.$$

Aus einem Molekül Pyrochromat (294 Teilen für $K_2Cr_2O_7$, 298 Teilen für $Na_2Cr_2O_7 + H_2O$) werden sonach 3 Atome (48 Teile) Sauerstoff disponibel.

Ebenso entsprechen 200 Teile Chromsäureanhydrid 48 Teilen Sauerstoff.

### Oxydierende Acetylierung.

Das nachfolgende Verfahren hat zwar zu Konstitutionsbestimmungen[7]) nicht dieselbe Wichtigkeit wie sein Gegenstück, die reduzierende Acetylierung, verdient aber doch spezielle Erwähnung.

Werden aromatische Kohlenwasserstoffe mit Methylgruppen als Seitenketten bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure mit

---

[1]) Thiele, B. **28**, 2599 (1895). — D. R. P. 94 629 (1897). — Lassar-Cohn, B. **32**, 683 (1899).

[2]) Siehe hierzu Baum, Bioch. **26**, 329 (1910).

[3]) D. R. P. 127 325 (1902).

[4]) Daß ein Schwefelsäurezusatz zur Essigsäure unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung sein kann, haben E. und O. Fischer, B. **37**, 3356 (1904) gezeigt. Siehe ferner Eckert, M. **35**, 294 (1914).

[5]) Z. (2), **7**, 179 (1871).

[6]) Remsen, Am. **1**, 36 (1879). — D. R. P. 109 012 (1899).

[7]) K. H. Meyer, Ann. **379**, 75 (1911). — Eckert u. Alice Hofmann, M. **36**, 498 (1915).

Chromsäureanhydrid oxydiert, so werden die als erstes Oxydationsprodukt entstehenden Aldehyde in Form ihrer Acetylderivate fixiert und vor weitrer Zerstörung durch das Oxydationsgemisch bewahrt[1]).

Zur Darstellung des Terephthalaldehyds werden z. B. 100 g Essigsäureanhydrid, 50 g Eisessig, 15 g Schwefelsäure und 3.3 g p-Xylol unter Turbinieren mit überschüssigem Chromsäureanhydrid (10 g) 4—5 Stunden lang bei 5—10° oxydiert. Durch Eingießen in Wasser erhält man 5.5 g Tetraacetat, das durch Salzsäure zersetzt und durch Wasserdampfdestillation in reinen Aldehyd übergeführt werden kann.

Zur

Isolierung der Reaktionsprodukte nach der Oxydation mit Chromsäure

muß, falls das entstandene Produkt nicht durch Wasserdampfdestillation oder Ausschütteln erhalten werden kann, oder durch Wasserzusatz gefällt wird, das Chrom und meist auch die Schwefelsäure, falls solche zugesetzt worden war, entfernt werden.

Im allgemeinen wird zu diesem Behuf mit Ammoniak übersättigt und gekocht, vom ausgefallnen Chromoxydhydrat abgesaugt, und im Filtrat die Schwefelsäure und eventuell noch vorhandene Chromsäure mittels eines Bariumsalzes oder durch Barythydrat gefällt. Dabei kann das meist als Säure vorhandene organische Reaktionsprodukt mit ausgefällt werden und ist dann durch Auskochen vom Bariumsulfat zu trennen. Oftmals fällt man auch die organische Säure aus der neutralen Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung mit Kupferacetat oder -sulfat als schwerlösliches Salz. (Pyridin- und Chinolincarbonsäuren[2]).

Da das voluminöse Chromoxydhydrat oftmals viel organische Substanz mitreißt, die nur durch wiederholtes Auskochen extrahiert werden kann, empfiehlt Pinner[3]) vor der Fällung eine dem Chrom entsprechende Menge Phosphorsäure zuzusetzen, weil man dann beim Neutralisieren Chromphosphat $CrPO_4$ an Stelle des Hydrats fällt, das viel leichter filtrierbar ist und schon nach einmaligem Auskochen fast nichts mehr zurückhält.

### 3. Salpetersäure.

Salpetersäure kann natürlich nur dann in Frage kommen, wenn die zu oxydierende Substanz nicht leicht nitrierbar ist[4]). Man benutzt sie daher gelegentlich zur Oxydation von Polynitrokörpern[5]), von Pyridinderivaten[6]), Naphthenen[7]) und deren Derivaten[8]) oder Fettsubstanzen.

Die Seitenketten von Benzolhomologen werden oftmals leicht durch verdünnte Salpetersäure (z. B. aus 1 Vol. Säure 1.4 und 1—3 Vol. Wasser) abgebaut.

---

[1]) Thiele und Winter, Ann. **311**, 355 (1900). — Fr. P. 295 939 (1900). — D. R. P. 121 788 (1901). — Anthranolacetat aus Anthracen: K. H. Meyer, Ann. **379**, 75 (1911).

[2]) Siehe auch S. 394.

[3]) B. **38**, 1519 (1905).

[4]) Als Nebenprodukte entstehende Nitrokörper werden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure usw. entfernt. — Siehe auch Anm. 8.

[5]) Tiemann und Judson, B. **3**, 224 (1870). — Haeussermann und Martz, B. **26**, 2982 (1893).

[6]) Z. B. Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 155 (1907).

[7]) Aschan, B. **32**, 1771 (1899).

[8]) Bouveault und Locquin, Bull. (**4**) **3**, 437 (1908).

Sehr resistente Stoffe können sogar mit Vorteil mit Salpeterschwefelsäure oxydiert werden[1]), wobei man bis auf 200° erhitzt.

Um die als Oxydationsprodukt erhaltenen Substanzen (Säuren) zu isolieren, verdünnt man mit Wasser und erhält so oft schon direkt die Abscheidung, oder man neutralisiert und fällt mit einem geeigneten Metallsalz (Kupfer, Blei, Silber, Barium).

Durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad, namentlich rasch auf Salzsäurezusatz (wo dies angängig ist) kann man auch die Salpetersäure vollkommen verjagen.

Um sie auf chemischem Weg zu entfernen, setzt man nach Siegfried[2]) stark überschüssiges, kalt gefälltes und gut gewaschenes, unter Wasser befindliches Bleioxydhydrat zu, wodurch unlösliches basisches Bleinitrat gebildet wird. Im Filtrat wird dann das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt. Dieses Verfahren setzt natürlich voraus, daß die Säure kein unlösliches Bleisalz gibt. — Geringe Mengen Salpetersäure können auch, falls dies sonst statthaft ist, in alkalischen Lösungen durch Zinkstaub zu Ammoniak reduziert werden[3]).

Über die Verwendung von Nitron siehe S. 800.

Abscheidung von Pyridincarbonsäuren aus ihren Mineralsäuresalzen und aus ihren Salzen überhaupt.

Man pflegt diese Säuren in Form ihrer meist leicht zu reinigenden Salze mit Schwermetallen oder mit Mineralsäuren zu isolieren und führt dann im letztern Fall (wie bei der Chinaldinsäure) auch noch in Silber-, Blei- oder Kupfersalze über, die nunmehr mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Diese Prozedur ist nicht nur wegen des starken Adsorptionsvermögens der Metallsulfide zeitraubend, mühsam und verlustreich, sondern auch für empfindliche Säuren gefährlich. Endlich werden die Schwefelmetalle, namentlich das Kupfer, zum Teil in kolloider, schwer fällbarer Form erhalten.

Letzterm Umstand hat Hans Meyer dadurch abgeholfen[4]), daß er die Fällung in salzsaurer Lösung vor sich gehn läßt. Die so leicht und in sehr reiner Form resultierenden Chlorhydrate sind in allen Fällen, wo Isolierung der Carbonsäure nicht notwendig ist, z. B. für die Esterifizierung oder die Chloriddarstellung, vollkommen entsprechend.

Will man aber die freien Carbonsäuren darstellen, so kann man[5]) der Gleichung:

$$RCOOH \cdot HNO_3 + NaOH = RCOOH + NaNO_3 + H_2O$$

nach die einem Äquivalent Säure entsprechende Menge Alkali zusetzen und erhält sogleich die ganze Menge der gesuchten Säure im Zustand vollkommener Reinheit. Liegt das Alkalisalz der Pyridin- (Chinolin-) Carbonsäure vor, so wird die Zerlegung natürlich mit der äquivalenten Menge Mineralsäure bewirkt.

Zum Beispiel wurde eine gewogne Menge Chinaldinsäurechlorhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst, die Hälfte der Flüssigkeit neutralisiert und die andre Hälfte zugesetzt. Die Hauptmenge der Chinaldinsäure krystallisiert sofort aus, der Rest kann durch Konzentrieren gewonnen werden und wird von geringen Mengen Natriumnitrat durch Auskochen mit Benzol befreit.

[1]) D. R. P. 77 559 (1899). — D. R. P. 127 325 (1901).
[2]) B. **24**, 421 (1891).
[3]) Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. **3**, 444 (1873).
[4]) M. **23**, 438, Anm. (1902). — Vgl. Skraup, Ann. **201**, 296 (1880).
[5]) Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 156 (1907).

In dem relativ seltnen Fall, daß die organische Säure allzuleicht in Wasser löslich sein sollte, um sich durch Umkrystallisieren von dem mitentstandenen anorganischen Salz bequem abtrennen zu lassen (Picolinsäure, $\alpha'$-Methylpicolinsäure), hat man es immer zugleich mit Substanzen zu tun, die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Eisessig, Aceton usw.), worin die Mineralsäuresalze nicht löslich sind, bequem aufgenommen werden können, so daß man in jedem Fall zum Ziel kommt. Vielleicht wird sich auch hier Gelegenheit ergeben, von der leichten Löslichkeit der Lithiumsalze Gebrauch zu machen[1]).

Übrigens läßt sich selbst dieses Verfahren noch in der Ausführung vereinfachen, was sich namentlich in jenen Fällen als wichtig erweist, wo leicht dissoziierbare Salze vorliegen, die schon beim Trocknen einen Teil ihrer Mineralsäure verlieren können: Man löst alsdann das ungewogne Salz in möglichst wenig Wasser auf und neutralisiert mit verdünnter Lauge, während man Strichproben auf empfindlichem Kongopapier bis zum Verschwinden der Blaufärbung macht.

Zweiter Abschnitt.

## Aboxydieren von Seitenketten.

Die eigentlichen Benzolderivate werden durch alle gebräuchlichen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure oder Permanganat bis zu den Benzolcarbonsäuren abgebaut. Beim vorsichtigen Arbeiten, namentlich mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, lassen sich oftmals auch Zwischenprodukte fassen.

Unter den kohlenstofffreien Substitutionsprodukten sind einige geeignet, die Stabilität des Systems zu erhöhen, andre, es zu schwächen[2]).

So vermindern Nitrogruppen die Oxydierbarkeit der Seitenketten (Nitroaldehyde, Trinitrotoluol), ebenso wie Halogene, namentlich in Orthostellung, die Oxydierbarkeit verringern. Im allgemeinen verzögern Meta- und begünstigen Parasubstituenten die Reaktion.

Das Tetrabromxylol z. B.[3]) ist so widerstandsfähig, daß seine Überführung in die entsprechende Terephthalsäure nur durch die kombinierte Wirkung von Salpetersäure und Übermangansäure und vielstündiges Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° gelingt. Das gleiche gilt von der entsprechenden Tetrachlorverbindung.

Über das ähnliche Verhalten des Tetrachlorisocymols: Kelbe und Pfeiffer, B. **19**, 1724 (1886).

Aminogruppen und Hydroxyle sind dagegen so leicht angreifbar, daß sie von dem Oxydationsmittel früher als die kohlenstoffhaltigen Seitenketten angegriffen werden und weitgehende Zertrümmerung des Moleküls herbeiführen würden, wenn man nicht in geeigneter Weise einen „Schutz" für sie anwenden würde.

---

[1]) Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben 1906, S. 475. — Ann. **351**, 275 (1907).

[2]) Siehe über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Oxydierbarkeit der Seitenketten namentlich Cohen und Miller, Proc. **20**, 11, 219 (1904). — Soc. **85**, 1622 (1905). — Cohen und Hodsman, Proc. **23**, 152 (1907). — Soc. **91**, 970 (1907). — Über die Wirkungsart der verschiednen Oxydationsmittel: Law und Perkin, Soc. **91**, 258 (1907); **93**, 1633 (1908).

[3]) Rupp, B. **29**, 1625 (1896).

Man schützt nun Aminogruppen durch Acylierung, sekundäre auch durch Nitrosierung[1]), Hydroxylgruppen durch Alkylierung[2]) oder Acylierung — selbst durch anorganische Reste [Kresylschwefelsäure: Königs und Heymann, B. **19**, 704 (1886)].

In manchen Fällen gelingt es übrigens auch durch passende Wahl des Oxydationsmittels, einen derartigen Schutz entbehrlich zu machen.

So hat Perkin gefunden[3]), daß man manche Phenole mit Wasserstoffsuperoxyd oxydieren kann, und zwar sowohl in essigsaurer als auch in alkalischer Lösung, ohne daß es nötig wäre, sie vorher zu alkylieren. Als Reagens wird am besten Perhydrol, oft auch Kaliumpersulfat angewendet[4]), das auch sonst ein wertvolles Oxydationsmittel ist[5]).

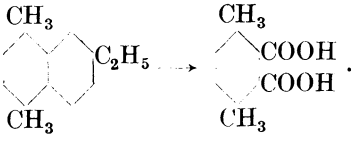
Dimroth und Weuringh[6]) haben vor kurzem bei der Carminsäure und Dimroth und Goldschmidt[7]) bei der Laccainsäure durch Oxydieren mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung, die minimale Spuren katalysierend wirkender Metallsalze enthielt, vorzügliche Resultate erhalten. Am wirksamsten sind Kobaltsalze[8]), dann folgen Mangan-, schließlich Cero- und Ferrosalze. Zunehmende Alkalikonzentration erhöht die Oxydationsgeschwindigkeit wesentlich, verursacht jedoch, im Übermaß angewendet, Zersetzung der Reaktionsprodukte.

Beispielsweise werden 5 g Carminsäure in 25 ccm Wasser gelöst, 50 ccm fünffach normale Natronlauge und 5 ccm Perhydrol Merck sowie 3 bis 4 Tropfen 10proz. Kobaltsulfatlösung zugegeben. Man hält auf 25°, beendet die Reaktion im kochenden Wasserbad, kühlt dann auf 0° ab und scheidet das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit 80proz. Essigsäure ab.

Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 78 (1913): Laccainsäure (Manganchlorür) — a. a. O. S. 86: Bromlaccain (Ferrosulfat in Eisessiglösung).

Über die Oxydation der homologen Phenole siehe auch unter „Alkalischmelze".

Auch in der Naphthalinreihe werden im allgemeinen die Alkylgruppen aboxydiert, ohne daß sich sonstige Veränderungen in dem System zeigen würden. Man kann z. B. aus Methylnaphthalin β-Naphthoesäure darstellen[9]). In manchen Fällen tritt aber auch Spaltung des einen Kerns ein; so liefert 1.4-Dimethyl-6-Äthylnaphthalin 1.4-Dimethylphthalsäure[10]):



Ist der Naphthalinring partiell hydriert, so wird stets die aliphatische Hälfte angegriffen.

In der Pyridinreihe liegen die Verhältnisse ganz ebenso wie in der

[1]) D. R. P. 121 287 (1901).
[2]) Oppenheim und Pfaff, B. **8**, 887 (1875). — Ach und Knorr, B. **36**, 3067 (1903).
[3]) Proc. **23**, 166 (1907). — D. R. P. 81 068 (1897), 81 298 (1897).
[4]) Henderson und Boyd, Soc. **97**, 1659 (1910).
[5]) Law und Perkin, Soc. **91**, 258 (1907).
[6]) Ann. **399**, 16 (1913).
[7]) Ann. **399**, 76 (1913).
[8]) Auch die Oxydation alkalischer Lösungen durch den Luftsauerstoff wird durch Kobaltosalze sehr erleichtert.
[9]) Ciamician, B. **11**, 272 (1878).
[10]) Gucci und Grassi-Cristaldi, Gazz. **22**, I, 44 (1892).

Benzolreihe, dagegen sind in der Chinolinreihe, namentlich bei den eingehenden Untersuchungen von v. Miller[1]), ziemlich verschiedenartige Reaktionsfolgen beobachtet worden.

### Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten mit Chromsäure[2]).

Alle im Pyridinkern durch Methyl oder Äthyl substituierten Chinolinderivate, gehn in die betreffenden Chinolincarbonsäuren über. Auch längere Seitenketten werden in gleicher Weise abgebaut.

Von mehrern Methylen ist das $\alpha$-ständige das resistenteste, dann folgt $\beta$, endlich $\gamma$, hierauf folgen die eventuell im Benzolkern vorhandenen Methyle, in der Reihenfolge: ortho, meta, para, endlich ana, das in dieser Reihe das schwächste ist.

Die Widerstandsfähigkeit der Pyridinseitenketten im Chinolinmolekül hängt von ihrer Länge ab: je kürzer desto resistenter, je länger desto schwächer.

Eine Ausnahme besteht, wenn $\alpha$-Äthyl mit $\beta$-Methyl bei Anwesenheit eines Methyls in Parastellung konkurriert, dann zeigt das $\alpha$-Äthyl dem $\beta$-Methyl gegenüber hervorragende Resistenz.

Die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Alkylseitenketten wächst durch die gleichzeitige Anwesenheit von Carboxyl im andern Kern derart, daß dadurch eine Oxydation zur Dicarbonsäure überhaupt unmöglich wird. Ist indes die Seitenkette ungesättigt, so gelingt es, sie zu oxydieren.

Man macht hiervon Gebrauch, indem man vor der Oxydation, wo dies angängig ist (siehe S. 975), den Rest eines Aldehyds einführt, und so die Kette nicht nur durch ihre Verlängerung, sondern auch durch Überführung in eine ungesättigte leichter angreifbar macht.

### Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten mit Permanganat[3]).

Die Oxydation führt hier im Gegensatz zu den Oxydationen mit Chromsäure in ihrem weitern Verlauf regelmäßig zur Sprengung des Benzol- oder Pyridinrings oder beider.

Beim Oxydieren in saurer Lösung, das sich überhaupt im allgemeinen nicht empfiehlt, werden bei alkylierten oder carboxylierten Chinolinderivaten fast immer tiefgehende Zersetzungen beobachtet, oder das Auftreten von Anthranilsäurederivaten, selten von Pyridinderivaten.

Das Paraaminophenylchinolin gab allerdings in saurer Lösung Benzolspaltung und Bildung von $\alpha$-Oxychinolinsäure.

Über die Oxydation von Chinolin und Chinolinderivaten in konzentrierter Schwefelsäure: v. Georgievics, M. **12**, 317 (1891).

---

[1]) B. **23**, 2252 (1890).

[2]) Weidel, M. **3**, 79 (1882). — Döbner und Miller, B. **16**, 2472 (1883); **18**, 1640 (1885). — Kahn, B. **18**, 3369 (1885). — Spady, B. **18**, 3379 (1885). — Königs und Neff, B. **19**, 2427 (1886). — Reher, B. **19**, 2996, 3000 (1886). — Skraup und Brunner, M. **7**, 149 (1886). — Beyer, J. pr. (**2**), **33**, 401 (1886). — Panajotow, B. **20**, 38 (1887). — Lellmann und Alt, Ann. **237**, 308 (1887). — Heymann und Königs, B. **21**, 2172 (1888). — Rohde, B. **22**. 267 (1889). — Kugler, Diss. (1889), S. 30. — Eckart, B. **22**, 277 (1889). — Seitz, B. **23**, 2257 (1890). — Rist, B. **23**, 2262 (1890). — Daniel, B. **23**, 2264 (1890). — Ohler, B. **23**, 2268 (1890). — Jungmann, B. **23**, 2270 (1890). — v. Miller und Krämer, B. **24**, 1915 (1891).

[3]) v. Miller, B. **24**, 1900 (1891). — Hier auch alle einschlägigen ältern Literaturangaben. — Rhodius, Diss. Freiburg i. Br. (1901). — Monath, Diss. Freiburg i. Br. (1912), S. 37.

Oxydationen in alkalischer Lösung.

Chinolin und im Benzolkern alkylierte Chinoline erleiden Benzolspaltung.

Bei den Py-Methylchinolinen hängt der Verlauf der Oxydation von der Stellung der Methylgruppen ab. Die Widerstandsfähigkeit des Pyridinkerns bleibt nämlich erhalten, wenn das Methyl sich in $\gamma$-Stellung befindet. Ist jedoch Methyl in $\alpha$-Stellung vorhanden, so bleibt der Benzolring erhalten und der Pyridinring wird zerstört. Dasselbe gilt für $\alpha$-Phenyl- und Äthylchinolin, die allerdings nur in saurer Lösung relativ glatt oxydiert werden. Oxychinaldin gibt ebenfalls Benzolderivat (Acetanthranilsäure). Auch Substitutionen im Benzolkern scheinen an diesen Verhältnissen nichts zu ändern.

$\beta$-Methylchinolin endlich wird von alkalischem Permanganat vollständig zu Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak verbrannt.

Ist neben Methyl in $\alpha$-Stellung noch ein zweites Methyl vorhanden, so bleibt, wenn das zweite Methyl sich in $\beta$-Stellung befindet, der Benzolkern erhalten, wenn das Methyl sich aber in $\gamma$-Stellung befindet, entsteht ein Pyridinderivat.

Befindet sich im Pyridinkern nicht Methyl, sondern Carboxyl, so wird in jedem Fall der Benzolkern gesprengt. Das gleiche gilt, wenn sich neben dem Carboxyl im Pyridinkern Methyl befindet.

Die beiden Naphthochinoline, die $\beta$-Naphthochinolinsulfosäure und alle andern Derivate der Naphthochinoline werden zu Pyridinderivaten abgebaut. Das gleiche gilt für die Phenanthroline.

Oxydation der Pyrazole: Claisen und Roosen, Ann. **278**, 277 (1894). — Michaelis und Schüler, B. **33**, 2618 (1900); **34**, 1303 (1901). — Triazole: v. Pechmann, B. **21**, 2761 (1888). — Chinazoline: Bischler und Barad, B. **25**, 3092 (1892). — Thiophenhomologe: Damsky, B. **19**, 3284 (1886). — Furazane: Wolff, B. **28**, 69 (1895).

Dritter Abschnitt.

## Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren.

Nach Fournier[1]) empfiehlt sich zur Oxydation aliphatischer Alkohole zu den entsprechenden Säuren die Oxydation mit Permanganat.

Man mischt z. B. 100 Teile Isobutylalkohol mit 30 Teilen Natriumhydroxyd und 300 Teilen Wasser, verteilt auf mehrere Kolben, trägt innerhalb von 3 bis 4 Minuten bei +4° 280 Teile Kaliumpermanganat, das in 5500 Teilen Wasser gelöst ist, ein, läßt die Temperatur innerhalb mehrerer Stunden auf Zimmerwärme steigen, filtriert nachdem Entfärbung eingetreten ist, konzentriert im Wasserbad auf ca. 300 ccm und fügt nach dem Erkalten Äther und hierauf vorsichtig überschüssige Schwefelsäure zu. Man schüttelt wiederholt mit Äther aus. Ausbeute an Isobuttersäure 84%.

Wenn möglich, muß man trachten, auch den intermediär gebildeten Aldehyd zu isolieren und zu charakterisieren.

Mit dem Chromsäuregemisch erhält man oft, durch Bildung von Aldehyden und Estern, unbefriedigende Resultate an Säure, dagegen ist dieses Reagens für die Darstellung der Aldehyde (Ketone) sehr geeignet.

So oxydierten Semmler und Bartelt[2]) das Myrtenol mit Chromsäure

[1]) C. r. **144**, 331 (1907). — Bull. (**4**), **5**, 920 (1909).
[2]) B. **40**. 1363 (1907).

in Eisessiglösung, fällten den entstandenen Aldehyd mit Semicarbazid, zersetzten das Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid und führten den freigemachten Aldehyd in sein Oxim über. Letzteres, mit Essigsäureanhydrid gekocht, gab das Myrtensäurenitril, das mit alkoholischer Kalilauge zur Säure verseift wurde, die ihrerseits in den Methylester übergeführt werden konnte:

$$C_9H_{11} \cdot CH_2OH \rightarrow C_9H_{11} \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow C_9H_{11} \cdot C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup NOH \\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow C_9H_{11} \cdot CN \rightarrow C_9H_{11} \cdot COOH .$$

Chromsäure wird überhaupt, namentlich auch für die Darstellung der aliphatischen Aldehyde[1]), für diesen Zweck bevorzugt, und zwar wendet man gewöhnlich wäßrige, mehr oder weniger Schwefelsäure enthaltende Lösungen an, die man entweder mit Chromsäureanhydrid oder mit Kalium- oder Natriumpyrochromat bereitet.

Ein von Beckmann[2]) ausgearbeitetes Verfahren, das vielfach mit außerordentlichem Erfolg angewendet wird, schreibt auf je 60 g (1 Mol.) Kaliumpyrochromat 50 g (2.5 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure und 300 g Wasser vor (Beckmannsche Mischung). Diese Mischung ist gleich gut geeignet, sekundäre Alkohole in Ketone zu verwandeln.

Beispiel[3]):

Mit den angegebnen Mengen der Beckmannschen Mischung, die auf ca. 30° gebracht ist, werden 45 g Menthol versetzt, das sich, infolge Bildung einer Chromverbindung, momentan tief schwarz färbt. Man schüttelt kräftig, wobei die Masse unter Selbsterwärmung heller wird. Bei 53° zerfällt die Chromverbindung und es scheidet sich flüssiges Menthon ab. Eventuell ist durch Anwärmen oder Kühlen für Regulierung der Temperatur zu sorgen.

Gewisse Sesquiterpenalkohole (Maalialkohol) geben mit $CrO_3$ charakteristische Verbindungen: Bericht von Schimmel & Co., 1908 II., Oktober.

Ungesättigte Alkohole werden an der Stelle ihrer Doppelbindung gespalten. Für diese, sowie für die zugehörigen gesättigten Alkohole vom Typus des Dihydrophytols empfehlen Willstätter, Mayer und Hüni Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat[4]).

Auf 1 Teil Alkohol werden 25 Teile Eisessig und 5 Teile Kaliumbisulfat genommen.

Kiliani verwendet[5]) Natriumbichromat und größre Mengen Schwefelsäure (4 Mol.).

Leicht oxydable Aldehyde können natürlich auch nach diesem Verfahren nicht immer isoliert werden, fallen vielmehr der Weiteroxydation anheim[6]).

Dagegen gibt es auch wieder zahlreiche Aldehyde, bei denen die Überführung in die zugehörige Säure bemerkenswerte Schwierigkeiten macht.

So sind die aromatischen Nitroaldehyde, noch mehr die aromatischen Aldehydsäuren außerordentlich stabil[7]).

---

[1]) Staedeler, Jb. **1859**, 329. — Pfeiffer, B. **5**, 699 (1872). — Lipp, Ann. **205**, 2 (1880). — Fossek, M. **2**, 614 (1881). — Lieben und Zeisel, M. **4**, 14 (1883). — Bouveault, Bull. (3), **31**, 1310 (1904). — Neustädter, M. **27**, 884 (1906).

[2]) Ann. **250**, 325 (1889). — Erlenbach, Ann. **269**, 47 (1892). — Siehe auch Baeyer, B. **26**, 822 (1893).

[3]) Siehe auch E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 12. — Blumann und Zeitschel, B. **42**, 2698 (1909). — Elze, Ch. Ztg. **34**, 538 (1910).

[4]) Ann. **378**, 74, 104, 114 (1910).

[5]) B. **34**, 3564 (1901); **43**, 3564 (1910). — Siehe auch Cohen, Rec. **28**, 375 (1909).

[6]) Z. B. Kirpal, B. **30**, 1599 (1897).

[7]) Siehe S. 395 und 436.

Für die Oxydation der Aldehyde kann sich dann wieder die Oxydation mit Permanganat empfehlen. So erhielt Fournier 90% Säure aus Önanthol.

Über die Methode der Oxydation von primären Alkoholen nach Hell siehe S. 467. — Über die Oxydation der Aldehyde mit alkalischer Silberlösung siehe S. 681.

Über die Bildung von Aldehyden aus Alkoholen mit Ozon: Harries, Ann. **343**, 312, 325 (1905).

Vierter Abschnitt.

# Oxydation der Ketone.

## 1. Chromsäure.

Durch stark wirkende Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsäuregemisch werden die Ketone derart gespalten, daß an der Stelle zwischen dem Carbonyl und einem der beiden benachbarten Kohlenstoffatome Trennung erfolgt.

Man hat lange Zeit geglaubt[1]), daß diese Spaltung so erfolge, daß sich das Carbonyl an dem kürzern der beiden Spaltungsstücke erhalte (Popowsche Regel).

Es hat sich aber seither gezeigt[2]), daß die Reaktion im allgemeinen nach beiden möglichen Richtungen verläuft.

Wagner hat gefunden, daß das primäre Stadium der Oxydation im Ersatz eines Wasserstoffatoms der neben der Carbonylgruppe befindlichen $CH_3$-, $CH_2$- oder CH-Gruppen durch Hydroxyl besteht. Das so entstandene Oxyketon zerfällt dann an der Stelle zwischen Carbonyl und Alkoholrest.

Da nun wasserstoffärmere Gruppen leichter hydroxyliert werden als wasserstoffreichere, erfolgt die Spaltung des Ketons, wenn nicht durch Temperatursteigerung auch die andre Gruppe reaktionsfähiger gemacht wird, hauptsächlich in der dadurch gegebnen Richtung.

So gibt z. B. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ bei niedrer Temperatur $CH_3 \cdot COOH$ und $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$, bei höherer Temperatur daneben auch etwas $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ und HCOOH.

Ketone, die primäre Alkoholgruppen liefern, zerfallen ebenso wie die primären Alkohole überhaupt, d. h. sie geben eine Säure als Oxydationsprodukt.

Sekundäre Alkylgruppen veranlassen dementsprechend Ketonbildung, tertiäre können nur nach einer Richtung zerfallen, weil ja das tertiäre Kohlenstoffatom nicht hydroxylierbar ist.

Folgende Beispiele werden das Gesagte erläutern:

1. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R_1$ → $CH_3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot R \rightarrow CH_3COOH + RCOOH$ Hauptreaktion.
   → $CH_2OHCO \cdot CH_2R \rightarrow HCOOH + R \cdot CH_2 \cdot COOH$ Nebenreaktion.

2. $R_2CH(R_1) \cdot CO \cdot CH_2R$ → $R_1R_2C(OH)—CO \cdot CH_2R \rightarrow R_1CO \cdot R_2 + R \cdot CH_2COOH$ Hauptreaktion.
   → $R_1R_2CH \cdot CO \cdot CHR(OH) \rightarrow R_1R_2CH \cdot COOH + R \cdot COOH$ Nebenreaktion.

3. $R_1R_2R_3C \cdot CO \cdot CH_2R \rightarrow R_1R_2R_3C—CO—CH(OH)—R \rightarrow R_1R_2R_3C—COOH + R \cdot COOH$ Einzige Reaktion.

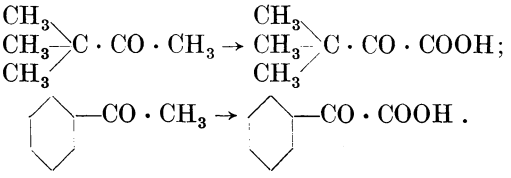
---

[1]) Popow, Ann. **161**, 285 (1872). — Hercz, Ann. **186**, 257 (1877).

[2]) Wagner, B. **15**, 1194 (1882); **17**, R. 315 (1884); **18**, 2267, R. 178 (1885). — J. pr. **(2)**, **44**, 257 (1891).

### 2. Kaliumpermanganat.

Dieses Reagens wirkt im allgemeinen ganz ebenso wie das Chromsäuregemisch, zumal in saurer Lösung. In alkalischer Lösung pflegt die Reaktion nicht ganz so energisch zu sein, so daß als Reaktionsprodukt Ketonsäuren entstehn können[1]:



Reines, trocknes Aceton ist übrigens, wie schon angegeben[2]), gegen neutrales Kaliumpermanganat nahezu unempfindlich.

3. Wasserstoffsuperoxyd und Carosche Säure bilden explosive Ketonsuperoxyde, die zum Teil in Lactone umgelagert werden: Wolffenstein, B. **28**, 2265 (1895). — D. R. P. 84 953 (1896). — Baeyer und Villiger, B. **32**, 3625 (1899); **33**, 124, 858 (1900). — Pastureau, C. r. **140**, 1591 (1905); **144**, 90 (1907).

4. Über die Einwirkung von Salpetersäure in der Kälte (und bei Gegenwart von nitrosen Gasen): Behrend und Schmitz B. **26**, 626 (1893). — Ann. **277**, 313 (1893). — Apetz und Hell, B. **27**, 933 (1894). — Behrend und Tryller, Ann. **283**, 209 (1894). — Steffers, Ann. **309**, 241 (1899).

Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme: Chancel, C. r. **86**, 1405 (1878); **94**, 399 (1882); **99**, 1053 (1884). — Fileti und Ponzio, J. pr. (2) **50**, 370 (1894); **51**, 498 (1895); **55**, 186 (1897); **58**, 362 (1898).

## Fünfter Abschnitt.

# Abbau der Methylketone $R \cdot COCH_3$ zu Säuren $R \cdot COOH$.

### 1. Oxydationen mit Hypojodit (Liebens Jodoformreaktion).

Nach Lieben[3]) werden Substanzen, welche die Gruppe $CH_3CHOH$ — oder $CH_3CO$ — enthalten, durch Jod in alkalischer Lösung[4]) unter Jodoformabspaltung zersetzt:

$$R \cdot COCH_3 + 3\,KOJ = R \cdot COCJ_3 + 3\,KOH$$
$$R \cdot COCJ_3 + KOH = R \cdot COOK + CHJ_3$$

Diese Reaktion, die vielfach zu diagnostischen Zwecken Verwendung gefunden hat[5]), ist auch auf verschiedne Weise zu quantitativen Bestimmungsmethoden, so von Äthylalkohol und von Aceton ausgebaut worden.

Zum Nachweis von Äthylalkohol erwärmt Lieben eine wäßrige

[1]) Claus, B. **19**, 235 (1886). — Glücksmann, M. **10**, 770 (1889); **11**, 248 (1890). — J. pr. (**2**), **41**, 396 (1890). — Feith, B. **24**, 3543 (1891). — J. pr. (**2**), **46**, 474 (1893). — Fournier, Bull. (**4**), **3**, 259 (1908).

[2]) S. 391.

[3]) Spl. **7**, 218, 377 (1870). — Hager, Ph. C.-H. **1870**, 153. — Pieroni, Gazz. **42**, I, 534 (1912).

[4]) Anwendung von ammoniakalischer Jodlösung (Jodstickstoff): Chattaway und Baxter, Soc. **103**, 1986 (1913).

[5]) Z. B. Haitinger und Lieben, M. **5**, 346 (1884). — Wallach, Ann. **275**, 145 (1893). — Windaus, B. **41**, 2563 (1908). — Sielisch, B. **45**, 2555 (1912).

Lösung der Probe und trägt einige Körnchen Jod und einige Tropfen Kalilauge ein und zwar nicht mehr Kalilauge, als zum Entfärben der Lösung notwendig ist.

Wenn die Menge des Alkohols nicht gar zu gering ist, erfolgt sogleich eine Trübung und es bildet sich ein citronengelber, aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag von Jodoform. Das Erwärmen ist übrigens nicht unbedingt notwendig, auch in der Kälte erfolgt, natürlich langsamer, die Reaktion. Erhitzt man die Jodoform in Lösung haltende alkalische Flüssigkeit mit Resorcin, so entsteht Rotfärbung[1]), die auf Säurezusatz verschwindet.

Von physiologisch wichtigen Substanzen, die „Jodoformreaktion" zeigen, seien außer Milchsäure (auch Fleischmilchsäure; Neuberg) Brenztraubensäure, Aldol, $\beta$-Oxybuttersäure, Quercit und Inosit angeführt.

Man erhält auf Zusatz von Jod und Lauge und eventuell nach gelindem Erwärmen einen gelben, charakteristisch riechenden Niederschlag. Es muß freilich dahin gestellt bleiben, ob es sich stets um wirkliches Jodoform handelt, oder um homologe Verbindungen bzw. um Substitutionsprodukte.

Besonders beachtenswert erscheint die Reaktion der cyklischen Substanzen Quercit und Inosit[2]).

Über die Jodoformreaktion bei Gegenwart von Eiweißkörpern: Bardach, Z. physiol. 54, 355 (1908).

### Quantitative Bestimmung.

Diese kann gravimetrisch und volumetrisch ausgeführt werden.

#### a) Gravimetrische Methode.

Klarfeld[3]) gibt hierzu nach Krämer[4]) folgende Vorschrift:

Die abgewogne Substanz wird in einem Eudiometerrohr, das mit eingeschliffnem Stöpsel versehen ist, mit wenig reinem Methylalkohol, der die Jodoformreaktion nicht gibt, dann mit einem großen Überschuß an Jod und tropfenweise bis zur Entfärbung mit Kalilauge versetzt. Hierauf wird das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit so viel Äther tüchtig durchgeschüttelt, daß die Ätherschicht nach dem Absitzen 10 ccm beträgt. 5 ccm der Ätherschicht werden in eine tarierte Schale pipettiert und nach dem Verdunsten des Äthers das Jodoform nach dreistündigem Stehn über Schwefelsäure gewogen.

#### b) Volumetrische Methode von Messinger[5]).

Dieses Verfahren ist namentlich für die Acetonanalyse vielfach in Gebrauch. — Anwendung für Milchsäurebestimmung: Jerusalem a. a. O.

Gibt man zu einer mit Kalilauge gemischten Acetonlösung Jod im Überschuß, so wird durch 6 Atome Jod und 1 Molekül Aceton ein Molekül Jodoform gebildet, und das überschüssig zugesetzte Jod geht in unterjodigsaures

---

[1]) Lustgarten, M. **3**, 717 (1882). — Klar, Pharm. Ztg. **41**, 629 (1896).

[2]) Neuberg, Bioch. **43**, 500 (1912). — Nach Schmidt geben auch Äthyl- und Benzylphenylketon die Jodoformprobe: Arch. **252**, 96 (1914).

[3]) M. **26**, 87 (1905). — Siehe auch Hintz, Z. anal. **27**, 182 (1888). — Vignon, C. r. **110**, 534 (1890).

[4]) B. **13**, 1000 (1880). — Ch. Ind. **15**, 79 (1896).

[5]) B. **21**, 3366 (1888). — Arachequesne, C. r. **110**, 642 (1890). — Collischonn, Z. anal. **29**, 562 (1890). — Vignon, C. r. **110**, 534 (1890). — Bull. (3), **5**, 745 (1891). — Geelmuyden, Z. anal. **35**, 503 (1896). — Klar, Ch. Ind. **15**, 73 (1896). — Zetsche, Ph. C. H. **44**, 505 (1903). — Keppeler, Z. ang. **18**, 464 (1905). — Jerusalem, Bioch. **12**, 369 (1908). — Krauss, Apoth. Ztg. **25**, 22 (1910). — Sielisch, B. **45**, 2556 (1912). — Marriot, Journ. Biol. Ch. **16**, 281 (1913).

Kalium bzw jodsaures Kalium und Jodkalium über. Säuert man nun an, so wird das Jod der letztern Verbindung wieder frei und kann titrimetrisch bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Gehalts an Aceton in einem Methylalkohol bringt man in eine Flasche von zirka 250 ccm Inhalt 20—30 ccm Normalkali- oder Natronlauge, die nitritfrei sein muß. Man setzt 1—2 ccm Methylalkohol zu, schüttelt gut um und läßt unter fortwährendem Schütteln eine gemessene Menge $^1/_5$ n-Jodlösung — mindestens $^1/_4$ mehr als die berechnete Menge — zufließen, schüttelt noch etwa 1 Minute lang, läßt dann noch 5 Minuten lang stehn, säuert mit Salzsäure an, gibt $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück. Ein Kubikzentimeter dieser Jodlösung entspricht 0.19334 g Aceton.

Wie zuerst Gunning[1]) gezeigt hat, liefert eine statt mit Kali- oder Natronlauge mit Ammoniak bereitete Jodlösung nur mit Ketonen, nicht aber mit Alkoholen oder Pinakonen Jodoform. Man kann dies Verhalten zur Bestimmung von Ketonen neben Äthylalkohol usw. verwenden.

### 2. Oxydationen mit Bromlauge[2]).

Ähnlich wie nach Lieben mit Hypojodit kann man Methylketone und vor allem auch Methylketonsäuren mit Hypobromit oxydieren[3]).

Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen erhält man aber dabei mehr oder weniger leicht auch Tetrabromkohlenstoff, der unter Umständen zum Hauptreaktionsprodukt werden kann[4]).

Daher wird man seltner, namentlich für quantitative Bestimmungen — wie für das Auldsche Verfahren zur Acetonanalyse —, das abgeschiedne Bromoform in Betracht ziehen, als vielmehr die nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot CH_3 + 3\,BrOK = R \cdot COOK + CBr_3H + 2\,KOH$$

entstandene Säure isolieren.

Das Verfahren ist namentlich von Tiemann und Semmler mit viel Erfolg in der Terpenreihe verwendet worden; manchmal führt nur diese Methode der Oxydation zum Ziel[5]). Die Bildung von Bromoform und eines um ein Kohlenstoffatom ärmern Produkts wird als sicherer Beweis für das Vorliegen einer die Gruppe $COCH_3$ enthaltenden Substanz angesehen, während die Bildung von Bromoform (oder Tetrabromkohlenstoff) allein[6]) hierfür keinen

[1]) Journ. Pharm. Chim. **1881**, 30. — Le Nobel, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde 1883. — Arch. exp. Path. **18**, 6 (1884). — Freer, Ann. **278**, 129. Anm. (1894).

[2]) Semmler, B. **25**, 3349 (1892). — Tiemann und Semmler, B. **29**, 539 (1896); **30**, 432, 434 (1897). — Tiemann, B. **30**, 254, 597 (1897); **31**, 860 (1898). — Tiemann und Schmidt, B. **31**, 883 (1898). — Semmler, B. **33**, 276 (1900). — Thoms, Ber. d. pharm. Ges. **11**, 5 (1901). — Kohn, M. **24**, 766 (1903). — Denigès, Bull. (3), **29**, 597 (1903). — Auld, Ch. Ind. **25**, 100 (1906). — Liechtenhan, Diss. Basel (1907), S. 37. — Semmler und Hoffmann, B. **40**, 3524 (1907). — Rupe, B. **40**, 4909 (1907). — Semmler, B. **40**, 4596 (1907); **41**, 386, 870 (1908). — Dorée und Gardner, Soc. **93**, 1331 (1908). — Haarmann, B. **42**, 1062 (1909). — Rupe, Luksch und Steinbach, B. **42**, 2520 (1909). — Schimmel & Co., Bericht Oktober **1910**, 85. — Rupe und Steinbach, B. **43**, 3465 (1910). — Semmler und Spornitz, B. **45**, 1553 (1912). — Baeyer und Piccard, Ann. **407**, 359 (1915).

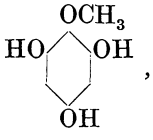
[3]) Die cyclisch gebundene Gruppe — CHOH—$CH_2$ —resp. —CO—$CH_2$ — wird durch Hypobromit in —COOH, —COOH aufgespalten; so Campher in Camphersäure, Cholesterin in die Säure $C_{25}H_{42}(COOH)_2$. — Diels und Abderhalden, B. **36**, 3177 (1903); **37**, 3094 (1904). — Windaus, Arch. **246**, 143 (1908).

[4]) Wallach, Ann. **275**, 147, 178 (1893); **277**, 120 (1893).

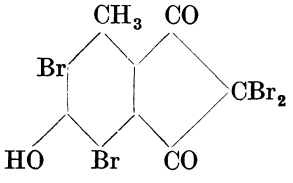
[5]) Semmler und Risse, B. **46**, 600 (1913).

[6]) Tiemann und De Laire, B. **26**, 2028 (1893).

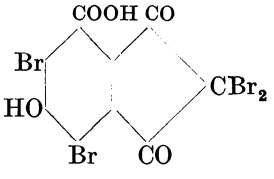
Anhalt liefert, da auch viele anders konstituierte Körper, wie zum Beispiel Iretol:



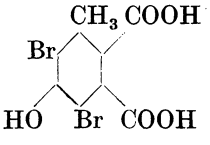
diese Reaktion zeigen. $\alpha$-Bromcarmin:



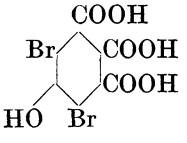
und $\alpha$-Bromlaccain:



werden übrigens auch durch Hypobromit zu Bromoform und den um ein C-Atom ärmern Säuren, Dibrommethyloxyphthalsäure:



und Dibromphenoltricarbonsäure:



aufgespalten[1]).

Anderseits sind auch Fälle bekannt geworden[2]), wo der Nachweis der $CH_3CO$-Gruppe mit Natriumhypobromit gar nicht, oder nur höchst unvollkommen gelingt.

Derartige Ketone pflegen sich indes mit Chromtrioxyd-Schwefelsäure in Eisessig zur entsprechenden Säure abbauen zu lassen.

### 3. Oxydationen mit Hypochlorit.

Hypochlorite scheinen besonders leicht mit ungesättigten Ketonen nach dem Schema:

$$3\,HClO + RCH = CH \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow RCH = CHCOOH + HCCl_3$$

---

[1]) Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 67 (1913).

[2]) Harries und Hübner, Ann. **296**, 301 (1897). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 78, 123 (1910).

zu reagieren[1])[3]), es dürfte aber nichts im Weg stehn, dieses Reagens auch für gesättigte Verbindungen anzuwenden.

Einhorn und Gernsheim[2]) erhielten allerdings bei der auf diese Art durchgeführten Oxydation der Nitrophenyl-$\beta$-Milchsäureketone um noch zwei Wasserstoffe ärmere, nitrierte Phenylglycidsäuren.

Daß anderseits die Reaktion mit ungesättigten Ketonen und Jod- oder Bromlauge normal verläuft, beweisen die Angaben eines Patents[3]).

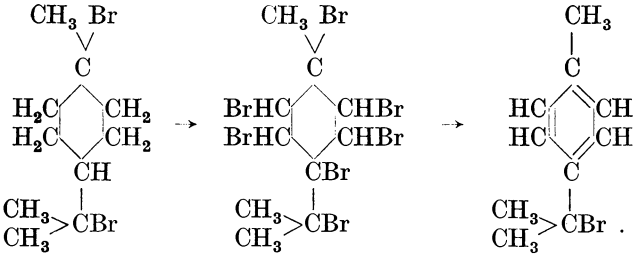
## Sechster Abschnitt.

# Dehydrierung cyclischer Verbindungen.

### 1. Methode der erschöpfenden Bromierung von Baeyer[4]).

Abbau der monocyclischen Terpene.

Der diesem Verfahren zugrunde liegende Gedanke war folgender. Zink und Salzsäure geben mit Benzolhexabromid Benzol. Gelingt es daher, das Dihydrobromid eines monocyclischen Terpens durch erschöpfende Bromierung in ein Derivat des Benzolhexabromids zu verwandeln, so wird es auch durch das genannte Reduktionsmittel in ein Benzolderivat übergeführt werden, wie z. B. folgende Formeln zeigen:



Das Experiment lehrte, daß Brom bei Jodzusatz schon in der Kälte die gewünschte Substitution bewirkt, daß aber Wärme und andre Zusätze, wie das von V. Meyer benutzte Eisen, hier wegen Verharzung schädlich wirken.

Als Ausgangsmaterial hat sich in jedem Fall das Dihydrobromid des Terpens als das geeignetste erwiesen, da diese Produkte sich leicht und ohne Harzbildung bei gewöhnlicher Temperatur erschöpfend bromieren lassen.

Beispiel: Metacymol aus Carvestren.

Darstellung des Dihydrobromids. Wenn Carvestren mit 10 Teilen gesättigtem Eisessigbromwasserstoff behandelt wird, so dauert es auch bei andauerndem Schütteln einige Stunden, bis das Öl untersinkt, und einige Tage, bis es sich in eine krystallinische Masse verwandelt hat. Nach dem Aufgießen auf Eis und Waschen mit Wasser werden die Krystalle auf Ton getrocknet.

---

[1]) Diehl und Einhorn, B. **18**, 2323, 2331 (1885). — Einhorn und Grabfield, Ann. **243**, 363 (1888). — Stoermer und Wehle, B. **35**, 3551 (1902). — Mayerhofer, M. **28**, 599 (1907). — Siehe indessen Harries, B. **29**, 386 (1896). — Ferner Warunis und Lekos, B. **43**, 655 (1910).

[2]) Ann. **284**, 132 (1895).

[3]) D. R. P. 21 162 (1882).

[4]) B. **31**, 1401 (1898). — Goetz, Diss. Göttingen (1908), S. 27 und die Zitate auf S. 406.

Bromierung. 13.8 g trocknes gepulvertes Dihydrobromid wurden unter Eiskühlung portionenweise in 42 g Brom eingetragen und dann nach dem Aufhören der ersten starken Einwirkung noch ebensoviel Brom zugesetzt. Als nach einstündigem Stehn noch 1.4 g Jod in kleinen Anteilen eingetragen wurde, trat bei jedem Zusatz verstärkte Gasentwicklung ein, die erst nach drei Tagen vollständig aufhörte. Das Gefäß war während dieser Zeit mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung, um alle Feuchtigkeit abzuhalten. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Eis und Bisulfit versetzt, ausgeäthert und die ätherische Flüssigkeit durch nochmalige Behandlung mit Bisulfit und Waschen mit Soda gereinigt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet.

Reduktion. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit dem halben Volumen absolutem Alkohol verdünnt, im Kältegemisch gut abgekühlt und mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure abwechselnd — anfänglich in sehr kleinen Portionen — versetzt. Diese Operation muß mit sehr großer Vorsicht ausgeführt werden, weil sonst Verharzung eintritt. Das Zink verschwindet anfangs schnell, nach etwa einer Stunde tritt Gasentwicklung ein. Man setzt dann noch eine größre Menge Zinkstaub und alkoholische Salzsäure zu und läßt noch eine Stunde im Kältegemisch stehn. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und dieser mit Wasser und mit Soda gut gewaschen und mit Kaliumcarbonat gründlich getrocknet.

Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Öl wird hierauf zur vollständigen Entfernung von Bromierungsprodukten in 140 g Alkohol gelöst, auf 20 g Natrium gegossen und in üblicher Weise weiter behandelt. Der isolierte Kohlenwasserstoff zeigt nicht mehr die Carvestrenreaktion (Blaufärbung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure).

Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der Kohlenwasserstoff wird unter Eiskühlung mit einer Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isolierte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats zwei Minuten lang unverändert läßt, dann wird mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destilliert. Er siedet ganz gleichmäßig bei 175° corr., dem Siedepunkt des Metacymols, erweist sich auch bei der Oxydation als ganz reines Metacymol, ohne Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute betrug 1.6 g.

Mittels dieser Methode haben Baeyer und Villiger aus Limonen Paracymol[1]), aus Silvestren (und, wie oben beschrieben, Carvestren) Metacymol[2]), aus Euterpen Dimethyläthylbenzol[3]), aus Isogeraniolen Hemellithol und Pseudocumol[4]), aus Ionen Trimethylnaphthalin dargestellt[4]).

Baeyer und Seuffert[5]) unterwarfen dann auch noch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromierung, das Menthon, und konnten auch hier Überführung in Benzolderivate erzielen.

In Menthon[6]), das in einer Kältemischung gut gekühlt ist, wird langsam Brom eingetropft. Man benützt am besten eine mit eingeschliffnem Glasstopfen verschließbare Flasche mit seitlich angefügtem Rohr, zum Entweichen des Bromwasserstoffs, an das man ein Chlorcalciumrohr zur Vermeidung des Anziehens von Wasser ansetzt. Den Bromwasserstoff leitet man zur Absorption in einen

[1]) B. **31**, 1401 (1898).
[2]) B. **31**, 2067 (1898).
[3]) B. **31**, 2076 (1898).
[4]) B. **32**, 2429 (1899).
[5]) B. **34**, 40 (1901).
[6]) Seuffert, Diss. München (1900), S. 29.

halb mit Wasser gefüllten Kolben — doch darf das Einleitungsrohr nicht eintauchen.

Anfangs wird das Brom nur langsam zutropfen gelassen: jeder Tropfen verschwindet momentan — es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff, beim Umschütteln der Flüssigkeit bis zu lebhaftem Aufschäumen. Im ganzen wurden auf je 50 g Menthon 400 g Brom zugegeben; die Farbe des Broms, die anfangs rasch verschwindet, bleibt nach Zugabe von ca. 150 g bestehn und von da an kann die Zugabe des Broms rascher erfolgen.

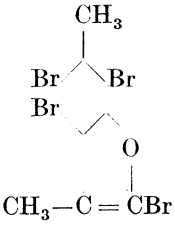
Ist alles Brom eingetragen, so läßt man stehn, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt ist: dies dauert bei gewöhnlicher Zimmertemperatur acht bis zehn Tage. Man kann diese Frist bedeutend abkürzen, wenn man die Flasche ständig in Eiswasser gekühlt stehn läßt.

Der Krystallbrei wird in eine Schale gegeben und an der Luft stehn gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hat. Dann wird die Masse durch Waschen mit Ligroin oder Benzin etwas gereinigt. Man erhält so aus 50 g Menthon 100—120 g eines ziemlich weißen Produkts, das aber, wie sich zeigte, noch viel Verunreinigung enthielt: es konnten daraus nur ca. 60% der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ (umgerechnet aus dem tatsächlich erhaltnen Tetrabromdimethylcumaron) neben ca. 10—12% Tetrabrom-m-kresol erhalten werden.

Die Trennung der beiden in dem rohen Bromierungsprodukt hauptsächlich enthaltenen Verbindungen $C_{10}H_8Br_6O$ und $C_7H_4Br_4O$ konnte nicht quantitativ ausgeführt werden, da erstere mit Alkali behandelt sofort in ein Tetrabromdimethylcumaron übergeht.

Daß das Tetrabrom-m-kresol ein primäres Produkt der Bromierung des Menthons ist und nicht etwa erst durch die Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht, geht sowohl daraus hervor, daß weder die Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ noch die aus ihr entstehenden Substanzen mit alkoholischem Kali ein Phenol liefern, als auch daraus, daß aus dem rohen Bromierungsgemenge ohne Behandlung mit Alkali, nur durch häufiges Umkrystallisieren aus Ligroin (Siedep. 56—70°) das Tetrabromkresol rein erhalten wurde. Auf diesem Weg wurde es denn auch zuerst isoliert und analysiert. Smp. 192°.

Tetrabromdimethylcumaron:



Zu seiner Darstellung geht man am besten von dem rohen Bromierungsgemenge aus und behandelt es nach dem Lösen in Alkohol mit methylalkoholischem Kali; die Lösung trübt sich nach schnell verschwindender Rotfärbung sehr rasch und erstarrt zu einem Brei, da das Tetrabromdimethylcumaron sehr voluminös ist und von Alkohol nahezu nicht gelöst wird. Man fällt mit Wasser völlig aus und saugt den Niederschlag ab — er darf dann an Natronlauge kein Phenol mehr abgeben, sonst ist die Operation zu wiederholen. Im Filtrat läßt sich durch Säure Tetrabrom-m-kresol ausfällen.

Das Hydrobromid des Cyclooctadiens läßt sich nicht perbromieren[1]).

[1]) Willstätter und Veraguth, B. **40**, 957 (1907).

### Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren.

Nachdem schon Baeyer[1]) neben konzentrierter Schwefelsäure, Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, sowie alkalischer Ferricyankaliumlösung, die Addition von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure als Oxydationsmittel für hydrierte Benzolcarbonsäuren erkannt hatte, haben Einhorn und Willstätter[2]) diese letztere Methode zu einer in den allermeisten Fällen, auch bei vollkommen hydrierten Säuren, wohl verwertbaren gestaltet.

Die zu oxydierende Säure wird mit der berechneten Menge Brom im Einschlußrohr zwei Stunden auf 200° erhitzt.

Zur genauen Wägung des anzuwendenden Broms werden in Capillaren ausgezogne Glaskügelchen tariert, mit Brom gefüllt, zugeschmolzen und gewogen. Auf die so bestimmte Menge Brom wird die erforderliche Quantität Säure (für 1 Molekül Tetrahydrosäure z. B. 4 Atome Brom) berechnet und zusammen mit dem Kügelchen in ein Rohr eingeschmolzen. Durch Schütteln zertrümmert man nun das Bromröhrchen, was leicht gelingt, wenn man es mit der Spitze nach unten in das Rohr gesenkt hatte.

Nach Beendigung der Reaktion herrscht im Rohr starker Druck und obwohl alles Brom verschwunden ist, haben sich als Nebenprodukte ungesättigte Säuren gebildet, die nach dem Aufnehmen des Rohprodukts in Soda durch Permanganatlösung zerstört werden müssen. Das so gereinigte Reaktionsprodukt muß noch von bromhaltigen Substanzen befreit werden.

Man versetzt deshalb die vom Permanganat schwach rot gefärbte Lösung mit Bisulfit, säuert an und schüttelt mit Äther aus, resp. löst die ausgefallene Säure darin auf. Der Abdampfrückstand wird wieder in Sodalösung aufgenommen und einige Stunden mit Natriumamalgam am Wasserbad behandelt. Man isoliert dann die nunmehr halogenfreie Säure und krystallisiert sie nochmals um.

### Dehydrogenierung der Naphthene.

Markownikow[3]) hat verschiedne hydrierte Kohlenwasserstoffe mit Brom und Aluminiumbromid abgebaut und Zelinsky hat gezeigt[4]), daß man diese Reaktion auch mit Brom allein durchführen kann.

2 g Hexamethylen wurden mit 36 g Brom in zugeschmolzner Röhre während mehrerer Tage zuerst auf 150° und zum Schluß auf 200° erhitzt und von Zeit zu Zeit das gebildete Bromwasserstoffgas herausgelassen. So wurden 3 g völlig reines 1.2.4.5-Tetrabrombenzol erhalten.

Dehydrierung hydroaromatischer Phenole: Crossley und Renouf, Proc. **28**, 332 (1912); **29**, 369 (1913).

### Heterocyclische Ringe.

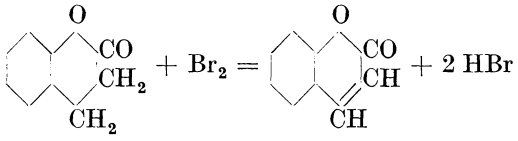
Zur Dehydrogenierung von Piperidin und dessen Derivaten ist die Brommethode schon seit längerer Zeit in Gebrauch. So wurde sie von Schotten[5]) und Hofmann[6]) für das Piperidin, von Hofmann und Königs für Tetrahydrochinolin, von Ladenburg[7]) für das Tropidin und überhaupt bei zahlreichen Alkaloiden angewendet.

[1]) Ann. **269**, 176 (1892).
[2]) Ann. **280**, 91 (1894).
[3]) Ann. **301**, 154 (1898). — Russ. **30**, 59, 151, 586 (1898).
[4]) B. **34**, 2803 (1901). — Vgl. Ahrens und Mozdzenski, Z. ang. **21**, 1411 (1908).
[5]) B. **15**, 427 (1882).
[6]) B. **16**, 586 (1883).
[7]) Ann. **217**, 144 (1883).

Daß aber hier die Reaktion nur mit Vorsicht zu verwerten ist, hat gerade der Fall des Tropidins gelehrt[1]).

Melilotsäureanhydrid soll sich nach Hochstetter[2]) durch Brom bei 170° glatt in Cumarin überführen lassen. Nach Grete Lasch[3]) sowie Hans Meyer, Beer und Lasch[4]) geht aber bei dieser Temperatur das Brom, wie bei gewöhnlicher Temperatur, in den Kern und es entsteht Brommelilotsäureanhydrid, das zum Teil durch überschüssiges Brom dehydriert und in Bromcumarin übergeführt wird.

Läßt man aber die Reaktion bei um 100° höherer Temperatur (270—300°) vor sich gehn, so wird in guter Ausbeute nach der Gleichung:



Cumarin erhalten.

### 2. Chlor[4])

wirkt sehr bemerkenswerterweise in gleichem Sinn, ebenso

### 3. Sauerstoff[5]),

den Hans Meyer, Beer und Lasch während 5—8 Stunden durch siedendes Melilotsäureanhydrid streichen ließen.

Die Ausbeute an Cumarin war hier infolge stärkerer Harzbildung weniger günstig, gegen 50%. Es erwies sich als ohne Einfluß, ob die Reaktion im diffusen Tageslicht, oder im Quarzkolben im direkten Sonnenlicht, oder unter den Strahlen der Quecksilberbogenlampe ausgeführt wurde. Luft allein bewirkt dagegen die Dehydrierung des Melilotsäureanhydrids, wenigstens in der angegebnen Zeit, nicht in merklicher Menge.

Tetrahydroacridon wird durch einen trocknen Luftstrom bei 280° zu Acridon oxydiert[6]).

Über Oxydationen mit Sauerstoffgas bei Gegenwart von Osmium siehe: Willstätter und Sonnenfeld, B. **46**, 2952 (1913); **47**, 2814 (1914); Sauerstoff und Phosphor: B. **47**, 2801 (1914).

### 4. Jod

führt, ebenso wie Brom und Salpetersäure, Tetrahydroberberin in Berberin[7]), und das isomere Canadin[7]) ebenfalls in das um vier Wasserstoffe ärmere Alkaloid über.

Die Reaktion[8]) erfolgt in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch im Druckfläschchen bei 100°.

Man kann bei diesen Substanzen den Hydrierungsgrad direkt jodometrisch bestimmen, wie Schmidt für Canadin[7]), und Faltis[9]) für

[1]) Willstätter, B. **30**, 2696 (1897).
[2]) Ann. **226**, 355 (1884).
[3]) M. **34**, 1660 (1913).
[4]) M. **34**, 1665 (1913).
[5]) Hans Meyer, Beer und Lasch, M. **34**, 1672 (1913).
[6]) Tiedtke, Diss. Göttingen (1909) S. 54. — B. **42**, 623 (1909).
[7]) Schmidt, Arch. **232**, 149 (1894).
[8]) Bulbocapnin, Corydin: Klee, Arch. **249**, 509, 678 (1911).
[9]) M. **31**, 568 (1910). — Siehe auch Gadamer, Arch. **253**, 275 f. (1915).

Hydroberberin gezeigt haben. Analog verhalten sich Corydalin[1]) und α-Coralydin[2]).

Auch die Überführung von Pinen in Cymol[3]) und von Campher in Carvacrol und aromatische Kohlenwasserstoffe[4]) mittels Jod ist ausgeführt worden.

### 5. Ferricyankalium.

Dehydrieren von hydrierten aromatischen Säuren durch Ferricyankalium: Baeyer, Ann. **245**, 184 (1888). — Herb, Ann. **258**, 49 (1890). — Baeyer und Villiger, B. **29**, 1927 (1896). — Auch die hydrierten Chinoxaline und Chinazoline lassen sich gut durch alkalisches Ferricyankalium oxydieren: Merz und Ris B. **20**, 1194 (1887). — Gabriel, B. **36**, 808 (1903). — Gabriel und Colman, B. **37**, 3645 (1904). — Oxydation des Nikotins zu Nikotyrin: Cahours und Étard, Bull. (2) **34**, 452 (1880). — Siehe S. 1015.

### 6. Schwefel

ist, im allgemeinen nicht mit besonderm Erfolg, als dehydrierendes Agens verwendet worden.

Zur Cumarindarstellung aus Dihydrocumarin (Melilotsäureanhydrid) ist er aber sehr zu empfehlen[5]).

Erhitzt man Melilotsäureanhydrid mit reinem Schwefel, so beginnt schon bei 210° die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Erhitzt man weiter, so gelingt es, während die Temperatur langsam bis auf 300° gesteigert werden muß, 1 Mol. Schwefel vollständig als Schwefelwasserstoff zu verflüchtigen. Hierzu sind bei Anwendung von 3 g Melilotsäureanhydrid 10 Stunden erforderlich.

Der Kolbeninhalt hinterläßt dann nach wiederholtem Auskochen eine bei Wasserbadtemperatur unschmelzbare, bräunliche Masse in nicht großer Menge, während reichlich 80% an reinem Cumarin aus der wäßrigen Lösung erhalten werden.

Weitre Angaben über Dehydrierungen mit Schwefel:

Curie, Ch. News **30**, 189 (1874). — Kelbe, B. **11**, 2174 (1878). — Ann. **210**, 1 (1881). — D. R. P. 43 802 (1887). — Bruhn, Ch. Ztg. **22**, 300 (1898). — Dziewonski, B. **36**, 964 (1903). — Easterfield und Bagley, Soc. **85**, 1238 (1904). — Schultze, Diss. Straßburg (1905). — Endemann, Am. **33**, 523 (1905). — Tschirch, Die Harze 1906, S. 704. — Schultze, Ann. **359**, 140 (1908). — Levy, Z. an. **81**, 149 (1913).

### 7. Selen

haben zuerst Étard und Moissan[6]) zur Abspaltung von Wasserstoff versucht.

Zur Verwandlung von Dihydrocumarin in Cumarin ist es auch verwendbar. (Hans Meyer.)

### 8. Quecksilberacetat

ist, wie Tafel[7]) gefunden hat, für die Überführung von Piperidinderivaten und Tetrahydrochinolin in die entsprechenden Derivate des

[1]) Ziegenbein, Arch. **234**, 505 (1896).
[2]) Pictet und Malinowski, B. **46**, 2694 (1913).
[3]) Kekulé, B. **6**, 437 (1873).
[4]) Kekulé und Fleischer, B. **6**, 935 (1873). — Armstrong und Miller, B. **16**, 2259 (1883). — Dehydrofichtelit: Bamberger und Strasser, B. **22**, 3365 (1889).
[5]) Hans Meyer, Beer und Lasch, M. **34**, 1672 (1913).
[6]) Bull. (2) **34**, 69 (1880).
[7]) B. **25**, 1619 (1892). — Siehe auch Reissert, B. **27**, 2527 (1894).

Pyridins und Chinolins recht gut eignet. Gleich gut[1]) waren die Resultate beim Tetrahydrochinaldin und bei der Tetrahydroorthochinolinbenzcarbonsäure. Dagegen wurden mit Tetrahydro-α-naphthochinolin keine faßbaren Mengen von α-Naphthochinolin erhalten.

Beispiel. Tetrahydrochinaldin.

5 g chinaldinfreies Hydroderivat wurden zu einer heißen Lösung von 25 g essigsaurem Quecksilberoxyd in 25 ccm Wasser gegeben und im zugeschmolznen Rohr 10 Stunden lang auf 130° erhitzt. Es war dann alles Quecksilberacetat verändert und das Quecksilber in Kügelchen neben ziemlich viel Harz ausgeschieden. Beim Öffnen der Röhre war kein Überdruck vorhanden. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. In das Destillat gingen reichliche Mengen Öl über, das in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit einer Lösung von Natriumnitrit ebenfalls im Überschuß versetzt wurde. Selbst bei längerm Stehn schied sich aus der sauren Flüssigkeit nur wenig gelbes Öl ab, das sorgfältig mit Äther aufgenommen wurde. Die wäßrige Lösung trübte sich beim Übersättigen mit Alkali unter Ausscheidung einer flüssigen Base, die ebenfalls durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther vollständig darin gelöst wurde. Die filtrierte und mit Kali getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen des Äthers 2 g völlig ätherfreie Base. Dies entspricht 41% der theoretisch berechneten Menge. Bei der Destillation stieg das Thermometer rasch auf 245°, und fast alles ging bis 246° über. Die Base wurde sowohl durch die Analyse als auch durch den Schmelzpunkt ihres Pikrats (192°) als reines Chinaldin erkannt.

Gleich gute Resultate wie mit Quecksilberacetat wurden mit

### 9. Silberacetat

erhalten[2]).

Beispiel der Anwendung von Silberacetat.

2.5 g reines Piperidin wurden in 25 ccm 10proz. Essigsäure gelöst und mit 30 g Silberacetat in einer Röhre aus schwerschmelzendem Glas 4 Stunden lang auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entweicht Kohlendioxyd, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer Silberschwamm getreten und die Flüssigkeit ist braun gefärbt. Man filtriert, wäscht das Silber mit wenig Wasser, versetzt die Lösung mit viel festem Kali und destilliert. Es geht noch piperidinhaltiges Pyridin über.

In gleicher Weise wurde aus Coniin Conyrin gewonnen.

Beide Reagenzien wirken auch sehr leicht auf hydrierte Indole ein, aber die Reaktion verläuft nur zum geringen Teil in der gewünschten Richtung.

Hier ist

### 10. Silbersulfat[3])

das geeignete Mittel, um die Dehydrogenation durchzuführen[4]).

Zur Oxydation z. B. von Dihydromethylketol wurden 5 g Base mit 6.5 g Silbersulfat und so viel trockner Kieselgur — ca. 2 g — verrieben, daß eine pulvrige Masse entstand. Diese wurde in einem Fraktionierkolben über freier Flamme erhitzt, wobei das Silbersulfat nach der Gleichung:

$$AgSO_4 = Ag + SO_2 + O_2$$

[1]) Vogel, Diss. Würzburg (1893), S. 19. — Gadamer. Arch. **253**, 274 (1915).
[2]) Tafel, B. **25**, 1620 (1892).
[3]) Über die Anwendung von Silberoxyd: Königs, B. **12**, 2341 (1879). — Blau, B. **27**, 2537 (1894).
[4]) Kann und Tafel, B. **27**, 826 (1894).

zerfällt, und demzufolge unter ziemlich heftiger Reaktion neben Schwefeldioxyd und Wasser ein rasch krystallisierendes Öl überdestilliert, während Silber neben teerigen Bestandteilen zurückbleibt.

Das Öl erwies sich als Methylketol.

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren pflegen 50% zu betragen.

Für die Dehydrogenierung der unzersetzt flüchtigen Tetrahydrocarbazole ist nach Borsche[1]) die Destillation der hydrierten Verbindungen über fein verteiltes und nicht allzu hoch erhitztes

### 11. Bleioxyd

besonders geeignet. Die Methode von Mannich, resp. Sabatier und Senderens gab dagegen hier kein sonderlich befriedigendes Resultat.

Ein auf der einen Seite zur Capillare ausgezognes Verbrennungsrohr wird zunächst mit einer etwa 10 cm langen Schicht von erbsengroßen Bimssteinstücken, die mit einem Brei aus Bleioxyd und Wasser überzogen und dann sorgfältig getrocknet worden sind, und dann mit der mit Bleioxyd gut gemischten Substanz beschickt. Der Rest des Rohrs wird mit Bleioxyd-Bimsstein ausgefüllt, und zwar so, daß 10—15 cm vom offnen Ende an frei bleiben. Dieses Stück ragt bei der Destillation aus dem Ofen heraus und wird durch einen darüber gestülpten, geräumigen Erlenmeyerkolben verschlossen.

Zunächst wird die substanzfreie Schicht mit kleinen Flammen erhitzt (wie hoch man die Temperatur in jedem einzelnen Fall zu steigern hat, ermittelt man am besten durch einen Vorversuch) und dann die Substanz, indem man nach und nach die nach dem ausgezognen Röhrenende zu liegenden Flammen entzündet, in einem langsamen Luft- oder Kohlendioxydstrom darüber weg destilliert.

Die Hauptmenge des Destillats setzt sich meist schon im freien Teil des Rohrs ab. Waren dem Destillat noch erhebliche Mengen Tetrahydroverbindung beigemengt, so wird es noch einmal in derselben Weise behandelt. Die rohen Reaktionsprodukte werden dann durch Überführung in die Pikrate gereinigt.

### 12. Bleisuperoxyd

und Eisessig haben sich in der Puringruppe bewährt[2]).

Wasserfreies

### 13. Kupfersulfat

hat zuerst Brühl zur Überführung von Menthol[3]) und Menthen[4]) in Cymol verwendet. Ebenso konnte Markownikoff[5]) mit diesem Oxydationsmittel Heptanaphthensäure in Benzoesäure überführen. Im allgemeinen sind bei diesem Verfahren die Ausbeuten schlecht[6]) und infolge der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur ist das Resultat nicht immer beweisend.

Von Wichtigkeit ist dagegen die Entdeckung Herzigs[7]), daß sich im Hämatoxylin, bzw. Brasilin vier Wasserstoffatome durch

---

[1]) Ann. **359**, 57, 74 (1908). — B. **41**, 2203 (1908). — In gleicher Weise gelingt die Verwandlung von Acenaphthen in Acenaphthylen: Blumenthal, B. **16**, 502 (1883).

[2]) Desoxytheobromin: Tafel, B. **32**, 3201 (1899). — Desoxykaffein: Tafel und Baillie, B. **32**, 3206 (1899). — Desoxyheteroxanthin: Tafel und Weinschenk, B. **33**, 3376 (1900).

[3]) B. **24**, 3374 (1891).

[4]) B. **25**, 143 (1892).

[5]) B. **25**, 3359 (1892).

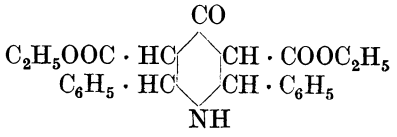
[6]) Oder der Erfolg überhaupt negativ: Markownikoff, J. pr. (**2**), **49**, 71, 75 (1894).

[7]) M. **16**, 906 (1895).

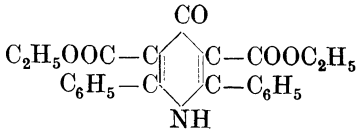
## 14. Chromsäure

wegoxydieren lassen, ohne daß sich sonst die Funktionen der Sauerstoffatome ändern, ausgenommen die des fünften, das phenolischen Charakter annimmt. Nach den Resultaten Herzigs muß also angenommen werden, daß im Hämatoxylin ein hydrierter Benzolring vorliegt, dessen „addierte" Wasserstoffatome wegoxydiert werden, wodurch das im Kern befindliche, ursprünglich alkoholische Hydroxyl zu einem phenolischen werden muß.

In ähnlicher Weise gelang es Petrenko-Kritschenko und Petrow[1]) Diphenylpiperidondicarbonsäureester:



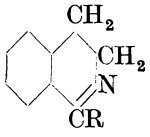
mit Chromsäure in Eisessiglösung zu dem um vier Wasserstoffatome ärmern Pyridonderivat:



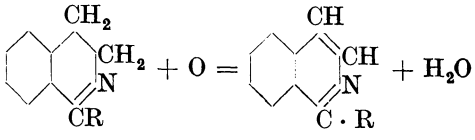
zu oxydieren.

## 15. Übermangansäure.

$\Delta$ 2,5-Dihydroterephthalsäureester läßt sich leicht durch Permanganat dehydrieren[2]). Die Oxydation von Dihydroisochinolinbasen der Formel:



nach der Gleichung:



bereitete Pictet und Kay[3]) unerwartete Schwierigkeiten. Das einzige Oxydationsmittel, das zum Ziel führte, war Kaliumpermanganat in berechneter Menge und in saurer Lösung.

Man löst z. B. 0.5 g Phenyldihydroisochinolin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, erwärmt auf dem Wasserbad und gibt allmählich und unter gutem Schütteln 0.5 g Kaliumpermanganat, in 100 ccm Wasser gelöst, zu. Die Farbe des Permanganats verschwindet ziemlich langsam. Dann wird abgekühlt, und die freie Base gleichzeitig mit Manganhydroxyd durch überschüssige Lauge ausgefällt. Durch Extrahieren mit Alkohol isoliert man das entstandene 1-Phenylisochinolin.

[1]) B. **41**, 1692 (1908).
[2]) Baeyer, Ann. **251**, 292 (1889).
[3]) B. **42**, 1975 (1909).

### 16. Salpetrige Säure (Äthylnitrit).

Während in dem oben genannten Fall der Dihydropyridinring außerordentlich große Beständigkeit zeigt, ist die leichte Oxydierbarkeit der Dihydrocollidinmono- und -dicarbonsäureester schon seit langer Zeit bekannt[1]).

Man übergießt den Ester mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in das durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure (resp. nitrose Gase) so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Der entstandene Collidinsäureester wird durch Sodalösung zur Abscheidung gebracht.

### 17. Salpetersäure[2]).

Auch mit Salpetersäure läßt sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester oxydieren, die Reaktion verläuft aber sehr stürmisch und wenig einheitlich.

Dagegen empfiehlt sich dieses Reagens nach Amos[3]) für die Gewinnung des analog konstituierten Lutidindicarbonsäureesters, der früher auch mit Salpetrigsäuredämpfen aus dem Dihydroderivat dargestellt worden war[4]).

Obwohl man mit dieser Methode wegen des starken Schäumens nur kleine Substanzmengen auf einmal verarbeiten kann, bietet sie dennoch Vorteile vor der Oxydation mit Salpetrigsäuredämpfen in alkoholischer Lösung, weil die Reaktion bei fast gleicher Ausbeute sich viel schneller und mit einfachern Hilfsmitteln durchführen läßt.

Es wurde in folgender Weise verfahren: 20 g pulverisierter Ester wurden mit einer Mischung von 25 g 20proz. Salpetersäure und 7 g konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Steigrohr versehenen, langhalsigen $^1/_2$-l-Kolben über kleiner Flamme erwärmt. Die Menge der Salpetersäure ist so berechnet, daß sie bei der Reduktion zu salpetriger Säure gerade ausreicht, um den Dihydroester in Lutidindicarbonsäureester überzuführen. Durch den Zusatz von Schwefelsäure erreicht man, daß das Reaktionsprodukt sogleich als Sulfat in Lösung geht, wodurch seine weitre Oxydation durch etwa überschüssige Salpetersäure vermieden wird.

Die Flüssigkeit beginnt zunächst stark zu schäumen, bei weiterm Erwärmen läßt das Schäumen nach und nach etwa 5 Minuten ist alles klar gelöst. Der abgekühlte Kolbeninhalt wird in überschüssiges, verdünntes Ammoniak eingegossen und der hierdurch ausgefällte Ester abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute schwankt zwischen 72 und 76%.

### 18. Salzsäure.

Konzentrierte Salzsäure verwandelt den Dihydrocollidindicarbonsäureester[5]) und den Dihydrolutidindicarbonsäureester[6]) schon in der Kälte in ein Gemisch des entsprechenden Pyridincarbonsäureesters und höher (hexa-)hydrierter Ester.

Die Reaktion hat keine präparative Bedeutung, ist aber sehr interessant. Sie ist von Knoevenagel und Fuchs[7]) aufgeklärt worden.

---

[1]) Hantzsch, Ann. **215**, 21 (1882).
[2]) Siehe auch S. 409 (Hydroberberin).
[3]) Diss. Heidelberg (1902) S. 7.
[4]) Engelmann, Ann. **231**, 50 (1885).
[5]) Hantzsch, Ann. **215**, 37 (1882).
[6]) Grieß und Harrow, B. **21**, 2743 (1888). — Schiff und Prosio, Gazz. **25, II**, 65 (1895).
[7]) B. **35**, 1788 (1902).

## 19. Zinkstaub

kann auch dehydrierend wirken. So hat Tiedke[1]) bei der Zinkstaubdestillation des Tetrahydroacridons Acridin erhalten. Aus Coniin entsteht Conyrin[2]), aus Piperazin Pyrazin[3]).

Über eine ähnliche, oxydierende Wirkung des Zinkstaubs (Verwandlung von Bianthron in Anthrachinon) siehe Hans Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1452 (1912).

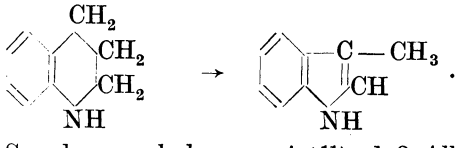
Verwandlung von Hydropicen in Picen[4]) durch Zinkstaubdestillation: Liebermann und Spiegel B. **22**, 781 (1889). Bamberger, Ann. **284**, 63 (1894). Die Reaktion ist reversibel.

Verbindungen, die durch Hydrierung aus beständigen Ringen hervorgegangen sind, zeigen die Tendenz, unter Wasserstoffverlust wieder in letztere überzugehn. Fein verteilte Metalle, in erster Linie

## 20. Nickel,

lassen diese Reaktion mit Leichtigkeit eintreten[5]).

So entstehn aus den Cyclohexanen und Hexenen[6]) bei 250—280° die Benzolhomologen[7]), aus den Cyclohexanolen über 350° die Phenole[8]). Cyclohexylamin gibt Anilin, Dicyclohexylamin Diphenylamin. Piperidin geht zwischen 180—250° vollkommen in Pyridin über, selbst bei Gegenwart von Wasserstoff[9]). Tetrahydrochinolin gibt[10]) in Gegenwart von Nickel bei 180° eine gewisse Menge Chinolin, in der Hauptsache jedoch Skatol:

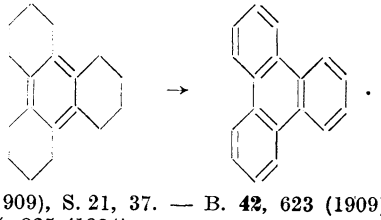


Sabatier und Senderens haben gezeigt[11]), daß Alkohole beim Leiten über erhitztes

## 21. Kupfer

in Wasserstoff und Aldehyde bzw. Ketone zerlegt werden.

Mannich[12]) hat daraufhin Dodekahydrotriphenylen mit diesem Reagens in Triphenylen überführen können, indem er folgendermaßen verfuhr:



[1]) Diss. Göttingen (1909), S. 21, 37. — B. **42**, 623 (1909).
[2]) Hofmann, B. **17**, 825 (1884).
[3]) Stoehr, J. pr. (2) **47**, 439 (1893).
[4]) Ebenso verhalten sich Phenanthrenperhydrür und Retendekahydrür. (Liebermann und Spiegel, a. a. O.)
[5]) Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 1914, S. 140.
[6]) Padoa und Fabris, Atti Linc. **17** (I), 111, 125 (1908).
[7]) Ebenso, aber schwächer wirkt Kupfer. Sabatier und Senderens, C. r. **133**, 568, (1901). — Sabatier und Mailhe, C. r. **137**, 240 (1903).
[8]) Skita und Ritter, B. **44**, 968 (1911).
[9]) Ciamician, Atti Linc. **16**, 808 (1907).
[10]) Padoa und Scagliarini, Atti Linc. **17** (I) 728 (1908).
[11]) C. r. **136**, 921, 983 (1903). — Siehe auch S. 477.
[12]) B. **40**, 160 (1907).

In ein Verbrennungsrohr, das in einer breiten, mit Sand in dünner Schicht bedeckten Rinne liegt, wird eine 20 cm lange Schicht groben Kupferoxyds zwischen zwei kleinen Kupferspiralen festgelegt. Dicht neben dem Rohr im Sand liegt ein Thermometer, dessen Gefäß sich neben der Mitte der Kupferoxydschicht befindet.

Man erhitzt nun das Kupferoxyd und leitet einen Strom von reinem Wasserstoff darüber, bis es vollständig reduziert ist. Nach dem Erkalten bringt man die Substanz in das Rohr, füllt es mit Kohlendioxyd, erhitzt das Kupfer auf 450—500° und sublimiert die Substanz in einem schwachen Kohlendioxydstrom darüber weg.

Der entwickelte Wasserstoff wird über Natronlauge aufgefangen, er entspricht fast der berechneten Menge.

### 22. Palladium.

Hexamethylen und Methylhexamethylen werden durch Palladiumschwarz (durch Reduktion von $[NH_4]_2PdCl_4$ mittels Ameisensäure in Gegenwart von Alkali gewonnen) bei 170—300° glatt in Wasserstoff und Benzol bzw. Toluol gespalten[1]).

Ebenso verhält sich Tetrahydrobenzol (aus Cyclohexanol mit Oxalsäure dargestellt), das glatt Benzol liefert[2]). Hexahydrobenzoesäure gibt Benzoesäure[3]).

Schon früher haben Knoevenagel und Fuchs angegeben[4]), daß Dihydrolutidindicarbonsäureester in Gegenwart ganz geringer Mengen Palladiummohr bei 200—265° nahezu quantitativ zwei Wasserstoffatome abgibt.

Über gleichzeitige Reduktions- und Oxydationskatalyse siehe: Knoevenagel und Fuchs a. a. O. und Zelinsky und Glinka, B. **44**, 2305 (1911). — Wieland B. **45**, 484 (1912).

### 23. Platinmohr

hat ähnliche, aber weniger energische Wirkung[5]).

Siebenter Abschnitt.

## Oxydative Sprengung der Doppelbindung.

Die häufig gestellte Aufgabe, die Lage der Doppelbindung in einer ungesättigten Substanz einwandfrei auf dem Weg der Oxydation zu ermitteln, kann auf verschiedne Arten gelöst werden.

### 1. Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung.

a) Überführen ungesättigter Substanzen in gesättigte Hydroxylverbindungen.

Die ungesättigten Säuren werden bei vorsichtiger Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung[6]) ganz allgemein in Dioxysäuren über-

[1]) Zelinsky, B. **44**, 3121 (1911).
[2]) Zelinsky, Russ. **43**, 1222 (1911).
[3]) Zelinsky und Uklonskaja, B. **45**, 3677 (1912).
[4]) B. **35**, 1788 (1902).
[5]) Zelinsky, Russ. **43**, 1220 (1911). — B. **45**, 3678 (1912).
[6]) Manchmal auch mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure: Albitzky, J. pr. (2) **67**, 357 (1903) oder durch Hypobromit: D. R. P. 107 228 (1899).

geführt[1]). Die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren geben dabei Derivate, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert werden, dagegen gehn die Dioxysäuren aus $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren beim Erwärmen mit Salzsäure glatt in neutrale Oxylactone über. Ebenso verhalten dich die $\gamma\delta$-ungesättigten Säuren, wie die Cinnamenylpropionsäure[2]). Säuren mit zwei Doppelbindungen geben Tetraoxysäuren[3]), solche mit drei Doppelbindungen Hexaoxysäuren[4]), oder aber die Kette wird gesprengt. So zerfällt Cinnamenylakrylsäure in Benzaldehyd und Traubensäure, Piperinsäure in Piperonal und Traubensäure.

Die ungesättigte Säure wird mit kohlensaurem Alkali neutralisiert und in die sehr stark verdünnte (auf 1 Teil Säure 60—100 Teile Wasser) und durch Eiskühlung beständig auf nahezu 0° erhaltene Lösung 2proz. Kaliumpermanganatlösung (1 Molekül auf 1 Molekül Säure) unter fortwährendem Umschütteln langsam eingeträufelt. Dann wird die entstandene Dioxysäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt.

In gleicher Weise lassen sich auch ungesättigte Alkohole[5]) oxydieren. So führte Marko[6]) das Diallylpropylcarbinol in den entsprechenden fünfwertigen Alkohol

$$C_3H_7C\begin{matrix}\diagup CH_2—CHOH—CH_2OH\\ \quad OH\\ \diagdown CH_2—CHOH—CH_2OH\end{matrix}$$

über.

Aus Terpineol wird ein Glycerin $C_{10}H_{20}O_3$, und analog verhält sich Dihydrocarveol. — Entsprechend liefern Geraniol und Linalool Pentite.

Ebenso reagieren auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe[7]). Namentlich für die cyclischen Verbindungen (Terpene) ist diese Reaktion von großer Wichtigkeit[8]).

Man muß danach aus einem Kohlenwasserstoff mit einer doppelten Bindung zunächst ein Glykol erhalten, aus einem Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen einen Erythrit, aus einer olefinischen Substanz mit drei doppelten Bindungen einen Hexit. Dann geht die Oxydation weiter, je nachdem das vorliegende Molekül beschaffen ist; z. B.:

---

[1]) Tanatar, B. **12**, 2293 (1879). — Kekulé und Anschütz, B. **13**, 2150 (1880); **14**, 713 (1881). — Saytzeff, J. pr. (2) **31**, 541 (1885); **33**, 300 (1886); **34**, 315 (1886); **50**, 66 (1894). — Regel, B. **20**, 425 (1887). — Fittig, B. **21**, 919 (1888). — Hazura, M. **9**, 469, 948 (1888). — Gröger, B. **18**, 1268 (1885); **22**, 620 (1889). — Urwanzow, J. pr. (2) **39**, 336 (1889). — Grüssner und Hazura, M. **10**, 196 (1889). — Fittig, Ann. **268**, 4 (1892). — Semmler, B. **26**, 2256 (1893). — Fittig und De Vos, Ann. **283**, 291 (1894). — Shukowsky, J. pr. (2) **50**, 70 (1894). — Fittig und Silberstein, Ann. **283**, 269 (1894). — Einhorn und Sherman, Ann. **287**, 35 (1895). — Kohn, M. **17**, 142 (1896). — Braun, M. **17**, 216 (1896). — Kietreiber, M. **19**, 734 (1898). — Edmed, Soc. **73**, 627 (1898). — Ssemenow, Russ. **31**, 115 (1899). — Holde und Marcusson, B. **36**, 2657 (1903). — Marcusson, Ch. Rev. **10**, 247 (1903).

[2]) Fittig, Ann. **268**, 5 (1892). — B. **27**, 2670 (1894). — Fittig und Penschuk, Ann. **283**, 109 (1894).

[3]) Bauer und Hazura, M. **7**, 224 (1886). — Hazura und Friedreich, M. **8**, 159 (1887). — Reformatzky, J. pr. (2) **41**, 543 (1890). — Döbner, B. **23**, 2873 (1890); **35**, 1141 (1902).

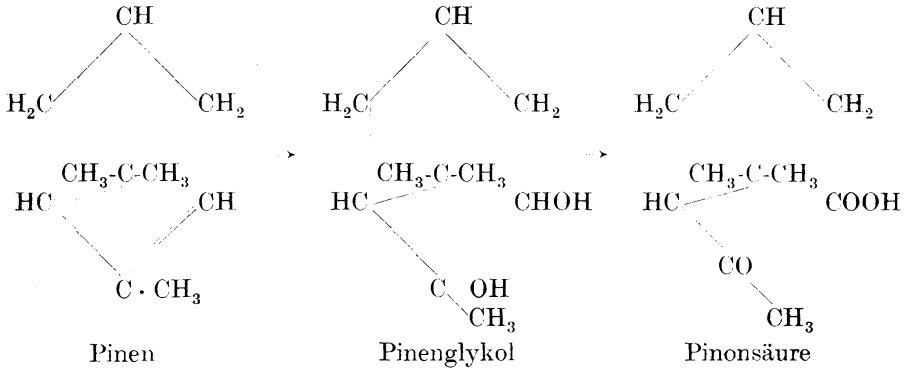
[4]) Hazura, M. **8**, 267 (1887); **9**, 181 (1888).

[5]) Wagner, B. **21**, 3347 (1888); **27**, 1644 (1894). — Primäre und sekundäre Alkohole können dabei als Nebenreaktion ungesättigte Aldehyde resp. Ketone geben.

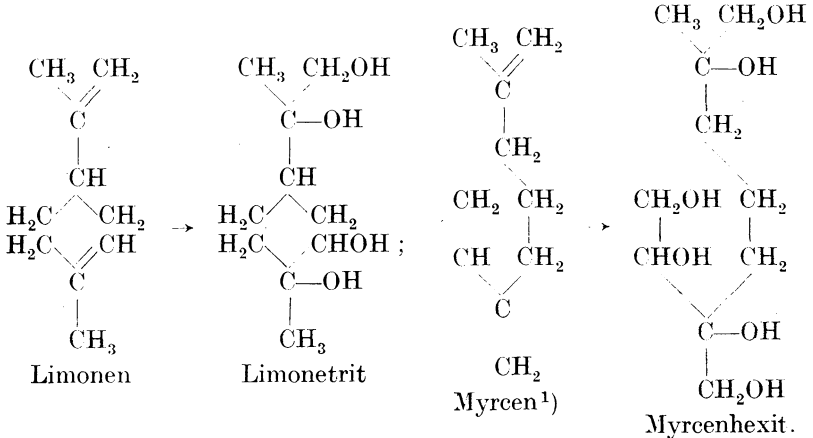
[6]) J. pr. (2) **65**, 46 (1902).

[7]) Wagner, Russ. **1**, 72 (1887). — B. **21**, 1230, 3343, R. 182 (1888). — Lwoff, B. **23**, 2308 (1890).

[8]) Wagner, B. **23**, 2313, 2315 (1890). — Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig, Veit & Co., **1**, 107 (1905).



Pinen — Pinenglykol — Pinonsäure



Limonen — Limonetrit — Myrcen[1]) — Myrcenhexit.

Wir haben demnach in der Wertigkeit des entstandenen Alkohols das sicherste Mittel, die Anzahl der doppelten Bindungen zu bestimmen.

Je nach der Natur der Hydroxylgruppen verhalten sich die entstandenen Alkohole verschieden. Wenn z. B. ein Glykol vorliegt, kann bei der weitern Oxydation unter Ringsprengung entweder eine Dicarbonsäure oder eine Ketonsäure entstehn; wir erhalten auf diese Weise Einblick in die Natur der Doppelbindung, also eine Konstitutionsaufklärung. Diese Reaktion hat beim Terpineol, Pinen, Limonen usw. gute Früchte getragen. Interessant gestaltet sich die Anlagerung ferner, wenn man aus diesen mehrwertigen Alkoholen Wasser abzuspalten versucht; man kann dann neben Kohlenwasserstoffen Oxyde erhalten. So entsteht z. B. aus dem Pinen das Sobrerol. Selbstverständlich können in diesen mehrwertigen Alkoholen die Hydroxylgruppen durch Halogene ersetzt werden; dies geschieht um so leichter und vollständiger, je mehr tertiäre Alkoholgruppen vorhanden sind.

Auch aus ungesättigten Aldehyden[2]) (Tetrahydroxygeraniumsäure aus Citral, Dioxycapronsäure aus Methyläthylacrolein) und noch leichter aus ungesättigten Ketonen[3]) können derartige Polyhydroxylderivate erhalten werden.

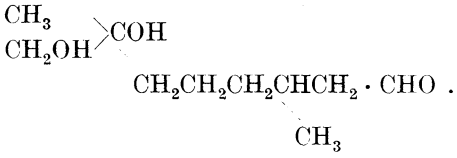
[1]) Semmler, B. **34**, 3122 (1901).

[2]) Siehe auch Lieben und Zeisel, M. **4**, 69 (1883).

[3]) Pinner, B. **15**, 591 (1882). — Wagner, B. **21**, 3352 (1888). — Harries und Pappos, B. **34**, 2979 (1901). — Harries, B. **35**, 1176, 1181 (1902). — Weil, Diss. Berlin (1904), S. 43.

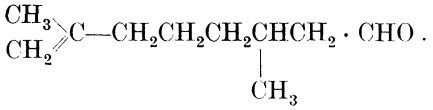
Die ungesättigten Aldehyde werden freilich meist primär zu den ungesättigten Säuren oxydiert[1]).

Wenn man aber die Aldehydgruppe durch Acetalisierung schützt, wird das dihydroxylierte Produkt oftmals anstandslos erhalten. So gelangten Harries und Schauwecker durch Oxydation des Citronellaldimethylacetals mit Permanganat in Acetonlösung zum Acetal eines Dioxydihydrocitronellals:

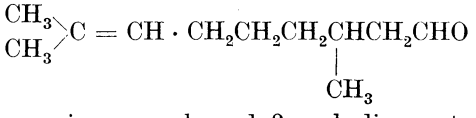


Ausbeute 80%[2]).

Für das Citronellal folgt daraus die Struktur:



Wenn man aber diesen Aldehyd in wäßriger Lösung mit Permanganat oxydiert[3]), so erhält man Aceton und β-Methyladipinsäure, was für die Formel



sprechen würde; daraus ist zu ersehen, daß auch die sonst so zuverlässige Permanganatmethode nicht immer mit voller Sicherheit zu Konstitutionsbestimmungen verwendet werden darf[4]), wenn es nicht gelingt, der Zwischenprodukte habhaft zu werden[5]) und wenn man nicht bei labilen Substanzen Umlagerungen (wie hier durch Kalilauge) ausschließt[6]).

b) Spaltung der Hydroxylderivate.

Die weitere Oxydation der hydroxylierten Produkte führt zur Ringsprengung und zur Bildung jener Produkte, die dem Charakter der Hydroxylgruppen entsprechend die Endprodukte sein müssen, also Säuren oder Ketone.

Im allgemeinen wird man am sichersten fahren, wenn man mit Permanganat weiter oxydiert, doch ist, nachdem die Doppelbindung verschwunden und damit die Hauptursache für Umlagerungen entfernt ist, auch oftmals Wechsel des Oxydationsmittels und etwa weitres Arbeiten in saurer Lösung mit Chromsäure oder Salpetersäure am Platz.

## 2. Abbau mit Chromsäure.

Die ungesättigten Alkohole der Phytolreihe werden leicht und glatt an der Stelle der Doppelbindung von Chromsäure angegriffen. Von verschie-

[1]) Claus, Spl. **2**, 123 (1862). — Lieben und Zeisel, M. **4**, 52 (1883). — Solonina, Russ. **1**, 302 (1887). — Semmler, B. **24**, 208 (1891). — Charon, Ann. ch. phys.(7) **17**, 212 (1899).

[2]) B. **34**, 1498, 2981 (1901).

[3]) Tiemann und Schmidt, B. **29**, 903 (1896); **30**, 22, 33 (1897).

[4]) Siehe außerdem Wallach, Ann. **353**, 293 (1907). — Perkin und Wallach, B. **42**, 145 (1909). — Ciamician und Silber, B. **42**, 1512 (1909).

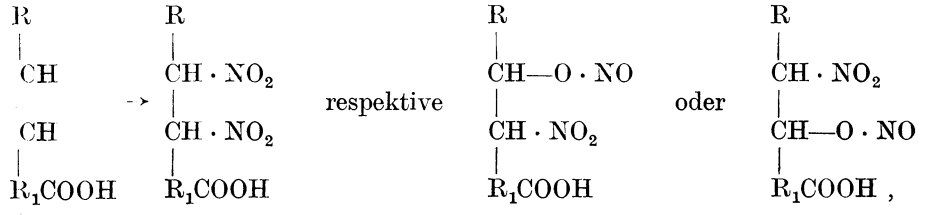
[5]) Harries, B. **35**, 1179 (1902).

[6]) Siehe übrigens zur Erklärung dieses Falls auch Harries und Himmelmann, B. **41**, 2187 (1908).

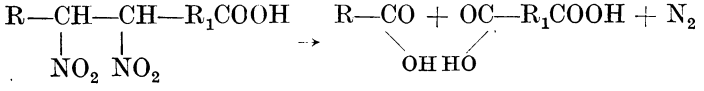
denen Anwendungsformen des Oxydationsmittels haben Willstätter, Mayer und Hüni[1]) namentlich zwei Verfahren vorteilhaft gefunden: Die Behandlung mit Chromtrioxyd unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig, oder mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumbisulfat. Letztere Methode gab die einfachsten Resultate und die reinsten Oxydationsprodukte. (Siehe hierzu S. 413.)

### 3. Methode von Jegorow[2]).

Bei der Addition von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Verbindungen (Säuren) entstehn Additionsprodukte:



die beim Erhitzen mit 2—3 Volumen rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr nach dem Schema:

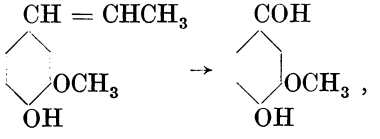


gespalten werden.

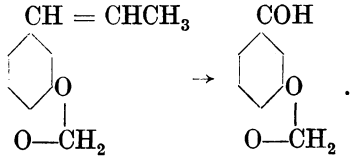
Diese Methode verdient nähere Prüfung.

### 4. Oxydationen mit Ozon.

Wie Otto[3]) und Trillat[4]) gezeigt haben, entstehn mit Ozon aus Phenoläthern mit ungesättigter Seitenkette Aldehyde. So gewinnt man aus Isoeugenol Vanillin:



aus Isosafrol Piperonal:



Der eigentliche Reaktionsmechanismus ist aber von diesen Forschern nicht aufgeklärt worden.

---

[1]) Ann. **378**, 74 (1910).

[2]) J. pr. (2) **86**, 521 (1912). — Russ. **46**, 975 (1914). — Caminneci, Diss. Freiburg 1914, S. 20.

[3]) Ann. chim. phys. (7) **13**, 120 (1898). — D. R. P. 97 620 (1898); D. R. P. 161 306 (1905).

[4]) C. r. **113**, 823 (1901). — Mon. sc. **1898**, 351.

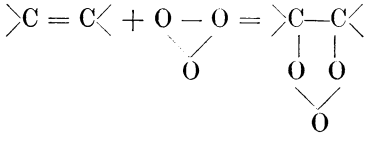
Harries[1]) hat dann die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen studiert.

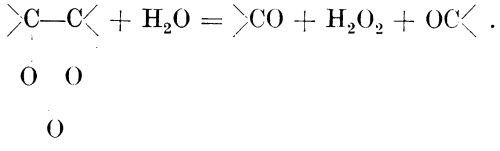
Dabei findet, wie er nachgewiesen hat, zunächst Anlagerung von einem Molekül Ozon an jede Doppelbindung unter Aufhebung derselben statt, später bei Anwesenheit einer CO-Gruppe im Molekül, also bei Ketonen, auch bei ungesättigten Säuren, lagert sich noch ein Sauerstoffatom an diese[2]). Die so erhaltenen Körper wurden von Harries „Ozonide" genannt, sie sind meistens gelatinöse Substanzen von stechendem Geruch und sind mehr oder weniger explosiv.

Man muß unterscheiden:

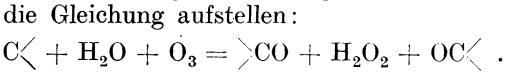
1. Einwirkung von trocknem Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel (oder in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln).
2. Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser.

Das erste Verfahren liefert die peroxydartigen Ozonide, das zweite bewirkt Spaltung derselben an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden oder Ketonen:

1. 

2. 

Behandelt man die Substanz gleich bei Gegenwart von Wasser mit Ozon, so kann man auch die Gleichung aufstellen:

3. 

Ungesättigte Aldehyde oder deren Acetale, Ketone, sowie ungesättigte Säuren, Kohlenwasserstoffe und Amine verhalten sich dem Ozon gegenüber völlig analog.

---

[1]) B. **36**, 1933, 2996, 3431, 3658 (1903); **37**, 612, 839, 845 (1904). — Harries und Weiß, B. **37**, 3431 (1904). — De Osa, Diss. Berlin (1904). — Weil, Diss. Berlin (1904). — Langheld, Diss. Berlin (1904). — Harries und Türk, B. **38**, 1630 (1905). — Türk, Diss. Kiel (1905). — Reichard, Diss. Kiel (1905). — Weiss, Diss. Kiel (1905). — Harries, Ann. **343**, 311 (1905). — B. **38**, 1196, 1632, 2990 (1905). — Molinari und Loncini, Ch. Ztg. **29**, 715 (1905). — Thieme, Diss. Kiel (1906). — Drugman, Soc. **89**, 943 (1906). — Harries und Thieme, B. **39**, 2844 (1906). — D. R. P. 192 565 (1906). — Molinari, B. **39**, 2737 (1906). — Weyl, B. **39**, 3347 (1906). — Harries, B. **39**, 3667, 3728 (1906); **40**, 1651, 2823 (1907). — Harries und Türk, B. **39**, 3732 (1906). — Harries und Neresheimer, B. **39**, 2846 (1906); **41**, 38 (1908). — Harries und Langheld, Z. physiol. **51**, 342, 373 (1907). — Gutmann, Diss. Kiel (1907), S. 51. — Semmler, B. **40**, 4595 (1907); **41**, 386 (1908). — Harries, B. **41**, 672, 1227, 1700, 1701 (1908). — Gottlob, Ch. Ztg. **32**, 67 (1908). — Haworth und Perkin, Soc. **93**, 588 (1908). — Langheld, B. **41**, 1023 (1908). — Staudinger, B. **41**, 1498 (1908). — Harries und Himmelmann, B. **41**, 2187 (1908). — Diels, B. **41**, 2596 (1908). — Harries und Häffner, B. **41**, 3098 (1908). — Harries und Splawa-Neymann, B. **41**, 3552 (1908). — Raspe, Diss. Halle (1909), S. 10, 12. — Straus, B. **42**, 2866 (1909). — Harries und Kootschau, B. **42**, 3305 (1909). — Majima, B. **42**, 3664 (1909). — Dorée, Soc. **95**, 638 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 75, 123 (1910). — Harries, Ann. **374**, 288, 331 (1910); **390**, 235 (1912); **410**, 1 (1915).

[2]) Über diese Perozonide und über Oxozonide siehe: Harries, B. **45**, 936 (1912) und Ann. **390**, 235 (1912). — Wagner, Diss. Kiel (1913). — Hagedorn, Diss. Kiel (1913).

Acroleinacetal liefert ein Semiacetal des Glyoxals:

$$CH_2 = CH \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow O : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2 .$$

Maleinsäure wird zu Glyoxylsäure oxydiert:

$$COOH \cdot CH = CH \cdot COOH \rightarrow COOH \cdot CH : O + O : CH \cdot COOH .$$

Aus Fumarsäuremethylester erhält man Glyoxylsäuremethylester:

$$CH_3OOC \cdot CH = CH \cdot COOCH_3 \rightarrow CH_3 \cdot OOC \cdot CH : O + O : CH \cdot COOCH_3 .$$

Zimtsäure wird zu Benzaldehyd und Glyoxylsäure oxydiert:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : O + O : CH \cdot COOH .$$

In Wasser suspendiertes Stilben liefert langsam Benzaldehyd:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH : O + O : CH \cdot C_6H_5 .$$

Allylaminchlorhydrat wird oxydiert zu Aminoacetaldehydchlorhydrat:

$$CH_2 = CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \rightarrow O : CH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl .$$

Auch Verbindungen mit zwei Doppelbindungen, z. B. 2.6-Dimethylheptadien-2.5, liefern analoge Produkte, doch reagieren cyclische Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen manchmal nur mit einem Molekül Ozon.

Eine ganze Anzahl bisher schwer oder überhaupt nicht zugänglicher Aldehyde, Dialdehyde, Ketoaldehyde und Aminoaldehyde kann nach diesem Verfahren leicht gewonnen werden. Da die entstehenden Aldehyde oder die entsprechenden Säuren meist leicht nachweisbar sind, so kann diese Methode auch zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Substanzen Anwendung finden[1]).

### Ausführung der Versuche mit Ozon.

Die beiden weiten Röhren *A* (Fig. 223), die durch mit Paraffin getränkte Korkstopfen verschlossen und untereinander verbunden sind, werden in eine

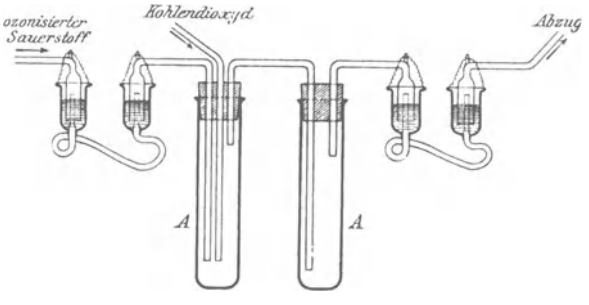



Fig. 223. Ozonisieren nach Harries.

Kältemischung gebracht und das erste Rohr mit der zu oxydierenden Substanz beschickt. An diesem Gefäß befindet sich noch ein Einleitungsrohr für Kohlendioxyd. Diese Vorrichtung hat den Zweck, die Explosionsgefahr herabzusetzen und hat auch in manchen Fällen Erfolg gehabt. Das zweite Gefäß dient als Reservoir für eventuell überspritzende oder überschäumende Substanz. Das Ableitungsrohr führt in den Abzug. Als Dichtungen dienen Quecksilberverschlüsse, System Siemens & Halske.

[1]) Konstitutionsbestimmungen von Enolen siehe S. 514.

Zur Darstellung der Ozonide arbeitet man[1]) stets mit Lösungen, und zwar meist von trocknem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, seltner mit Hexan, Chlormethyl[2]), Eisessig[3]), Chloräthyl, Hexahydrotoluol[4]), 15proz. oder konzentrierter Salzsäure[5]) und unter starker Kühlung, wodurch ebenfalls die Explosionsgefahr herabgesetzt wird, doch ist immerhin, namentlich beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum (wobei die Wasserbadtemperatur nicht über 20° steigen darf), Vorsicht am Platz.

Das Ende der Reaktion sieht man gewöhnlich daran, daß beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftreten. Pro Gramm Substanz rechnet man dazu gewöhnlich $^3/_4$—2 Stunden.

Zur Reinigung kann man die Ozonide in wenig Essigester oder Aceton aufnehmen und durch niedrigsiedenden Petroläther fällen.

Zur Zerlegung werden die Ozonide in Eiswasser gegossen, bzw. mit Eiswasser aus dem Kolben herausgespült, einige Zeit sich selbst überlassen und dann ganz allmählich auf dem Wasserbad am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis man sieht, daß sie verschwunden sind oder sich verändert haben. Resistentere Ozonide werden in Eisessiglösung auf dem Wasserbad erhitzt (Bornylenozonid) bis die Gasentwicklung aufgehört hat, dann die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft und der Rückstand fraktioniert[3]).

Manchmal empfiehlt es sich, die öligen Ozonide direkt mit Wasserdampf zu behandeln, doch ist hierbei Vorsicht anzuwenden. Ungesättigte Säuren kann man in Wasser lösen[6]) und dann Ozon einleiten.

Beispiel:

Untersuchung der Ölsäure.

5 g ölsaures Natrium werden in 100 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und nachher ca. 4—5 Stunden mit Ozon behandelt.

Es entsteht eine milchige Suspension, aus der sich der Nonylaldehyd nur schwierig durch Äther ausschütteln läßt. Deswegen wird besser im Vakuum eingedampft, wobei der größte Teil des Aldehyds mit den Wasserdämpfen übergeht. Er wird nunmehr mit Äther aufgenommen, auch läßt sich der noch im Rückstand verbliebene Anteil jetzt bequemer durch Äther isolieren. Beide Auszüge vereint liefern nach dem Verdunsten des Äthers und nach dem Trocknen ein farbloses Liquidum, ca. 2 g, von dem reichlich die Hälfte unter 15 mm Druck bei 80—85° siedet und aus Nonylaldehyd besteht.

Der Rückstand des Nonylaldehyds siedet unter 15 mm Druck bei 120 bis 145° und besteht aus Pelargonsäure.

In der im Vakuum eingeengten und danach ausgeätherten, wäßrigen Lösung befindet sich der andre Spaltungsanteil in Form des Natriumsalzes. Zu seiner Isolierung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des letztern hinterbleibt ein weißer, fettglänzender Stoff, der sich aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt. Er schmilzt dann bei ca. 86°. Diese Substanz besteht zum größten Teil aus Azelainsäure, enthält aber noch einen aldehydischen Bestandteil beigemengt, wie aus ihrem Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat hervorgeht. Oxydiert man

[1]) Verhalten der verschiednen Lösungsmittel gegen Ozon: Harries, Ann. **374**, 307 (1910).

[2]) Über die Reinigung des Chlormethyls siehe S. 24.

[3]) Harries und Haarmann, B. **46**, 2595 (1913).

[4]) Erdmann, Bedford und Raspe, B. **42**, 1334 (1909).

[5]) Lénárt, B. **47**, 808 (1914). — Ann. **410**, 96, 115 (1915).

[6]) Eventuell in Form ihrer Alkalisalze.

daher das Rohprodukt mit verdünnter Permanganatlösung, so erhält man nachher eine schöne, weiße, in Blättern krystallisierende Säure, die bei 106° schmilzt und reine Azelainsäure ist.

Die Ozonide hydroaromatischer Verbindungen sind, sofern sie durch Anlagerung von Ozon an eine im sechsgliedrigen Ring vorhandene Doppelbindung entstanden sind, durch Wasser nur sehr schwer zerlegbar[1]). Sie lassen sich aber reduzieren und hierbei bilden sich entweder dieselben Aldehyde, bzw. Ketone, die bei der Spaltung mit Wasser entstehn sollten, oder bei weitergehender Einwirkung der reduzierenden Agenzien die zugehörigen Alkohole.

Die Reduktion wird mit Aluminiumamalgam[2]) in ätherischer Lösung ausgeführt.

Man reduziert so lange, bis eine abfiltrierte Probe keine

Ozonidreaktionen

mehr anzeigt: Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure, Verpuffung; Entfärben von Indigo- und Permanganatlösung; Wasserstoffsuperoxydreaktion mit Äther, Kaliumbichromat und Schwefelsäure; Freimachen von Jod aus Jodkalium. —

Dann wird vom Aluminiumschlamm abgepreßt, dieser mehrfach mit Äther ausgekocht und die vereinten Lösungen in geeigneter Weise weiter behandelt.

Sehr leicht wirkt Ozon auf nicht hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe ein und liefert dabei leicht zersetzliche Ozonide.

Ozonentwickler[3]).

Ein geeigneter Ozonentwickler ist von Glasbläser Müller, Kiel, zu beziehen. Zum Betrieb dient Wechselstrom, ca. 2 Amp. 110 Volt, der in einem Öltransformator auf ca. 10 000 Volt gespannt wird. Der Sauerstoff ist sorgfältig zu trocknen.

Man kann[4]) zur Wechselstromerzeugung auch einfach einen Induktionsapparat von 20 cm Funkenlänge benutzen, der durch einen primären Strom von 14 Volt und 6—7 Ampere betrieben wird. Bei einer Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms von etwa $^1/_2$ l in der Minute enthält das ausstretende Gas 2% Ozon, es kann also in der Stunde mehr als 1 g Ozon erzeugt werden. Das genügt für die meisten Laboratoriumsversuche.

Reinigung des Ozons.

Nach Harries[5]) enthält das Ozon „Oxozon" $O_4$, von dem es befreit werden kann, wenn man die Bildung abnormaler Ozonide zu fürchten hat.

Man leitet zu diesem Zweck das Rohozon durch 5proz. Natronlauge und hierauf konzentrierte Schwefelsäure. Das so erhaltene „Reinozon" wird durch eine mit Äther-Kohlendioxyd gekühlte Schlange[6]) geleitet, die den Wasserdampf sehr vollständig kondensiert.

---

[1]) Ebenso resistent ist das Ozonid der Cholsäure, Langheld, B. **41**, 1024 (1908). — Cholesterin: Dorée und Gardner, Soc. **93**, 1329 (1908). — Langheld, B. **41**, 378 (1908). — Diels, B. **41**, 2597 (1908).

[2]) Darstellung: Seite 97.

[3]) Harries, B. **39**, 3667 (1906). — Z. Elektr. **18**, 130 (1912). — Einen andern Apparat beschreibt Brach, Ch. Ztg. **36**, 1325 (1912). — Siehe auch Rothmund und Burgstaller, M, **34**, 665 (1913).

[4]) Erdmann, B. **42**, 1334 Anm. (1909).

[5]) B. **45**, 936 (1912). — Ann. **390**, 235 (1912).

[6]) Koetschau, B. **42**, 3305 (1909).

Zur

Bestimmung des Ozongehalts

wird das Gas in neutrale Jodkaliumlösung geleitet, wo es nach der Gleichung:

$$2\,KJ + O_3 + H_2O = 2\,KOH + J_2 + O_2$$

Jod ausscheidet, das nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung titrimetrisch gemessen wird.

Es ist notwendig, daß man die Jodkaliumlösung erst nach dem Einleiten des Ozons ansäuert. Man darf, wie Ladenburg und Quasig[1]) gezeigt haben, das Gas nicht in eine angesäuerte Jodkaliumlösung schicken, weil man sonst um etwa 50% zu hohe Werte erhält.

$$1000\text{ cm } {}^1/_{10}\text{n-}Na_2S_2O_3 \quad \text{entspr.} \quad \frac{O_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4\text{ g Ozon.}$$

Daraus ergeben sich, wenn

n die verbrauchten ccm $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$-Lösung,
s das Gewicht des zu ozonisierenden Gases in Grammen

ist, die Gewichtsprozente des Gases an Ozon zu

$$x = \frac{0.24\,n}{s}\,.$$

### 5. Indirekte Oxydation.

Aliphatische Säuren mit einer Doppelbindung lassen sich auch manchmal durch Überführen in Dibromfettsäure und zweimalige Bromwasserstoffabspaltung (durch Erhitzen unter Druck mit methylalkoholischer Kalilauge) in Säuren mit dreifacher Bindung überführen, die nach den weiter unten gegebnen Methoden auf die Lage ihrer dreifachen Bindung untersucht werden können[2]).

## Achter Abschnitt.

# Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung.

### 1. Einwirkung von Oxydationsmitteln.

Kaliumpermanganat. Auch hier dürfte primär die Anlagerung von Hydroxylen statthaben, und zwar von je zwei Hydroxylen an je ein Kohlenstoffatom. Da derartige Substanzen nicht beständig zu sein pflegen, erhält man die durch Wasserabspaltung aus ihnen hervorgehenden Diketonsäuren. So entsteht aus Stearolsäure Stearoxylsäure[3]).

Ganz analog wirkt Salpetersäure[4]): Behenolsäure wird in Behenoxylsäure übergeführt. Bei weitergehender Oxydation wird die Kette zwischen den beiden Carbonylgruppen gesprengt und aus den letztern werden Carboxyle gebildet.

---

[1]) B. **34**, 1184 (1901).

[2]) Otto, Ann. **135**, 227 (1865). — Overbeck, Ann. **140**, 42 (1866). — Schröder, Ann. **143**, 24 (1867). — Hausknecht, Ann. **143**, 41 (1867). — Holt, B. **24**, 4128 (1891). — Krafft, B. **29**, 2232 (1896). — Haase, Diss. Königsberg (1903). — Haase und Stutzer, B. **36**, 3601 (1903). — Vongerichten und Köhler, B. **42**, 1639 (1909).

[3]) Hazura, M. **9**, 470 (1888). — Hazura und Grüßner, M. **9**, 952 (1888).

[4]) Overbeck, Ann. **140**, 42 (1866). — Hausknecht, Ann. **143**, 46 (1867). — Spieckermann, B. **28**, 276 (1895). — Arnaud, Bull. (3) **27**, 487 (1902).

Ozon[1]) reagiert nach dem Schema:

$$-C \equiv C- + O_3 = -C(=O)-O-C(=O)- + H_2O = -COOH + HOOC-$$

manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit (Phenylpropiolsäure), so daß meist starkes Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff notwendig ist.

### 2. Indirekte Oxydation.

Behandelt man Substanzen mit dreifacher Bindung bei niedrer Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure und zerlegt die Reaktionsprodukte mit Wasser, so erfolgt Hydratation und Bildung von gesättigten Ketonen resp. Ketonsäuren[2]).

Wenn man diese mit Hydroxylamin kondensiert, so entstehn Oxime, die durch Beckmannsche Umlagerung gespalten werden können.

Beispiel:

Taririnsäure $CH_3-(CH_2)_{10}-C \equiv C-(CH_2)_1-COOH$

$CH_3-(CH_2)_{10}-C(=NOH)-CH_2-(CH_2)_1-COOH$

(Beckmannsche Umlagerung)

$CH_3-(CH_2)_{10}-NH-CO-(CH_2)_5-COOH$ (+ H HO)

$CH_3 \cdot (CH_2)_{10}-NH_2$ + $HO \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$

Undecylamin Pimelinsäure

$CH_3(CH_2)_{10}-CO-NH \cdot (CH_2)_5-COOH$ (+ HO H)

$CH_3(CH_2)_{10}COOH$ + $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$

Laurinsäure Amino-capronsäure.

[1]) Thieme, Diss. Kiel (1906), S. 15. — Harries, B. **40**, 4905 (1907); **41**, 1227 (1908). — Siehe hierzu auch Molinari, B. **41**, 585, 2784 (1908).

[2]) Béhal, Ann. chim. phys. (6) **15**, 268, 412 (1888); **16**, 376 (1889). — Holt und Baruch, B. **26**, 838 (1893). — Jacobson, B. **26**, 1869 (1893). — Baruch, B. **26**, 1867 (1893); **27**, 176 (1894). — Goldsobel, B. **27**, 3121 (1894). — Arnaud, Bull. (3) **27**, 489 (1902). — Michael, B. **39**, 2143 (1906). — Vongerichten und Köhler, B. **42**, 1639 (1909).

Zweites Kapitel.

# Alkalischmelze.

## 1. Geschichtliches und allgemeine Bemerkungen.

Im Jahre 1822 fand Bussy[1]), daß beim Glühen von Kohle mit Ätzkali neben Wasserstoff und Kohlenoxyd Kaliumcarbonat und Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Gay-Lussac[2]) konstatierte dann, daß zahlreiche organische Verbindungen, wie Baumwolle, Zucker, Stärkemehl, Gummi, Weinsäure und andre beim Schmelzen mit Ätzkali neben Wasserstoff reichliche Mengen von Oxalsäure liefern; eine Beobachtung, die sehr bald praktische Verwertung fand.

Possoz[3]) hat denn auch gerade beim Bearbeiten dieses Problems als Erster die verschiedenartige Wirkung von Kali und Natron eingehend studiert.

Wöhler und Liebig[4]) konstatierten 1832, daß Bittermandelöl, mit festem Kalihydrat erhitzt, bei Luftabschluß benzoesaures Kalium und reinen Wasserstoff liefert. „Die Bildung von benzoesaurem Kali aus dem Öl, wenn dieses ohne Luftzutritt mit Kalihydrat erhitzt wird, ist demnach durch eine Wasserzersetzung bedingt, wobei das Wasser des Hydrats 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, während der Wasserstoff als Gas entweicht."

Persoz zeigt in seiner „Introduction à l'étude de la chimie moleculaire", daß die Reaktion von Gay-Lussac ganz allgemein sei und schlägt vor, die bei der Einwirkung des Alkalis entwickelte Wasserstoffmenge zur quantitativen Analyse der organischen Substanzen zu verwerten. Er teilt auch noch mit, daß aus Essigsäure und Aceton bei dieser Reaktion Methan gebildet wird[5]). Über die Zersetzung organischer Materien durch Baryt berichten Pelouze und Millon[6]); sie leiteten u. a. Alkohol und Naphthalin über stark erhitzten Baryt und beobachteten im erstern Fall das Auftreten eines dem Sumpfgas „isomeren" Gases neben Carbonatbildung, im zweiten das Auftreten von freiem Wasserstoff.

Gleichzeitig teilt Dumas[7]) Versuche mit, essigsaures oder chloressigsaures Alkali durch Erhitzen mit Ätzbaryt zu zersetzen; er erhielt dieselben Resultate wie Persoz, ohne indessen auf dessen Arbeiten bezug zu nehmen, worauf Pelouze und Millon in ihrer zitierten Arbeit aufmerksam machen.

---

[1]) J. pharm. **8**, 266 (1822).
[2]) Ann. chim. phys. **41**, 398 (1829).
[3]) C. r. **47**, 207, 648 (1858).
[4]) Ann. **3**, 253, 261 (1832).
[5]) Rev. sc. **1**, 51.
[6]) Ann. **33**, 182 (1840). — Nach ihren Angaben haben Austin und Higgen schon im 18. Jahrhundert „die Bildung von Sumpfgas oder wenigstens eines damit isomeren Gases, bei Destillation von essigsaurem Kali beobachtet".
[7]) Ann. **33**, 179 (1840).

In ihrer Arbeit: „Über die chemischen Typen", berichten dann Dumas und Stas[1]) über die Verwandlung von Alkohol in Essigsäure durch Erhitzen mit Kalikalk (chaux potassée) und über die Oxydation des Fuselöls zu Baldriansäure, sowie einige andre weniger durchsichtige Reaktionen[2]). Während Dumas und Stas, was sie ausdrücklich betonen, Schmelzen des Kalis auszuschließen bemüht waren — was der Kalkzusatz auch erreichen ließ —, um in Glasgefäßen arbeiten zu können, arbeitet bereits im selben Jahr Varrentrapp[3]) ganz so, wie es seither im Laboratorium üblich geblieben ist, in einer Silberschale, in der das Gemenge der zu oxydierenden Substanz (Ölsäure, Elaidinsäure) mit Kalihydrat und wenigen Tropfen Wasser unter Umrühren bis zum Schmelzen des Kalis und bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung erhitzt wurde.

Die Einwirkung von schmelzendem oder stark erhitztem Kali auf stickstoffhaltige Substanzen hat auch schon Gay-Lussac[4]) an Seide, Leim und Harnsäure studiert. Es wurden dabei Wasserstoff und Ammoniak beobachtet. Faraday hatte ebenfalls[5]) derartige Versuche angestellt. Berzelius schreibt dann[6]) später: „Bei der Bearbeitung für meinen Jahresbericht von Dumas' interessanter Abhandlung über die Zerlegung der organischen Stoffe durch Einwirkung von Kalihydrat ist mir aufgefallen, daß stickstoffhaltige Körper dabei ihren ganzen Stickstoffgehalt als Ammoniak abgeben müssen, welchen man in Salzsäure, wie Kohlensäure in Kalilauge, auffängt und als Platinsalmiak wiegt. Ich verfolge mit Plantamour diese Idee ... Wir machen die Versuche ganz so wie die gewöhnlichen organischen Analysen und lassen die Dämpfe durch ein Stück ungemischtes und stark erhitztes Gemenge von Kalihydrat und Kalkerdehydrat streichen."

Weiteres hat Berzelius über dieses Thema nicht mitgeteilt, dagegen haben Varrentrapp und Will[7]) in Liebigs Laboratorium kurze Zeit darauf ihre auf den gleichen Prinzipien basierte Methode zur quantitativen Stickstoffbestimmung publiziert, wozu sie durch Liebigs Vermittlung von Wöhler schon vor Anstellung der Berzeliusschen Versuche angeregt worden waren[8]), der selbst schon den Stickstoff der Harnsäure in dieser Weise bestimmt hatte[9]).

Das Wesen der Kalischmelze[10]) besteht in einer durch die Zersetzung des

---

[1]) Ann. **35**, 134 (1840). — Sie schreiben dabei: „Schon Liebig hat gefunden, daß das in Alkohol aufgelöste Kali, beim Verdampfen an der Luft, einen Essigsäure enthaltenden Rückstand hinterläßt." — Einwirkung von Kalkerde auf Benzoesäure: Mitscherlich, Ann. **9**, 43 (1834). — Von Ätzkali auf Ameisensäure: Pelouze, Ann. **2**, 87 (1832). — Auf Elaidinsäure: Meyer, Ann. **35**, 183 (1840). — Auf Margarinsäure und Ölsäure: Bussy, Ann. **9**, 263 (1834). — Siehe ferner Peligot, Ann. **11**, 277 (1834); **12**, 39 (1839). — Ann. chim. phys. **73**, 133 (1834).

[2]) Diese Arbeit gilt — wie aus obigem zu ersehen mit Unrecht — als der Ausgangspunkt für die Ausübung der „Kalischmelze". Siehe Hofmanns Nachruf auf Stas, B. **25**, 3 (1892). — Graebe und Kraft, B. **39**, 794 (1906). — M. u. J., 2. Aufl., I, **1**, 247 Anm. (1907).

[3]) Ann. **35**, 210 (1840).

[4]) Ann. chim. phys. **41**, 389 (1829). — Pogg. **17**, 171, 528 (1829).

[5]) Pogg. **3**, 455 (1825). — J. of Science **19**, 16 (1826). — Berzelius, Jb. **6**, 80 (1827). — Brief von Wöhler an Liebig vom 29. April 1841 (Briefwechsel S. 228).

[6]) J. pr. (1) **23**, 231 (1841).

[7]) Ann. **39**, 265 (1841). — Siehe S. 200.

[8]) Wöhler, in Berzelius Jb. **21**, 159 Anm. (1842). — Siehe hierzu auch Nöllner, Ann. **66**, 314 (1848).

[9]) Brief Wöhlers an Liebig vom 30. Okt. 1840 (Briefwechsel Wöhler-Liebig **1**, 165).

[10]) Siehe auch Feuchter, Ch. Ztg. **38**, 273 (1914).

vorhandenen Wassers bedingten gleichzeitigen Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung.

Je nach der Natur der gleichzeitig gegenwärtigen organischen Substanz kann demnach Oxydation, Reduktion oder beides erfolgen.

Während die Methode von Varrentrapp und Will die reduzierende Kraft der Schmelze ausnützt, bestimmt man bei der Analyse der hochmolekularen Alkohole nach Dumas und Stas, bzw. Hell sowohl den entwickelten Wasserstoff als auch die durch Oxydation gebildete Säure[1]).

Sonst pflegt aber fast ausschließlich[2]) die Oxydationswirkung verwertet zu werden und man hat schon frühzeitig gelernt, die Wasserstoffentwicklung, die der Oxydation entgegenwirkt, durch passende Zusätze zu annullieren.

So gab Fritzsche der Schmelze chlorsaures Kalium zu[3]) und Liebig benutzte zum gleichen Zweck Braunstein[4]).

Diese Angaben sind aber vollständig in Vergessenheit geraten, so daß allgemein J. J. Koch, der 1873 dieses Verfahren in die Technik einführte, als Erfinder der Oxydationsschmelzen gilt[5]).

Wasserhaltige Alkalien können nun bei höherer Temperatur folgende Reaktionen veranlassen:

1. Wie schon erwähnt, eine Zerlegung des Wassers in Sauerstoff und Wasserstoff, und infolgedessen gleichzeitige Reduktions- und Oxydationswirkung. Je nach dem Charakter der gleichzeitig vorhandenen organischen Substanz wird entweder nur eine dieser beiden Wirkungen oder werden beide in die Erscheinung treten.

2. Die einfache Hydroxylwirkung, welche als Ionenwirkung im Schmelzfluß anzusehen ist.

3. Die kondensierende Wirkung, die Alkalien überhaupt zukommt.

In den kompliziertesten Fällen machen sich alle drei Arten von Wirkungen nebeneinander geltend: die Folge davon ist, daß der Reaktionsverlauf an Einheitlichkeit und Durchsichtigkeit einbüßt und die Resultate der Schmelze an Beweiskraft für die Entscheidung von Konstitutionsfragen verlieren.

## 2. Ausführung der Alkalischmelze.

Als meist verwendetes Alkali dient das Kaliumhydroxyd, doch wird auch öfters Ätznatron und, oftmals mit besonderm Erfolg, ein Gemisch von Ätzkali und Ätznatron benutzt.

Der in der Technik in Spezialfällen notwendige Ersatz des ganzen, oder eines Teils des Alkalis durch ein Erdalkali, wie Kalk, Baryt oder Magnesia, hat für die Laboratoriumspraxis vorläufig nur selten[6]) Bedeutung.

Über die Anwendung von Kalikalk siehe S. 467ff.

Allgemeine Regeln für die Ausführung der Schmelze lassen sich kaum aufstellen, denn dieses Verfahren muß mehr als die meisten andern der Natur der zu untersuchenden Substanz angepaßt werden: allgemein gilt nur, daß man

---

[1]) Siehe S. 467.

[2]) Reduzierende Schmelzen unter Zusatz von Eisenpulver, schwefligsauren Salzen oder Natriumäthylat: Baeyer und Emmerling, B. **2**, 679 (1869). — Fr. P. 322 387 (1902). — D. R. P. 152 683 (1904).

[3]) Ann. **39**, 82 (1841).

[4]) Ann. **39**, 92 (1841).

[5]) Friedländer, **1**, 301 (1888). — Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 4. Aufl. (1907), S. 82.

[6]) Siehe S. 433.

trachten soll, die Schmelze bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen, und daß man in geeigneter Art für möglichst gleichmäßige Erhitzung sorgt.

Letzterm Umstand wird durch Rühren, am besten mit einem mechanischen Rührer (Turbine) Rechnung getragen.

Liebermann hat[1]) einen sehr brauchbaren Apparat zur Ausführung der Schmelze angegeben, dessen Konstruktion aus Fig. 224 ersichtlich ist.



Fig. 224. Kalischmelze nach Liebermann.

Der Apparat besteht aus einem Schmelzkessel nebst zugehörigem Löffel aus reinem Nickel und einem kupfernen Bad. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen, Naphthalin, Anthracen, Anthrachinon usw. beschickt und die Schmelze dadurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt werden.

Bei genügender Übung kann man übrigens meist mit einer in ein Ölbad gesenkten Nickel- oder Silberschale auskommen, oder erhitzt sogar mit direkter Flamme. Piloty und Merzbacher[2]) verwenden einen Kupferkessel von $^3/_4$ l Inhalt mit aufschraubbarem Helm, der eine Öffnung für das Thermometer und eventuell für einen Tropftrichter (zum Eintragen der Substanz) besitzt.

Graebe und Kraft empfehlen[3]) die Verwendung eines Nickeltiegels, der im Ölbad[4]) erhitzt wird, und die Anwendung eines Eisenspatels, der mit einem Rührwerk die Masse durchmischt.

Man erhitzt auf 200—300°, etwa nach folgendem Beispiel.

5 g o-Kresol, 50 g Ätzkali von ca. 90% und 10 g Wasser werden auf 200 bis 220° (im Ölbad gemessen) erhitzt, und nach und nach unter Umrühren 3.4 g Bleisuperoxyd eingetragen. (Theoretisch sind 3.33 g Superoxyd, entsprechend 3 Molekülen, nötig.)

Es erfolgt rasch Reduktion zu Bleioxyd, das sich zum größten Teil krystallinisch ausscheidet. Die Dauer der Schmelze beträgt eine Stunde.

Der größte Teil des Alkalis wird mit Schwefelsäure neutralisiert, darauf vom Bleioxyd abfiltriert, das Filtrat sauer gemacht und die Flüssigkeit samt der darin suspendierten Fällung von Säure und von Bleisulfat mit Äther ausgezogen. Es werden 4.2 g Salicylsäure erhalten. Eventuell vorhandenes unverändertes Kresol trennt man mit Ammonium- oder Natriumcarbonat ab.

Der Zusatz von Bleisuperoxyd — in Fällen, wo, wie bei der Chinasäure, damit zu heftige Reaktion eintritt, von Bleioxyd — bewirkt, durch Verhinderung der Wasserstoffentwicklung, wesentliche Verbesserung der Ausbeute; daß aber auch durch diesen Kunstgriff die reduzierende Wirkung der Schmelze nicht völlig paralysiert werden kann, zeigt das Verhalten der Sulfosäuren der Benzolhomologen, die dabei ganz allgemein so reagieren, daß Alkylgruppen durch Carboxyl und Sulfogruppen durch Wasserstoff ersetzt werden[5]).

Statt mit geschmolznem Ätzkali in offnen Gefäßen zu arbeiten, zieht man es in neuerer Zeit vielfach vor, mit wäßrigen Laugen unter Druck zu erhitzen. Oftmals lassen sich auch mit alkoholischer Lauge bessere Re-

---

[1]) B. **21**, 2528 (1888).
[2]) B. **42**, 3254, 3259 (1909).
[3]) B. **39**, 795 (1906).
[4]) Man kann den Nickeltiegel auch im Zinnbad erhitzen: Schmidt, Retzlaff und Haid, Ann. **390**, 221 (1912).
[5]) Graebe und Kraft, B. **39**. 2507 (1906).

sultate erzielen, oder ist das Arbeiten im geschloßnen Rohr (Autoklaven) überhaupt unnötig oder schädlich.

Es wird hierbei dann im wesentlichen nur die verseifende Wirkung des Alkalis ausgenutzt.

Zuerst hat namentlich Piccard[1]) gezeigt, daß man oft bei Anwendung von verdünnten, wäßrigen oder alkoholischen Laugen bei niedrer Temperatur die Spaltungsstücke leichter und in unversehrterm Zustand fassen kann.

Beispiel einer Schmelze mit alkoholischem Kali[2]).

Dimethylpyranthren aus Tetramethyldianthrachinonyl.

3 g Substanz wurden mit 90 g einer genau bei 175° siedenden Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol (96proz.) drei Stunden lang in lebhaftem Sieden gehalten. (Das alkoholische Kali wurde dargestellt, indem eine klare, möglichst konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthylalkohol so weit eingedampft wurde, bis das Thermometer in der Flüssigkeit 175° zeigte.) Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit 750 ccm Wasser versetzt und dann bei Siedetemperatur Luft durch die weinrote Lösung geleitet. Der zum Teil in Form seines alkalilöslichen Reduktionsprodukts — durch die gleichzeitige Reduktionswirkung des alkoholischen Kalis[3]) — vorhandene Farbstoff fiel dabei vollständig aus, die Lösung wurde farblos. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure wurde der Farbstoff abfiltriert, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

### 3. Kalischmelze der aliphatischen Säuren.

Eine der ersten und meist studierten Anwendungen dieser Methode betraf den Abbau der Säuren der Fettreihe. Namentlich die Frage nach der Lage der Doppelbindung der Ölsäure und ähnlicher Verbindungen schien sich leicht auf Grund der Beobachtung lösen zu lassen, daß diese Substanzen durch schmelzendes Alkali in zwei Säuren zerlegt wurden, eine Operation, die öfters annähernd quantitativ verlief.

So erschien es einleuchtend[4]), daß die Ölsäure

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH = CH \cdot COOH$$

zu formulieren sei, da sie in glatter Reaktion[5]) in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH + H_2CHCOOH\,.$$

Es hat sich seither gezeigt, daß alle Fettsäuren mit normaler Kette derart gespalten werden, daß die Sprengung der Kette zwischen $\alpha$- und $\beta$-Kohlenstoffatom stattfindet.

Nach Wagner[6]) sind dabei als Zwischenprodukte $\beta$-Ketonsäuren anzunehmen, die der Säurespaltung unterliegen:

$$R \cdot CH_2\,CH_2COOH \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_2\,COOH + H_2 \rightarrow R \cdot COOH + HCH_2COOH\,,$$

es entsteht also immer Essigsäure und eine Säure, die um zwei Kohlenstoffatome ärmer ist als die Stammsubstanz.

Ungesättigte Säuren werden, ganz gleich wo die Doppelbindung gelegen

[1]) B. **7**, 888 (1874). — Herzig, M. **12**, 183 (1891). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 65.

[2]) Mansfeld, Diss. Zürich (1907), S. 45.

[3]) Siehe auch Anm. 2 auf S. 429. — Kaliummethylat: Blau, M. **7**, 626 (1886) Brombenzol.

[4]) Marasse, B. **2**, 359 (1869).

[5]) Edmed, Soc. **73**, 632 (1898).

[6]) B. **21**, 3353 (1888).

ist, durch den bei der Schmelze nascierenden Wasserstoff zu Fettsäuren reduziert, vielleicht im Weg über die Dioxysäuren; die Spaltung der Ölsäure wäre demnach folgendermaßen zu formulieren:

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH(OH)—CH(OH) \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3(CH_2)_{14} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$$

$$\downarrow$$

$$CH_3(CH_2)_{14} \cdot COOH + CH_3 \cdot COOH .$$

Siehe dazu S. 1012.

Die Kalischmelze ist somit zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Säuren nicht zu verwenden.

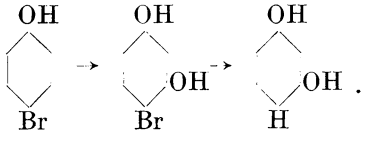
**4. Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe.**

Diese Reaktion, die mehrfach zum Stellungsnachweis von Halogen in cyclischen Verbindungen gedient hat[1]), ist auch nicht mehr als vollkommen verläßlich zu bezeichnen, seit man gefunden hat, daß dabei Umlagerungen stattfinden können.

So erhält man aus den beiden bekannten Dichlor- und Dibromanthrachinonen und ebenso aus Tri- und Tetrabromanthrachinon dasselbe 1.2-Dioxyanthrachinon, das Alizarin[2]).

Salicylsäure entsteht beim Schmelzen von m-Brombenzoesäure mit Kali, während anderseits die Kalischmelze der o-Chlorbenzoesäure viel m-Oxybenzoesäure neben wenig Orthoderivat liefert.

1.3-Dioxybenzol (Resorcin) wird[3]) sowohl aus m-, als auch aus o- und p-Bromphenol beim Schmelzen mit Kali erhalten: dabei wird sonderbarerweise nur aus p-Bromphenol ausschließlich Resorcin gewonnen, während o- und m-Bromphenol daneben noch Brenzcatechin liefern. Ebenso entsteht Resorcin aus p-Chlorbenzolsulfosäure[4]). Diese Umlagerungen lassen sich unschwer so deuten, daß nach stattgehabter Oxydation (Eintritt einer zweiter Hydroxylgruppe) durch Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:




Vielleicht wird auch noch die Beobachtung von Tijmstra von Wichtigkeit werden, daß o- und p-Chlor- und -Bromphenol mit Kaliumcarbonat erhitzt, ohne Atomverschiebung in die Dioxyverbindungen übergehn[5]).

[1]) Weidel und Blau, M. **6**, 664 (1885). — Kircher, Ann. **238**, 349 (1887).

[2]) Hammerschlag, B. **19**, 1109 (1886).

[3]) Fittig und Mager, B. **7**, 1177 (1874); **8**, 362 (1875). — Siehe hierzu auch Blanksma, Chem. Weekblad **5**, 93 (1908).

[4]) Oppenheim und Vogt, Spl. **6**, 376 (1868).

[5]) Chem. Weekblad **5**, 96 (1908). — Siehe auch D. R. P. 197 649 (1908). — Anwendung von Erdalkalicarbonat: D. R. P. 195 874 (1908); 197 607 (1908).

Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung von Hans Meyer, Beer und Lasch[1]), daß diese Umlagerungen meist vermieden werden, wenn man an Stelle der Ätzalkalien die Hydroxyde oder Carbonate des Calciums oder Bariums verwendet.

Es ist einleuchtend, daß hierbei die ortho- (und wahrscheinlich para-) substituierten Derivate leichter reagieren werden, als die nicht (negativ) substituierten Metaderivate. Unter den verschiednen Halogenderivaten werden die Chlorderivate am schwersten, die Jodderivate am leichtesten reagieren.

So wurde Metabrombenzoesäure beim achtstündigen Erhitzen mit wäßriger Barytlösung im Autoklaven bei 190—200° durchaus nicht angegriffen, während Orthojodbenzoesäure schon bei 170° in der gleichen Zeit alles Halogen in Ionenform abgespalten hatte, Orthobrombenzoesäure unter den gleichen Bedingungen ebenfalls reichliche Mengen von durch Silbernitrat fällbarem Halogen lieferte, Orthochlorbenzoesäure dagegen dieser Behandlung widerstand. In den Fällen, wo Reaktion stattgefunden hatte, wurde Salicylsäure und durch teilweise Zerstörung derselben gebildetes Phenol, aber keine Spur von isomeren Oxybenzoesäuren aufgefunden.

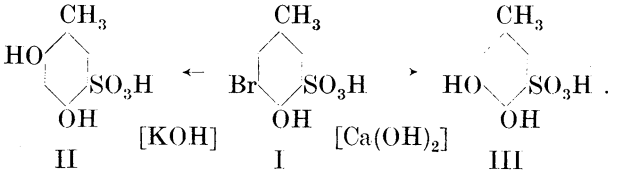
Nach einem Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Co.[2]) erhält man Di- und Polyoxybenzolverbindungen aus den einfach oder mehrfach halogenierten Phenolen oder deren Substitutionsprodukten (ausgenommen die Monohalogensubstitutionsprodukte der Oxybenzaldehyde) durch Erhitzen mit Oxyden oder Hydroxyden der alkalischen Erden.

Die in der Patentschrift gegebenen Beispiele sind alle aus der o- und p-Reihe: aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte die Reaktion bei m-Derivaten nicht, oder nur sehr schwer ausführbar sein.

Fahlberg, List & Co. haben auch ein Verfahren zum Patent angemeldet[3]), Sulfosäuren der Dioxybenzole, ihre Homologen und o-Alkyläther dadurch darzustellen, daß man Monobromphenolsulfosäuren oder deren Derivate mit verdünnter Kalkmilch unter Druck bei Gegenwart von Kupferpulver erhitzt.

Wenn man, wie sonst üblich, die halogenierten Phenolsulfosäuren mit Ätzalkalien umsetzen will, bewirkt die dazu nötige (meist bis 250° oder höher gesteigerte) Temperatur Umlagerungen und eventuell Abspaltung der Sulfogruppe.

So gibt die o-Brom-p-Kresol-o-Sulfosäure I mit Ätzkali bei 170° die Kresorcinsulfosäure II, während sich beim Erhitzen mit wäßrigem Calciumhydroxyd (und Kupfer) ohne Umlagerung Homobrenzcatechinsulfosäure III bildet:




Derartiger Zusatz von Halogenabspaltung fördernden Mitteln (Kupfer, Kupferoxyd, Silber, Silberoxyd, Jodsalze) wird auch sonst empfohlen[3]), ist aber durchaus nicht immer erfolgreich.

Im Gegensatz zu den obenstehenden Angaben läßt sich in der o-Chlorhydro-

[1]) M. **34**, 1669 (1913).
[2]) D. R. P. 249 939 (1912).
[3]) D. P. A. S 35 125 (1913).

zimtsäure das Halogen durch Erdalkalien, auch bei Gegenwart von Katalysatoren, nicht herausnehmen, oder es erfolgt eine abnormale Reaktion[1]).

Dagegen wird beim Erhitzen der Säure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd unter Druck bei 240—250° quantitative Umwandlung in Melilotsäure erzielt[2]).

In neuester Zeit wurde gefunden, daß man durch Erhitzen mit wäßriger Lauge auf hohe Temperatur (300—330°) auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen (Chlorbenzol) glatten Ersatz von Halogen durch Hydroxyl erzielen kann. (Kurt H. Meyer und Bergius, B. **47**, 3155 (1914).

### 5. Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl.

Diese präparativ und technisch so außerordentlich wichtige Reaktion, die nahezu gleichzeitig von Wurtz[3]), Kekulé[4]) und Dusart[5]) aufgefunden wurde, ist auch nicht ohne weitres für Konstitutionsbestimmungen verwertbar, da auch hier Umlagerungen beobachtet worden sind.

So erhält man nicht nur, wie schon erwähnt, aus p-Chlorbenzolsulfosäure, sondern auch aus Phenol-p-Sulfosäure Resorcin[6]).

In der Naphthalinreihe gilt die Regel, daß in $\alpha$-Stellung befindliche Sulfogruppen viel leichter durch Hydroxyl ersetzbar sind, als in $\beta$-Stellung befindliche. Doch gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel. So ergibt $\alpha$-Naphthylamindisulfosäure 1 · 4 · 6 in der Kalischmelze 1-Amino-6-naphthol-4-sulfosäure, und dann 1 · 6-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure[7]).

$\alpha_1$-Oxy-$\beta_1$-naphthoe-$\alpha_2\beta_4$-disulfosäure liefert $\alpha_1\beta_4$-Dioxynaphthalin-$\alpha_2$-sulfosäure[8]) und 1-Oxy-2-naphthoe-4 · 7-disulfosäure gibt 1 · 7-Dioxy-2-naphthoe-4-sulfosäure[9]).

Weitres über das Verhalten von Sulfosäuren der Naphthalinreihe in der Kalischmelze: Winther, Patente der organ. Chemie I, 739 (1908).

Während also die Kalischmelze[10]) für die Ortsbestimmung der Sulfogruppe nicht immer verwertbar ist, sind hierfür zwei Methoden in sehr vielen Fällen wohl geeignet, die den Ersatz der Sulfogruppe durch Carboxyl ermöglichen.

### 6. Ersatz der Sulfogruppe durch den Cyanrest.

Wird ein Gemenge des sulfosauren Salzes (am besten des Kalium-, weniger gut des Calcium- oder Natriumsalzes) mit Cyankalium oder noch besser nach Witts Vorschlag[11]) mit entwässertem Ferrocyankalium der trocknen Destillation unterworfen, so findet nach der Gleichung:

$$R \cdot SO_3K + KCN = R \cdot CN + K_2SO_3$$

Verwandlung des sulfosauren Salzes in Nitril statt[12]).

[1]) Lasch, M. **34**, 1649 (1913).
[2]) Hans Meyer, Beer und Lasch, M. **34**, 1670 (1913).
[3]) C. r. **64**, 749 (1867).
[4]) C. r. **64**, 752 (1867).
[5]) C. r. **64**, 759 (1867).
[6]) Kekulé, Z. f. Ch. **1867**, 301.
[7]) Friedländer und Lucht, B. **26**, 3034 (1893). — D. R. P. 68 232 (1894). — D. R. P. 104 902 (1899).
[8]) D. R. P. 81 938 (1895).
[9]) D. R. P. 84 653 (1895).
[10]) Vielleicht wird das Schmelzen mit Erdalkalihydroxyden oder mit Carbonaten die Verläßlichkeit der Reaktion erhöhen. Siehe D. R. P. 195 874 (1908); 197 649 (1908). Auch hier wird neuerdings die Anwendung von wäßriger Alkalilauge unter Druck bei hohen Temperaturen (über 300°) empfohlen. D. P. A. A 24 627 (1914). — Willson und Kurt H. Meyer, B. **47**, 3160 (1914).
[11]) B. **6**, 448 (1873).
[12]) Merz, Z. f. Ch. **1868**, 33. — Irelan, Z. f. Ch. **1869**, 164. — Garrick, Z. f. Ch.

Bei der Ausführung der Reaktion trachtet man, die Temperatur möglichst wenig hoch steigen zu lassen und das entstandne Nitril möglichst rasch aus dem Bereich der heißen Gefäßwände zu entfernen, um Verkohlung und Rückbildung von Kohlenwasserstoffen hintanzuhalten. Man nimmt zu diesem Behuf einen indifferenten Gasstrom zu Hilfe oder arbeitet mit Benutzung der Luftpumpe[1]).

In halogensubstituierten Sulfosäuren kann zugleich das Halogen durch die Cyangruppe ersetzt werden[2]), eine Reaktion, die sonst in der aromatischen Reihe nicht so leicht verläuft[3]). Nach zwei Patentanmeldungen D. R. P. Anm. F. 35 987 (1913) und 36 193 (1913) läßt sich in der Anthrachinonreihe die Substitution von Chlor durch den Nitrilrest unter Anwendung von Cyankupfer und Pyridin bewirken. Auf diese Weise kann man auch in der Benzolreihe Erfolge erzielen, die Nitrile scheinen indes bei dieser Reaktion nicht in freier Form, sondern als komplexe, pyridin-haltige Verbindungen gebildet zu werden, aus denen man durch Verseifen mit starker Schwefelsäure leicht die entsprechenden Carbonsäuren erhält. So gibt beispielsweise p-Dichlorbenzol in guter Ausbeute Terephthalsäure (Hans Meyer und Alice Hofmann).

Die Methode, die CN-Gruppe an Stelle des Sulfosäurerests einzuführen, ist übrigens in ihrer Anwendung nicht auf die aromatische Reihe beschränkt, findet vielmehr auch in der Pyridin-[4]), Chinolin-[1])[5]) und Isochinolinreihe[6]) vielfache Anwendung.

Wenn auch im allgemeinen hierbei glatte Substitution stattzufinden pflegt, darf doch nicht außer acht gelassen werden, daß bei der hohen Reaktionstemperatur die Sulfogruppen selbst umgelagert werden können, wodurch die Resultate zweideutig werden.

So entsteht aus Orthochinolinsulfosäure in reichlicher Menge Metacyanchinolin.

Die Nitrile werden, meist ohne daß vorher besondere Reinigung nötig wäre, (nach den Angaben auf S. 833) in die korrespondierenden Säuren verwandelt; will man die Rohprodukte reinigen, so wäscht man sie mit Natronlauge, destilliert im Wasserdampfstrom und fraktioniert nochmals, eventuell im Vakuum.

### 7. Direkte Überführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat.

Dieses von V. Meyer aufgefundene Verfahren[7]) ist namentlich in solchen Fällen von Vorteil, wo, wie bei der Sulfobenzoesäure, das Reaktionsprodukt nicht unzersetzt flüchtig ist, und daher nach der Cyankaliummethode nicht erhalten werden kann.

**1869**, 551. — Merz und Mühlhäuser, B. **3**, 709 (1870). — Fittig und Ramsay, Ann. **168**, 246 (1873). — Döbner, Ann. **172**, 111, 116 (1874). — Vieth, Ann. **180**, 305 (1875). — Nölting, B. **8**, 1113 (1875). — Barth und Senhofer, B. **8**, 1481 (1875). — Liebermann, B. **13**, 47 (1880). — Ekstrand, J. pr. (2) **38**, 139, 241 (1888). — B. **21**, R. 834 (1888).

[1]) Lellmann und Reusch, B. **22**, 1391 (1889).

[2]) Barth und Senhofer, Ann. **174**, 242 (1874). — Limpricht, Ann. **180**, 88, 92 (1875).

[3]) Merz und Schelnberger, B. **8**, 918 (1875). — Merz und Weith, B. **10**, 746 (1877).

[4]) O. Fischer, B. **15**, 63 (1882).

[5]) O. Fischer und Bedall, B. **14**, 2574 (1881). — La Coste, B. **15**, 196 (1882). — O. Fischer und Willmack, B. **17**, 440 (1884). — O. Fischer und Körner, B. **17**, 765 (1884). — La Coste und Valeur, B. **20**, 99 (1887). — Lellmann und Lange, B. **20**, 1449 (1887). — Lellmann und Reusch, B. **21**, 397 (1888). — Richard, B. **23**, 3489 (1890).

[6]) Jeiteles, M. **15**, 809 (1894).

[7]) Ann. **156**, 273 (1870). — Ador und V. Meyer, Ann. **159**, 16 (1871). — Barth und Senhofer, Ann. **159**, 228 (1871). — Remsen, B. **5**, 379 (1872).

Gleiche Gewichtsteile von sulfosaurem Kalium und gut getrocknetem ameisensauren Natrium werden innig gemischt und in einer Porzellanschale über offnem Feuer unter beständigem Umrühren anhaltend erhitzt, bis die Schmelze schwarzbraune Farbe angenommen hat. Während der Reaktion tritt der unangenehme Geruch flüchtiger Schwefelverbindungen auf.

Die Schmelze wird in Wasser gelöst, angesäuert und das entstandene Produkt entweder durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel oder durch Wasserdampfdestillation oder dergleichen isoliert:

$$R \cdot SO_3K + \begin{matrix} H \\ | \\ COONa \end{matrix} = R \cdot COONa + HKSO_3 .$$

Ersatz der Sulfogruppe durch den Aminrest: Jackson und Wing, B. **19**, 1902 (1886) — Am. **9**, 76 (1887) — D. R. P. 173 522 (1904) — Sachs, B. **39**, 3006 (1906) ist zu Konstitutionsbestimmungen nicht zu empfehlen, weil hierbei Umlagerungen eintreten können.

Austausch der Sulfogruppen gegen Chlor:

Dieser erfolgt sehr leicht beim Erhitzen der Sulfosäure mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr auf ca. 180° während 6—8 Stunden. (Hans Meyer[1]).

## 8. Anwendungen der Kalischmelze.

Ist auch die Kalischmelze für speziellere Ortsbestimmungen im allgemeinen nicht anwendbar, so ist sie doch, auch jetzt, wo für die meisten Zwecke verfeinerte Methoden zu Gebote stehn, vielfach sehr wohl verwertbar, namentlich dort, wo es gilt, für eine Substanz von noch großenteils oder völlig unbekannter Struktur die Klassenzugehörigkeit zu ermitteln.

Derartige Probleme stellt namentlich die Untersuchung der Naturprodukte und hier hat auch die Kalischmelze ganz außerordentliche Dienste geleistet. So ist namentlich die Chemie der Harze[2]), ferner die Chemie der Pflanzenfarbstoffe[3]), aber auch die Eiweißchemie[4]) durch die Anwendung dieser Methode gefördert worden.

Spezielle Verwendung findet die Kalischmelze ferner:

1. Zur Oxydation von Kresolen und ähnlichen Oxyderivaten zu den entsprechenden Oxysäuren.

Man geht nach dem von Graebe und Kraft angegebnen Verfahren vor, oder arbeitet nach Friedländer und Löw[5]) mit Wasser, Ätznatron und Kupferoxyd im Autoklaven bei 260—270°.

2. Zur Überführung von Naphthalinderivaten in Phthalsäure resp. substituierte Phthalsäuren: D. R. P. 138 790 (1903). — D. R. P. 139 995 (1903); — D. R. P. 140 999 (1903).

3. Zur Überführung von aromatischen Aldehydsäuren in Dicarbonsäuren und von Aldehyden in Monocarbonsäuren.

---

[1]) Siehe auch Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 565 (1913).

[2]) Literaturzusammenstellung bei Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Bornträger, Leipzig 1906, S. 151. — Goldschmiedt und Senhofer, Nachruf für L. Barth, B. **24**, R. 1089 (1891).

[3]) Literatur bei Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1900. — Ferner Hummel und Perkin, Ch. Ztg. **27**, 521 (1903). — Perkin, Ch. Ztg. **26**, 621 (1902); **28**, 667 (1904).

[4]) Literatur: Cohnheim, Roscoe-Schorlemmers Chemie **9**, 44 (1901).

[5]) D. R. P. 170 230 (1906). — Siehe hierzu auch Barth, Ann. **154**, 360 (1870).

So schmelzen Tiemann und Reiner[1]) einen Teil Orthoaldehydosalicylsäure mit 10—15 Teilen Kaliumhydroxyd, unter Zusatz von wenig Wasser. Nach 6—8 Minuten wird erkalten gelassen. Es hat sich Oxyisophthalsäure in vorzüglicher Ausbeute gebildet. Aus 2.3-Oxymethoxybenzaldehyd entsteht in der Kalischmelze bei 215° quantitativ 2.3-Oxymethoxybenzoesäure[2]).

4. Zur Aufspaltung cyclischer Ketone, speziell auch von Chinonen.

Orthophenylbenzoesäure aus Diphenylketon: Pictet und Ankersmit, Ann. **266**, 143 (1891). — Chrysensäure aus Chrysochinon: Graebe und Hönigsberger, Ann. **311**, 269 (1900). — Benzoesäure aus Anthrachinon: Graebe und Liebermann, Ann. **160**, 129 (1871).

5. Zur Verseifung von beständigen Acetylverbindungen. Siehe S. 535.

6. Zur Aufspaltung cyclischer Oxyde.

Euxanthon: Graebe, Ann. **254**, 265 (1889). — Siehe auch S. 760.

7. Zur Entalkylierung von Phenoläthern.

Para-Oxybenzoesäure aus Anissäure: Barth, Z. **1866**, 650. — Meta-Oxybenzoesäure aus Methoxydiäthylphthalid: Bauer, B. **41**, 503 (1908).

8. Zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Erhitzt man einen primären (aliphatischen oder aromatischen) Alkohol 16 Stunden mit dem dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge wasserfreien Ätzkalis im Rohr auf 230°, so entsteht ohne Umlagerungen im Sinn der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}OH + KOH = C_nH_{2n-1}OK + 4\,H$$

quantitativ die korrespondierende Säure[3]).

Die sekundären Alkohole liefern unter den gleichen Umständen in der Hauptsache zwei- bis dreifach kondensierte Alkohole und nur wenig Säuren[4]), daneben reichlich Wasserstoff. Die tertiären Alkohole werden bei 230° kaum angegriffen, liefern daher auch fast kein Gas. Bei höherer Temperatur werden sie unter Sprengung des Moleküls zu Säuren oxydiert[5]).

9. Zur Verseifung resistenter Säurenitrile; siehe S. 834.

---

[1]) B. **10**, 1568 (1877).

[2]) Rupp und Linck, Arch. **253**, 39 (1915).

[3]) Guerbet, C. r. **153**, 1487 (1911). — J. pharm. chim. (7) **5**, 58 (1912). — Bull. (4) **11**, 164 (1912). — Über die ähnliche Reaktion von Hell siehe S. 467.

[4]) Guerbet, C. r. **154**, 222 (1912). — Bull. (4) **11**, 276 (1912).

[5]) Guerbet, C. r. **154**, 713 (1912). — J. pharm. chim. (7) **5**, 377 (1912).

Drittes Kapitel.

# Reduktionsmethoden.

Durch die Reduktion wird im allgemeinen mehr als durch die Oxydation das ursprüngliche Kohlenstoffskelett intakt gelassen, da hierbei nur in Ausnahmefällen[1])[2]) Sprengung von Kohlenstoffbindungen erfolgt.

Doch sind, ebenso wie bei der Oxydation, in vielen Fällen Umlagerungen zu gewärtigen. Semmler[3])[4]), der als erster nachdrücklich hierauf aufmerksam gemacht hat, warnt namentlich vor den Reduktionen in saurer Lösung[2]).

Es sind hier hauptsächlich die folgenden Aufgaben zu lösen:

1. Verwandlung von Ketonen oder Aldehyden in die zugehörigen Alkohole.
2. Zurückführung sauerstoffhaltiger Substanzen auf den entsprechenden Kohlenwasserstoff oder, falls noch andre Elemente, wie Stickstoff, Schwefel usw., vorhanden sind, auf den entsprechenden sauerstofffreien Stammkörper.
3. Umwandlung ungesättigter Substanzen in gesättigte (Hydrierung[5]).
4. Resubstitution, d. h. Abspaltung von Substituenten und Ersatz derselben durch Wasserstoff (Desulfonieren, Dehalogenieren usw.).

## Erster Abschnitt.

## Verwandlung von Ketonen und Aldehyden in die zugehörigen Alkohole.

### 1. Reduktion von Ketonen.

Diese Operation ist namentlich für die Terpenchemie von großer Bedeutung, und zwar ist hier nach Semmler[4]) namentlich die Reduktion nach Ladenburg[6]) angebracht.

Diese besteht bekanntlich in der Einwirkung von Natrium auf absoluten Äthylalkohol, in manchen Fällen, wo höhere Reaktionstemperatur notwendig ist, Amylalkohol[7]), worin die zu reduzierende Substanz gelöst ist.

[1]) So zerfällt Benzoylthiophen in Thiophen und Benzoesäure. Allendorf, Diss. Heidelberg (1898), S. 17.

[2]) Siehe auch unter „Jodwasserstoffsäure" S. 450 und 942.

[3]) Isomerisation bei der Reduktion nach Sabatier und Senderens: Willstätter und Kametaka, B. **41**, 1480 (1908).

[4]) B. **34**, 3123 (1901); **36**, 1033 (1903).

[5]) Hierüber siehe S. 940.

[6]) B. **27**, 78, 1465 (1894). — Ann. **247**, 80 (1889). — B. **33**, 1074 (1900).

[7]) Bamberger, B. **20**, 2916 (1887); **21**, 850 (1888); **22**, 944 (1889). — Bamberger und Bordt, B. **23**, 215 (1890). — Besthorn, B. **28**, 3151 (1895). — Jacobson und

Das Verfahren ist in der Fettreihe, in der Terpenreihe, sowie bei hydroaromatischen Verbindungen überhaupt, in der aromatischen Reihe und bei Pyridinderivaten gleich gut anwendbar.

Nach Diels und Rhodius[1]) zeigt Natriumamylat oftmals dieselben reduzierenden Eigenschaften wie Natrium und Amylalkohol. Nach diesen Autoren ist die Ursache der besondern Reduktionswirkungen dieses Reagens auch nicht die erzielbare höhere Temperatur, da z. B. Benzophenon durch Amylat schon bei 90° reduziert wird, während Natriumäthylat bei 140—150° ohne Einwirkung ist.

Es ist auch zu beachten, daß der Amylalkohol selbst durch das Natrium zum Teil verändert wird. Die entstandenen Produkte[2]) können zu Täuschungen Veranlassung geben.

Windaus und Uibrig fanden, daß sich Cholesterin bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol[3]) mit dem Alkohol kondensiert und dabei durch Ringschluß oder Reduktion in eine gesättigte Verbindung, α-Cholestanol, übergeht.

Über die Reduktion ungesättigter Ketone und Aldehyde siehe S. 945.

Nicht nur Ketone (und Aldehyde), sondern auch die Ester der meisten Carbonsäuren lassen sich nach diesem Verfahren in die zugehörigen Alkohole überführen[4]).

Ausführliche Angaben über die Reduktion aromatischer und gemischt fettaromatischer Ketone mit Natrium und Alkohol haben Klages und Allendorff[5]) gemacht.

Die Reduktionen werden im allgemeinen in der Weise ausgeführt, daß auf einen Teil des Ketons die gleiche Menge Natrium verwendet wird. Das Keton wird in Alkohol gelöst, die Lösung unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt und das Natrium möglichst schnell eingetragen. Auf einen Teil Natrium gelangt die zehnfache Menge Alkohol zur Verwendung. Nach Beendigung der Reduktion wird in die warme alkoholische Lösung Kohlendioxyd eingeleitet und allmählich mit Wasser versetzt. Der Alkohol wird dann unter Anwendung eines Aufsatzes abdestilliert, das zurückbleibende Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und weiter verarbeitet.

Dabei zeigt es sich, daß die rein aromatischen Ketone sowie das Benzoylthiophen bis zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden, während die Acetophenone nur die entsprechenden Carbinole liefern.

Wie die fettaromatischen Ketone verhält sich auch das Michlersche Keton[6]) und sein Homologes, das Tetraäthyldiaminobenzophenon[7]).

Für die Reduktion der Ketone der Terpenreihe gibt Semmler[8]) noch folgende Vorschriften: Man löst das Keton in absolutem Alkohol und fügt ungefähr die $2^1/_2$fache Menge metallisches Natrium zu der unter Rückfluß siedenden Lösung allmählich hinzu. Sollte sich Alkoholat ausscheiden,

---

Turnbull, B. **31**, 897 (1898). — Verwendung von Caprylalkohol: Markownikoff, B. **25**, 3356 (1892). — Markownikoff und Zuboff, B. **34**, 3248 (1901). — Oktylalkohol: Markownikoff, B. **22**, 1311 (1889).

[1]) B. **42**, 1072 (1909).

[2]) Guerbet, C. r. **128**, 511 (1899).

[3]) oder mit fertigem Natriumamylat.

[4]) D. R. P. 148 207 (1904); 164 294 (1905).

[5]) B. **31**, 998 (1898).

[6]) Siehe auch Möhlau und Klopfer, B. **32**, 2148 (1899).

[7]) Allendorff, Diss. Heidelberg (1898), S. 35.

[8]) Die ätherischen Öle **1**, 149 (1905).

so setzt man noch etwas absoluten Alkohol zu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur Gewinnung des entstandenen Alkohols destilliert man nunmehr mit Wasserdampf ab. Gewöhnlich geht hierbei zuerst der Äthylalkohol über, ohne daß erhebliche Mengen des durch Reduktion gewonnenen Alkohols mit überdestillieren. Man wechselt die Vorlage, sobald das Destillat sich trübt. Aus dem Destillat gewinnt man alsdann den Alkohol durch Ausäthern (ev. Aussalzen!); sollte jedoch mit dem Äthylalkohol bereits eine erhebliche Menge des neuen Alkohols übergegangen sein, so destilliert man nochmals die Hauptmenge aus einem Kochsalzbad ab, gießt den Rückstand in Wasser und schüttelt ebenfalls mit Äther aus.

Es ist zu beachten, daß als Nebenprodukte der Reduktion auch noch andre Substanzen: Pinakone und sonstige Kondensationsprodukte, entstehn können.

Zur Trennung der gebildeten Alkohole von noch unangegriffenem Keton eignen sich am besten Hydroxylamin, Semicarbazid, manchmal auch Bisulfitlösung.

Für die Reduktionen von Ketonen der Pyridinreihe[1]) hat Tschitschibabin[2]) die Ladenburgsche Methode modifiziert.

Zur Lösung von 6 g Natrium in absolutem Alkohol werden 10 g Zinkstaub und 8 g Keton zugesetzt und 3—4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die heiße alkoholische Lösung abfiltriert und das Ungelöste mit heißem Alkohol gewaschen. Durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung werden die Pyridylcarbinole ausgefällt.

Über Reduktionen mit Zink und alkoholischer Lauge siehe auch: Zagumenny, Ann. **184**, 175 (1876) und D. R. P. 27 032 (1883). (Amylalkohol.)

Über Reduktionen mit amalgamiertem Zink siehe S. 452.

### 2. Reduktion von Aldehyden.

Die Aldehyde lassen sich nach der Ladenburgschen Methode meist nicht so glatt reduzieren wie die Ketone, da sie dabei Polymerisationen zu erleiden pflegen.

Am meisten bewährt sich hier, für empfindlichere Substanzen, die Reduktion mit Natriumamalgam[3]), wie sie durch folgendes Beispiel illustriert wird.

50 Teile Citronellal werden in 600—700 Teilen absolutem Alkohol gelöst. Man trägt in kleinen Portionen 1000 Teile 5proz. Natriumamalgam und 150 Teile Eisessig mit der Vorsicht ein, daß die Flüssigkeit stets schwach sauer reagiert und jede erhebliche Temperatursteigerung vermieden wird. Man stellt den Kolben in Eiswasser, wenn die Reaktion zu stürmisch verläuft. Nach Beendigung derselben setzt man 50—60 Teile Kaliumhydroxyd hinzu und kocht einige Stunden am Rückflußkühler, um unverändertes Citronellal zu zerstören. Man fügt hierauf Wasser zu und destilliert das gebildete Citronellol im Dampfstrom über. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

Citronellol ist durch Überführung in das entsprechende phthalestersaure Natriumsalz[4]) leicht zu reinigen und wird schließlich im Vakuum destilliert.

[1]) Überführung von Cinchoninon in Cinchonin mittels Äthylalkohol und Natrium: Rabe, B. **41**, 67 (1908).

[2]) B. **37**, 1371 (1904).

[3]) Dodge, Am. **11**, 463 (1890). — Tiemann und Schmidt, B. **29**, 906 (1896). — Ähnlich wird die Reduktion des Dimethylgentisinaldehyds ausgeführt. Baumann und Fränkel, Z. physiol. **20**, 220 (1895). — Siehe auch Claus, Ann. **137**, 92 (1866).

[4]) Siehe S. 466.

Die Reinigung der Alkohole kann im übrigen ebenso wie auf S. 440 beschrieben erfolgen.

Eine sehr vorsichtige Art des Reduzierens ist auch das Verfahren von Wislicenus[1]): Reduktion mit Aluminiumamalgam[2]).

Beispiel[3]): Ein Teil Methylaminoacetobrenzcatechin wird in 30 Teilen heißem Wasser unter Zugabe der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst; beim Erkalten der Lösung krystallisiert das schwerlösliche Sulfat der Base aus. Diese Lösung erwärmt man auf dem Wasserbad, gibt einen Teil Aluminiumspäne und einen Teil 1 proz. Mercurisulfatlösung hinzu und rührt 3—4 Stunden; durch vorsichtigen Zusatz der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure bringt man abgeschiedne Base wieder in Lösung. Um das Reduktionsprodukt in fester Form zu erhalten, kann man die filtrierte Lösung, nachdem durch genaues Neutralisieren mit Barytwasser überschüssige Schwefelsäure und gelöstes Aluminium gefällt ist, im Vakuum eindampfen. Man gewinnt so das Sulfat des Methylaminoalkohols als amorphe Masse; es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol:

$$(HO)_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2NHCH_3 \rightarrow (HO)_2 : C_6H_3 \cdot \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{C}}—CH_2NHCH_3 .$$

Zur Reduktion der Aldosen und Ketosen hat E. Fischer ebenfalls Natriumamalgam angewendet.

Nach Neuberg und Marx[4]) ist hierfür Calcium, bzw. Calciumamalgam besonders geeignet, weil die Trennung der anorganischen Natriumsalze von den Substanzen der Kohlenhydratgruppe entfällt. Man kann auf diese Weise Disaccharide ohne Spaltung reduzieren. Das Calcium wird in Form von Drehspänen verwendet; zur Darstellung des Calciumamalgams dient der käufliche feine Calciumgrieß. Eine geräumige Reibschale aus dickem Porzellan wird im Trockenkasten auf 100° angewärmt, mit der nötigen Menge Quecksilber beschickt, etwas Calcium eingetragen und mit dem gleichfalls angewärmten Pistill verrieben. Dabei tritt die Amalgambildung fast sofort ein und schreitet dann durch Selbsterwärmung auch beim Eintragen der Hauptmenge schnell fort. Man verwendet ungefähr 3proz. Amalgam.

Das bei den Reduktionen entstandene Calciumhydroxyd kann entweder durch gleichzeitiges Einleiten von Kohlendioxyd oder nach Beendigung der Reaktion durch Oxalsäure, Ammoniumcarbonat usw. quantitativ entfernt werden.

Beispiele: 1. Verwendung von Calcium.

Reduktion von d-Glucose zu d-Sorbit.

5 g reiner Traubenzucker werden in 200 ccm Wasser gelöst und unter heftigem Turbinieren in kleinen Mengen mit Calciumdrehspänen versetzt. Während des Versuchs wird andauernd ein lebhafter Kohlendioxydstrom durch die zu reduzierende Flüssigkeit geleitet. Die Reduktion ist beendet, wenn 25—30 g Calcium verbraucht wurden, wozu 4—5 Stunden nötig sind. Das Eintragen des Calciums muß in solchem Tempo geschehen, daß nennenswerte

---

[1]) J. pr. (2) **54**, 18 (1896). — Moore, B. **33**, 2014 (1900). — Fischer und Beißwenger, B. **36**, 1200 (1903). — Ponzio, J. pr. (2) **65**, 198 (1902); **67**, 200 (1903).

[2]) Siehe auch S. 945.

[3]) D. R. P. 157 300 (1904).

[4]) Bioch. **3**, 539 (1907).

Erwärmung vermieden wird. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Lösung zu kühlen. Sobald das Reaktionsgemisch Fehlingsche Lösung nicht oder kaum mehr reduziert, saugt man die eventuell mit Wasser verdünnte Lösung ab, wäscht das Calciumcarbonat auf dem Filter mit heißem Wasser gut aus und dampft das Filtrat im Kohlendioxydstrom auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand in heißem 90proz. Alkohol auf, filtriert und konzentriert wieder. Schließlich wird der Sorbit als Dibenzalverbindung isoliert.

2. Verwendung von Calciumamalgam.

Lactobiotit aus Milchzucker.

Die Reaktion erfolgt in analoger Weise, nur wird ein großer Überschuß an Amalgam verbraucht, so daß es nötig ist, wiederholt von dem Quecksilber-Calciumcarbonatschlamm abzusaugen, bei neutraler Reaktion einzuengen und wieder von neuem zu reduzieren. Das schließlich noch in Lösung bleibende Calcium wird durch Oxalsäure oder Ammoniumcarbonat gefällt, filtriert, bei niedrer Temperatur eingedampft und der Lactobiotit aus dem restierenden Sirup durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther isoliert.

Nach Ekenstein und Blanksma[1]) bildet übrigens die Verwendung von Calciumamalgam statt Natriumamalgam in der Zuckerreihe keinen Vorteil.

Falls keine Gefahr einer Umlagerung besteht, kann man auch in saurer Lösung arbeiten, am besten mit Eisenfeile[2]), Zinkstaub oder Zinkgranalien und Essigsäure[3]).

Auf diese Art, unter Anwendung verdünnter Säure, haben E. Fischer und Tafel das $\alpha$-Acroson in $\alpha$-Acrose verwandelt[4]).

Leicht esterifizierbare Alkohole können dabei acetyliert werden.

So geht Phenylacetaldehyd bei der Reduktion in Essigsäurephenyläthylester[5]), Benzaldehyd in Essigsäurebenzylester über[6]).

Während bei diesen Reduktionen die gleichzeitige Acetylierung eher als störende Nebenreaktion empfunden wird, kann diese Kombination zweier Operationen in andern Fällen sehr verwertbar sein.

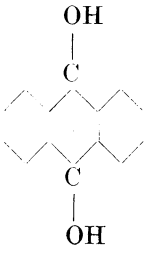
### 3. Reduzierende Acetylierung[7]).

Die Vereinigung von Reduktion und Fixierung der bei dieser Reaktion entstandenen acylierbaren Reste gestattet, leicht veränderliche oder sonst schwer zugängliche, wichtige Derivate darzustellen, aus denen man dann gewöhnlich leicht durch Verseifung und Reoxydation zum Ausgangsmaterial zurückgelangen kann.

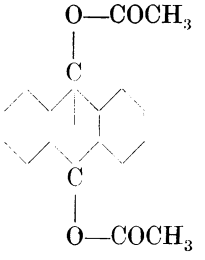
Diese Methode hat es zuerst Liebermann[8]) ermöglicht, die für sich schwer faßbaren unbeständigen Reduktionsprodukte:

---

[1]) Chem. Weekblad **4**, 743 (1907).
[2]) Rabe, B. **41**, 67 (1908).
[3]) Krafft, B. **16**, 1715 (1883).
[4]) B. **22**, 99 (1889).
[5]) Soden und Rojahn, B. **33**, 1723 (1900).
[6]) B. **19**, 355 (1886).
[7]) Siehe außer den zitierten Beispielen noch Hans Meyer, M. **30**, 176 (1909). — Grafmann, Diss. Bern (1910). S. 23, 25. — Nierenstein, B. **43**, 628 (1910); **45**, 500 (1912). — Hirosé, B. **45**, 2474 (1912). — Kehrmann, Oulevay und Regis, B. **46**, 3721 (1913). — Herzig und Wenzel, M. **35**, 75 (1914).
[8]) B. **21**, 436, 442, 1172 (1888). — Siehe auch S. 1017.

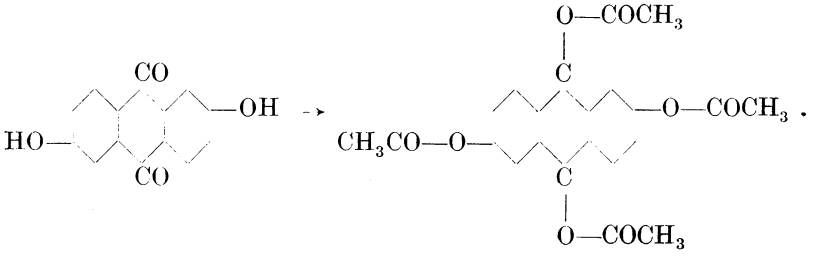


von Anthrachinonen in Form der Derivate:



festzuhalten.

Die Technik des Verfahrens wird durch folgendes Beispiel[1]) erläutert. Reduktion der Anthraflavinsäure:



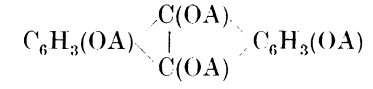
Je 1 Teil Anthraflavinsäure, 3 Teile entwässertes essigsaures Natrium, 3 Teile Zinkstaub und 20 Teile Essigsäureanhydrid werden in einem Kolben am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die ursprünglich grün gefärbte Lösung farblos geworden ist und sich die prachtvoll blaue Fluorescenz der Acetylleukoverbindungen zeigt. Die heiße Lösung wird von dem zusammengeballten Zinkstaub abgegossen und letzterer noch mehrere Male mit heißem Eisessig ausgezogen. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit viel Wasser versetzt, wobei sich nach der Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids die Acetylverbindungen häufig schon in krystallisierter Form abscheiden.

Die Anthraflavinsäure liefert bei dieser Reduktionsmethode zwei Produkte, die sich wegen ihres fast gleichen Verhaltens gegen alle Lösungsmittel nur schwierig voneinander trennen lassen. Nach vielfachen Versuchen hat folgende Methode zum Ziel geführt.

Das Gemenge der beiden Körper wird zunächst wiederholt mit verdünntem etwa 50proz. Alkohol ausgezogen, wobei der größte Teil eines leicht löslichen Stoffs entfernt wird. Der Rückstand wird dann noch wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert und so schließlich in reinem Zustand in Form weißer, seideglänzender Nadeln vom Smp. 274° erhalten.

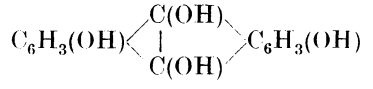
[1]) Lochner, Diss. Berlin (1889), S. 34.

Es liegt ein Acetylprodukt des Oxanthranols der Anthraflavinsäure vor:



Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Benzol. Diese Lösungen fluoreszieren wie die aller in der Mittelgruppe acetylierten Anthranol- und Oxanthranolabkömmlinge schön bläulich. Gegen wäßrige Alkalien ist die Acetylverbindung ziemlich beständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt Anthraflavinsäure in gelblichen Flocken aus.

Je 1 g Substanz wurde in einem Kölbchen mit 10 ccm englischer Schwefelsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich alles mit roter Farbe gelöst hatte. Unter Abkühlung, so daß jede Erwärmung sorgfältig vermieden wurde, wurden dann nach und nach 100 ccm Wasser hinzugefügt. Es schied sich sofort ein schön grüner Körper in Flocken aus, der abfiltriert und auf Porzellan getrocknet wurde. An der Luft ist er ziemlich beständig, doch geht er beim Erwärmen oder in Berührung mit Lösungsmitteln in eine gelbe Substanz über, die sich bei der Analyse und spektroskopischen Untersuchung als Anthraflavinsäure erwies. Es ist kaum zweifelhaft, daß in dem grünen Produkt die unbeständige Verbindung:



vorliegt.

Wird die Lösung des Acetylprodukts in Schwefelsäure beim Versetzen mit Wasser nicht sorgfältig gekühlt, so scheidet sich direkt Anthraflavinsäure aus und zwar verläuft die Reaktion quantitativ und kann zur Bestimmung der Anzahl der Acetylgruppen dienen[1]).

Auch in andern Reihen erhält man auf diesem Weg die meist schön krystallisierenden Leukofarbstoffe leicht und fast augenblicklich, auch da, wo die Leukostufen selbst, ihrer Unbeständigkeit wegen, sehr schwer darstellbar sind.

Derartige Verbindungen von Alkannin, Santalin und Indigo hat Liebermann[2]) dargestellt.

Das Acetylindigweiß ist übrigens auch durch reduzierende Acetylierung in alkalischer Lösung zu erhalten.

Vorländer und Drescher[3]) gehn hiezu folgendermaßen vor: 20 g Indigo werden mit 20 g Ätznatron, 600 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub im Leuchtgasstrom durch Erwärmen im Wasserbad reduziert. Man kühlt dann die Lösung durch Einstellen in Eis ab und acetyliert durch Schütteln mit 60 ccm Essigsäureanhydrid, das man portionenweise mit kleinen Mengen 20 proz. Natronlauge hinzufügt, bis eine Probe des grauweißen Niederschlags an der Luft nicht mehr blau wird. Das mit Zink vermischte Produkt wird von der essigsauren Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit je 75 ccm Aceton ausgekocht. Aus der Acetonlösung fällt das Diacetindigweiß auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus. Ausbeute: 16 g.

---

[1]) Siehe S. 540.

[2]) B. **21**, 442 Anm. (1888); **24**, 4130 (1891). — Dickhuth, Diss. Jena (1893).

[3]) B. **34**, 1858 (1901). — Drescher, Diss. Halle (1902), S. 70.

Um ein zinkfreies Produkt zu gewinnen, kann man die alkalische Indigweißlösung vor dem Zusatz des Essigsäureanhydrids durch Abheben in einen mit Leuchtgas gefüllten Kolben vom Zinkschlamm trennen, oder man acetyliert statt der Zinkstaubküpe eine Hydrosulfitküpe, die man aus 20 g Indigo, 240 g 12proz. Natronlauge, 600 g konzentrierter Hydrosulfitlösung[1]) und 200 ccm Wasser unter Leuchtgas bei 40—50° bereitet.

Beim Arbeiten nach Liebermann ist übrigens der Zusatz von Natriumacetat nicht notwendig[2]). Außerdem ist es zweckmäßig, möglichst bald von den Zersetzungsprodukten zu trennen, die bei der Reduktion von Indigo in der Hitze entstehn und, da sie mit Wasser aus der Essigsäureanhydridlösung als braune amorphe Massen gefällt werden, dem Rohprodukt anhaften.

10 g Indigo werden mit 100 ccm käuflichem Essigsäureanhydrid im siedenden Wasserbad erhitzt und unter beständigem Schütteln allmählich 20 g Zinkstaub zugesetzt. Sobald die Farbe des Kolbeninhalts blaugrau geworden ist, saugt man das Essigsäureanhydrid ab, wäscht das graue Reaktionsprodukt erst mit Eisessig, dann mit Wasser und erhält daraus durch wiederholtes Kochen mit Aceton und Fällen mit Wasser Diacetindigweiß in weißen Nadeln. Ausbeute: 7 g.

Mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig hat Cohn[3]) das Methylen- und Äthylenblau reduzierend acetyliert.

Henrich und Schierenberg haben[4]) in gleicher Weise einen Phenoxazinkörper charakterisiert.

Isatin und 5-Bromisatin liefern bei der reduzierenden Acetylierung das entsprechende Tetraacetyl-1-Methylisatin, das Diacetylisatyd[5]).

Besondre Wichtigkeit hat das Verfahren auch für die Chemie gewisser gelber Pflanzenfarbstoffe, wie dies Herzig und Pollak wiederholt zeigen konnten[6]).

Auch zum Beweis der Phenolbetainformel der Isorosindone und Rosindone wurde die Methode mit Erfolg verwertet[7]).

So werden z. B. 10 g Isorosindonchlorhydrat, 10 g entwässertes Natriumacetat und 50 g Essigsäureanhydrid mit etwas Zinkstaub versetzt, zum Sieden erhitzt und nun portionenweise Zinkstaub bis zur Entfärbunge eingetragen.

Dann wird noch 10 Minuten gekocht, heiß filtriert, mit etwas Eisessig nachgewaschen und 12 Stunden stehn gelassen. Die ausgeschiednen Krystalle werden abgesaugt, durch Waschen mit heißem Wasser vom Zinkacetat beireit, und schließlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisiert:

---

[1]) 1 Liter käufliche, mit schwefliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfitlösung (spez. Gew. 1.37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reduziert, mit Wasser auf 1.9 Liter Gesamtvolumen verdünnt, mit 600 ccm 20proz. Kalkmilch vermischt und nach 12stündigem Stehn vom Niederschlag abgehoben. Während des Prozesses darf die Temperatur nicht über 40° steigen.

[2]) Drescher, a. a. O. S. 72.

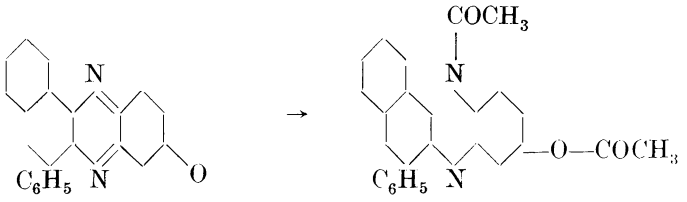
[3]) D. R. P. 103 147 (1898). — Arch. **237**, 387 (1899).

[4]) J. pr. (2) **70**, 373 (1904).

[5]) Kohn und Klein, M. **33**, 929 (1912). — Kohn und Ostersetzer, M. **34**, 788 (1913).

[6]) M. **22**, 211 (1901); **23**, 168 (1902); **27**, 746 (1906). — Galitzenstein, M. **25**, 884 (1904).

[7]) Kehrmann und Stern, B. **41**, 13 (1908).



Isorosindon Diacetylleukoisorosindon.

### 4. Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung

ist ebenfalls öfters mit Erfolg unternommen worden[1]).

Zur Darstellung z. B. von Dipropionylindigweiß werden 5 g Indigo mit 7.5 g Ätznatron, 5 g Zinkstaub und 150 ccm Wasser im Kolben unter Leuchtgas reduziert. Die erkaltete Lösung hebt man vom Zinkschlamm ab und acyliert unter Schütteln und guter Kühlung durch allmählichen Zusatz von 11 g Propionsäureanhydrid, bis eine Probe des Niederschlags an der Luft nicht mehr blau wird. Das graue Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit Aceton ausgekocht; beim Erkalten der heißen Lösungen fällt das Dipropionylindigweiß in weißen kleinen Krystallen zu Boden; der Rest ist aus den Mutterlaugen durch Wasser zu fällen. Es verhält sich wie Diacetindigweiß. Aus Aceton oder Eisessig krystallisiert es in kleinen weißen Krystallen, die sich an der Luft schwach blaugrün färben.

Dibenzoylindigweiß. 10 g Indigo werden mit 10 g Ätznatron, 10 g Zinkstaub und 300 ccm Wasser im Kolben unter Leuchtgas reduziert. Die Küpe wird nach dem Erkalten vom Zinkschlamm abgehoben und mit 27 g Benzoylchlorid und 17 ccm 20proz. Natronlauge, die man abwechselnd in kleinen Portionen zugibt, unter fortwährendem Schütteln und Eiskühlung benzoyliert, bis die alkalische Flüssigkeit an der Luft keinen Indigo mehr bildet. Der graue Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit Aceton ausgekocht; aus den schwach blau gefärbten Lösungen krystallisiert das Dibenzoylindigweiß beim Erkalten aus, der Rest wird aus den Mutterlaugen krystallinisch gefällt. Aus Eisessig oder Aceton umkrystallisiert bildet die Verbindung weiße Krystalle, die sich an der Luft hellgrün färben, sonst aber äußerst beständig sind.

Reduzierende Benzoylierung des Indanthrens: Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. **40**, 390 (1907). Hierbei gelangt der S. 45 beschriebne Apparat von Steinkopf zur Verwendung.

Über die reduzierende Acylierung nach Eckert und Pollak siehe S. 1012.

### 5. Reduzierende Alkylierung.

Zur reduzierenden Alkylierung der Anthrachinone kann man nach Liebermann[2]) etwa folgendermaßen verfahren.

In einem geräumigen Kolben werden 120 g alkoholfeuchtes Anthrachinon mit 180 g Kali, 250 g Zinkstaub, 5 l Wasser und 50 g Amylbromid mehrere

---

[1]) Vorländer und Drescher, B. **34**, 1858 (1901). — Drescher, Diss. Halle (1902), S. 76.

[2]) Ann. **212**, 73 (1882).

Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach und nach weitere 50 g Amylbromid zugegeben. Nach 6—8 Stunden wird das entstandene Amyloxanthranol nach dem Abdestillieren des unverbrauchten Amylbromids abfiltriert und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol usw. gereinigt.

## Zweiter Abschnitt.

# Zinkstaubdestillation.

Im Jahre 1866 zeigte v. Baeyer[1]), daß beim Überleiten der Dämpfe von Phenol und Oxindol über erhitzten Zinkstaub Benzol, resp. Indol, also völlig sauerstofffreie Substanzen, gebildet werden.

Kurze Zeit darauf[2]) haben Graebe und Liebermann in ihrer klassischen Arbeit über das Alizarin dieser Methode die bis jetzt übliche[3]) Ausführungsform gegeben.

Man mischt das Alizarin mit der 30—50fachen Menge Zinkstaub und bringt das Gemisch in eine einseitig verschlossene Verbrennungsröhre, legt noch eine Schicht Zinkstaub vor und läßt eine weitere Strecke im Rohr frei.

Es ist notwendig, durch Klopfen eine nicht zu enge Rinne herzustellen, da sonst leicht beim folgenden Erhitzen der Rohrinhalt herausgeschleudert wird.

Nunmehr wird genau wie bei einer Elementaranalyse vorgegangen, d. h. mit dem Erhitzen langsam vom vordern (offnen) Rohrende nach rückwärts fortgeschritten. Man erwärmt bis zur schwachen Rotglut. Das entstandene Reduktionsprodukt setzt sich in dem leeren, kalt erhaltenen Teil des Rohrs ab. Es ist bereits ziemlich reines Anthracen.

Man kann auch in einem indifferenten Gasstrom (Wasserstoff oder Kohlendioxyd[4]) arbeiten und den Zinkstaub mit Sand oder Bimsstein[5]) vermengen.

Wesentlich ist es, die Temperatur nicht über das unbedingt Erforderliche zu steigern, oftmals auch, die Reduktionsprodukte möglichst rasch aus dem Bereich des erhitzten Zinks zu entfernen, was namentlich durch Arbeiten im luftverdünnten Raum erleichtert wird[6]).

Flavanthrin entsteht durch Erhitzen von Flavanthren mit der 8 bis 10fachen Menge Zinkstaub. Es destilliert dabei nicht aus dem Zink heraus, sondern muß durch Weglösen des Zinks mit Salzsäure, oder durch Auskochen mit organischen Lösungsmitteln isoliert werden: Bohn und Kunz, B. **41**, 2328 (1908).

Statt des Destillierens mit Zinkstaub kann man auch gelegentlich im Einschmelzrohr — bei 220—230° — arbeiten.

Dieses von Semmler herrührende Verfahren ist als Reaktion auf tertiäre Alkohole S. 473 beschrieben.

---

[1]) Ann. **140**, 295 (1866).

[2]) B. **1**, 49 (1868). — Spl. **7**, 297 (1869).

[3]) Es kann aber noch zweckmäßiger sein, die Substanz, gemischt mit der ca. achtfachen Menge Zinkstaub, aus kleinen Retorten zu destillieren. Bohn, B. **36**, 3443 (1903).

[4]) Le Blanc, B. **21**, 2300 (1888). — Irvine und Moodie, Soc. **91**, 537 (1907). — Wasserstoff verstärkt, Kohlendioxyd mildert die Wirkung des Zinkstaubs. Irvine und Weir, Soc. **91**, 1385 (1907).

[5]) Vongerichten, B. **34**, 1162 (1901).

[6]) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3443 (1903).

Noch milder wirkt der Zinkstaub, wenn er durch ein indifferentes Medium verdünnt ist.

Als letzteres dient zweckmäßig ein hochsiedender Kohlenwasserstoff. So führte Binz[1]) Indigo durch Kochen mit der 5fachen Menge Zinkstaub und der 50fachen Menge Naphthalin in Indigoweißzink über.

Nach teilweisem Erkalten kann das Naphthalin durch warmes Xylol od. dgl. weggewaschen werden.

In ähnlicher Weise kann auch Essigsäureanhydrid verwendet werden[2]).

Verstärkt wird die Wirkung des Zinkstaubs durch Zusatz von Natronkalk[3]).

Manchmal ist es von Wichtigkeit, die zu reduzierende Substanz in möglichst reinem Zustand anzuwenden, die Menge des Zinkstaubs sehr zu vergrößern und für feinste Verteilung der Substanz in dem Reduktionsmittel zu sorgen. So geht z. B. Dimroth[4]) folgendermaßen vor:

Die Substanz (reinste krystallisierte Carminsäure) wird in $2^1/_2$ Teilen heißem Wasser gelöst und mit der 50fachen Menge Zinkstaub sorgfältigst verrieben. Nach dem Trocknen bei 110° mischt man je 100 g der Masse mit 250 g frischem Zinkstaub.

Man destilliert aus einem weiten Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom, wobei man noch eine Schicht reinen Zinkstaub vorlegt und möglichst rasch zur Dunkelrotglut erhitzt.

Ähnlich wurde bei der Zinkstaubdestillation der Kermessäure vorgegangen[5]).

Ersatz des Zinks durch andre Metalle ist verschiedentlich versucht worden, aber meist ohne besondern Erfolg.

Schmidt und Schultz[6]) erhielten nach der Gleichung:

$$3\ C_6H_5{-}N{-}N{-}C_6H_5 + Fe_2 = 3\ C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 + Fe_2O_3$$
$$\qquad\qquad\quad O$$

bei der Destillation von Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile mit über 70% Ausbeute Azobenzol[7]).

In andern Fällen ist aber die Verwendung von Eisenstaub oder reduzierter Eisenfeile direkt schlechter befunden worden[8]) als die von Zinkstaub und ebensowenig konnten annehmbare Resultate mit Magnesium- oder Aluminiumpulver erzielt werden[9]), weil sie allzu heftig einwirken.

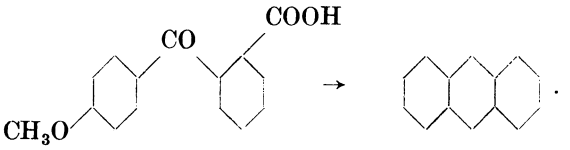
Die Resultate, die man mit der Zinkstaubdestillation erhält, sind, wenn man die Hauptreaktionsprodukte der Beobachtung zugrunde legt, vielfach für Konstitutionsbestimmung von größtem Wert.

Doch muß man sich vor Augen halten, daß hierbei auch nicht selten Ringschlüsse und Umlagerungen beobachtet worden sind.

So liefert[10]) p-Methoxybenzoylbenzoesäure bei der Zinkstaubdestillation Anthracen:

---

[1]) J. pr. (2) **63**, 467 (1901).
[2]) Kunz, B. **41**, 2328 (1908).
[3]) R. Meyer und Saul, B. **25**, 3588 (1892).
[4]) Ann. **399**, 34 (1913).
[5]) Dimroth und Scheurer, Ann. **399**, 58 (1913).
[6]) Ann. **207**, 329 (1881).
[7]) Siehe auch Rotarski, B. **41**, 865 (1908).
[8]) z. B. Scholl und Berblinger, B. **36**, 3443 (1903).
[9]) Irvine und Weir, Soc. **91**, 1389 (1907).
[10]) Nourisson, B. **19**, 2105 (1886).



Orthodimethoxybenzoin liefert Paradimethyltolan (Irvine und Moodie[1]).

Es ist daher bei Schlüssen auf die Konstitution aus den Resultaten der Zinkstaubdestillation Vorsicht am Platz.

Bei der energischen Behandlung mit Zinkstaub, ev. einer wiederholten Destillation im Wasserstoffstrom werden die meisten organischen Substanzen zu völlig sauerstofffreien Produkten abgebaut. Doch gibt es Atomgruppen, die der Reduktion großen Widerstand leisten. Hierher gehört in erster Linie die Methoxylgruppe der Phenoläther $R \cdot OCH_3$, die nach Graebe[2]) gegen Zinkstaub ganz unempfindlich sein soll.

Letztere Angabe ist nun allerdings nicht aufrecht zu erhalten, denn, nicht nur kann, wie weiter oben gezeigt wurde, aus der Methoxybenzoylbenzoesäure Methoxyl abgespalten werden, es wird vielmehr bei genügend gesteigerter Temperatur jeder Phenoläther unter Alkylenabspaltung zerlegt, und das restierende Phenol in normaler Weise reduziert[3]) oder es tritt Methyl an den Kern[1]).

Oxy-$\alpha$-Methylanthrachinone werden bei der Zinkstaubdestillation in Anthracen verwandelt[4]), respektive geben ein kaum trennbares Gemisch von Anthracen und Methylanthracen.

Die einbasischen Fettsäuren werden in der Hauptsache in Kohlendioxyd, Wasserstoff und Äthylenkohlenwasserstoffe zerlegt. Letztere leiten sich in den niedrigern Reihen von den betreffenden Säuren ab, bei den höhern Säuren entstehn dagegen durch Polymerisation und andre sekundäre Reaktionen Produkte, die mit dem Ausgangsmaterial in keinem einfachen Zusammenhang stehn. Analog verhalten sich die zweibasischen Fettsäuren.

Die ein- und zweibasischen einfachen aromatischen Säuren bilden Benzol, eventuell etwas Benzaldehyd. Sobald sich die Konstitution der Säuren auch nur wenig kompliziert, bildet sich eine große Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten[5]).

Eine besondre Art der Zinkstaubreduktion ist die Chlorzink-Zinkstaubschmelze.

Zur Darstellung des Helianthrons z. B. geht man folgendermaßen vor[6]).

10—15 g Chlorzink werden gepulvert, mit wenig Wasser versetzt, um schon bei niedrer Temperatur eine Schmelze zu ermöglichen, und im Metallbad auf 280—290° erhitzt. Unter gutem Umrühren wird dann 1 g 1.1'-Dianthrachinonyl zugegeben, hierauf der Zinkstaub (2—4 g je nach Reinheit) in kleinen Portionen eingetragen. Nach 4 Minuten, von Beginn des Zinkstaubzusatzes an, wird der Versuch unterbrochen, die Schmelze gepulvert, mit viel Wasser oftmals ausgekocht und der Niederschlag gut gewaschen.

---

[1]) Proc. **23**, 62 (1907). — Soc. **91**, 536 (1907).

[2]) Privatmitteilung an Marasse, B. **19**, 2106 (1886).

[3]) Thomas, Arch. **242**, 95 (1904). — Siehe Bamberger, B. **19**, 1818 (1886). — Elimination von Methoxylgruppen beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol: Kostanecki und Lampe, B. **41**, 1327 (1908). — Semmler, B. **41**, 1774, 2556 (1908).

[4]) Fischer und Sapper, J. pr. (2) **83**, 204 (1911). — Dimroth, Ann. **399**, 11 (1913).

[5]) Hébert, C. r. **136**, 682 (1903). — Bull. (4) **5**, 11 (1909).

[6]) Mansfeld, Diss. Zürich (1907), S. 53.

Dritter Abschnitt.

# Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure.

Ungefähr zur gleichen Zeit als die Reduktionsmethode mit Zinkstaub aufgefunden wurde, entdeckte Berthelot[1]) das zweite allgemein anwendbare Verfahren zur vollkommenen Desoxygenierung von organischen Verbindungen.

Berthelot schreibt über seine Methode: (Sie) gestattet, irgend eine organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen, der die gleiche Menge Kohlenstoff und die größtmögliche Menge Wasserstoff enthält ... Sie besteht darin, den organischen Körper mit einem großen Überschuß von Jodwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre 10 Stunden lang auf 275° zu erhitzen.

Die Jodwasserstoffsäure muß von der größten erreichbaren Konzentration, entsprechend dem spezifischen Gewicht 2 sein; den Druck, der sich unter diesen Umständen entwickelt, schätzt Berthelot auf etwa 100 Atmosphären.

Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto mehr Jodwasserstoffsäure wird verlangt: auf 1 Teil eines Alkohols oder einer aliphatischen Säure genügen 20—30 Teile, während aromatische Verbindungen 80—100 Teile erfordern, andre Substanzen, wie Indigo, noch mehr.

Die reduzierende Kraft der Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit ihrer wäßrigen Lösung bei hoher Temperatur; sie ist quantitativ sehr verschieden, je nach der Beschaffenheit der gegenwärtigen organischen Substanz.

Baeyer[2]) betont 1870, daß bei den Berthelotschen Versuchen Jod frei wird, das ohne Zweifel der Reduktion hinderlich ist, und daß das während der Reaktion entstehende Wasser die Säure verdünnt, was auch der beabsichtigten Wirkung entgegensteht. Er versuchte daher den Ersatz der Jodwasserstoffsäure durch Jodphosphonium, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Säure entsteht, nach Hofmanns Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor wieder in Jodphosphonium verwandelt wird, bis endlich nach der Gleichung:

$$PH_4J = PJ + 4\,H$$

alles Jodphosphonium aufgebraucht ist.

Entgegen den Erwartungen Baeyers zeigte sich indessen Jodphosphonium der wäßrigen Jodwasserstoffsäure nicht nur nicht überlegen, es wurden vielmehr die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht so weit reduziert, als es bei den Berthelotschen Versuchen der Fall war. Offenbar deshalb, weil die Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphorwasserstoff viel beständiger ist und unzersetzt Temperaturen verträgt, bei denen die freie Säure sonst vollständig zerlegt wird.

---

[1]) C. r. **64**, 710, 760, 786, 829 (1868). — Siehe auch Berthelot, Ann. chim. pharm. (3) **43**, 257 (1855); **51**, 54 (1857). — Chimie organique fondée sur la synthèse, **1**, 438 (1860). — Lautemann, Ann. **113**, 217 (1860). — Luynes, Ann. chim. pharm. (4) **2**, 389 (1864). — Bull. (2) **7**, 53 (1867); (2) **9**, 8 (1868). — Erlenmeyer und Wanklyn, Ann. **127**, 253 (1863); **135**, 129 (1865).

[2]) Ann. **155**, 267 (1870).

Graebe und Glaser[1]) haben dann die beiden Verfahren gewissermaßen kombiniert, indem sie zur Reduktion des Carbazols folgendermaßen vorgingen:

Je 6 g Carbazol, 2 g roter Phosphor und 7—8 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.72 = 127° Sdp.) — also nur so viel Säure, daß der Wassergehalt derselben genügt, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wieder Jodwasserstoff (und phosphorige Säure) zu bilden — wurden 8—10 Stunden in Röhren aus schwer schmelzbarem Glas auf 220—240° (nicht höher!) erhitzt.

Nach dem Erkalten müssen die Röhren vorsichtig geöffnet werden, weil sie immer freien Phosphorwasserstoff enthalten. Der Inhalt der Röhre ist fast vollkommen fest und besteht zum Teil aus Krystallen, zum Teil aus einer braunen, sirupösen, phosphorige Säure enthaltenden Masse. Man kocht mit Wasser aus, um alles jodwasserstoffsaure Carbazolin zu lösen, filtriert und fällt das Reduktionsprodukt aus der Lösung mit Lauge. Die ausgeschiednen Krystalle werden gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50—60%:

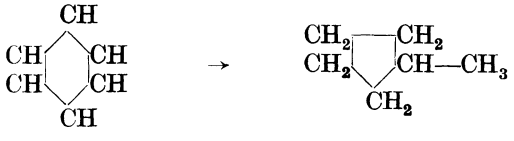
$$C_{12}H_9N + 6\,H = C_{12}H_{15}N.$$

Es wird also hier nicht die höchste Hydrierungsstufe erreicht, doch gelingt auch dies bei Anwendung eines großen Überschusses an Säure und bei länger andauernder Einwirkung (16 Stunden) bei genügend hoher (250—260°) Temperatur[2]).

Es empfiehlt sich, die Luft in den Einschmelzröhren durch Kohlendioxyd zu verdrängen[3]).

In Fällen, welche die Gefahr einer Umlagerung in sich schließen, kann Jodwasserstoffsäure nicht verwertet werden. Namentlich bei der Reduktion cyclischer Verbindungen werden solche Veränderungen beobachtet: Methylengruppen werden teils abgespalten, teils addiert oder treten aus dem Ring in die Seitenkette und umgekehrt[4]).

So entsteht[5]) aus Benzol Methylpentamethylen:



Die komplizierten Seitenketten werden leichter als das Methyl abgespalten.

Die polymethylierten cyclischen Verbindungen unterliegen desto leichter einer Abspaltung, je mehr Methylgruppen sie enthalten.

Über die vortreffliche Reduktionsmethode mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub siehe: Willstätter, B. **33**, 368 (1900). — Willstätter und Iglauer, B. **33**, 1174 (1900). — Koenigs und Happe, B. **35**, 1345 (1902). — Zelinsky, B. **35**, 2678 (1902). — Klages, B. **36**, 1630 (1903).

---

[1]) Ann. **163**, 353 (1872).

[2]) Lucas, B. **21**, 2510 (1888). Reduktion des Anthracens. — Liebermann und Spiegel, B. **22**, 135 (1889); **23**, 1143 (1890). Reduktion des Chrysens.

[3]) Rabe und Ehrenstein, Ann. **360**, 265 (1908).

[4]) Markownikoff, J. pr. (2), **46**, 104 (1892); **49**, 430 (1894). — B. **30**, 1214, **1225** (1897).— Siehe auch S. 942.

[5]) Kižner, Russ. **26**, 375 (1894). — Ch. Ztg. **21**, 954 (1897). — Sabatier, B. **44**, 1986 (1911).

## Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe.

### 1. Methode von Clemmensen[1]).

Nach diesem Verfahren lassen sich Aldehyde, Ketone und Chinone zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduzieren, aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone in die entsprechenden Phenole verwandeln[2]).

Als Reduktionsmittel dienen amalgamiertes Zink und rohe Salzsäure; infolgedessen findet die Anwendbarkeit der Methode ihre Grenze bei Substanzen, die von Salzsäure zersetzt werden; in allen andern Fällen aber hat sie niemals versagt und da sie außerdem in der Anwendung außerordentlich bequem ist und die ausnahmslos mit vortrefflicher Ausbeute gewonnenen Produkte stets sehr rein sind, so dürfte sie berufen erscheinen, größere Bedeutung für präparative Arbeiten zu erlangen und zahlreiche Verbindungen zugänglich zu machen, von denen viele bisher noch nicht beschrieben worden sind.

Man verwendet als „Zink" am besten das im Handel zu niedrigem Preis erhältliche voluminöse, granulierte Metall; um es zu amalgamieren, überläßt man es einige Stunden der Einwirkung 5prozentiger Sublimatlösung von gewöhnlicher Temperatur. Hierauf gießt man die Flüssigkeit vom Metall ab, und bringt, ohne vorher zu waschen oder zu trocknen, in einen Kolben, in den man die zu reduzierende Verbindung und schließlich rohe Salzsäure von genügender Stärke hineingibt. Das Ganze wird schließlich am Rückflußkühler soweit erwärmt, daß gleichmäßig starke Wasserstoffentwicklung eintritt, die man durch häufiges Nachfließenlassen von Säure durch den Kühler in regelmäßigem Gang erhält. — Beispiele:

Reduktion des Anthrachinons zu Anthracen-dihydrid-9.10,

$$C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}\end{>}C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\begin{<}{CH_2}{CH_2}\end{>}C_6H_4 .$$

100 g amalgamiertes Zink wurden mit soviel roher Salzsäure übergossen, daß das Metall völlig von der Säure überdeckt war, und dann 10 g Anthrachinon, die mit Salzsäure zu einer dünnen Paste angerieben waren, hinzugegeben. Beim Erwärmen erschienen innerhalb weniger Minuten Öltropfen im Kühler, die anzeigten, daß die Reduktion begonnen hatte. In den obern Teilen des Kühlers erstarrten die Tropfen zu einer weißen, krystallinischen Masse. Das Kochen wurde dann unter häufigem Nachfließenlassen roher Säure noch einige Stunden im Gang erhalten und hiernach das Reaktionsprodukt, das sich im Kühler angesammelt hatte, herausgespült und in warmem Alkohol aufgenommen. Beim Stehn dieser Lösung schied es sich in glänzenden, schneeweißen, breiten, flachen Nadeln wieder aus, die bei 104—106° flüssig wurden. Nach dem Umlösen aus Alkohol zeigte das entstandene ms-Anthracen-dihydrid den scharfen Smp. 106—107°.

Die Mutterlaugen lieferten beim Einengen noch kleine Mengen des gleichen Kohlenwasserstoffs, enthielten daneben aber einen tiefer schmelzenden, in Alkohol leichter löslichen Körper, der wahrscheinlich mit Anthracen-hexahydrid identisch war und wohl zweifellos infolge weitergehender Reduktion aus dem Anthracen-dihydrid entstanden sein dürfte.

[1]) Orig. Comm. 8th Intern. Congr. Appl. Chem. **1**, 68 (1912). — B. **46**, 1837 (1913); **47**, 51, 681 (1914). — Fischl, M. **35**, 530 (1914). — Johnson und Kohmann, Am. soc. **36**, 1259 (1914). — Leuchs und Lock, B. **48**, 1440 (1915). — Auwers und Borsche, B. **48**, 1727 (1915).

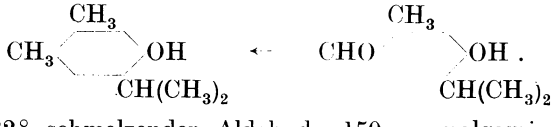
[2]) Leicht reduzierbare Phenole werden noch weiter reduziert, so Alizarin zu Anthracenhexahydrid.

Will man die Bildung dieses Nebenprodukts vermeiden, so empfiehlt sich die Durchführung der Reduktion in folgender, etwas modifizierter Form: Das Zink, die Salzsäure und das Anthrachinon werden in den Kolben gebracht, und letzterer dann mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden, so daß das Reaktionsprodukt in dem gleichen Maß, wie es entsteht, abdestillieren kann. Erhitzt man nunmehr das Gemisch, so geht das Anthracen-dihydrid mit den Wasserdämpfen über und erstarrt im Kühler zu einer krystallinischen Masse; durch stetes Nachtropfenlassen von Säure in den Kolben läßt sich leicht dafür Sorge tragen, daß immer das gleiche Flüssigkeitsvolumen in dem Gefäß vorhanden ist. Auf diese Weise werden aus 5 g Anthrachinon 3.5 g ms-Anthracen-dihydrid gewonnen, das bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmelzpunkt 106—107° aufweist und in seiner Menge ungefähr 81% der Theorie entspricht.

Darstellung von p-Kresol aus p-Oxy-benzaldehyd.

150 g amalgamiertes Zink und 300 ccm Salzsäure (1 : 1) wurden erhitzt, und, sobald die Entwicklung von Wasserstoff begann, 25 g p-Oxybenzaldehyd, in kleinen Quantitäten Salzsäure der gleichen Stärke suspendiert, allmählich durch den Kühler hinzugegeben. Hierzu waren 2 Stunden erforderlich; das Kochen wurde dann — unter Hinzufließenlassen neuer Mengen unverdünnter roher Säure — noch eine weitere Stunde fortgesetzt und hiernach das Phenol, das als gelbliche Schicht auf der Flüssigkeit schwamm, mit Wasserdampf übergetrieben. Erhalten wurden 21 g p-Kresol, die vollständig zwischen 201.5 bis 202.5° übergingen und zu einer schneeweißen, krystallinischen, aus langen, dünnen Nadeln bestehenden Masse erstarrten. Die Ausbeute erreichte demnach ungefähr 95% der Theorie. Nochmals destilliert, ging das p-Kresol konstant bei 201° über.

Darstellung des p-Methylthymols aus p-Thymotinaldehyd.



25 g bei 132° schmelzender Aldehyd, 150 g amalgamiertes Zink und 400 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 1) wurden 3 Stunden unter häufigem Zufügen weiterer Mengen Säure derselben Stärke erhitzt. Innerhalb weniger Minuten bildete sich ein grünliches Öl, das jedoch bald hellfarbig wurde und zum Schluß nur noch wenig gefärbt erschien. Es wurde mit Wasserdampf übergetrieben und erstarrte hierbei schon im Kühler zu einer weißen, krystallinischen Masse. Letztere destillierte (nach dem Absaugen und Trocknen) unter 745 mm Druck bei 250—250.5°, ohne irgendwelchen Rückstand zu hinterlassen. Die in der Vorlage angesammelte, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erstarrte unmittelbar zu glasglänzenden, bei 69—70° schmelzenden Holorhomboedern. Die Ausbeute betrug 20 g, entsprechend etwa 87% der Theorie.

## 2. Verfahren von Wolff[1]).

Aldehyde und Ketone (auch ungesättigte), sowie Aldehyd- und Ketonsäuren in Form ihrer Hydrazone oder Semicarbazone mit Natriumäthylat er-

[1]) Grau, Diss. Jena (1905), S. 35. — Weiland, Diss. Jena (1911). — Mayer, Diss. Jena (1912). — Wolff, Ann. **394**, 86 (1912). — Thielepape, Diss. Jena (1913). — Semmler und Jakubowicz, B. **47**, 1148 (1914).

hitzt, gehn in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, resp. Säuren usw. über. Es hat sich ergeben, daß sehr kleine Mengen Natriumäthylat zur Vollendung der Umsetzung genügen, daß demnach das Natriumäthylat bei dem Prozeß rein katalytisch wirkt.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:

I. $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot NH_2 + CO_2 + NH_3$

$$R\text{—}\overset{H}{C} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O = R \cdot \overset{H}{C} : N \cdot NH_2 + CO_2 + NH_3 .$$

II. $\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!C : O + NH_2 \cdot NH_2 = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot NH_2 + H_2O$

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!C : N \cdot NH_2 (+ NaOC_2H_5) = \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!\!>\!CH_2 + N_2 .$$

III. $R \cdot \overset{H}{C} : O + NH_2 \cdot NH_2 = R \cdot \overset{H}{C} : N \cdot NH_2 + H_2O$

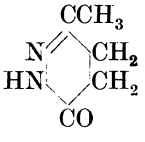
$$R \cdot \overset{H}{C} : N \cdot NH_2 (+ NaOC_2H_5) = R \cdot CH_3 + N_2 .$$

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den bisher bekannten Reduktionsmethoden besteht darin, daß die Reaktion nahezu quantitativ verläuft und auf die Aldehyd- oder Ketongruppe beschränkt bleibt; eventuell vorhandene Doppelbindungen bleiben intakt.

Beispiele.

Überführung von Lävulinsäure in n-Valeriansäure.

Molekulare Mengen Lävulinsäure und Hydrazinhydrat werden vermischt und das sofort entstandene 3-Methylpyridazinon:



nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 5—8 Stunden auf 170° erhitzt, nachdem auf je 10 g Substanz 4 g Natrium, in 50 ccm Alkohol gelöst, zugefügt worden waren. Ausbeute 90%.

Der Rohrinhalt, eine reinweiße Krystallmasse, wurde, wie folgt, aufgearbeitet:

Der größte Teil des freien Alkalis wurde mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft und die Lösung auf dem Wasserbad zur Befreiung von Alkohol eingedampft. Die feste trockne Masse schied, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, n-Valeriansäure als Öl ab, das ganz glatt zwischen 184 bis 185° siedete. Aus der Mutterlauge läßt sich noch eine kleine Menge gewinnen. Da es vorkommen kann, daß etwas Methylpyridazinon sich der Zersetzung entzieht, so ist es zur Gewinnung absolut reiner n-Valeriansäure zweckmäßiger, den Rohrinhalt mit Schwefelsäure anzusäuern und die Fettsäure mit Wasserdampf überzutreiben. Das Destillat wird dann mit Soda abgestumpft und die reine Säure aus dem Natriumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Auch beim Kochen des 3-Methylpyridazinons mit Natriumäthylat am Rückflußkühler entsteht, wenn auch langsam, n-Valeriansäure.

Überführung von Furol in α-Methylfuran (Sylvan).

Man löst das Furol in der gleichen Menge wasserfreiem Äther und läßt diese Lösung langsam unter Eiskühlung in Hydrazinhydrat (molekulare Menge) eintropfen. Sofort nach beendeter Reaktion gibt man Chlorcalcium zu, läßt in Eis stehn und verdunstet den Äther. Es bleibt ein Öl zurück, aus dem sich etwas Azin abgeschieden hat, von dem abgesaugt wird.

17 g Furolhydrazon läßt man langsam in heiße Natriumäthylatlösung, erhalten aus 2 g Natrium in 50 ccm Alkohol, fließen. Die Zersetzung wird in einem geräumigen Kölbchen mit absteigendem Kühler, der mit der Vorlage festschließend verbunden ist, vorgenommen. Zur Vermeidung von Verlusten befindet sich an der Vorlage ein gutwirkender Rückflußkühler. Jeder einfallende Tropfen verursacht lebhafte Stickstoffentwicklung unter vorübergehender Grünfärbung. Man erwärmt dann, wobei der Alkohol und das Methylfuran neben kleinen Mengen Ammoniak überdestillieren. Zur Entfernung von Alkohol schüttelt man das Destillat wiederholt mit gesättigter Kochsalzlösung, trocknet das abgeschiedne Öl mit Kaliumcarbonat und destilliert. Es geht zum größten Teil zwischen 62.5 und 63° (745 mm) über. Die Ausbeute beträgt etwa 70%.

## Vierter Abschnitt.

# Resubstitutionen.

### 1. Abspaltung der Sulfogruppe.

Die Abspaltung der Sulfogruppen aus aromatischen Sulfosäuren erfolgt sehr verschieden leicht; man kann deshalb öfters aus dem Verhalten der Substanz auf die Stellung des Schwefelsäurerests im Molekül schließen.

Im allgemeinen wird[1]) die Abspaltung durch Einleiten von Wasserdampf in das auf geeignete Temperatur (110—220°) erhitzte Gemisch der Sulfosäure mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und eventuell Salzen dieser Säuren bewirkt.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung überhitzten Dampfs (Friedel und Crafts).

Durol- und Pentamethylbenzolsulfosäure werden schon beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zerlegt[2]). Offenbar wirken hier sterische Beeinflussungen.

Die α-ständigen Sulfogruppen von Naphthalin-, Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren werden schon in kalter, verdünnter wäßriger Lösung durch Natriumamalgam abgespalten, während die β-Sulfosäuren unter diesen Umständen unverändert bleiben[3]).

Amalgame der Alkalien und der alkalischen Erden, und ebenso elektrolytisch entwickelter Wasserstoff werden in Patenten[4]) empfohlen.

[1]) Freund, Ann. **120**, 80 (1861). — Beilstein u. Wahlforss, Ann. **133**, 36, 40 (1864). — Armstrong u. Miller, Soc. **45**, 148 (1884). — Bull. (2), **42**, 66 (1884). — Kelbe, B. **19**, 93 (1886). — Jacobsen, B. **19**, 1210 (1886); **20**, 900 (1887). — Friedel und Crafts, C. r. **109**, 95 (1889). — Fournier, Bull. (3), **7**, 652 (1892). — D. R. P. 62 634 (1892). — Unter Druck: D. R. P. 80 817 (1893); 207 374 (1909). — Wasserdampf allein: D. R. P. 82 563 (1895).

[2]) Jacobsen, a. a. O.

[3]) Claus, B. **10**, 1303 (1877). — Friedländer und Lucht, B. **26**, 3030 (1893).

[4]) Frz. Pat. 439 010 (1910). — D. R. P. 248 527 (1912).

p-Sulfozimtsäure geht in alkalischer Lösung beim Stehn mit Aluminiumamalgam in Zimtsäure über[1]).

Zu einer Hydroxylgruppe paraständige Sulfogruppen werden durch Kochen mit 20proz. Salzsäure leicht abgespalten[2]).

Ebenso wirkt Kochen mit verdünnten Säuren auf negativierenden Gruppen benachbarte Sulfogruppen[3]). So wird aus der 1.5-Aminonaphthol-2.7-Disulfosäure die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe glatt entfernt[4]).

In gleicher Weise kann aber auch konzentrierte Schwefelsäure wirken[5]).

Bei der trocknen Destillation der Ammoniumsalze werden nach Caro und V. Meyer ebenfalls vielfach die Sulfogruppen abgespalten[6]), doch scheint das Verfahren nur in der Benzolreihe ausführbar und ergibt zum Teil störende Nebenprodukte.

Die $\alpha$-Naphthylamindisulfosäuren 1 · 4 · 6, 1 · 4 · 7 und 1 · 4 · 8 spalten beim Erhitzen mit Anilin oder p-Toluidin die in 4 befindliche Sulfogruppe unter gleichzeitiger Arylierung der $\alpha_1$-Gruppe ab. D. R. P. 158923 (1905). — D. R. P. 159 353 (1905).

### 2. Ersatz von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff.

Der direkte Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff wird, weil hierbei im allgemeinen allzu energisch wirkende Reduktionsmittel notwendig sind, selten vorgenommen, wenn Konstitutionsbestimmungen ausgeführt werden sollen. Man zieht es vielmehr vor, zuerst an Stelle des Hydroxyls Halogen treten zu lassen und dann dieses gegen Wasserstoff auszutauschen.

Die Verwandlung der Hydroxylverbindungen in Chlorverbindungen wird mit Phosphorpentachlorid, manchmal auch Phosphortrichlorid oder Thionychlorid, zur Milderung der Reaktion meist in Lösungsmitteln, bewirkt. Als solche Lösungsmittel dienen Phosphoroxychlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Zum Entchloren dient dann entweder nach Königs[7]) Eisenfeile in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, oder Zinkstaub und Salzsäure[8]) oder Lauge[9]), ferner Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, endlich Jodwasserstoffsäure, der roter Phosphor oder, nach E. Fischer[10]), Phosphoniumjodid zugesetzt wird.

Vielfach leichter als Chlorverbindungen reagieren die entsprechenden Brom- oder Jodderivate, die man entweder direkt oder durch Umsetzung aus den Chlorverbindungen erhält[11]).

[1]) Moore, B. **33**, 2014 (1900).

[2]) Bucherer und Uhlmann, J. pr. (2), **80**, 201 (1909).

[3]) D. R. P. 57 525 (1891); 62 634 (1892); 64 979 (1892); 73 076 (1893); 75 710 (1894); 77 596 (1894); 78 569 (1894); 78 603 (1894); 82 563 (1895); 83 146 (1895); 81 762 (1895); 90 096 (1895); 84 952 (1895); 89 539 (1896). — Dressel und Kothe, B. **27**, 1199 (1894). — Friedländer und Kielbasinski, B. **29**, 1983 (1896). — Friedländer und Taußig, **30**, 1460 (1897).

[4]) D. P. A. C 13 536 (1905). — Wasserhaltige Schwefelsäure und Quecksilber: D. R. P. 160 104 (1905).

[5]) D. R. P. 42 272 (1887); 42 273 (1887); 81 762 (1895); 90 849 (1897).

[6]) B. **16**, 1468 (1883). — Egli, B. **18**, 575 (1885).

[7]) B. **28**, 3145 (1895). — Busch und Rast, B. **30**, 521 (1897).

[8]) E. Fischer und Seuffert, B. **34**, 797 (1901).

[9]) Ladenburg, Ann. **217**, 11 (1883), setzt auch hier noch Eisenfeile zu.

[10]) B. **17**, 332 (1884); **32**, 692 (1899).

[11]) Haitinger und Lieben, M. 8. 319 (1885). — Byvanek, B. **31**, 2153 (1898). — Siehe auch S. 459, 460.

Kekulé hat die leichte Resubstituierbarkeit von Brom und Jod durch aus Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für diese Halogene in aliphatischen Verbindungen ausgearbeitet[1]).

Die Halogenderivate der aromatischen und Pyridinreihe sind im allgemeinen weit schwerer resubstituierbar; doch können gleichzeitig im Molekül befindliche Atome und Atomgruppen „auflockernd" wirken: so der Stickstoff des Pyridinrings auf $\alpha$- und $\gamma$-ständiges Halogen, negativierende Gruppen in Ortho- oder Parastellung, wie die Nitro-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe bei Benzolderivaten.

Die alkylierten $\gamma$-Chlorchinoline halten ihr Cl-Atom viel fester, als die $\alpha$-Chlorchinoline, und zwar in einem mit dem Molekulargewicht der Alkylgruppe zunehmenden Maß, so daß bei den höher alkylierten $\gamma$-Chlorchinolinen die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (bei 10stündigem Erhitzen in Eisessig auf 270—300°) nicht mehr gelingt, und zur Zinkstaubdestillation gegriffen werden muß[2]).

Sehr bemerkenswert ist anderseits, daß Spuren von Metallen, speziell Kupfer (und Eisen), in ähnlicher Weise das Halogen beweglich machen[3]), und daß auch die Grignardsche Reaktion in sehr vielen Fällen leichte Abspaltung des Halogens ermöglicht. Siehe Spencer und Stokes, Soc. **93**, 68 (1908). — Spencer, B. **41**, 2302 (1908).

Über die Beweglichkeit von Halogenatomen in organischen Verbindungen siehe auch die Zusammenstellung in der Dissertation von Chorower, Zürich (1907). — Siehe auch S. 973 ff.

### 3. Abbau der Carbonsäuren.

Außer durch direkte Abspaltung von Kohlendioxyd (S. 587) oder Kohlenoxyd (S. 589) kann man Carbonsäuren noch in verschiedner Weise in kohlenstoffärmere Verbindungen verwandeln.

Die wichtigste einschlägige Methode, der Hofmannsche Abbau, ist S. 853 besprochen.

Außer dem Hofmannschen Verfahren hat man noch mehrere Wege die Carboxylgruppe abzubauen.

1. Die Lossensche Methode[4]) der Umlagerung gewisser Hydroxylaminderivate durch Kochen mit Wasser:

$$2\,R\cdot C\begin{matrix}NO\cdot CO\cdot R\\OK\end{matrix} + H_2O = 2\,R\cdot COOK + CO\begin{matrix}NHR\\NHR\end{matrix} + CO_2\,.$$

Durch Hydrolyse des entstehenden Harnstoffs erhält man dann die Base $RNH_2$. Diese Methode hat mehrfach Anwendung in der Technik gefunden. Siehe D. R. P. 130 680 (1902) und D. R. P. 130 681 (1902)[5]).

2. Die Reaktionsfolge von Curtius[6]), die von den Säureestern ausgehend über die Säurehydrazide und Azide zu den Urethanen und weiterhin den primären Aminen führt:

$$R\cdot COOCH_3 \rightarrow R\cdot CONH\cdot NH_2 \rightarrow R\cdot CON\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\rightarrow$$

$$\rightarrow R\cdot NH\cdot COOC_2H_5 \rightarrow R\cdot NH_2\,.$$

[1]) Siehe S. 224.
[2]) Wohnlich, Arch. **251**, 526 (1913).
[3]) Ullmann, B. **38**, 2211 (1905). — Ann. **355**, 312 (1907).
[4]) Ann. **185**, 313 (1877).
[5]) Siehe auch Villiger, B. **42**, 3530 (1909).
[6]) J. pr. (2), **50**, 275 (1894).

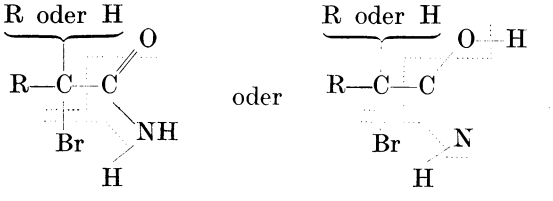
Dieses Verfahren hat die Darstellung des $\beta\beta'$-Diaminolutidins[1]) und der Diaminopyridine[2]) ermöglicht.

3. Die Beckmannsche Methode[3]), welche von der Säure über das Keton und Oxim zum substituierten Säureamid führt, das dann gespalten werden kann:

$$RCOOH \rightarrow R \cdot CO \cdot RH \rightarrow RC(NOH)CR_3 \rightarrow RCONHR \rightarrow RCOOH + NH_2R_1 .$$

Das Beckmannsche Verfahren ist nur in Ausnahmefällen für präparative Zwecke anwendbar.

4. Die aus den primären und sekundären Säuren leicht erhältlichen $\alpha$-Bromfettsäureamide werden unter dem Einfluß von Alkalilauge unter Bildung von Bromwasserstoff und Blausäure nach dem Schema:




abgebaut[4]).

Über weitere Reduktions- und Abbaumethoden siehe bei den betr. Atomgruppen; speziell für den

**Abbau von Säuren $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu $R \cdot COOH$**

hat man folgende Methoden:

1. Normale Fettsäuren und andre, eine längere aliphatische Seitenkette enthaltende Säuren $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ lassen sich nach der Methode von Hell-Volhard-Zelinski (S. 591) in $\alpha$-bromierte Säuren überführen, die durch Kochen mit Alkalien (Barythydrat) oder manchmal bloß Wasser[5]) in $\alpha$-Oxysäuren übergehn.

Die $\alpha$-Oxysäuren lassen sich in verschiedner Weise zu den um ein C-Atom ärmern Säuren abbauen.

a) Durch Kochen mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder Wasserstoffsuperoxyd wird der entsprechende Aldehyd erhalten, der durch weitere Oxydation in die Säure übergeht:

$$R \cdot CHOHCOOH \rightarrow RCOH \rightarrow RCOOH .$$

(Näheres hierüber S. 629.)

b) Durch Erhitzen mit Chromsäure wird dieser Abbau in einem Zug durchgeführt[6]). Das erstere Verfahren pflegt bessere Resultate zu geben. Levene und West empfehlen[7]), diese Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung auszuführen. Auf diese Weise wurde aus Cerebronsäure Lignocerinsäure, aus $\alpha$-Oxystearinsäure Margarinsäure, aus Palmitinsäure Pentadecylsäure erhalten.

---

[1]) Mohr, B. **33**, 1114 (1900). — Amos, Diss. Heidelberg (1902).

[2]) Hans Meyer und Mally, M. **33**, 393 (1912). — Hans Meyer und Staffen, M. **34**, 517 (1913). — Hans Meyer und Tropsch, M. **35**, 189, 207 (1914).

[3]) Siehe S. 908.

[4]) Zernik, Apoth.-Ztg. **19**, 873 (1904); **22**, 960 (1907). — Saam, Ph. C.-H. **48**, 143 (1907). — Mossler, M. **29**, 69 (1908). — Mannich und Zernik, Arch. **246**, 178 (1908).

[5]) Thomsen, Ann. **200**, 81, 86 (1880).

[6]) Dossios, Z. **1866**, 451 (Essigsäure aus Propionsäure). — Baeyer, B. **29**, 1908 (1896), Norpinsäure aus Pinsäure.

[7]) J. Biol. Ch. **16**, 475 (1914).

c) Durch Erhitzen geben die α-Oxysäuren Lactide, die bei der Destillation unter CO-Abspaltung in Aldehyde übergehn[1]):

$$\begin{matrix}\mathrm{RCHOHCOOH}\\ \mathrm{RCHOHCOOH}\end{matrix} \rightarrow \mathrm{RCH}\begin{matrix}\mathrm{O—CO}\\ \mathrm{CO—O}\end{matrix}\mathrm{CHR} \rightarrow \begin{matrix}\mathrm{RCHO}\\ \mathrm{RCHO}\end{matrix} + 2\,\mathrm{CO}\ .$$

Diese Aldehyde werden dann z. B. mit Permanganat zur Säure oxydiert.

2. Verwandlung von Fettsäuren $RCH_2CH_2COOH$ in Säuren $R \cdot COOH$. Fettsäuren der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ werden in α-Bromfettsäuren übergeführt. Die weitre Verarbeitung kann in folgender Weise geschehen.

a) Verfahren von Ponzio[2]).

Die α-Bromfettsäure wird in wäßrig-alkoholischer Lösung in die Jodfettsäure, diese in alkoholischer oder acetonischer[3]) Lösung mit Ätzkali in die ungesättigte Säure und letztere in die dihydroxylierte Säure verwandelt[4]), die dann durch Oxydation mit Permanganat in Oxalsäure und die um 2 C-Atome ärmere Fettsäure gespalten wird[5]).

Man kann auch die Oxydation der ungesättigten Säure mit Ozon ausführen[6]).

Die Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt bei der Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure aus der Jodfettsäure. Durch die alkoholische Lauge wird nicht nur die gesuchte ungesättigte Säure gebildet, sondern auch Oxy- (und Äthoxy-)Säure.

Die Trennung der ungesättigten Säure von der Oxysäure kann durch Behandeln mit niedrig siedendem Petroläther ausgeführt werden, in dem die erstere weitaus löslicher ist[7]).

Auch die Überführung der ungesättigten Säure in die Spaltsäuren bietet in den höhern Reihen Schwierigkeiten, da nebenher mehr oder weniger große Mengen neutraler Produkte entstehn, die schwierig abzutrennen sind.

Beispiel:

Abbau der Lignocerinsäure[8]).

Für die Lignocerinsäure waren die nachfolgenden Zwischenstufen zu durchlaufen:

$C_{21} \cdot H_{43} \cdot CH_2—CH_2 \cdot COOH$ (Lignocerinsäure)
↓
$C_{21}H_{43} \cdot CH_2—CHBr \cdot COOH$
↓
$C_{21}H_{43} \cdot CH_2—CHJ \cdot COOH$
↓
$C_{21}H_{43} \cdot CH = CH \cdot COOH$
↓
$C_{21}H_{43} \cdot CHOH—CHOH \cdot COOH$
↙ ↘
$C_{21}H_{43}COOH$ $COOH \cdot COOH$ .

[1]) Blaise, C. r. **138**, 697 (1904). — Le Sueur, Soc. **85**, 827 (1904).
[2]) Gazz. **34**, (2), 77 (1904); **35** (2), 132, 569 (1905).
[3]) Finkelstein, B. **43**, 1528 (1910).
[4]) Siehe S. 416.
[5]) S. 419.
[6]) S. 409 und Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1124 (1913).
[7]) Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1122 (1913). — Eckert und Halla, M. **13**, 1818 (1913).
[8]) Hans Meyer, Brod und Soyka a. a. O.

Wenn die Lignocerinsäure normale Struktur hätte, so müßte die resultierende Säure $C_{21}H_{43}COOH$ mit Behensäure identisch sein, es wurde indessen eine isomere Säure erhalten.

Darstellung der α-Bromlignocerinsäure.

Je 10 g trockne, fein gepulverte Lignocerinsäure wurden mit der nach der Gleichung:

$$3\,C_{23}H_{47}COOH + P + 11\,Br = 3\,C_{23}H_{46}BrCOBr + HPO_3 + 5\,HBr$$

berechneten Menge trocknem, gereinigtem, rotem Phosphor gut verrieben und unter Feuchtigkeitsabschluß langsam etwas mehr als die berechnete Menge trocknes Brom zutropfen gelassen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, später muß sie durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt werden. Zu Beginn des Versuchs machen sich an den Kolbenwandungen die schönen, leicht flüchtigen Krystalle des Säurebromids bemerkbar, die dann beim Übergang in das bromierte Bromid weniger flüchtig werden und herabschmelzen.

Nach sechsstündigem Erhitzen ist die Reaktion abgelaufen. Man gießt in Wasser, dem man zur Entfernung von überschüssigem Brom etwas schweflige Säure zugefügt hat, kocht zur Zerlegung des Säurebromids und schmilzt die als schweres Öl unter dem siedenden Wasser angesammelte bromierte Säure nochmals nach dem Erstarren und Abpressen mit reinem Wasser um. Zur vollständigen Reinigung der Säure wird sie nacheinander in das Lithium- und Magnesiumsalz verwandelt, wieder abgeschieden und mehrmals aus Petroläther und hierauf aus Eisessig umkrystallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 68·5° zeigt.

α-Jodlignocerinsäure.

Die in Alkohol gelöste Bromlignocerinsäure wurde mit der halben Gewichtsmenge Jodkalium, das in wäßrigem Alkohol gelöst worden war, 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht.

Die gelbliche Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgekocht, bis die entstandene jodhaltige Säure klar zusammengeschmolzen und alles Salz herausgewaschen war. Dann wurde mehrmals aus Eisessig und Petroläther umkrystallisiert. So wurden schließlich konstant bei 74° schmelzende, kleine, farblose Prismen erhalten, die bei der Analyse genau stimmende Zahlenwerte lieferten.

α-Oxylignocerinsäure.

Diese Säure entstand bei allen Versuchen, Jodwasserstoffsäure aus der Jodlignocerinsäure abzuspalten, als Hauptprodukt.

Die jodierte Säure wurde mit der gleichen Menge Kaliumhydroxyd, das in der doppelten Menge Alkohol gelöst war, 6 Stunden lang gekocht.

Finkelstein[1]) empfiehlt für ähnliche Zwecke die Anwendung von Aceton als Lösungsmittel: im vorliegenden Fall bietet indes dieses Reagens keinerlei Vorteil.

Das Reaktionsprodukt wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser eingegossen und erhitzt, bis sich an der Oberfläche eine klare, bräunliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch abgeschieden hatte. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse abgepreßt, gepulvert, gewaschen und getrocknet und schließlich mit bei 20—30° siedendem Petroläther extrahiert. Der Rück-

[1]) B. **43**, 1528 (1910).

stand wurde aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis er den konstanten Schmelzpunkt 92° besaß.

In den niedrig siedenden Petroläther mußte die

ungesättigte Säure $C_{21}H_{43}CH = CHCOOH$

gegangen sein. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels blieb sie als farbloser Sirup zurück, der bald erstarrte und nach dem Umkrystallisieren bei 59° schmolz.

Abbau der ungesättigten Säure $C_{24}H_{46}O_2$ zur Säure $C_{22}H_{44}O_2$.

Die ungesättigte Säure wird in etwas überschüssiger Kalilauge gelöst und nach dem Erkalten die doppelte Menge 2proz. Permanganatlösung langsam eingerührt. Nach einstündigem Stehn in der Kälte wird zwei Stunden lang auf 80° erwärmt. Man läßt erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und löst den Braunstein durch Zusatz von Bisulfit.

Die abgeschiednen, weißen Flocken werden mit Lithiumacetat umgesetzt und das entstandene Lithiumsalz mit Petroläther extrahiert. Es ist beim andauernden Erhitzen in diesem Reagens nicht unbeträchtlich löslich. Man darf daher nicht allzulang extrahieren, sondern muß, wenn der Extrakt merkliche Mengen Asche zu hinterlassen beginnt, aufhören und zur weitern Reinigung das Lithiumsalz mit Thionylchlorid kochen. Dadurch wird die Säure als Chlorid in Lösung gebracht, während die noch vorhandnen Verunreinigungen verharzen und beim nachfolgenden Kochen mit Methylalkohol unlöslich zurückbleiben.

Der Ester wird wieder verseift und mit der abgeschiednen Säure nochmals die ganze Folge der angeführten Reinigungen vorgenommen.

So wurde schließlich eine Säure erhalten, die aus Eisessig oder Petroläther in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt 75°. Die Analyse führt zur Formel $C_{21}H_{43}COOH$.

Da die Reinigung dieser Säure schwierig war und die Ausbeute infolgedessen nicht befriedigte, wurden noch andre Methoden zu ihrer Darstellung versucht. Die Oxydation mit Salpetersäure führte nicht zum Ziel. Dagegen gelang es, die Doppelbindung mit Ozon zu lösen.

Zu diesem Behuf wurde die ungesättigte Säure in getrocknetem Chloroform gelöst und $1^1/_2$ Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff hindurchgeleitet, bis beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftraten.

Es wurde in Eiswasser gegossen und nach längerm Stehn das Chloroform abgetrieben. Im Wasser blieben Tröpfchen zurück, die bald erstarrten und eine Substanz von Aldehydcharakter und vom Schmelzpunkt 54—55° bildeten.

Dieses Zwischenprodukt wurde in der beschriebnen Weise mit 2proz. Permanganatlösung weiteroxydiert und lieferte nun leicht die weiter oben charakterisierte Säure. (Isobehensäure.)

b) Verfahren von Crossley und Le Sueur[1]).

Die α-Bromfettsäureester werden mit Diäthylanilin oder Chinolin erhitzt. Dabei sollen Acrylsäureester entstehn, die in der beschriebnen Weise abgebaut werden könnten.

Das Verfahren hat sich nicht allgemein bewährt[2]).

---

[1]) Soc. **75**, 162 (1899). — Siehe auch Volhard und Weinig, Ann. **280**, 252 (1894). — Perkin, Soc. **69**, 1470 (1896). — Wahl, C. r. **132**, 693 (1901). — Rupe und Lotz, B. **35**, 4265 (1902). — Fichter und Pfister, B. **37**, 1998 (1904). — Siehe S. 592.

[2]) Unveröffentlichte Beobachtungen von Hans Meyer und Soyka. — Siehe auch Eckert und Halla, M. **34**, 1816 (1913).

c) Reaktion von Krafft[1]:

Durch Destillation einer Mischung des fettsauren und essigsauren Bariums entsteht das gemischte Keton $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus dem durch Oxydation mit Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat die Säure RCOOH neben Essigsäure resultiert.

Auf diese Art wurde die normale Struktur der Stearinsäure und ihrer niedrigern Homologen bis zur Caprinsäure herab erwiesen. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind sehr schlecht.

d) Reaktion von Dakin[2]).

Bei der Destillation von fettsaurem Ammonium mit 3proz. Wasserstoffsuperoxyd entstehn (neben niedrigern Fettsäuren und Aldehyden) nach dem Schema:

$$R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot COCH_3$$

Ketone, die als Semicarbazone oder Paranitrophenylhydrazone isoliert und entsprechend weiter abgebaut werden können.

### 4. Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $R \cdot R_1CHCHO$

lassen sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat enolisieren[3]).

Die entstandenen Enolacetate $R \cdot CH : CHOCOCH_3$, resp. $R \cdot R_1C : CH\,OCOCH_3$ geben bei der Oxydation mit Ozon oder Permanganat, im erstern Fall eine Säure RCOOH, im letztern ein Keton $RCOR_1$[4]).

---

[1]) B. **12**, 1672 (1879); **15**, 1706 (1882).
[2]) J. Biol. Chem. **4**, 221, 227, 235 (1908).
[3]) Siehe S. 527.
[4]) Semmler, B. **42**, 584, 962 (1909); **43**, 1890 (1910).

Dritter 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 Nachweis dieser Atomgruppe dienen können, gibt es noch für die einzelnen Bindungsformen, in denen sich die OH-Gruppe befindet, charakteristische Spezialreaktionen.

### 1. Reaktionen der primären Alkohole: $R-\overset{H}{\underset{H}{C}}-OH$.

A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher[1]).

Man verwandelt den zu untersuchenden Alkohol durch Jod und amorphen Phosphor[2]) in sein Jodid. Die bequemere Jodierungsmethode mit Jodwasserstoffsäure ist unstatthaft, weil sie eventuell zu Umlagerungen Anlaß geben kann.

Von den kohlenstoffärmern Jodiden (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen zu der folgenden Operation 0.3 g; von den kohlenstoffreichern, bei denen neben der Bildung des Nitrokörpers stets Abspaltung von Alkylen statthat, nimmt man 0.5—1.0 g.

Diese Jodidmenge bringt man in ein Destillierkölbchen von wenigen Kubikzentimetern Inhalt, mit seitlich angeblasnem, etwa 20 cm langem Rohr, in das vorher eine kleine Menge trocknes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodids), das mit seinem gleichen Volumen feinem, trocknem, weißem Sand innig verrieben ist, eingefüllt wurde.

Man wartet einige Augenblicke, bis die unter Wärmeentwicklung erfolgende Reaktion:

$$RCH_2J + AgNO_2 = RCH_2NO_2 + AgJ$$

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 Flüssig-

[1]) B. **7**, 1510 (1874); **9**, 539 (1876). — Ann. **180**, 139 (1875). — Siehe auch Demjanow, B. **40**, 4394 (1907).

[2]) Beilstein, Ann. **126**, 250 (1863).

keit 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 niedrigern Reihen) intensiv dunkelrot (Bildung von erythronitrolsaurem Salz). Siehe Hantzsch und Graul, B. **31**, 2854 (1898).

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 Gutknecht[1]) liefert diese Reaktion noch in der Octylreihe gute Resultate. Versuche des Verfassers zeigten, daß auch noch das Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$ deutlich reagiert. — Aromatische Alkohole (Benzylalkohol) geben die Reaktion nicht.

B. Nach Stephan[2]) reagiert Phthalsäureanhydrid unter Zusatz eines geeigneten Verdünnungsmittels auf dem Wasserbad 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. Erhitzt man aber die Komponenten ohne Verdünnungsmittel auf 110—120°, so reagieren auch sekundäre Alkohole recht leicht. Pickard und Littlebury, Soc. **91**, 1978 (1907). — Pickard und Kenyon, Soc. **91**, 2059 (1907).

Der betreffende Alkohol wird mit dem gleichen Gewicht fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid und dem gleichen Volum Benzol ca. 2 Stunden lang gekocht, der gebildete saure Ester durch Schütteln mit Sodalösung an Alkali gebunden, stark mit Wasser (bis zur klaren Lösung) verdünnt, mit Äther erschöpft (zur Entfernung der Verunreinigungen), mit wäßriger oder alkoholischer Lauge verseift und der regenerierte Alkohol mit Dampf übergetrieben. Die Phthalestersäuren lassen sich oftmals auch zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther reinigen.

Sie geben auch öfters charakteristische Silbersalze. So läßt sich das Silbersalz des d-Citronellolderivats aus Benzol und Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 125°[3]). Das phytolphthalestersaure Silber ist in Äther und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 119°[4]).

Manche Phthalestersäuren sind leicht durch Hitze zersetzlich, wobei Phthalsäure und ungesättigter Alkohol entstehn. (Phytadien aus Phytol, Phyten aus Dihydrophytol.) Man nimmt in solchen Fällen die 4fache Menge Benzol und erhitzt auf dem Wasserbad (nicht direkt) bis fünf Stunden lang.

Um die Estersäuren zu reinigen, kann man sie in Form eines ätherlöslichen Salzes von Phthalsäure, mittels eines wasserlöslichen von Anhydrid und Alkohol trennen.

Nach Henderson und Heilbron[5]) bewährt sich die Phthalsäureester-

[1]) B. **12**, 620 (1879).

[2]) J. pr. (2), **60**, 248 (1899); **62**, 523 (1900). — Semmler und Barthelt, B. **40**, 1365 (1907). Diese Methode ist namentlich in der Terpenreihe erprobt worden. — Schimmel & Co., B. **1899**, II, 17, 41; **1900**, I, 44; **1900**, II, 45. — Roure-Bertrand Fils, B. I, **3**, 35, 38 (1901); B. I, **9**, 21 (1904). — Hesse, B. **36**, 1466 (1903). — Über eine etwas andere Arbeitsmethode siehe Charabot, Bull. (3), **23**, 926 (1900). — Roure-Bertrand Fils, B. I, **4**, 15 (1904). — Fr. P. 374 405 (1907). — Enklaar, B. **41**, 2086 (1908). — Schimmel & Co., B. **1910**, I, 107. — Elze, Ch. Ztg. **34**, 538, 857 (1910). — Semmler und Feldstein, B. **47**, 2687 (1914).

[3]) Schimmel & Co., B. **1909**, I, 98. — Siehe auch Erdmann und Huth, J. pr. (2) **56**, 40 (1897). — Mayer und Neuberg, Bioch. **71**, 178 (1915).

[4]) Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 87 (1910).

[5]) Soc. **93**, 293 (1908).

methode auch in Fällen, wo Benzoylierung und Acetylierung nicht zu befriedigenden Resultaten führen. Sie versagt nach unveröffentlichten Beobachtungen von Hans Meyer und Swoboda bei den hochmolekularen Fettalkoholen (Ceryl- und Cetylalkohol).

Das Verfahren kann auch zu quantitativen Bestimmungen verwertet werden. Schimmel & Co. gehn z. B.[1]) zur Analyse des Citronellöls folgendermaßen vor.

In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler werden 2 g Öl mit 2 g Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzol 2 Stunden lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit 60 ccm $^1/_2$n-Kalilauge 10 Minuten lang durchgeschüttelt. Während dieser Zeit bleibt der Kolben mit einem eingeschliffnen Stopfen verschlossen. Das Anhydrid ist dann in neutrales Kaliumphthalat und die Geraniolestersäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Der Überschuß an Kalilauge wird mit $^1/_2$n-Schwefelsäure zurücktitriert. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter multipliziert mit 0.028 gibt die noch vorhandene Menge Alkali an.

Das Geraniol kann hier nicht durch Acetylierung bestimmt werden, weil das anwesende Citronellal dabei in Isopulegolacetat übergeführt würde.

Über die Umwandlung auch von tertiären Alkoholen (Linalool) in Phthalestersäuren mittels trockner Natriumalkoholate siehe: Tiemann und Krüger, B. **29**, 902 (1896).

In analoger Weise liefern die primären Alkohole auch mit den Anhydriden schwer flüchtiger einbasischer Säuren unter geeigneten Bedingungen entsprechende Ester[2]).

Über saure Bernsteinsäureester siehe: Pickard und Littlebury Soc. **101**, 109 (1912).

Spaltung racemischer Phthalate durch Brucin: Pickard und Littlebury Proc. **24**, 217 (1909).

C. Namentlich für primäre Alkohole von höherm Molekulargewicht ist die Reaktion von Hell[3]) verwertbar. Beim Erhitzen mit Natronkalk werden nämlich die primären Alkohole nach der Gleichung[4]):

$$R \cdot CH_2OH + KOH = R \cdot COOK + 2\,H_2$$

unter Freimachung von 2 Molekülen Wasserstoff in die zugehörigen Säuren verwandelt. Die weitergehende Zersetzung der Säure:

$$R \cdot COOK + KOH = R \cdot H + K_2CO_3$$

erfolgt bei nicht viel höherer Temperatur. Es wäre daher bei den niedrigern Alkoholen auf eine entsprechende Reinigung des gebildeten Wasserstoffs von gasförmigen Kohlenwasserstoffen Rücksicht zu nehmen. Bei den höhern Alkoholen dagegen übt die Bildung dieser Nebenprodukte, da sie nicht flüchtig sind, keinen Einfluß auf das Resultat.

Das Volum des bei der Reaktion entwickelten Gases ist ein Maß für die Molekulargröße des untersuchten Alkohols. Ebenso kann natürlich die Methode von Hell zur qualitativen und quantitativen Bestimmung eines primären Alkohols von bestimmtem Molekulargewicht dienen.

---

[1]) B. f. **1899**, II, 17.

[2]) Fr. P. 374 405 (1907). — D. R. P. 209 382 (1909).

[3]) Ann. **223**, 269, 274, 295 (1884). — Schwalb, Ann. **235**, 106 (1886). — Mangold, Ch. Ztg. **15**, 799 (1891).

[4]) Dumas und Stas, Ann. **35**, 129 (1841). — Brodie, Ann. **67**, 202 (1848): **71**. 149 (1849). — Nef, Ann. **318**, 173 (1901). — Siehe auch S. 429.

Ausführung der Bestimmung. In einem nach dem Prinzip von Lothar Meyer[1]) konstruierten Luftbad[2]) *B* (Fig. 225), in das mit Kork das Rohr *i* und ein Thermometer eingesetzt sind, wird die Substanz erhitzt. Hell verwendet die fein gepulverte Probe direkt mit Natronkalk innig gemischt. Seither haben A. und P. Buisine[3]) konstatiert, daß man noch zuverlässigere Resultate erhält, wenn man den flüssigen oder geschmolznen Alkohol zuerst mit dem gleichen Gewicht ($^1/_2$—1 g) fein gepulvertem Ätzkali in der Wärme verreibt. Die nach dem Erkalten harte Masse wird pulverisiert und mit 3 Teilen Kalikalk (auf 1 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 zugeschmolzne Röhre *k*, die das Rohr nahezu ausfüllt, eingeschoben. Durch das in den Kautschukstopfen *p* eingepaßte enge Röhrchen *r* wird dann luftdichte Verbindung mit einer vollständig mit Quecksilber gefüllten und mit einem Dreiweghahn *h* versehenen Hofmannschen Gasbürette hergestellt.

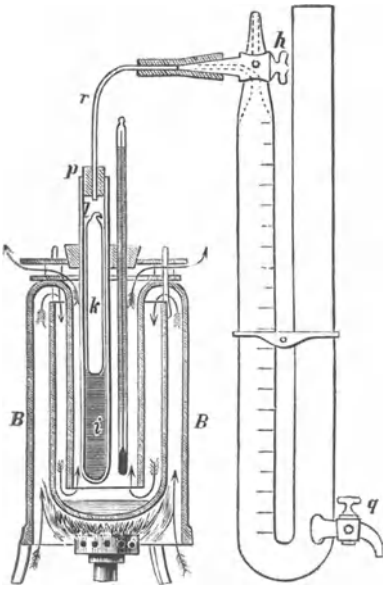


Fig. 225. Reaktion von Hell.

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 *q* wird jetzt ein Vakuum erzeugt und untersucht, ob der Apparat luftdicht schließt, der Quecksilberstand in der Bürette sich also nach einiger Zeit nicht ändert.

Nun wird langsam angewärmt und dann so lang auf 300—310° erhitzt, bis das Niveau der Quecksilbersäule 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 Natronkalk an.

Andernfalls hat man die Tension des Wasserdampfs w zu berücksichtigen.

Aus dem abgelesenen Volumen v findet man das korrigierte Volumen:

$$V = \frac{v \cdot (b - w)}{760\ (1 + 0.003\,665\ t)}$$

und das Gewicht des Wasserstoffs in Milligrammen:

$$G = 0.0896 \cdot V.$$

---

[1]) B. **16**, 1087 (1883).
[2]) Oder einfacher einem Sand- oder Graphitbad. Kuhn, Diss. München (1909), S. 15.
[3]) Monit. scient. **1890**, 1127. — Bull. (3), **3**, 567 (1890).

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. 226), das ein Steigrohr *K* zur Kondensation der Quecksilberdämpfe trägt.

Bemerkungen zur Hellschen Methode. Wenn man nicht einen reinen Alkohol untersucht, sondern etwa in Naturprodukten (Wachs od. dgl.) qualitativ und quantitativ auf das Vorhandensein von primären Alkoholen prüft, kann man oftmals die gefundene Wasserstoffzahl nicht verwerten, weil auch andre Substanzen (Harze usw.) beim Erhitzen mit Natronkalk Gase (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) entwickeln. Die Ausbeute an Säure aus kompliziertern Alkoholen ist natürlich auch durchaus nicht quantitativ, so erhielten[1]) Willstätter, Mayer und Hüni aus dem Dihydrophytol nur ca. 50% Phytansäure; die Oxydation mit Chromsäure[2]) liefert hier bessere Resultate.

Enthält das Wachs ein Lacton, so wird letzteres durch den Natronkalk in die Oxysäure verwandelt, was zu Täuschungen Veranlassung geben kann[3]).

Über das Verhalten der primären, sekundären und tertiären Alkohole gegen Ätzkali, siehe S. 437.

D. Reaktion von Jaroschenko[4]). Aus primären Alkoholen entsteht mit Phosphortrichlorid nach der Gleichung:

$$R \cdot CH_2-OH + PCl_3 = RCH_2-OPCl_2 + HCl$$

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 Wasserbad erwärmt und dann rektifiziert.

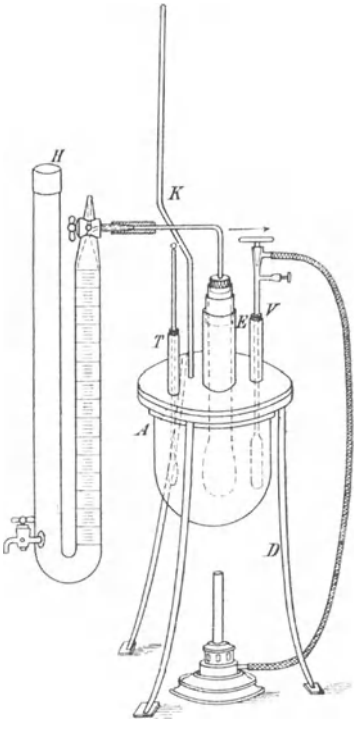


Fig. 226. Apparat von A. und P. Buisine.

E. Natürlich kann man für die Diagnose von primären Alkoholen auch ihre Überführbarkeit in Aldehyd und Säure vom gleichen Kohlenstoffgehalt verwerten, nur sind diese Oxydationen nicht immer leicht und glatt ausführbar. — Siehe hierzu S. 398.

F. Über Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit primärer Alkohole siehe S. 474.

G. Nur primäre Alkohole liefern Alkylschwefelsäuren.

H. Mit Brom[5]) reagieren die primären Alkohole, im Gegensatz zu den sekundären, nur sehr wenig energisch.

[1]) Ann. **378**, 103 (1910).
[2]) Siehe S. 399.
[3]) Siehe dazu Hans Meyer und Soyka, M. **34**, 1171 (1913).
[4]) Russ. **29**, 223 (1897). — Menschutkin, Ann. **139**, 343 (1866). — Kowalewsky, Russ. **29**, 217 (1897).
[5]) Etard, C. r. **114**, 753 (1892). — Lobry de Bruyn, B. **26**, 272 (1893). — Ipatjew, J. pr. (2), **53**, 257 (1896). — Ipatjew und Grawe, C. **1901**, II, 1201. — Bugarsky, Z. phys. **38**, 561 (1901); **42**, 545 (1903). — Siehe auch S. 470, Anm. 5.

J. Primäre Alkohole können[1]) nicht durch wäßrige Salzsäure in ihre Chloride übergeführt werden, wohl aber durch kochende Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.49) oder Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.7).

## 2. Reaktionen der sekundären Alkohole: $R-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{|}{C}}-OH$.

A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher[2]).

Die Reaktion wird wie in der primären Reihe die Nitrolsäureprobe angestellt, nur muß das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr 1 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 Zustand ab und kann dann mit blauer Farbe in Chloroform gelöst werden. Die Pseudonitrole besitzen scharfen, zu Tränen reizenden Geruch, ähnlich dem des Nitrosobenzols.

Während nun in Mischungen primärer und sekundärer Alkohole die Nitrolsäurebildung immer gleich gut gelingt, wird die Pseudonitrolreaktion schon durch die Anwesenheit geringer Mengen primären Jodids merklich gestört und durch große Mengen ganz verwischt. Das primäre Jodid bleibt also in Mischungen immer leicht nachweisbar, das sekundäre mit Sicherheit nur dann, wenn seine Menge wesentlich vorwiegt[3]). Die Reaktion gelingt in der aliphatischen Reihe nur bis einschließlich der Amylalkohole[4]).

B. Sekundäre Alkohole reagieren mit Brom schon bei gewöhnlicher Temperatur in explosionsartig heftiger Weise, ohne daß sich primär Bromwasserstoff entwickelt[5]).

C. Während im allgemeinen die sekundären Alkohole ebenso wie die primären durch Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder nur schwer, und dann in sekundäre Halogenkohlenwasserstoffe verwandelt werden, geben Alkohole $-\overset{\overset{R}{|}}{CH}-CHOH$ (auch ungesättigte) der Terpenreihe hierbei tertiäre Halogenide[6]); ungesättigte sekundäre Alkohole der Fettreihe dagegen die sekundären Chloride[7]).

D. Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. = 1.49) führt beim Kochen[1]) quantitativ in Bromide über, ungesättigte Alkohole können dabei unter Bromwasserstoffabspaltung in Diäthylenkohlenwasserstoffe übergehn, während die entsprechenden Chlorderivate stabil sind[8]).

---

[1]) Norris, Am. **38**, 627 (1907).
[2]) Literatur siehe S. 465, Anm. 1.
[3]) V. Meyer und Forster, B. **9**, 539, Anm. (1876). — Demjanow, B. **40**, 4394 (1907).
[4]) Gutknecht, B. **12**, 624 (1879).
[5]) Henry, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 424. — Rec. **26**, 118 (1907).
[6]) Kondakow, B. **28**, 1618 (1895). — Kondakow und Lutschinin, J. pr. (2), **60**, 257 (1899); **62**, 1 (1900).
[7]) Abelmann, B. **43**, 1579 (1910).
[8]) Abelmann, B. **43**, 1577 (1910).

E. Reaktion von Chancel[1]). Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf primäre Alkohole nur neutrale Verbindungen (Ester der Salpetersäure und salpetrigen Säure) entstehn, bilden die sekundären (und wahrscheinlich auch die höhern tertiären, was nicht untersucht ist) unter Spaltung des Alkohols sauer reagierende Nitroalkyle, die charakteristische Kalium- und Silbersalze liefern.

Man übergießt in einer Eprouvette 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spez. Gewicht 1.35), erwärmt und verdünnt, wenn die Reaktion vorüber ist, mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Die Ätherschicht wird abpipettiert, 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 höhern Reihen, nicht aber beim Isopropylalkohol.

F. Beim Behandeln mit Phosphortrichlorid (siehe Reaktion D der primären Alkohole) erhält man ca. 80% ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

G. Bei der Oxydation geben die sekundären Alkohole Ketone, unter Umständen indes auch Ketonsäuren[2]) mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

H. Esterifizierungsgeschwindigkeit mit Essigsäure, siehe S. 474.

### 3. Reaktionen der tertiären Alkohole: $R-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-OH$.

A. Beim Behandeln der Jodide nach V. Meyer und Locher tritt keine Färbung ein.

B. Tertiäre Alkohole reagieren mit Brom, auch im Sonnenlicht, erst in der Wärme. Am stärksten werden Alkohole angegriffen, die neben der $\equiv C-OH$-Gruppe eine $= CH$-Gruppe haben, schwächer, die eine $CH_2$-Gruppe, und ganz schwach, die eine $CH_3$-Gruppe benachbart haben[3]). — Siehe auch unter K.

C. Mit Phthalsäureanhydrid tritt keine Reaktion ein[4]).

D. Reaktion von Chancel: Siehe sekundäre Alkohole (E).

E. Mit Phosphortrichlorid bilden sich die entsprechenden Alkylchloride nahezu quantitativ.

F. Reaktion von Denigès[5]). Die Äthylenkohlenwasserstoffe verbinden sich mit Quecksilbersulfat zu charakteristischen Verbindungen vom Typus:

$$R''\left(>O<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}>SO_4\right)_3.$$

Da nun die tertiären Alkohole im allgemeinen unter Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe zu zerfallen vermögen, reagieren sie auch leicht mit dem Reagens von Denigès.

---

[1]) C. r. **100**, 604 (1885).
[2]) Glücksmann, M. **10**, 770 (1889). — Siehe auch S. 401.
[3]) Henry, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 424. — Rec. **26**, 118 (1907).
[4]) Siehe übrigens S. 466.
[5]) C. r. **126**, 1043, 1277 (1898).

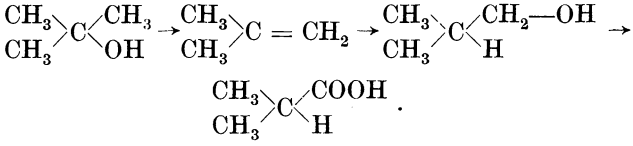
Zur Darstellung des letztern vermischt man 50 g Quecksilberoxyd, 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser.

Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man ein bis zwei Tropfen des zu untersuchenden Alkohols mit einigen Kubikzentimetern Quecksilberlösung. Nach kurzer Zeit bildet sich dann, falls der Alkohol tertiär ist, ein gelber, manchmal auch rötlicher Niederschlag. Das Kochen soll höchstens zwei bis drei Minuten andauern.

Alkohole, denen die Fähigkeit zur Bildung von Äthylenkohlenwasserstoffen abgeht, wie Triphenylcarbinol, Citronensäure usw., reagieren nicht, ebensowenig wie die primären und sekundären Alkohole. Nur Isopropylalkohol, der relativ leicht in Propylen übergeht, reagiert beim andauernden Kochen, jedoch viel langsamer als die tertiären Verbindungen.

G. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 155° spalten die acyclischen tertiären Alkohole in der Regel Wasser ab und bilden Alkylene.

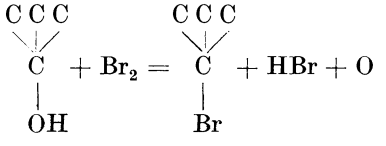
H. Bei der Oxydation[1]) zerfallen sie gewöhnlich in Ketone und Carbonsäuren von geringerer Kohlenstoffanzahl. Gelegentlich tritt indessen (als Nebenreaktion) infolge intermediärer Alkylenbildung und Wasseranlagerung Umwandlung in primären Alkohol ein, der dann zur Carbonsäure mit gleicher C-Zahl oxydiert wird; z. B.[2]):



I. Im Gegensatz zu den primären und sekundären, liefern die tertiären Alkohole mit Bariumoxyd keine Alkoholate[3]).

K. Reaktion von Hell und Urech[4]).

Brom wirkt auf tertiäre Alkohole nach dem Schema:



Wenn man die Reaktion in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vor sich gehn läßt, bildet der nascierende Sauerstoff mit letzterm Schwefelsäure.

Zur Ausführung des Versuchs wird der wasserfreie, reine Alkohol mit trocknem Brom und reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden in einem gut verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann gießt man in Wasser und prüft nach sofortigem Durchschütteln mit Bariumnitrat. Tertiäre Alkohole geben reichliche Fällung von Bariumsulfat, während primäre und sekundäre wasserfreie Alkohole keinen Niederschlag erzeugen.

L. Nach Semmler[5]) werden tertiäre Alkohole, im Gegensatz zu den

---

[1]) Wagner, J. pr. (2), **44**, 308 (1891) und M. u. J. 2. Aufl. **1**, 218 (1906). — Siehe auch S. 389.

[2]) Butlerow, Z. f. Ch. **1871**, 484. — Ann. **189**, 73 (1877). — Eine etwas andere Erklärung gibt Nevole, B. **9**, 448 (1876). — Wagner, B. **21**, 1232 (1888).

[3]) Menschutkin, Ann. **197**, 204 (1879).

[4]) B. **15**, 1249 (1882).

[5]) B. **27**, 2520 (1894); **33**, 776 (1900). — Gandurin, B. **41**, 4361 (1908). — Siehe S. 447.

primären und sekundären, durch Reduktion mit Natrium und Alkohol, noch besser durch Zinkstaub, ihres Sauerstoffs beraubt.

Man schließt den Alkohol mit seinem doppelten Gewicht Zinkstaub in eine Einschmelzröhre ein und erhitzt $^1/_2$—4 Stunden auf 220—230°. Die Röhren enthalten häufig Druck von teilweise abgespaltnem Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt, oder der Röhreninhalt ausgeäthert und der Rückstand nach Entfernung des Äthers im Fraktionierkolben destilliert.

M. Tertiäre Alkohole — namentlich leicht die aromatischen Carbinole — werden durch Salzsäure, Acetylchlorid oder Thionylchlorid (Hans Meyer) in halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe verwandelt[1]).

Wenn der Alkohol außer Kohlenwasserstoffresten in Nachbarstellung zum Hydroxyl noch andre Gruppen (wie $CH_2Cl$, COOH, $COOC_2H_5$, CN) enthält, wird er gegen Salzsäure resistenter und gibt mit Acetylchlorid Acetat.

N. Primäre und sekundäre alkoholische Hydroxyle reduzieren Neßlers Reagens. Verbindungen mit tertiärem alkoholischem Hydroxyl reduzieren nicht[2]).

O. Sekundäre Alkohole verdrängen die tertiären aus ihren Alkoholaten[3]). Die primären Alkoholate kondensieren sich mit sekundären Alkoholen auf Kosten der OH-Gruppe des primären Alkohols unter Verkettung an dem der OH-Gruppe vicinalen C-Atom zu einem sekundären Alkohol[4]).

P. Nach Wienhaus[5]) geben nur die tertiären Alkohole mit Chromsäure beständige Ester. Behält die mit Chromtrioxyd versetzte Lösung der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther längere Zeit, wenigstens im Dunkeln, rein rote oder gelbrote Farbe, so liegt ein tertiärer Alkohol vor. Baldige Verfärbung beweist dagegen nicht die Abwesenheit eines solchen, da auch tertiäre Alkohole oft rasch oxydiert werden.

Das Verfahren ist besonders geeignet zur Charakterisierung von Derivaten der Terpenreihe. Die Phenylgruppe scheint der Beständigkeit der Alkohole Eintrag zu tun.

### 4. Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole.

A. Primäre, sekundäre und tertiäre einwertige Alkohole, nicht aber mehrwertige Alkohole, Phenole und Säuren zeigen nach v. Bittó[6]) eine charakteristische Farbenreaktion mit Methylviolett.

Einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 1—2 ccm einer Lösung von 0.5 g Methylviolett in 1 l Wasser versetzt und dann $^1/_2$—1 ccm Alkalipolysulfidlösung hinzugefügt. Ist ein einwertiger Alkohol vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschrot bis violettrot und bleibt

[1]) Butlerow, Ann. **144**, 5 (1867). — Michael, J. pr. (2), **60**, 424, Anm. (1899). — Straus und Caspari, B. **35**, 2401 (1902); **36**, 3925 (1903). — Henry, Bull. Ac. roy. Belg. **1905**, 537. — Kauffmann und Grombach, B. **38**, 2702 (1905). — Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 125 (1905). — Michael, B. **39**, 2790 (1906). — Henry, C. r. **142**, 129 (1906). — Rec. **25**, 138 (1906). — Bull. Soc. Chim. Belg. **20**, 152 (1906). — Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 424. — Gleditsch, Bull. (3), **35**, 1094 (1906). — Delacre, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 134. — Henry, Rec. **26**, 89 (1907); **28**, 448 (1909).

[2]) Rosenthaler, Arch. **244**, 373 (1906). — Süddeutsche Apoth. Ztg. **1907**, 412. — Z. ang. **20**, 412 (1907).

[3]) Tschugaeff, Russ. **36**, 1253 (1904). — Tschugaeff und Gasteff, B. **42**, 4632 (1909). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 245 (1913).

[4]) Guerbet, C. r. **154**, 1357 (1912).

[5]) B. **47**, 324 (1914).

[6]) Ch. Ztg. **17**, 611 (1893.)

klar; im andern Fall entsteht grünlichblaue Färbung und es scheiden sich bald darauf aus der gelb gewordenen Flüssigkeit rötlichviolette Flocken aus.

B. Xanthogensäurereaktion[1]). Die primären und sekundären Natrium-(Kalium)alkoholate gehn mit Schwefelkohlenstoff und hierauf mit Methyljodid versetzt in Xanthogensäureester über, die namentlich in der Terpenreihe charakteristische Derivate bilden.

Tertiäre Alkohole liefern bei gleicher Behandlung die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, da ihre Xanthogensäureester unbeständig sind.

Aus diesen Estern lassen sich durch Verseifen mit Lauge die Alkohole regenerieren.

Auch die nach der Gleichung:

$$ROK + CS_2 = CS\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown SK\end{matrix}$$

erhältlichen Alkalisalze[2]) werden zum Isolieren und Charakterisieren hochmolekularer Alkohole dargestellt. Die daraus mit Säuren gewonnenen freien Xanthogensäuren zerfallen meist schon beim Erwärmen mit Wasser.

C. Verhalten der Alkohole bei der Esterifikation mit Essigsäure[3]).

Die Esterifizierungsgeschwindigkeiten der Alkohole sind nach Menschutkin durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt. Je verzweigter die Kette ist und je näher die Seitenkette (bzw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifizierungsgeschwindigkeit.

Darum werden im allgemeinen die tertiären Alkohole am langsamsten, die primären am raschesten verestert, es hat aber auch der primäre Amylalkohol:

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3—C—CH_2OH \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

kleinere Esterifizierungsgeschwindigkeit als der sekundäre:

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2—CHOH\,. \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{matrix}$$

Übrigens besitzen die tertiären Butyl- und Amylalkohole größere Geschwindigkeitskonstanten als die sekundären, trotzdem in erstern die Ketten verzweigter sind und dem Hydroxyl näher stehn. —

---

[1]) Tschugaeff, B. **32**, 3332 (1899); **33**, 735, 3118 (1900); **34**, 2276 (1901); **35**, 2473 (1902); **37**, 1481 (1904). — Russ. **35**, 1116 (1904); **36**, 988 (1904); **39**, 1324, 1334 (1907). — Tschugaeff und Gasteff B. **42**, 4632 (1909). — Kimura, B. pharm. Ges. **19**, 369 (1909). — Richter, Arch. **247**, 391 (1909). — Tschugaeff und Fomin, C. r. **151**, 1058 (1910). — Ann. **375**, 288 (1910). — B. **45**, 1293 (1912). — Tschugaeff und Budrick, Ann. **388**, 280 (1912). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 245 (1913). — Buchner und Weigand, B. **46**, 2113 (1913).

[2]) Bamberger und Lodter, B. **32**, 213 (1899).

[3]) N. Menschutkin, Ann. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879). — Russ. **13**, 564 (1881). — Willstätter und Hocheder, Ann. **354**, 249 (1907). — Gandurin, B. **41**, 4360 (1908). — Michael und Wolgast, B. **42**, 3157 (1909). — B. N. Menschutkin, B. **42**, 4020 (1909). — Michael, B. **43**, 464 (1910). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. 378, 98 (1910).

Namentlich durch die Arbeiten von Michael ist, wie Willstätter, Mayer und Hüni betonen, der Wert dieser Methode zweifelhaft geworden und die Folgerungen hinsichtlich der wahren Geschwindigkeit der Reaktion sind strittig; immerhin sind die Zahlen für Anfangsgeschwindigkeit und Grenze der Esterbildung nach der ursprünglichen Arbeitsmethode von Menschutkin für die Beschreibung und den Vergleich der höhern aliphatischen Alkohole sehr nützlich.

Nennt man die Prozentzahl an Ester, die sich nach einstündiger Einwirkung äquimolekularer Mengen von Alkohol und Essigsäure (bei 155°) ergibt, den Wert der Anfangsgeschwindigkeit, den nach 120 Stunden erzielten Umsatz den Grenzwert, so findet man:

Für die primären Alkohole der Formel:

| | Anfangsgeschwindigkeit: | Grenzwert: |
|---|---|---|
| $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$ | 46.7 | 66.6 |
| $R_2CHCH_2OH$ | 44.4 | 67.4 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 35.7 | 59.4 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | 20.5 | — |
| $C_nH_{2n-7}OH$ | 38.6 | 60.8 |

Für die sekundären Alkohole der Formel:

| | | |
|---|---|---|
| $C_nH_{2n+1}OH$ | 16.9—26.5 | 58.7—63.1 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 15.1 | 52.0—61.5 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | 10.6 | 50.1 |
| $C_nH_{2n-7}OH$ | 18.9 | — |
| $C_nH_{2n-15}OH$ | 22.0 | — |

Für die tertiären Alkohole der Formel:

| | | |
|---|---|---|
| $C_nH_{2n+1}OH$ | 0.9—2.2 | 0.8—6.6 |
| $C_nH_{2n-1}OH$ | 3.1 | 0.5—7.3 |
| $C_nH_{2n-3}OH$ | — | 3.1—5.4 |
| $C_nH_{2n-7}OH$ (Phenole) | 0.6—1.5 | 8.6—9.6 |
| $C_nH_{2n-13}OH$ | — | 6.2 |

Ausführung der Bestimmungen. Zu jeder Bestimmung werden ca. 2 g Alkohol und die äquimolekulare Menge reine, wasserfreie Essigsäure benutzt. Die Erhitzung des Gemischs wird in zugeschmolznen, dünnwandigen Glasröhren von etwa 5 mm innerm Durchmesser vorgenommen (Fig. 227). —

Um die Flüssigkeit einzuführen, wird die ausgezogne Spitze des gewognen Röhrchens in das Gemisch von Säure und Alkohol getaucht und mittels Kautschukschlauchs so viel eingesogen, daß das Röhrchen, dessen Kapazität etwa 1 ccm 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 Capillare 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 von etwas größern Dimensionen. Feste Alkohole werden in dem unausgezognen tarierten Röhrchen gewogen, dann dieses justiert und die Essigsäure eingesogen.

Die Röhrchen werden mittels ihres einen hakenartigen Endes in das durch einen Thermoregulator auf 155° gehaltene Bad (Glycerin oder Paraffin) gebracht (Fig. 228), in dem sie vollständig eingetaucht sein müssen.

Durch einen blinden Versuch konstatiert man, ob und wieviel Essigsäure durch das Glas neutralisiert wird und zieht eventuell diese Differenz in Rechnung.

Nach einer Stunde wird das erste Röhrchen, eventuell ein zweites zur Kontrolle, herausgenommen, gereinigt und in eine starkwandige Flasche mit gut schließendem Stopfen gebracht, durch Schütteln zertrümmert, 50 ccm neutralisierter Alkohol und etwas Phenolphthaleinlösung (besser als, nach Menschutkin, Rosolsäure) zugefügt und mit $^1/_{10}$ n-Barythydratlösung titriert (Anfangsgeschwindigkeit).



Fig. 227.

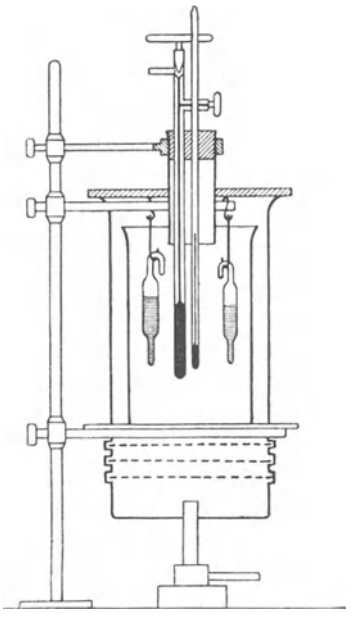


Fig. 228.

Bestimmung der Esterifizierungsgeschwindigkeit nach Menschutkin.

Die Titerstellung erfolgt rasch und genau durch Eindampfen einer gemeßnen Menge Barythydrat mit Schwefelsäure im Platintiegel, Glühen und Wägen des Bariumsulfats.

Der Grenzwert dürfte stets nach 120 Stunden erreicht sein.

Genauer, wenn auch weniger expeditiv, ist es, die Esterifizierung bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen zu lassen. So wurden Geraniol und Linalool mit 6 Molekülen Essigsäure gemischt und bei konstanter (Zimmer-)Temperatur sich selbst überlassen. Verestert waren nach:

| | 24 Stunden | 10 Tagen | 24 Tagen | 5 Monaten | 12 Monaten |
|---|---|---|---|---|---|
| von Geraniol . . . . . | 5.5 | 29.2 | 45.0 | 85.6 | 90.0% |
| von Linalool . . . . . | 0.4 | 0.6 | 1.1 | 3.9 | 5.3%. |

Sonach ist Linalool als tertiärer Alkohol anzusprechen[1]).

D. Kryoskopisches Verhalten der Alkohole (Biltz[2]). Hydroxylhaltige Substanzen zeigen in Benzollösung bei größern Konzentrationen infolge Assoziation 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 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 stehn in der Mitte. Die Kurve steigt um so rascher, je niedriger das wirkliche Molekulargewicht des Alkohols ist.

E. Nach Tschugaeff[3]) werden die Magnesiumverbindungen vom Typus

[1]) Roure-Bertrand Fils, B. (2), **5**, 3 (1907).
[2]) Z. phys. **27**, 529 (1899); **29**, 249 (1899).
[3]) Ch. Ztg. **26**, 1043 (1902). — B. **35**, 3912 (1902).

RMgJ wie durch Wasser, so auch durch viele Hydroxylverbindungen (Alkohole, Phenole, Oxime) nach folgender Gleichung zersetzt:

$$RMgJ + R_1OH = RH + R_1OMgJ.$$

Die auf den Gehalt an Hydroxyl zu prüfende Substanz (0.1—0.15 g) wird nach sorgfältigem Trocknen mit dem im Überschuß genommenen Methylderivat, $CH_3MgJ$, in Reaktion gebracht. Hierbei bildet sich Methan, wenn die Substanz Hydroxyl enthielt. Substanzen, die kein Hydroxyl[1]) 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. Die Probe wird zu der im Überschuß 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 Druck, nach dem Verjagen des Äthers, abdestilliert werden kann. Dem Rückstand entzieht man den Alkohol mit Wasser.

Über die Ausbildung dieser Reaktion zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für hydroxylhaltige Substanzen siehe S. 570ff.

F. Über die Säurechloridreaktion siehe S. 510.

G. Auch die Fähigkeit vieler Alkohole, sich mit Chlorcalcium zu verbinden[2]), wird gelegentlich als Hydroxylreaktion verwertet[3]).

H. Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. und C. Meyer zeigen die überhitzten Dämpfe der drei Klassen von Alkoholen ebenfalls verschiedenes Verhalten[4]).

Primäre Alkohole sind noch bei der Siedetemperatur des Anthracens (360°) beständig, sekundäre zerfallen bei dieser Temperatur in Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ertragen aber noch die Siedetemperatur des Naphthalins (218°), während tertiäre Alkohole sich bereits bei dieser Temperatur spalten.

Gibt daher ein Alkohol z. B. im Naphthalindampf noch normale Zahlen, im Anthracendampf aber nur mehr den halben theoretischen Wert seiner Dampfdichte, so ist er als sekundär anzusprechen.

Isopropylalkohol und tertiärer Butylalkohol zeigen abnorme Beständigkeit; im übrigen ist die Reaktion für primäre Alkohole der Fettreihe bis $C_7$, für sekundäre bis $C_9$, für tertiäre bis $C_{12}$ anwendbar.

J. Reaktion von Sabatier und Senderens[5]). Beim Überleiten über reduziertes, auf 300° erhitztes Kupfer werden die primären Alkohole in Aldehyd und Wasserstoff, die sekundären in Keton und Wasserstoff, die tertiären endlich in Wasser und ungesättigten Kohlenwasserstoff zerlegt.

Man behandelt das Reaktionsprodukt mit Caroschem Reagens, wodurch

---

[1]) Respektive andre Gruppen mit aktivem Wasserstoff, siehe S. 574.

[2]) Siehe S. 98.

[3]) Jacobsen, Ann. **157**, 234 (1871). — Bertram und Gildemeister, J. pr. (2), **49**, 188 (1894). — Hoffmann und Gildemeister, Ätherische Öle **1899**, 195. — Thoms und Beckström, B. **35**, 3191 (1902). — Jones und Getman, Am. **32**, 338 (1904). — Schimmel & Co., B. **1910**, II, 52, 89.

[4]) Kling und Viard, C. r. **138**, 1172 (1904). — Kling, Bull. (3), **35**, 460 (1906).

[5]) Bull. (3), **33**, 263 (1905). — Mailhe, Ch. Ztg. **32**, 229 (1908). — Neave, Analyst **34**, 346 (1909).

der eventuell entstandene Aldehyd, resp. der primäre Alkohol erkannt wird, hierauf mit Semicarbazid, wodurch das Keton, resp. der sekundäre Alkohol nachgewiesen wird, endlich mit Brom, das augenblicklich entfärbt wird, wenn aus der Zersetzung eines tertiären Alkohols ein ungesättigter Kohlenwasserstoff hervorgegangen war.

Darstellung von Caroschem Reagens[1]).

20 g Ammoniumpersulfat werden mit 11 ccm konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Nach einstündigem Stehn im Eisschrank nimmt man die Mischung mit 50 g Eis auf und neutralisiert sie unter guter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak oder besser Ammoniakgas, das durch eine als Kühler dienende Röhre eingeleitet wird. Man muß sorgfältig darauf achten, daß die Flüssigkeit auch nicht vorübergehend ammoniakalisch wird.

K. Bouveault[2]) charakterisiert die primären und sekundären Alkohole durch die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester, die man nach Simon[3]) durch Erhitzen der Komponenten auf 110—120° erhält. Die Brenztraubensäure muß frisch im Vakuum destilliert sein.

L. Reaktion von Bacovesco[4]). Man löst 15 g Molybdänsäure in 85 g konzentrierter auf ca. 85° erwärmter Schwefelsäure. Man unterschichtet die mit etwas Wasser verdünnte hydroxylhaltige Substanz mit dem gleichen Volumen Reagens. An der Berührungsstelle entsteht sofort ein blauvioletter Ring.

M. Nach Henry[5]) unterscheiden sich die Acetate der tertiären Alkohole sehr wesentlich von denen der primären und sekundären, indem sie durch rauchende Salzsäure bei Zimmertemperatur rasch nach der Gleichung:

$$R_1R_2R_3 : C—OOC_2H_3 + HCl = R_1R_2R_3CCl + CH_3COOH$$

zerfallen.

Analog wirken Salzsäure und Acetylchlorid auf die tertiären Alkohole (siehe S. 473).

### 5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole.

A. Esterifizierungsgeschwindigkeit[6]).

Für die Esterifizierungsgeschwindigkeit der Glykole mit Essigsäure fand Menschutkin 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 Säurechloride[7]).

Bei der Einwirkung organischer Säurechloride wird die eine Hydroxylgruppe acyliert und an die Stelle der zweiten Chlor eingeführt (Halogenhydrine).

---

[1]) Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1842 (1909).

[2]) C. r. **138**, 984 (1904). — Masson, C. r. **149**, 630 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 97 (1910).

[3]) Bull. (3), **13**, 477 (1895).

[4]) Ph. C.-H., **45**, 574 (1904). — Z. anal. **44**, 437 (1905).

[5]) Rec. **26**, 449 (1907).

[6]) Menschutkin, B. **13**, 1812 (1880). Siehe auch S. 474 — Verhalten der $\alpha$-Glykole gegen Essigsäureanhydrid: Prileshajew, Russ. **39**, 759 (1907).

[7]) Lourenço, Ann. Chim. (3), **67**, 259 (1863).

C. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

1.2 Glykole sind nicht nach der Zeiselschen Methode[1]) bestimmbar, ein Teil des Glykols wird dabei zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduziert[2]).

Glycerin kann dagegen sowohl als solches[3]), als auch in seinen Äthern[4]), auch direkt in Fetten[5]), nach diesem Verfahren bestimmt werden. (Siehe hierzu S. 523.)

D. Einwirkung verdünnter Säuren[6]).

1.2-Diole werden unter dem Einfluß 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.

1.3-Diole 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, aber das an Stelle (4) befindliche C an Wasserstoff gebunden ist — wodurch Abspaltung von H aus (4) mit OH aus (3) möglich wird — entsteht ein 1.4-Oxyd. Ist auch dies nicht der Fall, so treten andre Umlagerungen ein. In jedem Fall aber treten nebenher Doppeloxyde auf, die aus zwei Molekülen Glykol unter zweimaligem Wasseraustritt entstehn. Diese Doppeloxyde scheinen für die 1.3-Diole charakteristisch zu sein.

1.4- bis 1.10-Diole liefern alle beim Erhitzen mit verdünnten Säuren ringförmige 1.4- und 1.5-Oxyde.

E. Nach Klein und Jehn verwandeln mehrwertige Alkohole die alkalische Reaktion von Boraxlösungen gegen Indicatoren in eine saure[7]).

## 6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls: $\begin{matrix} =C \\ | \\ C=C-OH \end{matrix}$.

A. Eisenchloridreaktion[8]). Die überwiegende Mehrzahl der Phenole und der von ihnen ableitbaren Verbindungen gibt in wäßriger Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine charakteristische Farbenreaktion.

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 andern Chinonfarbstoffen als Ursache der Färbung anzusehen. Bei den Naphtholen bewirkt das Eisenchlorid durch Aboxydation von Wasserstoff Verkettung der Kerne. Nach Raschig[9]) ist die Eisenreaktion der Phenole allgemein die Folge einer Ferrisalzbildung[10]).

[1]) Siehe S. 740.

[2]) Meisenheimer, B. **41**, 1015 (1908). — Grün und Bockisch, B. **41**, 3477 (1908).

[3]) Zeisel und Fanto, Z. Landw. Vers. Öst. **4**, 977 (1901); **5**, 729 (1902).

[4]) Grün und Bockisch, B. **41**, 3472, 3473, 3474 (1908).

[5]) Willstätter und Madinaveitia, B. **45**, 2826 (1912).

[6]) Lieben, M. **23**, 60 (1902). — Kondakow, J. pr. (2), **60**, 264 (1899). — Ch. Ztg. **26**, 469 (1902). — Jegorow, Russ. **22**, 389 (1890). — Franke und F. Lieben, M. **35**, 1431 (1914).

[7]) Klein, C. r. **86**, 826 (1878); **99**, 144 (1884). — Z. ang. **9**, 551 (1896); **10**, 5 (1897). — Jehn, Arch. (3), **25**, 250 (1887). — Z. anal. **27**, 395 (1888). — Lambert, C. r. **108**, 1016 (1889).

[8]) Siehe auch die Broschüre von E. Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., 1890, S. 67ff.

[9]) Z. ang. **20**, 2066 (1907). — Siehe auch Weinland und Herz, Ann. **400**, 219 (1913).

[10]) Über farbige organische Ferriverbindungen überhaupt siehe: Hantzsch und Desch, Ann. **323**, 1 (1902). — Hopfgartner, M. **29**, 689 (1908).

Die stärker sauren Phenole (Phenolsulfosäuren) bilden dementsprechend stabilere Salze und zeigen (in saurer Lösung) beständigere und intensivere Färbung („Tintenbildung").

Allgemeine Regeln für die Nuance der Färbung oder für die Fälle, wo die Reaktion ganz ausbleibt, lassen sich zurzeit noch wenige geben. Sicher ist nur, daß zum Zustandekommen der Reaktion die Hydroxylgruppe frei (unverestert usw.) sein muß. Die entgegengesetzte alte Beobachtung von Biechele[1]), wonach der p-Chlor-m-Kresolmethyläther mit Eisenchlorid grüne Färbung gibt, ist ungenau. (Hans Meyer.)

Das Phenol selbst gibt nur in nicht sehr verdünnter Lösung (bis 1 : 3000) violette Färbung. Alkohol und Säuren bringen ebenso wie Überschuß von Eisenchlorid die Farbe zum Verschwinden, was durch Zurückdrängung der Jonisation des $FeCl_3$ oder Komplexsalzbildung erklärt wird. (Bruchhausen.)

Auch sonst ist natürlich eine gewisse Konzentration der Lösung zum Zustandekommen der Reaktion notwendig.

Sehr schwer in Wasser lösliche Phenole, wie Thymol, Carvacrol, Eugenol, zeigen daher die Reaktion nicht. Verwandelt man aber diese Substanzen in ihre leicht löslichen Sulfosäuren, so geben sie die Farbenreaktion[2]).

Die drei Phenolmonosulfosäuren geben violette, die Disulfosäuren rote Färbung[3]).

Während die übrigen Salicylsäurederivate mit unsubstituiertem Hydroxyl alle mit Eisenchlorid reagieren[4]), bleibt die äußerst schwer in Wasser lösliche Salicyloanthranilsäure nach Hans Meyer[5]) ungefärbt. — Dijod-p-oxybenzoesäure gibt erst beim Erwärmen Rotfärbung[6]).

Derivate der Orthoreihe zeigen fast durchgehends intensive Reaktion. Es färben sich mit Eisenchlorid:

o-Kresol blau,
α-Naphthol violett (Flocken, in Äther mit blauer Farbe löslich),
Brenzcatechin smaragdgrün, auf Zusatz von Bicarbonat violettrot,
Guajacol (in Alkohollösung) smaragdgrün,
p-Chlorguajacol (in Alkohollösung) grün,
Pyrogallol braun, auf Sodazusatz rotviolett,
Oxyhydrochinon bläulichgrün, mit Soda dunkelblau bis weinrot,
o-Oxybenzaldehyd violett,
o-Oxybenzaldehyd-m-Carbonsäure violett,
Salicylsäure violett,
Salicylsäureamid violett,
3.3-Dioxybiphenyl-4.4-Dicarbonsäure (in Alkohollösung) violett[7]).
Sämtliche Nitrosalicylsäuren blutrot,
Oxyterephthalsäure violettrot,

[1]) Ann. **151**, 214 (1869).

[2]) Rosenthaler, Vhdlg. Ges. Naturf. f. 1906, S. 211. — Siehe übrigens auch die Erklärungsweise hierfür von Raschig.

[3]) Städeler, Ann. **144**, 299 (1867). — Barth und Senhofer, B. **9**, 969 (1876). — Obermiller, B. **40**, 3631 (1907).

[4]) Über Substanzen, die den Eintritt der Reaktion verhindern, resp. die anwesenden Fe···-Ionen binden: Melzer, Apoth.-Ztg. **26**, 1033 (1911). — Langkopf, Apoth.-Ztg. **26**, 1057 (1911). — Linke, Apoth.-Ztg. **26**, 1083 (1911). — Bruchhausen, Apoth.-Ztg. **27**, 9 (1912).

[5]) Festschrift für Adolf Lieben 1906, S. 479. — Ann. **351**, 279 (1907).

[6]) Wheeler und Clapp, Am. **42**, 441 (1909).

[7]) Mudrovčič, M. **34**, 1424 (1913).

Oxynaphthoesäure - 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,
$\alpha$-Homoprotocatechusäure grasgrün,
Hydrokaffeesäure graugrün,
Homobrenzcatechin grün,
Protocatechualdehyd grün,
1.2-Xylenol (3) blauviolett,
1.3-Xylenol (4) blau,
Oxyterephthalsäuredimethylester violett,
,, ,, $\beta$-Monomethylester violett[1]).

Es färben sich also die Derivate des Brenzcatechins 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 haben im allgemeinen keine große Tendenz zu Färbungen.

Es zeigen mit Eisenchlorid:

m-Kresol blaue Färbung,
Resorcin dunkelviolette Färbung,
$\beta$-Naphthol schwachgrüne Färbung,
m-Oxybenzaldehyd keine Färbung,
Oxyterephthalsäure-$\alpha$-Methylester rotgelbe Färbung,
m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
Isovanillinsäure keine Färbung,
o-Homo-m-Oxybenzoesäure keine Färbung,
m- ,, ,, braunen Niederschlag,
p- ,, ,, hellbraunen Niederschlag,
Phloroglucin violblaue Färbung,
1.3-Xylenol-(5) keine Färbung,
1.2-Xylenol-(4) keine Färbung,
Dioxybenzoesäure-(3.5) keine Färbung,
3.5-Dioxyorthoxylol rote Färbung.

Derivate der Parareihe. Wird in das Phenolmolekül die Methylgruppe oder die Aldehydgruppe in p-Stellung eingeführt, so tritt Farbenreaktion ein Die Carboxylgruppe verhindert die Reaktion oder gibt höchstens zu gelben bis roten Färbungen bzw. Fällungen Veranlassung.

[1]) Konstitutionsbestimmung mittels der Eisenreaktion: Wegscheider und Bittner, M. **21**, 650 (1900). — Mudrovčič, M. **34**, 1438 (1913). — Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 67 (1913).

Es zeigen mit Eisenchlorid:

p-Kresol blaue Färbung,
Hydrochinon blaue Färbung, dann Chinonbildung,
p-Oxybenzaldehyd violette Färbung,
p-Oxybenzoesäure gelbe Fällung,
3.5-Dijod-p-Oxybenzoesäure keine Färbung[1]),
o-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
m-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
Saligenin-p-Carbonsäure keine Färbung,
Vanillinsäure keine Färbung[2]),
o-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure rote Färbung,
$\alpha$-Oxyisophthalsäure rote Färbung,
Tyrosinsulfosäure violette Färbung,
1.4-Oxynaphthoesäure schmutzigvioletten Niederschlag.

Derivate der Pyridinreihe zeigen ebenfalls zumeist Eisenchloridreaktion.

Es geben mit Eisenchlorid:

$\alpha$-Oxypyridin rote Färbung,
$\beta$-Oxypyridin rote Färbung,
Dibrom-$\beta$-Oxypyridin violette Färbung,
Dichlor-$\alpha$-Oxypyridin keine Färbung,
$\gamma$-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. $\alpha$)-Oxypicolinsäure rötlichgelbe Färbung,
Chlor-$\beta$-Oxypicolinsäure gelbrote Färbung,
Komenaminsäure violette Färbung,
Monoacetylkomenaminsäureäthylester keine Färbung,
Trioxypicolinsäure indigoblaue Färbung,
Bromtrioxypicolinsäure tiefblaugrüne Färbung,
$\alpha'$-Oxynicotinsäure gelbe Färbung,
$\alpha'$-Oxychinolinsäure tiefrote Färbung,
Chelidamsäure rote Färbung,
Dichlorchelidamsäure purpurrote Färbung,
Dibromchelidamsäure fuchsinrote Färbung,
Kynurin schwach karminrote Färbung,
B-1-Oxy-2-Chinolinbenzcarbonsäure violett-tiefbraune Färbung,
B-1-Oxy-3- „ rotbraune Färbung,
B-1-Oxy-4- „ grüne Färbung,
B-3-Oxy- „ blutrote Färbung,
(sog. $\alpha$)-Oxycinchoninsäure grüne Färbung,

[1]) In der Wärme Rotfärbung.
[2]) In der Wärme rotbraun: E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 48 (1910).

Carbostyril-$\beta$-Carbonsäure braunrote Färbung[1]),
N-Methyldioxychinolincarbonsäure blaue Färbung,
B-1-Oxychinaldincarbonsäure kirschrote Färbung,
Py-$\gamma$-Oxychinaldin-$\beta$-Carbonsäure 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 Eisenchlorid (und andern Oxydationsmitteln) ebenfalls eine — intensiv smaragdgrüne — Färbung liefert.

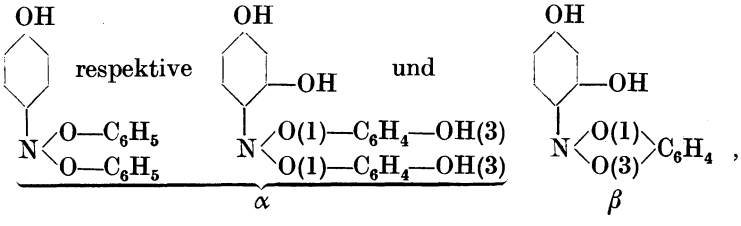
Anderseits geben fast alle $\alpha$-Oxy- und Carboxy-Derivate des Pyridins und Chinolins mit Eisenvitriol gelbrote bis blutrote Färbungen (Skraup[2]).

Wolff empfiehlt, da die Reaktion durch gleichzeitige Anwesenheit von Oxydsalz wesentlich abgeschwächt werden kann, an Stelle des Vitriols das stabilere Mohrsche Salz zu verwenden.

Trimethylchinolinsäure zeigt die Reaktion nicht[3]).

Bemerkenswert ist, daß auch die Pyrrolcarbonsäuren, nicht aber ihre Ester, intensive Eisenchloridreaktionen zeigen[4]).

B. Liebermannsche Reaktion[5]). Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe[6]) infolge Bildung von Paranitrosophenolen, die sich mit unverändertem Phenol unter Wasseraustritt verbinden, schön gefärbte Farbstoffe von wahrscheinlich folgender Struktur:




von denen man die erstern nach Brunner und Chuit als $\alpha$-, die letztern als $\beta$-Dichroine bezeichnet, wegen ihrer prächtigen Fluorescenz und ihres Dichroismus.

Nach Liebermanns Vorschrift verwendet man als Reagens konzentrierte Schwefelsäure, in verschließbarer Flasche mit 5—6% Kaliumnitrit versetzt. Durch Schütteln bewirkt man Absorption der Dämpfe.

---

[1]) Friedländer und Göhring, B. **17**, 459 (1884). — Nach meinen Beobachtungen tritt mit der reinen Substanz keine Färbung ein. H. M.

[2]) M. **7**, 212 (1886).

[3]) Wolff, Ann. **322**, 372, Anm. (1902).

[4]) E. Fischer und v. Slyke, B. **44**, 3166 (1911). — Benary und Silbermann, B. **46**, 1363 (1913).

[5]) B. **7**, 248, 806, 1098 (1874). — Krämer, B. **17**, 1875 (1884).

[6]) Liebermann und Kostanecki, B. **17**, 885, Anm. (1884). — Brunner und Chuit, B. **21**, 249 (1888). — Siehe übrigens Nietzki, Farbstoffe, 4. Auflage, S. 211 und Decker und Solonina, B. **35**, 3217 (1902).

Die Substanz wird unter Kühlung in möglichst konzentrierter wäßriger oder schwefelsaurer Lösung mit dem vierfachen Volum Reagens versetzt. Unter Erwärmung tritt die Farbstoffbildung ein. Durch vorsichtiges Eingießen in Wasser (Kühlen!) kann man den betreffenden Farbstoff fällen, der dann in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung Seide schön anzufärben pflegt.

Eijkman[1]) verwendet Äthylnitrit, in Form des Spiritus aetheris nitrosi, der zu der mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzten Phenolprobe zugetropft wird. Man bereitet das Reagens, indem man salpetrigsaures Kalium mit Alkohol und etwas überschüssiger verdünnter Schwefelsäure übergießt und dekantiert. Ebensogut wird man auch Amylnitrit verwenden können[2]).

Die Reaktion ist übrigens nicht auf Phenole beschränkt, da nach Liebermann[3]) auch Thiophen und seine Derivate zur Bildung blauer bis grüner Färbungen Anlaß geben.

Über andre Farbenreaktionen der Phenole siehe:

Alvarez, Ch. News **91**, 125 (1905) (Natriumsuperoxyd).
Aloy und Laprade, B. **33**, 860 (1900) (Uranylnitrat).
Stobbe und Werdermann, Ann. **326**, 373 (1903).

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 und Bondy, M. **6**, 506 (1885).
Beckurts, Arch. (3), **24**, 562 (1886). — Z. anal. **26**, 391 (1887).
Tóth, Z. anal. **25**, 160 (1886).
Werner, Bull. (2) **46**, 275 (1886).
Keppler, Arch. f. Hyg. **18**, 51 (1893).
Stockmeier und Thurnauer, Ch. Ztg. **17**, 119, 131 (1893).
Vaubel, Ch. Ztg. **17**, 245, 414 (1893). — Z. ang. **11**, 1031 (1898). — J. pr. (2), **48**, 74 (1893); (2), **67**, 476 (1903).
Zimmermann, Soc. **46**, 259 (1894).
Freyer, Ch. Ztg. **20**, 820 (1896).
Dietz und Clauser, Ch. Ztg. **22**, 732 (1898).
Wagner, Diss. Marburg (1899).
Clauser, Öst. Ch. Ztg. **2**, 585 (1899).
Ditz, Z. ang. **12**, 1155 (1899).
Ditz und Cedivoda, Z. anal. **37**, 873 (1899); **38**, 897 (1900).

[1]) New Remedies **11**, 340. — Ref. Z. anal. **22**, 576 (1883).
[2]) Vgl. Claisen und Manasse, B. **20**, 2197, Anm. (1887).
[3]) B. **16**, 1473 (1883); **20**, 3231 (1887).

Fresenius und Grünhut, Z. anal. **38**, 298 (1900).
Lloyd, Am. soc. **27**, 16 (1905).
Riedel, Z. phys. **56**, 243 (1906).
Seidell, Am. soc. **29**, 1091 (1907) (Amine).
Olivier, Rec. **28**, 354 (1909).
Siegfried und Zimmermann, Bioch. **29**, 369 (1910).
Peirce, Ch. Ztg. **35**, 1016 (1911).
Ditz und Bardach, Bioch. **42**, 347 (1912).
Smith und Frey, Am. soc. **34**, 1040 (1912).
Seidell, Am. **47**, 508 (1912).
Redman und Rhodes, Journ. Ind. Eng. Chem. **4**, 655 (1912).

Titrationen mit Jod:

Ostermayer, J. pr. (2), **37**, 213 (1888).
Kehrmann, J. pr. (2), **37**, 9, 134 (1888); **38**, 392 (1888).
Messinger und Vortmann, B. **22**, 2312 (1889); **23**, 2753 (1890).
Messinger und Pickersgill, B. **23**, 2761 (1890).
Kossler und 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).
Bougault, C. r. **146**, 1403 (1908).
Gardner und Hodgson, Soc. **95**, 1819 (1909).
Wilkie, Soc. Ind. **30**, 398 (1911).
Redman, Weith und Brock, Journ. Ind. Eng. Chem. **5**, 831 (1913).

Titration (mehrfach) nitrierter Phenole:

Schwarz, M. **19**, 139 (1898).

D. Natriumamid wird durch Phenole nach der Gleichung:

$$R \cdot OH + NaNH_2 = RONa + NH_3$$

zersetzt.

Schryver[1]) benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des phenolischen Hydroxyls („Hydroxylzahl").

Ungefähr ein Gramm feingepulvertes Natriumamid[2]) wird ein paarmal mit kleinen Quantitäten thiophenfreiem Benzol gewaschen und dann in ein Kölbchen *A* (Fig. 229) von 200 ccm Inhalt gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kork einen Scheidetrichter *B* und einen Rückflußkühler trägt. Letzterer ist wieder mit einem Absorptionsgefäß für Ammoniak *C* und einem Aspirator verbunden.

In das Kölbchen werden 50—60 ccm Benzol (Toluol, Xylol) gebracht und 10 Minuten lang auf dem Wasserbad gekocht, während ein Strom kohlensäurefreier trockner Luft durchgesaugt wird, um durch eventuellen Wassergehalt des Benzols gebildetes Ammoniak zu entfernen. Nun werden in den Absorptionsapparat 20 ccm Normalschwefelsäure gebracht und die Lösung des Phenols in reinem Benzol, die durch längres Stehn über geschmolzenem Natriumacetat vollständig getrocknet sein muß, durch den Scheidetrichter eingesaugt und unter Durchsaugen von Luft weiter gekocht. Nach $1^1/_2$ Stunden

[1]) Ch. Ind. **18**, 533 (1899). — Bericht von Schimmel & Co., 1899, S. 60. — Haller, C. r. **138**, 1139 (1904). — Marpmann, Ztschr. Riech- und Geschmackst. 1909, 20.

[2]) Von der Gold- und Silberscheidanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a.M. und von Kahlbaum, Berlin.

ist der Versuch als beendet anzusehen. Schließlich wird das Ammoniak unter Verwendung von Methylorange als Indikator titriert.

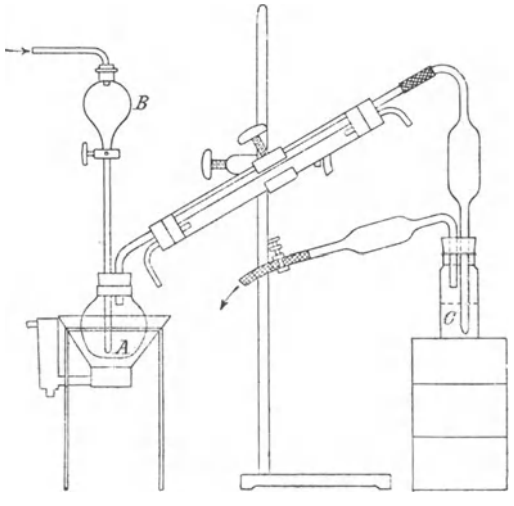


Fig. 229. Bestimmung der Hydroxylzahl.

Alkohole und Amine[1]) wirken in gleicher Weise auf Natriumamid. Das Natriumamid reagiert ferner auch mit Ketonen, worauf entsprechend Rücksicht zu nehmen ist[2]).

Die Methode ist auf $\pm 2\%$ genau.

E. Mit Diazokörpern geben Phenole, in denen die Parastellung oder eine der beiden Orthostellungen unbesetzt ist[3]), Oxyazokörper von meist intensiv roter oder rotgelber Farbe. Ungesättigte Seitenketten oder Azogruppen erschweren die Kupplungsfähigkeit der Phenole, am meisten, wenn die Seitenkette die Metastellung innehat[4]). Als Diazokomponente verwendet man zweckmäßig entweder diazotierte Sulfanilsäure[5]) oder Diazoparanitroanilin.

Letzteres Reagens verwendet Bader[6]), um Phenole quantitativ als Azofarbstoffe zu fällen. Das Verfahren kann auch in der Anthrachinonreihe mit gutem Resultat verwendet werden[7]).

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4NO_2N:NCl + C_6H_5OH + 2\,NaOH = C_6H_4NO_2N:NC_6H_4ONa + NaCl + 2\,H_2O.$$

50 ccm einer wäßrigen Lösung des zu untersuchenden Phenols, die nicht mehr als 0.1 g Phenol enthalten darf, werden mit 10 ccm 5proz. Sodalösung versetzt, 20 ccm Diazolösung zugefügt und unter Kühlen und starkem Umschütteln tropfenweise 1 : 5 verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis Entfärbung der Lösung und vollständige Abscheidung des Farbstoffs eingetreten ist. Alsdann muß die Lösung stark sauer reagieren. Man läßt einige Stunden stehn, filtriert durch ein bei 100° getrocknetes, gewognes Filterröhr-

[1]) S. 826.

[2]) Mon. sc. 1900, S. 34. — Roure-Bertrand fils, B. I, **1**, 60 (1900).

[3]) Nölting und Kohn, B. **17**, 358, Anm. (1884). Paraoxybenzoesäure liefert hierbei (in ätzalkalischer Lösung) Phenoldisazobenzol und etwas Phenoltrisazobenzol; in Sodalösung Phenoldisazobenzol und ein wenig Benzolazo-p-oxybenzoesäure. Limpricht und Fitze, Ann. **263**, 236 (1884). — Über die Verdrängung von Azoresten durch Diazokörper: Nölting und Grandmougin, B. **24**, 1602 (1891). — Grandmougin, Guisan und Freimann, B. **40**, 3453 (1907). — Lwoff, B. **41**, 1096 (1908). — Grandmougin, B. **41**, 1403 (1908). — Siehe auch Scharwin und Kaljanow, B. **41**, 2056 (1908).

[4]) Borsche und Streitberger, B. **37**, 4116 (1904).

[5]) Ehrlich, Z. f. klin. Med. **5**, 285 (1885).

[6]) Buletin. societ. de Ştiinţe din Bucureşti **8**, 51 (1899).

[7]) Tschirch und Edner, Arch. **245**, 150 (1907). — Oesterle und Tisza, Arch. **246**, 157 (1908). — Tisza, Diss. Bonn (1908), S. 54.

chen, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Die Phenollösung darf weder Ammoniak noch Ammoniumsalze oder Amine enthalten.

Statt den entstandenen Farbstoff zu wägen, wie dies Bader vorgeschlagen hat, kann man auch das verbrauchte Nitrit messen.

Bucherer[1]) hat diese Methode, die vorher an kleinen Fehlern krankte[2]), zu einer einwandfreien gemacht. Im folgenden ist hierüber das Wesentliche, zusammen mit ergänzenden Bemerkungen von Schwalbe[3]), wiedergegeben.

Man stellt sich das Diazoniumchlorid:

$$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \equiv N,$$
$$\cdot$$
$$Cl$$

entweder aus dem p-Nitroanilin selbst oder noch zweckmäßiger aus der in der Technik mit dem wohl nicht ganz zutreffenden Namen „Nitrosaminrot" belegten Paste des Isodiazotats, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot O \cdot Na + H_2O$, dar. Dieses Natriumsalz ist in gesättigter Kochsalzlösung fast unlöslich und läßt sich daher durch Auswaschen mit solcher völlig von dem in der Regel noch vorhandnen Nitrit befreien. Dieses würde nämlich in solchen Fällen störend wirken, in denen die Kombination zum Farbstoff in (mineral- oder essig-) saurer Lösung erfolgt. Unter solchen Bedingungen würde salpetrige Säure frei werden, die auf Amine unter Bildung von Diazoverbindungen und auf Phenole, Naphthole usw. unter Bildung von Nitrosoverbindungen einwirkt.

Der sehr einfache Prozeß des Auswaschens von Nitrosaminrotpaste mit gesättigter Kochsalzlösung kann ohne Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln zu einem Mißerfolg führen. Hat man technische Nitrosaminrotpaste des Handels (Badische Anilin- und Sodafabrik) zur Verfügung, so muß man das Produkt möglichst sorgfältig absaugen, besser noch abpressen, den Saug- oder Preßkuchen mit gesättigter Kochsalzlösung anreiben, wiederum absaugen oder abpressen und nach abermaligem Anreiben mit Kochsalzlösung bei mäßiger Wärme (20—30°) einige Tage stehn lassen, besser noch 24 Stunden rühren. Die Paste erstarrt nämlich häufig zu einem harten Kuchen, dessen Verteilung in Teigform Schwierigkeiten macht; jedenfalls tut man gut, die Einstellung der Paste erst vorzunehmen, nachdem dieser anscheinende Hydratationsvorgang beendet ist.

Hat man Nitrosaminrotpaste nicht zur Verfügung, so kann man sich das Isodiazotat leicht durch Eingießen von p-Nitrodiazoniumchlorid in Natronlauge, die man mit Kochsalzlösung verdünnt hat, bereiten. Es ist vorteilhaft, auf möglichst tiefe Temperaturen zu kühlen, denn man kommt dann mit einem geringen Überschuß an Natronlauge aus, kann also auch das Auswaschen des Niederschlags abkürzen und diesen leichter natronlaugefrei erhalten. Das bei starker Kühlung bereitete Isodiazotat fällt in einer sehr leicht filtrierbaren Form, als grobkrystallinisches, sandiges, braunrotes Pulver nieder, doch läßt es sich kaum zur gleichmäßigen Paste anrühren, da sich der schwere Niederschlag sehr rasch in der Kochsalzlösung am Gefäßboden absetzt. Rührt man jedoch die braunrote Modifikation einige Zeit mit lauwarmer Kochsalzlösung, so entsteht bald die bekannte gelbe Modifikation, die sehr lange

[1]) Z. ang. **20**, 877 (1907).

[2]) Siehe 1. Auflage dieses Buches, S. 307, 531 und Lunge, Chem. Techn. Unters., 4. Auflage, **3**, 778 (1900). — Die Erklärung hierfür siehe S. 490.

[3]) Z. ang. **20**, 1098 (1907).

als gleichmäßige Paste aufbewahrt werden kann. Die Nitrosaminrotpaste ist in der Regel 25proz., d. h. sie enthält in 100 g etwa 25 g der Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot Na + H_2O$ vom Molekulargewicht 207.

Um z. B. einen Liter $^1/_{10}$n-Diazolösung herzustellen, verfährt man folgendermaßen:

$$\frac{4 \times 207}{10} = 82.8\,g$$

Paste werden mit ca. 200 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man mit 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt.

Die angegebnen Volumverhältnisse sind genau zu beachten. Eine Vermehrung des Wasservolumens verlängert die Zeit der Umsetzung ganz bedeutend, jedoch nur bei der nitritfreien Paste, während die nitrithaltige Paste auch bei größern Wassermengen fast momentan umgesetzt wird. Die Temperatur wird zweckmäßig zwischen 10 und 20° gehalten; unterhalb 10° geht die Umsetzung sehr langsam vor sich. Bei der nitritfreien Paste kann man fast mit der theoretischen Menge Salzsäure (2 Mol.) auskommen, wenn man die Konzentration noch weiter erhöht. Es ist also die Bereitung von Diazolösungen mit sehr wenig freier Salzsäure möglich.

Nach Zusatz der Salzsäure wartet man mit dem Abfiltrieren mindestens eine Stunde. Man hat dann den Vorteil, daß die abfiltrierte Diazolösung bei Aufbewahrung in Eis und im Dunkeln eine Woche lang konstanten Titer zeigt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß innerhalb der ersten Stunde nach erfolgter Umsetzung der Titer der Lösung zunächst etwas abnimmt. Vermutlich kuppelt anfangs gelöste Diazoaminoverbindung mit β-Naphthol. Hat sich aber die Diazoaminoverbindung erst einmal völlig abgeschieden — und dies ist nach etwa einer Stunde der Fall —, so beeinflußt sie den Titer nicht mehr.

Will man sich die Diazolösung unmittelbar aus p-Nitroanilin darstellen, so benutzt man am besten die Vorschrift[1]) der Höchster Farbwerke: 14 g p-Nitroanilin werden in 60 ccm kochendem Wasser und 22 ccm Salzsäure (35 proz.) gelöst, unter gutem Rühren — am besten durch Schütteln unter einem Wasserstrahl — abgekühlt, 100—150 g Eis in fein zerklopftem Zustand eingetragen und 26 ccm Nitritlösung von 290 g im Liter auf einmal unter heftigem Umschütteln hinzugegeben. Fast noch sicherer ist es, das gepulverte Nitrit auf einmal in fester Form einzutragen. Wesentlich ist die Bildung eines feinen, gleichmäßig verteilten Breis von p-Nitroanilinchlorhydrat durch heftiges Schütteln und rasches Kühlen, ferner die unverzügliche Zugabe von Eis und Nitrit. Wartet man auch nur einige Minuten, so wird der Brei so grobkrystallinisch, daß die Diazotierung mißlingen kann. Alle Ingredienzien sind also vorher abzuwägen.

Derartige Diazolösungen sind jedoch nicht völlig frei von salpetriger Säure. Die im Vakuum bereiteten Präparate Azophorrot PN (Höchster Farbwerke) und Nitrazol C (Cassella) u. a. m. sind daher vorzuziehen, da man aus ihnen durch bloßes Lösen eine, allerdings verhältnismäßig salzreiche, Diazolösung erhält. In der Haltbarkeit ist aber die Nitrosaminrotpaste den genannten Präparaten überlegen, sofern sie in gut geschloßnen Gefäßen und vor Licht geschützt aufbewahrt wird.

Als Ursubstanz, die zur Einstellung der Diazolösung sehr wohl geeignet ist, benutzt man in der Technik β-Naphthol, das in vollkommen reiner Form leicht zu haben ist. Zur Kontrolle führt man eine Bestimmung des Schmelz-

[1]) Kurzer Ratgeber, S. 142.

punkts aus, der bei 112° liegen muß. Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, so kann man auch andre bequemer zu titrierende Zwischenprodukte von bekanntem Gehalt, z. B. 2.6-Naphtholmonosulfosäure oder R-Salz, der Titration zugrunde legen. Doch ist zu beachten, daß derartige salzhaltige Substanzen nicht die nämliche Gewähr der gleichmäßigen und (mit Rücksicht auf den veränderlichen Wassergehalt der umgebenden Atmosphäre) konstanten Beschaffenheit bieten wie schmelzpunktsreines β-Naphthol, und daß sie außerdem auch im Lauf der Zeit mehr oder minder weitgehenden bleibenden Veränderungen unterliegen können.

Einstellung der Diazolösung mit β-Naphthol nach Schwalbe[1]).

In einem 3-Litergefäß (Becherglas oder besser Batterieglas, „Stutzen") werden 1.44 g sublimiertes β-Naphthol[2]) mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge von 30—35% Gehalt versetzt, 10—20 ccm warmes Wasser hinzugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem Wasser (ca. 25—30°) auf 2—$2^1/_2$ Liter verdünnt, mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion (auf Lackmus) angesäuert und ca. 50 g krystallisiertes Natriumacetat dazugegeben. Bei diesem Verdünnungsgrad fällt das β-Naphthol aus der sauren Lösung nicht mehr aus. Aus einer Bürette läßt man dann die zu titrierende Diazolösung unter tüchtigem Umrühren hinzufließen. Der in Wasser total unlösliche Farbstoff fällt fast augenblicklich — eine Wirkung des Salzzusatzes — aus. Nähert man sich mit dem Zusatz der Diazolösung dem mutmaßlichen Ende der Kupplung, so beginnt man mit Tüpfelproben. Ein Tropfen Farbstoffbrühe wird auf Filtrierpapier gebracht und der farblose Auslaufrand mit Diazolösung betupft.

Tritt noch momentane Rotfärbung ein, so ist weitrer Zusatz von Diazolösung in Mengen von 0.5 ccm nötig. Ist aber die Rotfärbung undeutlich oder gar verschwunden, so filtriert man eine Probe (3—4 ccm) der Farbstoffbrühe ab, teilt das Filtrat in zwei Hälften, fügt zur einen 1 Tropfen Diazolösung, zur zweiten 1 Tropfen β-Naphthollösung. Auf weißer Unterlage kann man mit aller Schärfe, sogar bei künstlicher Beleuchtung, die Rot- oder Rosafärbung beobachten. Man macht etwa 4—6 derartige Proben. Wird das Filtrat auch durch β-Naphthol rot, so ist das Ende der Reaktion erreicht, das angewendete β-Naphthol ist völlig verbraucht und die richtige Zahl von Kubikzentimetern Diazolösung liegt zwischen den zwei zuletzt gemachten Ablesungen. Man kann 0.1 ccm Diazolösung noch deutlich wahrnehmen.

Der Verlust von etwa 20 ccm bei der Probeentnahme macht bei 2 l keinen bemerkbaren Fehler; auch kann man bei Rotfärbung der Diazolösung die zweite Hälfte der Filtratprobe sparen, kommt also mit noch kleinern Flüssigkeitsmengen aus. Bei einem Verbrauch von 100 ccm Diazolösung kann man bis etwa 99 ccm mit der Tüpfelprobe auskommen. Erst dann muß man Filtratproben entnehmen. In 2 l Flüssigkeit sind dann aber nur noch 0.0144 g β-Naphthol, in 20 ccm Flüssigkeit 0.000 144 g β-Naphthol = 0.01%! Analog entsprechen den Ablesungen 99.9 und 100.1 Abweichungen von nur 0.1%. Da 0.1 ccm bequem abgelesen und an dem Grad der Rotfärbung unterschieden werden kann, geht die Genauigkeit bis etwa 0.05%.

Was nun die Bestimmung der hydroxyl- oder aminhaltigen Substanz anbelangt, so ist in allen Fällen zu empfehlen:

1. Arbeiten in möglichst saurer Lösung und

[1]) B. **38**, 3072 (1905).
[2]) Von Merck, Darmstadt.

2. Aussalzen des Monoazofarbstoffs unmittelbar nach seiner Entstehung, um ihn der Einwirkung der Diazoverbindung zu entziehen.

Im übrigen lassen sich bei der Azofarbstoffbildung noch folgende Abstufungen der Reaktionsbedingungen unterscheiden:

1. schwach mineralsauer,
2. schwach essigsauer,
3. schwach essigsauer + wenig Natriumacetat (was annähernd neutraler Reaktion entspricht, da Natriumacetat für sich allein bekanntlich schwach alkalisch auf Lackmus reagiert),
4. neutrale Reaktion des Natriumbicarbonats, die auch bei Zugabe von Mineralsäuren ihre Konstanz bewahrt — das Vorhandensein genügender Mengen Bicarbonat vorausgesetzt,
5. schwach essigsauer + viel Acetat (= schwach alkalisch),
6. sodaalkalisch und ammoniakalisch,
7. ätzalkalisch.

Mehr oder minder stark (mineral- oder essig-) sauer arbeitet man, wenn die Gefahr der Disazofarbstoffbildung vorliegt, schwach sauer soll die Reaktion bei den gewöhnlichen Aminen sein. Kuppeln diese etwas schwerer, oder handelt es sich um normale Monooxyverbindungen, so fügt man je nach Bedarf Natriumacetat hinzu oder kuppelt in Bicarbonatlösung.

Die Diazolösung aus p-Nitroanilin ist außerordentlich reaktionsfähig gegenüber Alkalien und selbst gegenüber den Alkalicarbonaten, durch die sie Umwandlung in das Isodiazotat erfährt.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei allen Titrationen, bei denen p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid benutzt wird, sorgfältig soda- oder ätzalkalische Reaktion zu vermeiden[1]). Ist daher zur Bereitung der zu untersuchenden Lösungen die Anwendung von Alkali erforderlich, so muß vor Beginn der Titration durch Zusatz von Essig- oder Mineralsäure das überschüssige Alkali fortgenommen werden. Das ist besonders auch bei solchen Titrationen, die in Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt werden sollen, zu beachten. Denn da aus Ätzalkali und Bicarbonat nur Soda erzeugt wird, so kann selbst durch noch so große Mengen Bicarbonat die Gefahr einer Isomerisierung nicht ausgeschlossen werden.

Die 20 oder 25 ccm der alkalischen $^1/_{10}$n-$\beta$-Naphthollösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglas mit ca. $^3/_4$ l Wasser von etwa 20° verdünnt und alsdann mit Essig- oder Salzsäure ganz schwach angesäuert. Nun fügt man etwa 10 g Natriumacetat oder Bicarbonat hinzu und läßt von der Diazolösung so lange hinzufließen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird, worauf man die Titration in der bereits angedeuteten Weise mit Hilfe von Filtrationsproben zu Ende führt.

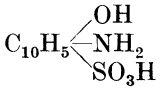
Die quantitative Bestimmung der gewöhnlichen Naphthylaminmono- und -disulfosäuren, die man, wie bereits erwähnt, unter Zusatz von Acetat ausführt, bietet keine Schwierigkeiten, ebensowenig die Titration der Naphtholmono- und -disulfosäuren, bei denen entweder Acetat oder Bicarbonat als Neutralisationsmittel Verwendung finden kann. Gewisse Schwierigkeiten verursacht die 2.6.8-Naphtholdisulfosäure (G-Säure), die einerseits mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einen sehr schwer aussalzbaren Azofarbstoff bildet, anderseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt. Diese Erscheinung ist bekanntlich auf die in

[1]) Siehe auch Bülow und Sproesser, B. **41**, 1687 (1908).

8-Stellung befindliche Sulfogruppe zurückzuführen, die den Eintritt der Azogruppe in die 1-Stellung erschwert, derart, daß die 2.8-Naphthylaminmono- und die 2.6.8-Naphthylamindisulfosäure überhaupt keinen normalen Azofarbstoff mehr zu bilden vermögen. Diese Säuren sind daher, ebenso wie die 1.2.4-Naphthylamindisulfosäure oder die 1.2.4.7-Naphthylamintrisulfosäure, die gleichfalls kupplungsunfähig sind, zweckmäßig mit Nitrit auf ihren Gehalt zu prüfen. Bei den technisch wichtigen Aminonaphtholsulfosäuren, z. B. 1.8.4-, läßt sich die Bildung von Disazofarbstoffen mit Sicherheit vermeiden, falls man bei mineralsaurer Reaktion titriert. Die 2.8.6-Aminonaphtholsulfosäure ($\gamma$-Säure) kuppelt jedoch unter diesen Umständen ziemlich langsam und ist, selbst wenn man die Lösung ein wenig erwärmt, zudem so schwer löslich, daß es sich empfiehlt, sie ebenso wie die 1.8.3.6-Aminonaphtholdisulfosäure (H-Säure) in essigsaurer Lösung zu titrieren. Das Verhältnis zwischen Acetat und freier Essigsäure ist derart zu bemessen, daß einerseits keine Ausscheidung der freien Aminonaphtholsulfosäuren stattfindet, anderseits aber die Kupplung nicht zu sehr erschwert und doch die Disazofarbstoffbildung verhindert wird. (Näheres s. u.) Bei der H-Säure darf man, entsprechend ihrer größern Neigung zur Disazofarbstoffbildung und ihrer größern Löslichkeit in Wasser, das Verhältnis von Essigsäure zu Acetat etwas mehr zugunsten der Essigsäure verschieben.

Bezüglich der Ausführung der Titration und ihrer Berechnung sei noch folgendes bemerkt.

Man wende für jede Analyse im allgemeinen so viel Substanz an, daß jedesmal etwa 20—25 ccm Diazolösung verbraucht werden, also eine Bürette von 50 ccm für zwei Titrationen ausreicht. Handelt es sich z. B. um die Titration der $\gamma$-Säure und vermutet man einen Gehalt derselben an freier Säure, der zwischen 80 und 100% liegt, so verfährt man etwa in folgender Weise: Für



berechnet sich das Molekulargewicht 239. Es entsprechen also 239 g $\gamma$-Säure (100proz.) einem Molekül Diazoverbindung = 1 l Diazolösung von normalem Gehalt oder 20 l $^1/_{20}$n-Diazolösung oder 0.239 g = 20 ccm $^1/_{20}$n-Diazolösung. Wäre die $\gamma$-Säure tatsächlich z. B. 75proz., so wären die 0.239 g = 18 ccm $^1/_{20}$n-Diazolösung. Man wägt, um eventuell Material für vier Titrationen zu haben, viermal ca. 0.3 g, also etwa 1.2 g, $\gamma$-Säure ab, löst sie in Natronlauge, stellt auf 100 ccm ein und pipettiert für jede Titration 25 ccm ab. Die Rechnung gestaltet sich dann folgendermaßen: Angenommen, es seien für die Titration 0.297 g $\gamma$-Säure verbraucht; diese erforderten 23.6 ccm einer $^1/_{20.7}$n-Diazolösung. Dann entsprechen 0.297 g $\gamma$-Säure $\frac{23.6}{20.7}$ ccm $^1/_1$n-Diazolösung oder umgekehrt: $\frac{23.6}{20.7}$ ccm $^1/_1$n-Diazolösung = 0.297 g $\gamma$-Säure, also 1 l $^1/_1$n-Diazolösung =

$$\frac{0.297 \times 20.7 \times 1000}{23.6}$$

= 260.46 g $\gamma$-Säure. Der Titer der sonach bestimmten Säure wäre demgemäß **M = 260.46**.

Beispiele:

1. Naphthionat (1.4-Naphthylaminsulfosäure).

Angewendet 1.532 g Substanz, gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Dieselben wurden mit etwa 25 ccm Natriumacetatlösung (enthaltend 1 Molekül in $^1/_2$ l) und während der Titration nach Bedarf mit festem Kochsalz versetzt. Verbraucht $^1/_{20.5}$ n-Diazolösung im Mittel 24.7 ccm. Also 1.532/4 g Naphthionat = 24.7/20.5 ccm $^1/_1$n-Diazolösung. 1 l $^1/_1$n-Diazolösung = $1.532/4 \times 20.5/24.7 \cdot 1000$ oder **M = 317.8.**

2. 2.6-Naphtholsulfosäure (Schäffersches Salz).

Angewendet 1.314 g Substanz gelöst in 100 ccm Wasser. Zur Titration verbraucht je 25 ccm. Diese wurden mit 5 g Bicarbonat und 50 ccm Kochsalzlösung versetzt. Der Farbstoff nimmt anfänglich leicht gallertartige Beschaffenheit an, die aber durch die Anwesenheit von Kochsalz bald in feinkrystallinische Form übergeht. Verbraucht $^1/_{20.5}$ n-Diazolösung im Mittel 23.45 ccm; also

$$\frac{1.314}{4}\text{ g Schäffersches Salz} = \frac{23.45}{20.5}\text{ ccm } {}^1/_1\text{n-Diazolösung.}$$

Daraus berechnet sich 1 l $^1/_1$n-Diazolösung

$$= \frac{1.314}{4} \times \frac{20.5}{23.45} \cdot 1000\text{ g}$$

oder **M = 287.4.**

3. 2.6.8-Naphtholdisulfosäure (G-Salz).

Abgewogen 1.794 g G-Salz. Es wurde in 100 ccm Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden für die Titration je 25 ccm verwendet. Nach der Zugabe von 5 g Bicarbonat wurden zunächst 15 ccm Diazolösung zufließen gelassen und alsdann solche Mengen festes Kochsalz zugesetzt, daß ein kleiner Teil ungelöst blieb, während gleichzeitig der Farbstoff fast völlig ausgesalzen wurde, so daß beim Tüpfeln ein breiter farbloser Rand entstand, der bei der weiteren Zugabe von Diazolösung sichere Erkennung des jeweils überschüssigen Komponenten gestattete. Verbraucht wurden von der $^1/_{21.4}$n-Diazolösung im Mittel 22.7 ccm. Daraus berechnet sich auf die oben angegebne Weise **M = 422.9.**

F. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation.

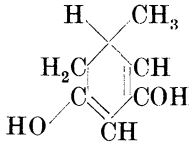
Im allgemeinen lassen sich Phenoläther durch „saure Ätherifikation" nicht gewinnen, wodurch man meist phenolisches Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden imstande ist. Wenn aber die OH-Gruppe durch Häufung von sauren Gruppen stärker negativ wird, kann sie auch durch Säuren ätherifizierbar werden.

So liefert Phloroglucin nach Will[1]) 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 Kaserer[2]). $\alpha$- und $\beta$-Anthrol[3]), 1.5-Anthradiol (Rufol[4]) und 1.8-Anthradiol[4]) (Chrysazol), sowie $\alpha$- und $\beta$-Naphthol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkyläther (Liebermann und

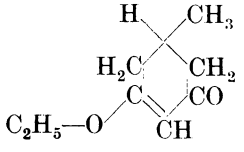
[1]) B. **17**, 2106 (1884); **21**, 603 (1888). — Bamberger und Althausse, B. **21**, 1900 (1888).
[2]) M. **21**, 875 (1900).
[3]) Dienel, B. **38**, 2864 (1905).
[4]) Lampe, B. **42**, 1413 (1909).

Hagen[1]) und mit Schwefelsäure als Katalysator kann man sowohl die Naphthole[2]) als auch Dioxynaphthaline[3]) und sogar das p-Bromphenol und das Phenol selbst ätherifizieren[4]). Die $\alpha$-Verbindungen entstehn weniger leicht, als die $\beta$-Verbindungen, was sich aus sterischer Beeinflussung erklären läßt.

In der Terpenreihe findet sich auch öfters dieses Verhalten, so beim Isoborneol, Linalool und Geraniol (Bertram und Walbaum[5]). Auch das 1-Methyldihydroresorcin



läßt sich durch Schwefelsäure und Alkohol, und zwar in zwei isomere (cis-trans-) Äther:

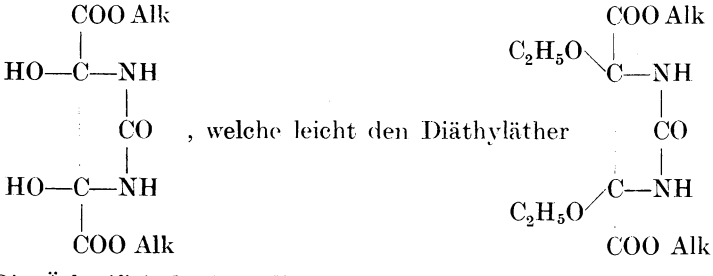


verwandeln[6]).

Paraoxybenzaldehyd gibt nach Hans Meyer[7]) mit Alkohol und Schwefelsäure kleine Mengen Anisaldehyd.

Sehr interessant ist ferner die Bildung von Tetrabrommorinäther bei der Bromierung von Morin in alkoholischer Lösung[8]), 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 ätherifizierbar erwies, z. B. in der von Geisenheimer und Anschütz[9]) studierten Substanz:

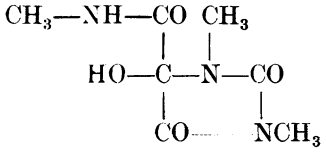


liefert. Die Ätherifizierbarkeit dieser Glyoxalonglycole wird erschwert, wenn eins der Stickstoffatome alkyliert ist und wird vollständig aufgehoben, wenn

[1]) B. **15**, 1427 (1882). — Ann. **212**, 49, 56 (1882). — Dienel, Diss. Berlin (1907), S. 38.
[2]) Henriques und Gattermann, Ann. **244**, 72 (1887). — Davis, Soc. **77**, 33 (1900).
[3]) D. R. P. 173 730 (1906).
[4]) Armstrong und Panisset, Soc. **77**, 44 (1900).
[5]) J. pr. (2), **49**, 9 (1894).
[6]) Gilling, Soc. **103**, 2032 (1913).
[7]) M. **24**, 235 (1903).
[8]) Benedikt und Hazura, M. **5**, 667 (1884). — Herzig, M. **18**, 706 (1897).
[9]) Ann. **306**, 41, 54 (1899).

beide alkyliert sind[1]). Ganz allgemein lassen sich die aromatischen Carbinole auf diese Art leicht ätherifizieren[2]).

Die Hydroxylgruppe der Allokaffursäure:



und der Kaffursäure ist durch die Nachbarschaft der beiden Carbonylgruppen so stark acidifiziert, daß sie sich leicht mit Alkohol und Salzsäure verestern läßt[3]).

Die Äther des Coeroxonols[4]) entstehn schon durch bloßes Aufkochen mit Alkoholen. Sie sind sehr leicht zerlegbar und werden durch Kochen mit andern Alkoholen leicht umgeestert[5]).

Die allgemein übliche Ätherifizierungsart für Phenole ist das Behandeln ihrer Metallverbindungen, namentlich der Silber-[6]), Natrium- und Kaliumphenolate mit Jod- oder Bromalkyl in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung[7]). Diesem altbewährten Verfahren schließen sich einige neuere, außerordentlich wertvolle Methoden an[8]).

Die Methylierung mittels Diazomethan hat v. Pechmann[9]) eingeführt. Sie wird bei der Besprechung der Esterifikation von Carbonsäuren erörtert werden, siehe S. 614.

Anschließend hieran sei der Inhalt eines Patents wiedergegeben[10]), wonach mit nascierendem Diazomethan gearbeitet wird.

Das neue Alkylierungsverfahren besteht darin, daß Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe mit einer oder mehrern Hydroxylgruppen in Gegenwart alkalischer Mittel der Einwirkung von Nitrosoderivaten des Alkylharnstoffs ausgesetzt werden. Bei Substanzen mit mehrern Phenolhydroxylen lassen sich die mono-, di- und trialkylierten Äther gewinnen.

Beispielsweise löst man 15 Teile $\beta$-Naphthol in 100 Teilen Normalkalilauge und versetzt langsam mit 7 Teilen Nitrosodiäthylharnstoff, wobei man für Kühlung Sorge trägt. Der Äthyläther des $\beta$-Naphthols scheidet sich ab. Oder man löst 55 Teile Brenzcatechin in 2000 Teilen Äthylalkohol und alkyliert mittels 55 Teilen Nitrosomonomethylharnstoff, indem man bei 0° 20 Teile Ätznatron, in wenig Wasser gelöst, unter Umrühren zufließen läßt. Nach der Filtration destilliert man den Alkohol ab und reinigt das Guajacol durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck.

---

[1]) Biltz, Ann. **368**, 167 (1909).

[2]) Siehe S. 34f., 103 und Massini, Diss. Zürich (1909), S. 37.

[3]) Biltz, B. **43**, 1611, 1628 (1910).

[4]) Decker und v. Fellenberg, Ann. **356**, 317, 318 (1907).

[5]) Unter „Umestern" verstehen Stritar und Fanto, M. **28**, 383 Anm. (1907), eine Alkoholyse, die zur Verwandlung eines Esters in einen andern führt.

[6]) Torrey und Hunter erhielten aus Tribromphenolsilber mit Äthyl(Methyl)jodid ohne Verdünnungsmittel einen alkoxylfreien amorphen Körper; in Alkohollösung verlief die Reaktion normal. B. **40**, 4335 (1907).

[7]) Siehe auch S. 613.

[8]) Weitre Ätherifizierungsarten Krafft und Roos, D. R. P. 76 574 (1894) und Moureu, Bull. (3), **19**, 403 (1898).

[9]) B. **28**, 856 (1895); **31**, 64, 501 (1898). — Ch. Ztg. **22**, 142 (1898).

[10]) Fr. P. 374 378 (1907). — Faltis, M. **33**, 889 (1912). — D. R. P. 189 843 (1907); 224 388 (1910). — Siehe auch S. 616.

Um Morphin zu alkylieren, suspendiert man 15 Teile in 100 Teilen Alkohol unter Zugabe von 2 Teilen Natriumhydroxyd und wenig Wasser und trägt bei 0° 6 Teile Nitrosomonomethylharnstoff ein. Nach beendeter Reaktion wird der Alkohol abdestilliert und das Kodein nach Zusatz von Natronlauge mit Benzol extrahiert. Ähnlich wird die Alkylierung des Guajacols mit Nitrosodimethylharnstoff (Smp. 96°), und die Darstellung des Triäthyläthers des Pyrogallols vorgenommen. In analoger Weise lassen sich auch Dioxynaphthaline, Anthrol, Naphthole alkylieren, auch wenn man statt Natronlauge Kalk, Ammoniak, Monomethylamin usw. anwendet.

Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel bei Phenolen[1]) anzuwenden, haben Ullmann und Wenner[2]) gelehrt.

Die Alkylierung wird gewöhnlich durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat nahezu quantitativ durchgeführt. Es empfiehlt sich oftmals sehr, bei Gegenwart von überschüssigem Bariumhydroxyd (Pringsheim) Bicarbonat[3]) zu arbeiten.

Manchmal bewährt sich die Verwendung wäßrigalkoholischer[4]) oder rein alkoholischer[5]) Lösungen.

Mit möglichst wenig Wasser arbeitet Funk[6]), in kochender Lösung Sulser[7]) und Cohen[8]). Auch Kostanecki und Lampe haben möglichst stürmischen Reaktionsverlauf, unter Benutzung siedenden Dimethylsulfats und siedender alkalischer Substanzlösung sehr vorteilhaft gefunden[9]).

Ein Hindernis mechanischer Natur bei der Methylierung des Vanillins ist die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes[10]). Dieser Umstand kommt zwar nicht in Betracht, wenn man das Kaliumsalz verwendet, aber auch so kann durch die weitre Einwirkung des Kalis auf den Aldehyd oder auf ähnliche empfindliche Körper die Darstellung eines reinen Reaktionsprodukts in Frage gestellt werden. Decker und Koch[11]) haben deshalb folgende Versuchsanordnung angegeben.

Man löst 1 Mol. Vanillin in 10% weniger als der theoretischen Menge Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und trägt nun tropfenweise in die heiße Flüssigkeit eine Lösung von einem Molekül Kaliumhydroxyd in dem doppelten Gewicht Wasser unter gutem Umschütteln ein. Die Reaktion ist sehr lebhaft, es muß daher ein Rückflußkühler benutzt werden. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man noch etwas Alkali bis zur bleibenden Reaktion hinzu und läßt abkühlen.

Es haben sich zwei Schichten gebildet; die obere ist reiner Veratrylaldehyd. Man setzt nun Äther zu und schüttelt zwei- bis dreimal aus: dabei scheidet

[1]) Methylierung aliphatischer Verbindungen mit Dimethylsulfat: Grandmougin, Havas und Guyot, Ch. Ztg. **37**, 812 (1913). — Siehe auch Anm. 3 und folgende Seite (Oxindole). — Zucker: Haworth, Soc. **107**, 8 (1915). — Pringsheim, B. **48**, 1159 (1915).

[2]) B. **33**, 2476 (1900). — D. R. P. 122 851 (1900). — Graebe und Aders, Ann. **318**, 365, 370 (1901). — B. **38**, 152 (1905). — Ann. **349**, 201 (1906). — Colombano, Gazz. **37**, II, 471 (1907). — Smith und Mitchell, Soc. **93**, 844 (1908). — Pschorr und Dickhäuser, B. **44**, 2633 (1911); **45**, 1567 (1912), Alkoholisches Hydroxyl der Kodeine.

[3]) Backer, Rec. **31**, 172 (1912).

[4]) Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1466 (1905). — Widmer, Diss. Bern (1907), S. 30.

[5]) Kulka, Ch. Ztg. **27**, 407 (1903). — Funk, Diss. Bern (1904), S. 25. — B. **37**, 774 (1904).

[6]) Diss. Bern (1904), S. 26.

[7]) Diss. Bern (1905), S. 25, 29.

[8]) Diss. Bern (1905), S. 29, 30.

[9]) B. **35**, 1669 (1902); **41**, 1331 (1908).

[10]) Perkin und Robinson, Soc. **91**, 1079 (1907).

[11]) B. **40**, 4794 (1907).

sich gewöhnlich festes Vanillinkalium ab. Die ätherischen Auszüge hinterlassen reinen, farblosen Aldehyd, der nach dem Einimpfen krystallisiert. Die Ausbeute entspricht, auf Dimethylsulfat berechnet, 97% der Theorie. Die 5—10% unausgenutztes Vanillin können aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden. Nimmt man mehr Dimethylsulfat und Alkali, so kann man leicht diesen Rest von Vanillin umsetzen, dann ist aber eine Verunreinigung des empfindlichen Veratrals mit Dimethylsulfat oder Veratrylalkohol nicht zu vermeiden.

Die geschilderte Anordnung hat vor den meistgeübten Vorschriften den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion durch die Regulierung der Zugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat.

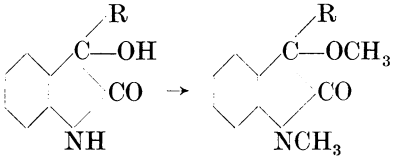
Die Beobachtung der Geschwindigkeit, mit der die alkalische Reaktion nach Zugabe eines Tropfens Lauge verschwindet, dient als Kontrolle für den Verlauf des Prozesses.

Die Alkylierung der Oxyanthrachinone, deren $\alpha$-Stellungen namentlich schwer alkylierbar zu sein pflegen[1]), wird nach Graebe[2]) ebenso wie die der Nitrophenole (Ullmann und Wenner) und der Carbon- und Sulfosäuren am besten unter Benutzung der trocknen Salze, eventuell noch unter Zusatz von weitern Mengen fein gepulverten trocknen Ätzkalis[3]) vorgenommen.

Man erhitzt mit überschüssigem Dimethylsulfat, eventuell bis zum Kochen.

Über die Alkylierung von Oxyazokörpern: Colombano, Gazz. **37**, (II), 471 (1907).

Dioxindole mit tertiärem Hydroxyl fixieren bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Lauge auch am alkoholischen Hydroxyl eine Methylgruppe[4]):




Weitres über die Anwendung dieses Alkylierungsmittels siehe S. 611 ff.

Den bereits angeführten Alkylierungsmethoden ist noch die speziell auch für alkoholisches Hydroxyl und für Oxysäuren verwertbare Methode von Purdie und Lander[5]) anzureihen: die zu alkylierende Substanz wird mit trocknem Silberoxyd und Jodalkyl mehrere Stunden lang, eventuell im Einschmelzrohr, erhitzt.

Das Verreiben der Substanz mit dem trocknen Silberoxyd muß vorsichtig und in glatten Gefäßen geschehen, weil sonst Verpuffung eintreten kann[6]).

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.

---

[1]) Siehe dazu Eder, Arch. **253**, 29 (1915).

[2]) Ann. **240**, 244 (1905); **249**, 201 (1906).

[3]) Fischer und Ziegler, J. pr. (2), **86**, 300 (1912).

[4]) Kohn und Ostersetzer, M. **32**, 905 (1911); **34**, 787 (1913).

[5]) Purdie und Pitkeathly, Soc. **75**, 157 (1899). — Purdie und Irvine, Soc. **75**, 485 (1899); **79**, 975 (1901). — Mc Kenzie, Soc. **75**, 754 (1899). — Druce Lander, Proc. **16**, 6, 90 (1900). — Soc. **77**, 729 (1900); **79**, 690; (1901); **81**, 591 (1902); **83**, 414 (1903). — Landau, Diss. Berlin (1900) S. 100. — Liebermann und Landau, B. **34**, 2154 (1901). — Liebermann und Lindenbaum, B. **35**, 2913 (1902). — Purdie und Young, Soc. **89**, 1194, 1578 (1906). — Irvine und Moodie, Proc. **23**, 303 (1907). — Soc. **89**, 1578 (1906); **93**, 95 (1908). — C. und H. Liebermann, B. **42**, 1923 (1909).

[6]) C. und H. Liebermann, B. **42**, 1927 Anm. (1909).

Diese Methode ist auch besonders zur Alkylierung von Zuckerarten und Glucosiden[1]) geeignet[2])[3]), sie dient übrigens auch zur Methylierung von Oximen[3]).

Nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel[4]) vermögen alle 1.3-Dioxybenzole bei der Ätherifizierung mit Kali und Jodalkyl[5]) Alkylgruppen am Kohlenstoff zu fixieren, falls keine andern Gruppen hinderlich sind[6]).

In der Phloroglucinreihe werden hierbei ausschließlich bisekundäre und gänzlich sekundäre Verbindungen gewonnen[7]). — Ein Einfluß der schon vorhandnen Methylgruppen macht sich dabei insofern geltend, als das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschließlich das gleichfalls symmetrisch konstituierte Hexamethylphloroglucin, das Dimethylphloroglucin, in dem die Methylgruppen an zwei verschiednen C-Atomen haften, Tetra- und Hexamethylphloroglucin liefert, während das Monomethylphoroglucin, analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen nebeneinander bildet.

Bei der Alkylierung der echten Dialkyläther entstehn die wahren Trialkyläther[8]), in den Monoalkyläthern hingegen bleibt wohl die Alkyloxydgruppe erhalten, die neu eintretenden Alkyle dagegen gehn an den Kohlenstoff[9]).

Bei den Phloroglucincarbonsäurederivaten[10]) zeigt sich die bei den Phloroglucinhomologen konstatierte Herabsetzung der Alkylierungsfähigkeit in noch weit höherm Maß, indem weder mit Salzsäure und Alkohol, noch mit Natrium und Jodalkyl Alkylierung (auch nicht der Methyläthersäuren) stattfindet.

Diese gelingt indessen leicht mit Diazomethan.

Auch bei der Acetylierung macht sich hier eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit bemerkbar.

Zur Theorie dieser Vorgänge siehe Herzig und Zeisel a. a. O. und ferner Henrich, M. **20**, 540 (1899). — Kaufler, M. **21**, 1002 (1900).

---

[1]) Irvine, Bioch. **22**, 357 (1909).

[2]) Purdie und Irvine, Soc. **83**, 1021 (1903). — Irvine und Cameron, Soc. **85**, 1071 (1904). — Purdie und Mc Laren Paul, Soc. **85**, 1074 (1904). — Proc. **23**, 33 (1907).

[3]) Irvine und Moodie, Proc. **23**, 303 (1907). — Soc. **89**, 1578 (1906); **93**, 95 (1908).

[4]) M. **9**, 217 (1888); **9**, 882 (1888); **10**, 144, 435 (1889); **11**, 291, 311, 413 (1890); **14**, 376 (1893). — A. W. Hofmann, B. **11**, 800 (1878). — Margulies, M. **9**, 1045 (1888); **10**, 459 (1889). — Spitzer, M. **11**, 104, 287 (1890). — Kraus, M. **12**, 191, 368 (1891). — Ulrich, M. **13**, 245 (1892). — Ciamician und Silber, Gazz. **22**, (2), 56 (1892). — Hostmann, Diss. Rostock (1895), S. 30. — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Reisch, M. **20**, 488 (1899). — Henrich, M. **20**, 540 (1899). — Březina, M. **22**, 346, 590 (1901). — Hirschel, M. **23**, 181 (1902).

[5]) Über die Alkylierung alkoholischen Hydroxyls (der Kodeine, des Morphins usw.) in wäßrig-alkalischer Lösung oder Suspension mit Jodmethyl bei gelinder Temperatur: Pschorr und Dickhäuser, B. **44**, 2633 (1911); **45**, 1567 (1912).

[6]) Zur Entfernung des Jods, das sich bei diesen Alkylierungen auszuscheiden pflegt, setzt man Kupfersulfat zu und leitet Schwefeldioxyd ein, worauf das ausgeschiedne Kupferjodür abfiltriert wird. Gentsch, B. **43**, 2019 (1910).

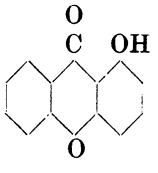
[7]) Soweit Methyl- und Äthylgruppen in Frage kommen. Über die Einwirkung höherer homologer Alkyle: Kaufler, M. **21**, 993 (1900).

[8]) Will und Albrecht, B. **17**, 2107 (1884). — Will, B. **21**, 603 (1888). — Herzig und Theuer, M. **21**, 852 (1900).

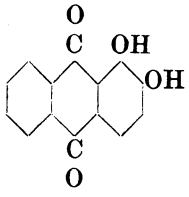
[9]) Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Weidel, M. **19**, 223 (1898). — Weidel und Wenzel, M. **19**, 236, 249 (1898). — Reisch, M. **20**, 488 (1899). — Herzig und Hauser, M. **21**, 866 (1900). — Herzig und Kaserer, M. **21**, 875 (1900).

[10]) Herzig und Wenzel, B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901); **23**, 81 (1902).

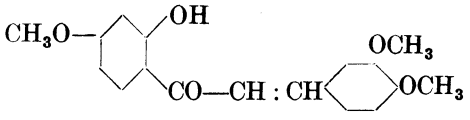
Hydroxyl, das sich zu einem Carbonylsauerstoff, wie im Chalkon-[1]), Xanthon-, Flavon- oder Anthrachinonkern:



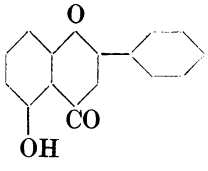
1-Oxyxanthon



Alizarin



2′-Oxy-4′,3,4-trimethoxychalkon



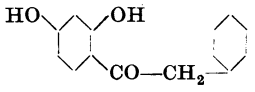
1-Oxy-Flavon

in Orthostellung befindet, ist nach den Erfahrungen von Herzig[2]), Graebe[3]), Schunk und Marchlewski[4]), Kostanecki[5]) und Perkin[6]) zwar leicht durch Acylierung, nur schwer[7]) aber (und manchmal nur mit Dimethylsulfat oder bei Verwendung eines großen Überschusses an Jodalkyl[8]) durch direkte Alkylierung nachweisbar. — Die unvollständig alkylierten (acylierten) Produkte sind ebenso farbig (gelb), wie die Stammsubstanzen.

Die in der Xanthon-, Flavon- und Flavonolreihe gegen das weitre Methylieren mehr oder weniger widerstandsfähige, zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe erlangt diese Resistenz erst durch die Substitution der andern Hydroxylgruppen. Geht man von den alkylfreien Produkten aus, so kann es bei einzelnen Verbindungen sogar vorkommen, daß gerade die zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe (beim Alkylieren mit Diazomethan) zuerst in

---

[1]) Auch das orthoständige Hydroxyl im 2.4.Dioxydesoxybenzoin:



ist nicht alkylierbar. Rosicki, Diss. Bern (1906), S. 36.

[2]) M. **5**, 72 (1884); **9**, 541 (1888); **12**, 163 (1891).

[3]) B. **38**, 152 (1905). — Siehe auch S. 496.

[4]) Soc. **65**, 185 (1894).

[5]) M. **12**, 318 (1891). — Dreher und Kostanecki, B. **26**, 71, 2901 (1893). — Dreher, Diss. Bern (1893), S. 32. — Kostanecki und Tambor, M. **16**, 920 (1895). — Tambor, B. **41**, 789 (1908).

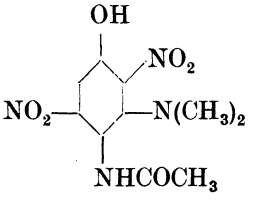
[6]) Soc. **67**, 995 (1895); **69**, 801 (1896); **71**, 812 (1897).

[7]) Siehe auch Graebe und Ebrard, B. **15**, 1678 (1882). — Liebermann und Jelline, B. **21**, 1164 (1888). — Gregor, M. **15**, 437 (1894). — Wechsler, M. **15**, 239 (1894). — Czajkowski, Kostanecki und Tambor, B. **33**, 1988 (1900). — Kostanecki und Webel, B. **34**, 1455 (1901). — Böck, M. **23**, 1008 (1902). — D. R. P. 139 424 (1902); 155 633 (1904). — Waliaschko, Arch. **242**, 242 (1904). — Graebe und Thode, Ann. **349**, 201 (1906). — Perkin, Soc. **91**, 2067 (1907). — Herzig und Hofmann, B. **42**, 155 (1909). — M. **30**, 536 (1909). — B. **42**, 726 (1909). — Herzig und Klimosch, M. **30**, 527 (1909). — Tambor, B. **43**, 1882 (1910). — Mudrovčič, M. **34**, 1431 (1913).

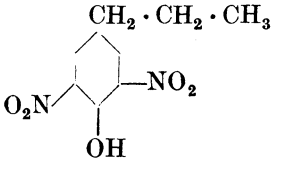
[8]) Perkin, Soc. **81**, 206 (1902). — Proc. **28**, 329 (1912). — Soc. **103**, 654, 1632 (1913). — Bei Phloroglucinderivaten tritt nebenher teilweise Kernmethylierung ein. Perkin, Soc. **77**, 1310, 1316 (1900); **103**, 1635 (1913).

Reaktion tritt, so daß dann die vollkommene Methylierung ohne jede Schwierigkeit vor sich geht[1]).

Auch orthoständige Nitrogruppen erschweren oft die Alkylierbarkeit. So ist ein von Meldola und Hay[2]) untersuchtes Phenol:



anscheinend nicht alkylierbar und ebensowenig das Dinitropropylphenol[3]):



Katalytische Alkylierung[4]).

Man leitet das Gemisch von Phenol und überschüssigem Alkohol über auf 390—420° erhitztes Thordioxyd; aus dem Destillat wird die Mittelfraktion mit Lauge behandelt und der ungelöst bleibende Äther gleich recht rein erhalten. Methylalkohol gibt die besten Resultate. Als Nebenprodukte erhält man kleine Mengen Diphenyläther und Biphenylenoxyd. —

Die Phenoläther[5]) sind im Gegensatz zu den Säureestern meist sehr schwer und zwar nur durch Säuren[6]) bei höherer Temperatur[7]) (Jodwasserstoffsäure bei 127°, Salzsäure bei 150°, kochende Schwefelsäure), oder durch wasserfreies Aluminiumchlorid[8]) (in Schwefelkohlenstoff- oder Antimontrichloridlösung[9]) oder Phosphorpentachlorid verseifbar, während sie von Alkalien noch viel schwerer angegriffen werden[10]).

Es gibt indessen auch Ausnahmen von dieser Regel.

So zerfällt Methylpikrat schon beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat (Cahours[11]), Salkowsky[12]), die Dinitro-

[1]) Herzig, M. **33**, 683 (1912). — Herzig und Stanger, M. **35**, 47 (1914).

[2]) Soc. **95**, 1033 (1909).

[3]) Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2131 (1911).

[4]) Sabatier und Mailhe, C. r. **151**, 359 (1910). — Sabatier, Die Katalyse usw. 1914, S. 193.

[5]) Siehe auch S. 756.

[6]) Verseifung durch Salpetersäure: Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2127 (1911).

[7]) Relativ leicht erfolgt Entalkylierung durch Kochen mit einem Gemisch von 48proz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig. Jacobs, Diss. Berlin (1907), S. 18. — Störmer, B. **41**, 322 (1908). — C. und H. Liebermann, B. **42**, 1928 (1909). (Bromwasserstoffsäure l.9). — Guillaumin, Thèse Paris 1909. — Schimmel und Co., B. **1909**, I, 137. — Pauly und Lockemann, B. **43**, 1813 (1910). — Seer und Scholl, Ann. **398**, 86 (1913).

[8]) Auwers, B. **36**, 3893 (1903). — Österle, Arch. **243**, 441 (1905). — Auwers und Rietz, B. **40**, 3515 (1907). — Auf diese Art kann man sogar alkylierte aromatische Oxyaldehyde verseifen, ohne daß die Aldehydgruppe angegriffen wird: D. R. P. 193 958 (1908). — Ullmann und Brittner, B. **42**, 2545 (1909). — Siehe S. 756.

[9]) Aikelin, Diss. München (1908). — Bayer, Ann. **372**, 101, 103, 148 (1910).

[10]) Im Tierkörper werden die Phenoläther leicht verseift: Dohrn, Bioch. **43**, 243 (1912).

[11]) Ann. **69**, 237 (1849).

[12]) Ann. **174**, 259 (1874).

und Trinitroderivate des Phenyl- und p-Kresylbenzyläthers werden durch alkoholisches Kali verseift[1]), Alizarin-α-Methyläther durch kochendes Barytwasser[2]).

Nitroopiansäure verliert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das der Carboxylgruppe benachbarte Methyl[3]) und analog wird Methylanthrol[4]) durch alkoholisches Kali zersetzt.

Beim 15stündigen Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° werden übrigens selbst Veratrol[5]), Anisol, Anethol und Phenetol entalkyliert[6]).

Verseifung mit amylalkoholischer Lauge: Abel, Diss. Rostock (1909) S. 63. Bei der Entalkylierung mit alkoholischem Kali kann gleichzeitig Reduktion stattfinden[7]).

Verseifung von Äthern durch quaternäre Basen: Decker und Dunart, Ann. **358**, 293 (1908). Durch Natriumalkyle: Schorigin, B. **43**, 193 (1910).

Die Methoxy- und Äthoxyleukobasen des Malachitgrüns verlieren schon beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° ihr Alkyl[8]).

Von den Äthern der Oxyazoverbindungen sind die vom Typus:

$$R \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot N = N \cdot C_6H_4OH$$

schon durch kurzes Kochen mit verdünnten Säuren verseifbar[9]), während die isomeren Äther:

$$H \cdot O \cdot C_6H_7 \cdot N : N \cdot C_6H_4OR$$

nur durch Aluminiumchlorid verseift werden können[10]).

Über leicht verseifbare, stark negativ substituierte Phenylbenzyläther siehe noch Auwers und Rietz, Ann. **356**, 152 (1907) und Auwers, Ann. **357**, 85 (1907).

Außerordentlich leicht verseifbar sind meist die Enoläther.

So wird der Oxycholestenonäther schon durch Erwärmen mit Essigsäure verseift[11]), der Vinyläthyläther und seine Derivate werden ebenfalls sehr leicht durch verdünnte Säuren gespalten[12]).

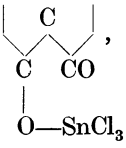
Phenyläthoxytriazol ist dagegen sehr resistent[13]).

Über das Verhalten von Alkyläthern der Oxymethylenverbindungen siehe auch noch Knorr, B. **36**, 3077 (1903); **39**, 1410 (1906) und Gärtner, Diss., Kiel (1906).

Aromatische Oxyketone mit zum Carbonyl orthoständigem Hydroxyl liefern mit Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung bei Wasserbadtemperatur

---

[1]) Kumpf, Ann. **224**, 96 (1884). — Frische, Ann. **224**, 137 (1884).
[2]) Perkin, Soc. **91**, 2069 (1907).
[3]) Liebermann und Kleemann, B. **19**, 2277 (1886).
[4]) Liebermann und Hagen, B. **15**, 1427 (1882).
[5]) Bouveault, Bull. (3), **19**, 75 (1898).
[6]) Störmer und Kahlert, B. **34**, 1812 (1901). — Kahlert, Diss. Rostock (1902), S. 74. — Störmer und Kippe, B. **36**, 3995 (1903). — Siehe auch S. 437.
[7]) Kippe, Diss. Rostock (1904) S. 17. — Hildebrand, Diss. Rostock (1906), S. 8. — Voigt, Diss. Rostock (1908), S. 30.
[8]) Votoček und Köhler, B. **46**, 1764 (1913).
[9]) Charrier und Pellegrini, Gazz. **43**, II. 227 (1913).
[10]) Charrier und Pellegrini, Gazz. **43**, II. 563 (1913).
[11]) Windaus, B. **39**, 2253 (1906).
[12]) Eltekow, B. **10**, 706 (1877). — Wislicenus, Ann. **192**, 106 (1878). — Denaro, Gazz. **14**, 117 (1884). — Faworsky, J. pr. (2), **37**, 532 (1888); **44**, 215 (1891). — Zimmermann, Diss. Jena (1907), S. 18.
[13]) Dimroth, Ann. **335**, 79 (1904).

Substitutionsprodukte  , während solche mit andern als orthostän-

digen Hydroxylen unter den gleichen Umständen nur Additionsprodukte bilden. Auch diese Substitutionsprodukte sind wenig stabil und werden durch kochendes Wasser zerlegt[1]).

G. Benzylierung der Phenole.

Um Phenole zu benzylieren, erhitzt man sie in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Benzylchlorid mehrere Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad und filtriert dann noch heiß vom ausgeschiednen Kochsalz[2]), oder gießt in Wasser und krystallisiert um.

Die Silberphenolate reagieren besser als mit Benzylchlorid mit dem auch sonst[3]) zu Benzylierungen empfohlenen Benzyljodid[4]). Das Silbersalz wird mit einer benzolischen Lösung der äquivalenten Menge Benzyljodid auf dem Wasserbad unter Rückfluß so lange gekocht, bis die stechenden Dämpfe des Jodids verschwunden sind. Man filtriert, dampft zur Trockne und krystallisiert (etwa aus Ligroin) um.

Darstellung von Benzyljodid.

Reines Benzylchlorid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodkalium und reinem Alkohol 20—30 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, unter häufigem tüchtigem Umschütteln, das Zusammenballen des gepulverten Jodkaliums verhindert. Nach dem Erkalten gießt man in kaltes Wasser und trennt im Scheidetrichter das als dickflüssiges Öl abgeschiedne rohe Benzyljodid ab. Man bringt in einer Kältemischung zum Erstarren, saugt ab und krystallisiert nochmals aus Alkohol um. Weiße Nadeln, Smp. 24°.

Auch mit Nitrobenzylchlorid kann man benzylieren.

Über die Verwendung von Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid (Leukotrop) als wasserlösliches Benzylierungsmittel siehe E. v. Meyer, Abh. Sächs. Ges. Wiss. **31**, 179 (1908) und Tschugaeff und Chlopin, B. **47**, 1273 (1914).

H. In verdünnter Kali- (Natron-) Lauge pflegen im allgemeinen Substanzen mit phenolischem Hydroxyl löslich zu sein[5]), doch hat auch diese Regel zahlreiche Ausnahmen[6]). So ist das orthohydroxylierte Hexamethyltriaminotriphenylmethan in wäßriger Lauge selbst in der Hitze ganz unlöslich[7]) und ebenso verhält sich Naphthyloldinaphthoxanthen[8]) und

[1]) Pfeiffer, B. **44**, 2653 (1911). — Ann. **398**, 137 (1913). — Herzig, M. **33**, 683 (1912).

[2]) Haller und Guyot, C. r. **116**, 43 (1893).

[3]) M. u. J. **2**, S. 126. — Wedekind, B. **36**, 379, 1 Anm. (1903).

[4]) V. Meyer, B. **10**, 311 (1877). — Kumpf, Ann. **224**, 126 (1884). — Auwers und Walker, B. **31**, 3040 (1898).

[5]) Manche Phenole, namentlich auch Phenolcarbonsäureester brauchen zur Lösung großen Überschuß wäßriger Lauge. Solche Phenole können einer ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Alkali nur äußerst schwer entzogen werden. Claisen und Eisleb, Ann. **401**, 71 (1913).

[6]) Siehe auch S. 836.

[7]) Haller und Guyot, Bull. (3), **25**, 752 (1901).

[8]) Fosse, Bull. (3), **27**, 534 (1902). — C. r. **132**, 789 (1901); **137**, 858, (1903); **138**, 2820 (1904); **140**, 1538 (1905).

2-Äthoxybenzalresacetophenonmonoäthyläther[1]), sowie die Phenylhydrazone der aromatischen o-Oxyaldehyde und -Ketone[2]).

Auwers[3]) hat eine große Anzahl derartiger Phenole aufgefunden, die er nach dem Vorschlag Jacobsons als „Kryptophenole" bezeichnet; doch soll der Ausdruck eigentlich Substanzen mit maskierten Phenoleigenschaften überhaupt (z. B. Indifferenz gegen Ammoniak) bedeuten. Es gibt auch keine scharfe Grenze zwischen Kryptophenolen und echten Phenolen. So sind viele Kryptophenole kalilöslich, wie Salicylsäureester, Orthooxyacetophenon usw.

Über die Acidität der Phenole siehe noch Pellizari, Gazz. **14**, 262 (1884). — Raikow, Ch. Ztg. **27**, 781, 1125 (1903). — Hantzsch, B. **40**, 3801 (1907). — Hans Meyer, M. **28**, 1381 (1907).

Hesse[4]) hat ein auf der Unlöslichkeit der Phenolate in Äther beruhendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung derselben (und der Oxysäureester) angegeben.

Dieses Verfahren besteht darin, daß man die zu analysierende Substanz, z. B. ein ätherisches Öl, in 3 Teilen wasserfreiem Äther löst und normales alkoholisches Kali hinzufügt. Bei Abwesenheit von Phenolen entsteht dann kein Niederschlag, wenn aber das betreffende Öl Phenole oder Salicylsäureester enthält, so fallen die Kaliumsalze der Phenole meist in schönen Krystallen, manchmal allerdings auch ölig, aus. Man sammelt die Abscheidung und wäscht sie mit absolutem Äther. Zur Phenolbestimmung genügt es dann, sie durch eine Säure, am besten Kohlensäure, zu zerlegen, oder das Alkali zu titrieren. In letzterm Fall empfiehlt es sich, keinen allzu großen Überschuß an Kali zu verwenden. Diese elegante Methode wird in vielen Fällen mit Vorteil verwendbar sein[5]).

Vielfach wird die Ansicht ausgesprochen[6]), daß die Phenole im Gegensatz zu den Carbonsäuren aus ihren alkalischen Lösungen durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt werden können. Dieses Moment kann aber durchaus nicht als unterscheidendes Merkmal der beiden Körperklassen dienen, denn bei genügend langem Einleiten des Gases werden sehr viele Säuren gleichfalls in freier Form oder als saure Salze niedergeschlagen; wird doch selbst Natriumchlorid hierbei partiell unter Salzsäureentwicklung zersetzt[7]). „Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden[8])." — Von den beiden stereoiso-

[1]) Siehe ferner: Michael, Am. **5**, 92 (1883). — Herzig, M. **12**, 101 (1891). — Dreher und Kostanecki, B. **26**, 71 (1893). — Kostanecki, B. **27**, 1989 (1894). — Cornelson und Kostanecki, B. **29**, 242 (1896). — Kostanecki und Salis, B. **32**, 1031 (1899). — Rogow, B. **33**, 3535 (1900). — Graebe und Aders, Ann. **318**, 365 (1901). — Anselmino, B. **35**, 4099 (1902). — Bull. (3), **29**, 1 (1903). — Scholz und Huber, B. **37**, 395 (1904). — J. pr. (2), **72**, 315 (1905). — Herzig und Klimosch **41**, 3894 (1908).

[2]) Torrey und Kipper, Am. soc. **29**, 77 (1907): **30**, 836 (1908). — Torrey und Brewster, Am. soc. **31**, 1322 (1909). — Torrey und Adams, B. **43**, 3227 (1910). — Torrey, Ch. Ztg. **34**, 299 (1910). — Torrey und Brewster, Am. soc. **35**, 426 (1913) Naphthole.

[3]) B. **39**, 3167 (1906).

[4]) Ch. Ztschr. **2**, 434 (1903). — B. **36**, 1466 (1903).

[5]) Roure-Bertrand Fils, I, **9**, 72 (1904).

[6]) Z. B. Mohr, Vhdl. Ges. Nat. f. 1907, S. 97. — Schrötter und Flooh, M. **28**, 1099 (1907). — Siehe auch Mohr, J. pr. (2), **79**, 289 (1909).

[7]) Müller, B. **3**, 40 (1870). — Schulz, Pflüg. Arch. **27**, 454 (1882). — D. R. P. 74 937 (1893).

[8]) Herzig und Pollak, M. **25**, 880 (1904). — Siehe hierzu auch Fr. Mohr, Ann. **185**, 286 (1877). — Hans Meyer, M. **28**, 1381 (1907). — E. Mohr, J. pr. (2), **80**, 29 (1909). — Birnie, Ch. Ztg. **35**. 523 (1911).

meren Anisylzimtsäuren wird die $\alpha$-Säure durch Kohlensäure sofort aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes ausgeschieden. Die $\beta$-Säure fällt als solche nicht aus[1]).

Übrigens sei bemerkt, daß gewisse Phenole (Guajacol und seine Derivate) durch Kohlensäure nicht in freier Form, sondern als Phenolate gefällt werden (Hans Meyer).

Über „komplexe" Salze von Phenolen siehe D. R. P. 247 410 (1912). — D. P. A. C. 23 089 (1913).

I. Kryoskopisches Verhalten der Phenole[2]).

Auwers hat für das kryoskopische Verhalten der Phenole in Naphthalinlösung folgende Sätze aufgestellt:

Orthosubstituierte Phenole verhalten sich kryoskopisch normal, parasubstituierte zeigen starke Assoziation bei zunehmender Konzentration der Lösungen, Metaderivate stehn in der Mitte, nähern sich jedoch meist den Paraderivaten. Beliebige Substituenten in Orthostellung üben „normalisierenden", dieselben in Parastellung „anormalisierenden" Einfluß aus, während Metasubstituenten schwächer anormalisierend wirken.

Die Wirkung der Substituenten ist ceteris paribus stärker aus der Ortho-, als aus der Meta- und Parastellung. Parasubstituenten, die stark anormalisierend wirken, besitzen in Orthostellung ebenfalls starken normalisierenden Einfluß, und Analoges gilt für die schwach wirkenden Substituenten. Die angeführten Regeln geben einen Anhaltspunkt dafür, welcher Einfluß bei der Konkurrenz verschiedner Substituenten in mehrfach substituierten Phenolen siegreich bleibt.

Die Reihenfolge der Substituenten, nach abnehmender Stärke geordnet, ist folgende:

Aldehydgruppe,
Carboxalkyl,
Nitrogruppe,
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).

K. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenole siehe: Baeyer und Kochendörfer, B. **22**, 2189 (1889). — E. Fischer und Passmore, B. **22**, 2735 (1889). — Seyewetz, C. r. **113**, 264 (1892). — Z. anal. **31**, 329 (1892). — Ciusa und Bernardi, Atti Linc. (5) **18**, I 690 (1909).

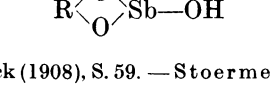
## 7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole[3]).

A. Reaktionen der Orthoverbindungen (Reihe des Brenzcatechins).

a) Eisenchloridreaktion siehe S. 480.

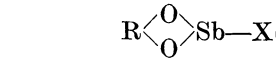
b) Verhalten gegen Antimonsalze[4]).

Brenzcatechin und andre Polyphenole, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, vermögen zwei typische Wasserstoffatome gegen zwei Valenzen des dreiwertigen Antimons auszutauschen. Die Verbindung



[1]) Friderici, Diss. Rostock (1908), S. 59. — Stoermer u. Friderici, B. **41**, 337 (1908).
[2]) Auwers, Z. phys. **18**, 595 (1895).
[3]) Verhalten gegen Ammoniummolybdat: Stahl, B. **25**, 1600 (1892).
[4]) Causse, Bull. (3), **7**, 245 (1892). — Ann. Chim. Phys. (7), **14**, 526 (1898).

spielt die Rolle einer Base und ihre Derivate:



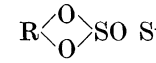
sind denen des Antimonyls O=Sb—X analog. Phenole, die der Metareihe angehören, liefern höchstens in konzentrierter Lösung mit Antimontrichlorid flockige, leicht zersetzliche Verbindungen und reagieren mit Antimonfluorür gar nicht. Derivate der p-Reihe geben überhaupt keine Fällungen.

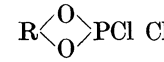
Die Darstellung der Fluorüre gelingt leicht durch Mischen der wäßrigen Lösung des Phenols mit wäßriger Fluorantimonlösung. — Ähnliche Fällungen gibt Bleizucker[1]).

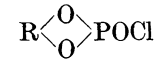
c) Heteroringbildungen.

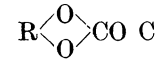
Die Phenole der Orthoreihe bilden mit den anorganischen Säurechloriden, ferner mit o-Diaminen, o-Aminophenolen usw. cyclische Ester:

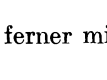
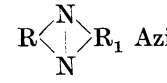
So mit:

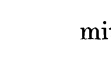
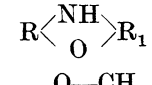
Thionylchlorid  Sulfite,

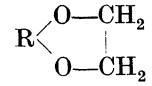
Phosphortrichlorid  Chlorphosphine,

Phosphoroxychlorid  Oxychlorphosphine,

Phosgen  Carbonate,

ferner mit   Azine,

mit   Oxazine,

und mit $Br(CH_2)_2Br$  Äthylenäther usf.

Ebenso verhalten sich die orthohydroxylierten Pyridinderivate[2]).

d) Unter den Orthohydroxylderivaten, die ausschließlich Hydroxylgruppen enthalten, sind nur diejenigen gute, d. h. technisch brauchbare Beizenfarbstoffe[3]), bei denen sich die Hydroxylgruppen in der Orthostellung zu einer Carbonylgruppe befinden (Regel von Liebermann und Kostanecki[4]). Als Beizen dienen hierbei Eisenoxyd und Tonerde[5]).

---

[1]) Degener, J. pr. (2), **20**, 320 (1879).

[2]) Ris, B. **19**, 2206 (1886).

[3]) Zur Theorie der Beizenfarbstoffe: Werner, Ch. Ztg. **32**, 302 (1908). — B. **41**, 1062 (1908). — Liebermann, B. **41**, 1436 (1908).

[4]) B. **18**, 2145 (1885). — Ann. **240**, 245 (1887). — Buntrock, Rev. gén. mat. color. **5**, 99 (1901). — B. **34**, 2344 (1901). — Liebermann, B. **26**, 1574 (1893); **34**, 1026, 1031, 1562, 2299 (1901); **35**, 1490, 1778, 2301 (1902); **36**, 2913 (1903); **37**, 1171 (1904). — Buntrock und v. Georgievics, Z. f. Farb. u. Text. **1**, 351 (1902). — Möhlau und Steimmig, Z. f. Farb. u. Text. **3**, 358 (1904). — Sachs und Thonet, B. **37**, 3327 (1904). — Prudhomme, Z. f. Farb. u. Text. **4**, 49 (1905). — Sachs und Craveri, B. **38**, 3685 (1905). — Zaar, Diss. Berlin (1907).

[5]) Liebermann, B. **34**, 1563 (1901); **35**, 1491 (1902). — V. Intern. Kongreß f. ang. Ch., Sekt. IV B, Bd. **2**, 881 (1903).

An Stelle der einen Hydroxylgruppe können auch Carboxyl (Munjistin), die $NH_2$-Gruppe[1]), oder die Nitroso- und Isonitrosogruppe[2]) oder überhaupt gewisse chromophore Gruppen (eventuell auch in Parastellung) treten[3]).

Diese ursprünglich an Oxyanthrachinonen exemplifizierte Regel, die auch für Konstitutionsbestimmungen in andern Körperklassen: Oxychinone[4]), Oxychinoline[5]), Orthochinondioxime, Orthodioxyphenole verwendet wurde, hat wesentlich an Bedeutung verloren, seitdem v. Georgievics gezeigt hat[6]), daß auch die in 2.3, 1.4 und 1.3 hydroxylierten Dioxyanthrachinone deutlich ausgesprochnes Beizenfärbevermögen besitzen.

Unter Umständen kann übrigens sogar der Eintritt weiterer Hydroxylgruppen wieder auslöschend auf das Färbevermögen wirken (1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon[7]).

v. Georgievics gibt hierfür[8]), im Anschluß an Betrachtungen von Hantzsch[9]), eine sehr ansprechende Erklärung, die auf der Annahme einer chinoiden Formel für die beizenfärbenden Oxyanthrachinone basiert.

B. Reaktionen der Metaverbindungen (Resorcinreihe).

a) Eisenchloridreaktionen siehe S. 481f.

b) Fluoresceinreaktion[10]). Metadioxybenzole werden durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in Phthaleine übergeführt, die in alkalischer Lösung intensiv (grün) fluorescieren. Das Eintreten der Fluoresceinreaktion wird indes durch Substitution in der Metastellung zu den beiden Hydroxylen verhindert[11]).

Wie die Metadioxybenzole reagieren auch die $\alpha\alpha'$-hydroxylierten Pyridinderivate[12]).

c) Phenole der Metareihe werden schon durch Kochen im offnen Gefäß mit Lösungen von Alkalibicarbonaten in Oxycarbonsäuren verwandelt[13]), eine Reaktion, die in den andern Reihen nur unter Druck, resp. über 130° [14]) erfolgt.

d) Verhalten bei der Alkylierung.

Beim Ätherifizieren der Metadioxybenzole entstehn nach Herzig und Zeisel neben den wahren Äthern zum Teil auch C-alkylierte Verbindungen, die sich von einer Mono- oder Diketoform ableiten lassen. Siehe S. 497f.

Die m-Dioxybenzole geben indessen mit Hydroxylamin keine Oxime[15]).

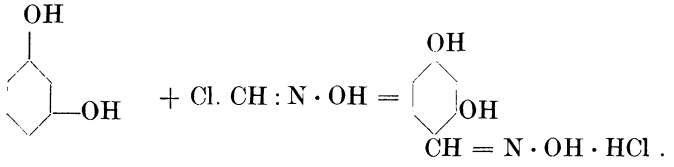
e) Reaktion von Scholl und Bertsch[16]).

Phenole, die metaständige Hydroxyle und eine freie Parastelle haben,

---

[1]) Noelting, Ch. Ztg. **34**, 977 (1910).
[2]) Kostanecki, B. **20**, 3146 (1887). — Tschugaeff, J. pr. (2), **76**, 92 (1907).
[3]) Möhlau und Steimmig, a. a. O.
[4]) Kostanecki, B. **22**, 1351 (1889).
[5]) Nölting und Trautmann, B. **23**, 3660 (1890).
[6]) Z. f. Farb. u. Text. **1**, 523 (1902).
[7]) v. Georgievics, Z. f. Farb. u. Text. **4**, 187 (1905). — Siehe übrigens Möhlau, Ch. Ztg. **31**, 940 (1907).
[8]) Lotos, 1907, S. 97.
[9]) B. **39**, 3072 (1906).
[10]) Baeyer, Ann. **183**, 1 (1876).
[11]) Knecht, B. **15**, 298, 1070 (1882). — Ann. **215**, 83 (1882).
[12]) Ruhemann, B. **26**, 1559 (1893).
[13]) Kostanecki, B. **18**, 3203 (1885).
[14]) In Glycerinlösung: Brunner, Ann. **351**, 313 (1907).
[15]) Baeyer, B. **19**, 163 (1886).
[16]) B. **34**, 1442 (1901).

werden von Monochlorformaldoxim schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, daß die Chlorhydrate von Aldoximen entstehn:



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 Säure[1]).

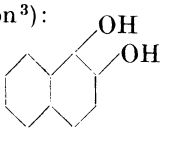
In zweiwertige m-Phenole können nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn außer der Parastellung zu dem einen Hydroxylrest auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während, wenn die Parastelle und die Stelle zwischen den Hydroxylen besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat entstehn kann (Kostanecki).

g) Chrysoidingesetz[2]) (Witt).

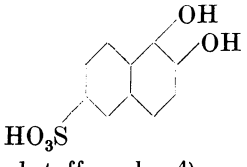
Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Dioxybenzole reagieren nur die Derivate der Metareihe unter Bildung von Azokörpern (Grießsche Regel).

Man läßt zur Ausführung dieser Reaktion gekühlte Diazobenzolchloridlösung langsam in die alkalische Lösung des betreffenden Phenols einfließen. Nach einigem Stehn wird die Ausscheidung des Farbstoffs durch Kochsalzzusatz oder Ansäuern bewirkt.

Das Chrysoidingesetz hat für die Naphthalinreihe keine Gültigkeit, indem sowohl das $\beta$-Naphthohydrochinon[3]):



als auch dessen Sulfosäure:



mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe geben[4]).

[1]) Fitz, B. **8**, 631 (1875). — Stenhouse und Groves, Ann. **188**, 358 (1877); **203**, 294 (1880). — Aronheim, B. **12**, 30 (1879). — Kraemer, B. **17**, 1875 (1884). — H. Goldschmidt, B. **17**, 1883 (1884). — Kostanecki, B. **19**, 2322 (1886); **20**, 3133 (1887). — Goldschmidt und Strauß, B. **20**, 1608 (1887). — Nietzki und Maekler, B. **23**, 723 (1890). — Kraus, M. **12**, 373 (1891). — Kehrmann und Hertz, B. **29**, 1415 (1896). — Henrich, M. **18**, 142 (1897). — B. **29**, 989 (1896); **32**, 3419 (1899). — M. **22**, 232 (1901). — Kietaibl, M. **19**, 536 (1898). — Hantzsch und Farmer, B. **32**, 3108 (1899). — Pollak, M. **22**, 998, 1002 (1901).

[2]) Siehe auch unter den Reaktionen der Metadiamine, S. 813.

[3]) D. R. P. 49 872 (1889); 49 979 (1889).

[4]) Über die Regeln, nach denen hier der Kupplungsprozeß verläuft, siehe v. Georgievics, Farbenchemie, 3. Aufl., 1907, S. 53.

Übrigens haben Witt und Mayer sowie Witt und Johnson gezeigt, daß unter besondern Umständen auch Brenzcatechin[1]) und Hydrochinon[2]) (Monobenzoat) Azofarbstoffe geben.

C. Reaktionen der Parareihe (Reihe des Hydrochinons).

a) Eisenchloridreaktion siehe S. 481.

b) Überführung in Chinone.

Die p-Dioxybenzole gehn leicht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Mangansuperoxyd, Chromsäure usw.) in die zugehörigen Chinone über, an deren Reaktionen sie erkannt werden.

Ebenso verhalten sich para-hydroxylierte Pyridinderivate[3]).

Als Zwischenprodukte entstehn (z. B. bei der Oxydation durch Elektrolyse[4]) oder mit Jodsäure[5]) die schön farbigen, (grünlich) metallisch glänzenden Chinhydrone.

c) Mit Hydroxylamin geben die Hydrochinone die Dioxime der zugehörigen Chinone[6]).

d) Bei der Alkylierung entstehn nur echte Äther.

## 8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole.

A. Verhalten der vicinalen Verbindungen (Pyrogallolreihe).

a) Eisenchloridreaktion: siehe S. 480.

b) Mit Bleiacetat entstehn 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 absorbiert[7]).

e) Verhalten beim Alkylieren[8]).

Mit Bromalkyl und Kali erhält man ein Gemisch von wahren und Pseudoäthern, daneben scheint auch partielle Reduktion zu alkylierten Brenzcatechinäthern stattzufinden.

B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen (Oxyhydrochinone).

a) Eisenchloridreaktion: siehe S. 482.

b) Verhalten bei der Alkylierung[9]).

Bei der Ätherifizierung mit Kalilauge und Brom-(Jod-)Alkyl verhält sich das Oxyhydrochinon im Gegensatz zum Brenzcatechin 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, Diresorcin und Pyrogallol, indem es sowohl echte als auch Pseudoäther liefert.

[1]) B. **26**, 1672 (1893). — Siehe Orton und Everatt, Soc. **93**, 1010 (1908).

[2]) B. **26**, 1908 (1893).

[3]) Kudernatsch, M. **18**, 624 (1897). — Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß in diesem Fall ein Orthochinon vorliegt.

[4]) Liebmann, Z. El. **2**, 497 (1896).

[5]) Causse, Ann. Chim. Phys. (7), **14**, 526 (1898).

[6]) Nietzki und Benckiser, B. **19**, 305 (1886). — Nietzki und Kehrmann, B. **20**, 613 (1887). — E. v. Meyer, J. pr. (2), **29**, 494 (1889). — Jeanrenaud, B. **22**, 1283 (1889).

[7]) Weyl und Zeitler, Ann. **205**, 255 (1880). — Weyl und Goth, B. **14**, 2659 (1881).

[8]) A. W. Hoffmann, B. **11**, 800 (1878). — Herzig und Zeisel, M. **10**, 150 (1889). — Hirschel, M. **23**, 181 (1902).

[9]) Herzig und Zeisel, M. **10**, 149 (1889). — Březina, M. **22**, 346, 590 (1901).

Über eine bequeme Darstellungsmethode für Oxyhydrochinone: Thiele, Ann. **311**, 341 (1899).

Oxyhydrochinon zeigt mit Aldehyden (Benzaldehyd, Acetaldehyd und Oxyaldehyden) die Fluoronreaktion[1]); siehe unter „Phloroglucinreihe".

### C. Verhalten von symmetrischen Verbindungen (Phloroglucinreihe).

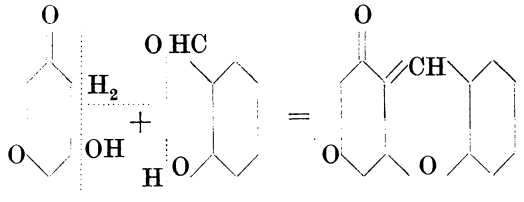
a) Eisenchloridreaktion siehe S. 481.

b) Fichtenspanreaktion. Alle Homologen des Phloroglucins, sowie das Phloroglucin selbst, färben in wäßriger Lösung einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot- bis blauviolett, solang noch am Benzolkern ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist[2]).

c) Verhalten beim Alkylieren siehe S. 497.

d) Fluoronbildung[3]).

Während sich das Phloroglucin mit o-Aminobenzaldehyd in der Ketoform[4]), mit Vanillin in der Enolform[5]) kondensiert, reagiert nach Weidel und Wenzel ein Molekül Phloroglucin mit einem Molekül Salicylaldehyd nach der Gleichung:




gleichzeitig in der Hydroxyl- und in der Ketoform unter Bildung des farbigen Fluorons.

Weit besser als Phloroglucin reagieren Methyl- und Dimethylphloroglucin und Methylphloroglucincarbonsäure, während Trimethylphloroglucin sich nicht kondensieren läßt.

Noch geeigneter für die Fluoronreaktion ist nach Sachs und Appenzeller[6]) Tetramethyldiaminobenzaldehyd.

e) Einwirkung von salpetriger Säure[7]).

Dabei entstehn 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 Nitrosoform[8]).

---

[1]) Liebermann und Lindenbaum, B. **37**, 1171, 2728 (1904).

[2]) Weidel und Wenzel, M. **19**, 295 (1898). — Weißweiler, M. **21**, 48 (1900).

[3]) Weidel und Wenzel, M. **21**, 62 (1900). — Schreier und Wenzel, M. **25**, 311 (1904). — Liebschütz und Wenzel, M. **25**, 319 (1904). — Liebermann und Lindenbaum, B. **37**, 2730 (1904).

[4]) Eliasberg und Friedländer, B. **25**, 1758 (1892).

[5]) Etti, M. **3**, 640 (1882).

[6]) B. **41**, 92 (1908).

[7]) Benedikt, B. **11**, 1375 (1878). — Moldauer, M. **17**, 462 (1896). — Weidel und Pollak, M. **18**, 347 (1897); **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).

[8]) Pollak, M. **22**, 1004 (1901). — Vgl. Weidel und Pollak, M. **17**, 593 (1896).

## 9. Reaktionen der Oxymethylengruppe: $\overset{H}{\underset{|}{C}} = \overset{|}{C} - OH$.

Nach Erlenmeyer[1]) sollte der in offnen Ketten enthaltene Komplex $>C = CHOH$ unbeständig sein und alsogleich nach seiner Bildung in die Aldehydform $>CH—CH = O$ übergehn.

Durch die Arbeiten von Claisen[2]), v. Pechmann u. a. wissen wir nunmehr, daß, wenn im Acetaldehyd und seinen Homologen:

$$R \cdot CH_2—CH = O$$

ein Wasserstoffatom der Methyl-(Methylen-)Gruppe durch ein Säureradikal ersetzt ist, oder zwei Wasserstoffe durch den schwächer sauren Phenylrest vertreten werden, dadurch eine Umlagerung der Aldehydform in die Vinylalkoholform:

$$R—CH = CH—OH$$

bedingt wird.

Außer diesen eigentlichen Oxymethylenverbindungen, die ausschließlich Alkoholform besitzen, können auch die meisten $\beta$-Ketoverbindungen, wie der Acetessigester, der Formylphenylessigester, Mesityloxydoxalsäureester, Benzylidenbisacetessigester, Diacetylbernsteinsäureester usw., wenigstens vorübergehend in „Enol"-Formen auftreten. 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 allelotropen[3]) Verbindungen haben nur diejenigen sichern diagnostischen Wert, die rasch und ohne Temperaturerhöhung verlaufenden Reaktionen entsprechen, denn wo es nicht gelingt, Umwandlung auszuschließen, entstehn bei chemischen Reaktionen aus Enol- und Ketoform identische Produkte.

Ein, wenigstens vielfach, brauchbares Reagens ist das zuerst von H. Goldschmidt und Meißler[4]) empfohlene Phenylisocyanat. Nach W. Wislicenus[5]) ist es 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[6]) einwirken lassen.

Daß durch letztern Umstand in manchen Fällen allzu lange 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 Enolanteils erfolgte Gleichgewichtsstörung immer wieder auf Kosten der Aldo-(Keto-)Form behoben und so bei genügend langer Reaktionsdauer schließlich alles enolisiert werden. Über die Notwendigkeit,

[1]) B. **13**, 309 (1880); **14**, 320 (1881). — Vgl. auch v. Baeyer, B. **16**, 2188 (1883).
[2]) Literatur und ausführliche Mitteilungen Ann. **281**, 306 (1894).
[3]) Knorr, Ann. **306**, 336 (1899).
[4]) B. **23**, 257 (1890).
[5]) Ann. **291**, 198 (1896). — Knorr, Ann. **303**, 141 (1898). — Siehe auch Hantzsch, B. **32**, 585 (1899).
[6]) Michael, J. pr. (2), **42**, 19 (1890). — B. **38**, 22 (1905). — Dieckmann, B. **37**, 4627 (1904). — H. Goldschmidt, B. **38**, 1096 (1905).

Übertragungskatalyse (durch Spuren von Alkali) auszuschließen, siehe die in Anm. 6, S. 509 angeführten Autoren und S. 566.

In bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt[1]), ist die Säurechloridreaktion[2]) erfolgreicher. Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, geben durch Erwärmen und Salzsäureentwicklung beim Zusammenbringen mit der in trocknem Benzol gelösten Substanz das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu erkennen:

$$R \cdot OH + PCl_5 = R \cdot Cl + HCl + POCl_3 .$$

Für einige Klassen von Pseudosäuren, vor allem für Nitroparaffine (Mono- und Dinitroäthan) kann die Ammoniakreaktion[3]), d. i. die Indifferenz dieser Pseudosäuren gegen Ammoniak, als Kriterium dienen; doch sind der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Reaktion ziemlich enge Grenzen gezogen, da auch nicht wenige Pseudosäuren mit Ammoniak fast momentan, d. h. mit nicht meßbarer Geschwindigkeit, oder ebenso rasch, wie echte Säuren, reagieren. (Hantzsch.)

Ein weiteres, viel bequemer anwendbares und nahezu vollkommen zuverlässiges Reagens auf die Oxymethylengruppe ist Eisenchlorid[4]). Während bei den Phenolen, die ja auch zumeist eine Eisenreaktion geben, diese fast nur in wäßriger Lösung auftritt, auf Alkoholzusatz usw. aber zumeist schwächer wird oder ganz verschwindet[5]), zeigt sich die Reaktion bei den acyclischen Oxymethylenverbindungen besonders deutlich, wenn sie 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 umlagernde Wirkung die Lösungsmittel nach ihrer dissoziierenden Kraft ordnen[6]). W. Wislicenus gibt für den Fall des Formylphenylessigesters die Reihenfolge:

Methylalkohol,
Äthylalkohol,
Äther,
Schwefelkohlenstoff,
Methylal,
Aceton,
Chloroform,
Benzol.

---

[1]) Manche hydroxylhaltigen Verbindungen reagieren nicht mit Phenylisocyanat: Gumpert, J. pr. (2), **31**, 119 (1885); **32**, 278 (1885). — Knoevenagel, Ann. **297**, 141 (1897). — Rabe, B. **36**, 228 (1903). — Dimroth, Ann. **335**, 76 (1904). — Kaufler und Suchannek, B. **40**, 521 (1907).

[2]) Hantzsch, B. **32**, 586 (1899). — Kurt H. Meyer, B. **44**, 2725 (1911). — Knorr und Schubert, B. **44**, 2772 (1911).

[3]) Tertiäre Amine zur Unterscheidung stabiler Enol- und Ketoderivate: Michael und Smith, Ann. **363**, 36 (1908).

[4]) Claisen, Ann. **281**, 340 (1894). — W. Wislicenus, B. **28**, 769 (1895). — Ann. **291**, 173 (1896). — B. **32**, 2837 (1899). — Traube, B. **29**, 1717 (1896). — Knorr, Ann. **306**, 376 (1899). — Rabe, Ann. **313**, 180 (1900). — Ann. **332**, 27 (1904). — Moureu und Lazennec, C. r. **144**, 806 (1907).

[5]) Siehe S. 480. — Das Verhalten der Phenole gegen alkoholisches Eisenchlorid wäre übrigens genaueres Studium wert.

[6]) Literaturzusammenstellung und weitere Angaben bei Stobbe, Ann. **326**, 357 (1903).

Die nicht oder schwach dissoziierenden Lösungsmittel begünstigen, bzw. erhalten hier die Enolform in höherm Grad als die Alkohole. In manchen Fällen (Oxytriazolcarbonsäureester) liegen allerdings die Verhältnisse gerade umgekehrt[1]). — Nach Michael und Hibbert besteht zwischen Dissoziationsvermögen und Isomerisierungsgeschwindigkeit überhaupt keine einfache Beziehung[2]).

Nach Kurt H. Meyer stehn die Gleichgewichte, welche verschiedene Desmotrope in verschiedenen Lösungsmitteln geben, in bestimmter, gesetzmäßiger Beziehung zueinander. Siehe B. **45**, 2847 (1912); **47**, 826 (1914).

Die Färbung, die man bei der Enolreaktion erhält, ist gewöhnlich rot, violett bis dunkelblau oder grün. Beim Stehnlassen pflegt sie sich zu vertiefen[3]). 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 wurde[4]) — 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 (Dicarboxyglutaconsäureester, Wislicenus[5]), Monoalkylacetessigester, Camphocarbonsäureester, Brühl[6]), die hydroxylfrei sind, die Reaktion; sie bleibt auch hier und da bei notorischen Enolformen aus[7]).

Dimroth hat[8]) langsam ketisierbare Enolester von genügender Stärke nach der Methode von Gröger[9]) neben Ketoester titrieren können.

Die Substanz (ca. 0.5 g) wird in einem geeigneten Lösungsmittel (für den Phenyloxytriazolcarbonsäureester Wasser oder Alkohol) in der Kälte gelöst oder suspendiert, 20 ccm Jodkaliumlösung, die 32 g im Liter enthält, und 20 ccm 0.5proz. Kaliumjodatlösung zugefügt und nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$n-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Als Indikator dient Stärke.

Bei den stabilen, eigentlichen Oxymethylenverbindungen können die üblichen Hydroxylreaktionen (Acylierung, Alkylierung, Säurechloridreaktion usw.) unbedenklich in Anwendung kommen. Bei den $\beta$-Ketoverbindungen erhält man, wie selbstverständlich, sowohl aus der Enol- wie aus der Aldo-(Keto-) Form je nach dem angewendeten Reagens das gleiche Hydroxyl- resp. Carbonylderivat[10]).

### Titration der Enolverbindungen nach Kurt H. Meyer.

Die bisher erwähnten Methoden gründen sich darauf, daß das Enol eine saure Hydroxylgruppe enthält und mit dieser Reaktionen eingehn kann. Das Enol enthält aber auch eine Doppelbindung, die es zu den typischen Reak-

[1]) Dimroth, Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1904). — Siehe auch Stobbe, Ann. **352**, 132 (1907).

[2]) B. **41**, 1080 (1908).

[3]) Z. B. Dieckmann, B. **45**, 2687 (1912).

[4]) Literatur siehe Rabe a. a. O. — Siehe ferner Hantzsch und Desch, Ann. **323** (1902).

[5]) Ann. **291**, 174, Anm. (1896).

[6]) Z. phys. **34**, 53 (1900). — B. **38**, 1872 (1905).

[7]) Knorr, Ann. **306**, 376 (1899). — Brühl, Z. phys. **30**, 5 (1899); **34**, 53 (1900).

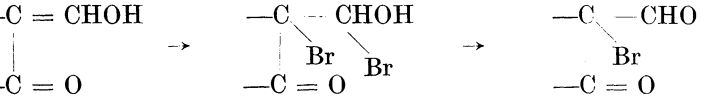
[8]) Ann. **335**, 1 (1904).

[9]) Siehe S. 603.

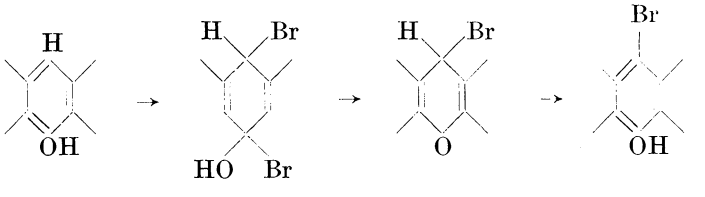
[10]) Sehr hübsch legt dies namentlich Brühl, Z. phys. **30**, 55 (1899), dar. — Siehe auch B. **38**, 1872 (1905).

tionen der Doppelbindung befähigen muß. Von dieser Überlegung ausgehend, hat Kurt H. Meyer[1]) das Verhalten von Enolen und Ketonen gegen ein typisches Reagens auf Doppelbindung geprüft, gegen Brom. Es stellte sich heraus, daß alle Enole mit Brom momentan reagieren, alle unzweifelhaften (gesättigten) Ketone nicht, und daß dieser Unterschied in alkoholischer Lösung am schärfsten ist.

In andern Lösungsmitteln ist der Unterschied zwischen Enolen und Ketonen nicht so scharf; die Enolform des Acetyldibenzoylmethans reagiert z. B. in Chloroform und Benzol nur äußerst träge mit Brom, während umgekehrt viele Ketone zwar zuerst sehr langsam, dann aber sehr rasch von Brom angegriffen werden. Dies liegt daran, daß der anfangs gebildete Bromwasserstoff in Mitteln wie Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. die Enolisierung enorm beschleunigt, während er in Alkohol nur geringe katalytische Wirkung hat. Alkohol ist also für diesen Zweck das souveräne Lösungsmittel. Zweifellos entstehn bei der Reaktion der Enole mit Brom zunächst Dibromide, die jedoch bis jetzt in keinem Fall gefaßt worden sind, wenn auch zahlreiche Beobachtungen auf ihre Existenz hinweisen. So hat z. B. schon Lippmann[2]) beobachtet, daß Acetessigester Brom aufnimmt, ohne sofort Bromwasserstoff abzuspalten. Erwin Mayer hat ähnliche Versuche mit verschiedenen Ketonen publiziert[3]). Die Dibromide spalten offenbar sehr rasch Bromwasserstoff ab und verwandeln sich in Halogenketone, nicht in Halogenenole. So entsteht z. B. nach Aschan aus dem Oxymethylencampher der folgende Aldehyd:



Ebenso entsteht aus Anthranol durch Bromieren Bromanthron. Diese Bromketone können sich natürlich sekundär zu Bromenolen isomerisieren; z. B. kann man Bromanthron weiter in Bromanthranol verwandeln:



Kurt H. Meyers Methode der quantitativen Untersuchung von Keto-Enol-Tautomeren kann entweder direkt oder indirekt angewendet werden.

Erstes Verfahren: Man titriert das fragliche Keto-Enolgemenge mit alkoholischer Bromlösung, bis die Farbe des Broms eben bestehn bleibt. Die verbrauchte Brommenge gibt direkt die Menge des Enols an. Der Umschlag ist sehr gut bei Tageslicht zu sehen; bereits 2 Tropfen einer $^1/_{10}$ n-Bromlösung färben 50 ccm Alkohol deutlich gelb. So lassen sich künstliche Keto-Enolgemenge quantitativ bestimmen.

Die Methode hat den Nachteil, daß die alkoholische Bromlösung den Titer rasch ändert und man ihn daher jedesmal neu bestimmen muß. Diese Un-

[1]) Ann. **380**, 212 (1911). — B. **45**, 2843 (1912); **47**, 835 (1914). — Carrière, C. r. **158**, 1429 (1914).

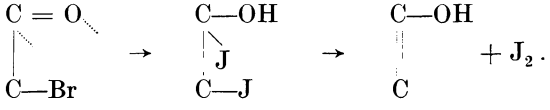
[2]) Z. **5**, 29 (1869). — Siehe auch Linnemann, Ann. **125**, 307 (1863).

[3]) Diss. Zürich (1910). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 122 (1910).

bequemlichkeit läßt sich nun umgehn, indem man (zweites Verfahren) mit alkoholischer Bromlösung von unbekanntem Gehalt titriert und dann das gebildete Bromketon quantitativ bestimmt.

Quantitative Bestimmung von Bromketonen. Bromketone werden in alkoholischer Lösung durch Jodwasserstoff bei gelinder Wärme quantitativ zu Ketonen reduziert; das dabei ausgeschiedne Jod läßt sich mit Thiosulfatlösung titrieren. Die Ketone werden in Alkohol gelöst, etwas Jodkaliumlösung und konzentrierte Salzsäure hinzugegeben, erwärmt und ohne Stärkezusatz bis zur bleibenden Entfärbung mit Thiosulfat zurücktitriert; der Umschlag von gelb in farblos ist bei Tageslicht ganz scharf zu sehen.

Nach Kurt H. Meyers Ansicht lagert sich bei dieser eigentümlichen Reaktion Jodwasserstoff an das Keton an, während sich das Brom gegen Jod austauscht, so daß ein Dijodid entsteht. Solche Dijodide spalten nach Finkelstein[1]) freiwillig ihr Jod ab:



Man titriert nun das Keto-Enolgemenge, indem man zu der alkoholischen Lösung alkoholische Bromlösung von unbekanntem Gehalt bis zum Umschlag, dann Jodkalium gibt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Resultate sind hierbei die gleichen, wie bei der direkten Titration mit gestellter Bromlösung. — Siehe dazu Hantzch, B. 48, 777 (1915).

Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform macht den Umschlag etwas undeutlicher, beeinflußt aber das Resultat der Titration nicht. Es muß jedoch jedenfalls ein großer Alkoholüberschuß vorhanden sein und man titriert deshalb die alkoholische Lösung besser nicht mit Brom in Chloroformlösung, obwohl diese ja beständiger und daher bequemer wäre.

Die alkoholische Bromlösung wird am besten jedesmal frisch bereitet, da alte Bromlösungen das Resultat beeinflussen; sie enthalten vermutlich Bromacetaldehyd, der aus Jodwasserstoff Jod frei macht.

Die bis zum Umschlag mit Brom versetzten Lösungen geben keine Eisenchloridreaktion mehr, enthalten also kein Enol. Ja, man kann sogar das Verschwinden der Eisenenolatfarbe direkt als Titerumschlag benutzen. Acetessigcster z. B. wurde in Alkohol gelöst, etwas Eisenchlorid hinzugefügt und bis zum Verschwinden der roten Farbe mit Brom titriert. Die Bestimmung ergab denselben Wert, der auch durch einfaches Titrieren ohne Eisenchlorid erhalten wird.

In der Regel wird die alkoholische Lösung des Keto-Enolgemischs mit frischer, auf — 5 bis 0° gekühlter, alkoholischer Bromlösung bis zum Umschlag titriert, dann Jodkaliumlösung hinzugefügt, erwärmt und zurücktitriert.

Da die Titration sehr rasch, etwa in 20—25 Sekunden zu beendigen ist, ist die Menge, die sich während der Titration enolisiert, sehr gering. Der hierdurch entstehende Titrationsfehler wird bestimmt, indem man nach dem Umschlag weitere 25 Sekunden wartet und die Menge Bromlösung mißt, die dann von neuem absorbiert wird. Sie betrug bei — 7° etwa 0.2 ccm für 1 g Acetessigester. Demnach ist anzunehmen, daß bei der Titration etwa ebensoviel Bromlösung zuviel zugesetzt worden war. Man umgeht den Fehler daher am besten, wenn man zu der Lösung, die eben die Bromfarbe zeigt, Thio-

[1]) B. **43**, 1528 (1910).

sulfat bis zur Entfärbung und weiter noch 1—2 Tropfen Thiosulfatlösung gibt, dann erst Jodkalium zusetzt und nun zurücktitriert.

Bestimmung der Konstitution von Enolverbindungen mit Ozon[1]).

Mit der Erkennung der Enolnatur eines Stoffs und selbst mit der Kenntnis des Enolisationsgrads ist noch nicht alles getan. Denn nunmehr erhebt sich die Frage nach der Struktur des vorliegenden Enols.

Eine allgemein brauchbare Methode zur Strukturbestimmung bei Enolen gibt es aber bisher nicht.

Die erste allgemeine Regel über die Beteiligung verschiedner Acyle an einer stattfindenden Enolisation stammt von Claisen[2]). Sie lautete dahin, daß das „negativste" bevorzugt würde. Weil nun alle Acetyl und ein andres Acyl enthaltenden Methane mit Alkalien stets dieses Acetyl abspalten, galt es als das negativste und bei der Enolisation meist begünstigte. Man formulierte demnach z. B. acetyl-benzoylsubstituierte Methane gemäß I und nicht nach II[3]):

I. $-C\begin{cases}C(OH)CH_3\\COC_6H_5\end{cases}$ II. $-C\begin{cases}COCH_3\\C(OH)C_6H_5\end{cases}$.

Als schwächstes aller Acyle wurde das Carbäthoxyl angesehen[4]), für das daher auch keine Enolisation angenommen wurde.

Die leichte Abspaltbarkeit von Acetyl z. B. vor Benzoyl und besonders vor Carbäthoxyl konnte auch Bülow[5]) feststellen, als er das Verhalten acylsubstituierter $\beta$-Ketonsäureester gegen Diazoniumlösungen untersuchte.

Die Spaltungsbefunde von Claisen und von Bülow sind indes für die Aufklärung der Konstitution von Enolen nur bedingt brauchbar, weil sie in Gegenwart von Alkali gewonnen worden sind, was Umlagerungen nicht ausschließt.

Kurt H. Meyer hat[6]) mit Hilfe seiner Enoltitrationsmethode die „Enolisierungstendenzen" verschiedener Acyle ermittelt. Für die nachstehenden Komplexe hat sich dabei die folgende Reihe ergeben:

$$-COOC_2H_5 \quad < -COCH_3 \quad < -COC_6H_5 \quad < -COCOOC_2H_5 .$$

Danach kommt also dem Benzoyl eine größere Enolisierungstendenz zu als dem Acetyl. Aus diesem Grund formuliert K. H. Meyer das Benzoylaceton[7]) als $\beta$-Oxybenzalaceton, $C_6H_5C(OH)=CHCOCH_3$; er widerspricht hierin also der Ansicht von Claisen. Hinsichtlich der Carbäthoxylgruppe bestätigen allerdings auch die Enoltitrationen deren Nichtenolisation (Malonester[8]) oder höchstens spurenhafte Umwandlung (Methantricarbonsäureester[9]).

Wenn es wirklich den Tatsachen entspräche, daß Enolisierungstendenz und Enolisationsleichtigkeit eines Acyls praktisch das gleiche bedeuten, dann

[1]) Scheiber und Herold, B. **46**, 1105 (1913). — Ann. **405**, 295 (1914).

[2]) Ann. **277**, 206 (1893); **291**, 37 (1896).

[3]) Für die acide Form des p-brombenzoylierten Benzoylacetons wurde die Frage offen gelassen, ob die Enolisation im Acetyl oder p-Brombenzoyl erfolgt sei. Claisen, Ann. **291**, 90 (1896).

[4]) Claisen, B. **25**, 1763 (1892).

[5]) B. **35**, 915 (1902).

[6]) B. **45**, 2849 (1912). — Siehe S. 511.

[7]) a. a. O. S. 2859; Benzoylacetessigester hingegen wird (S. 2855) als $CH_3C(OH) = C(COC_6H_5)COOC_2H_5$ formuliert.

[8]) a. a. O. S. 2865.

[9]) a. a. O. S. 2866.

wäre die Enoltitration gegebenenfalls das einfachste Mittel, um über die Struktur eines enolisierten Produkts Aufschluß zu erlangen. Ein Zusammenhang zwischen Enolisierungstendenz und einer bestimmten Enolisierungsart ist ja von vornherein sehr wahrscheinlich. Wie weit aber diese Beziehungen gehn mögen, ist bis jetzt unbekannt.

Weder die Enoltitrationen selbst noch andre bekannte Verfahren sind in der Lage, hierüber Auskunft zu geben.

Für das schwach wirkende Carbäthoxyl könnte allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit praktisch stets Nichtenolisation angenommen werden. $\beta$-Ketonsäureester mögen deshalb so gut wie ausschließlich gemäß $RC(OH)=CH \cdot COOC_2H_5$ enolisiert sein. Bei kompliziertern Verbindungen dieser Art [Diacetbernsteinsäureester[1]), Alkylidenbisacetessigester[2])] bedeutet die Zulässigkeit solcher Annahme eine willkommene Beschränkung der bei praktischer Untersuchung in Betracht kommenden Isomeren

Die Verhältnisse komplizieren sich indes, wenn Acyle mit stärkerer Enolisierungstendenz miteinander konkurrieren. So fragt es sich, ob z. B. Benzoylaceton in Lösung lediglich den Komplex I darstellt und nicht auch noch II und III (eventuell neben Keton) in mehr als nur spurenhafter Weise ausbildet:

I. $C_6H_5C(OH) = CHCOCH_3$, II. $C_6H_5COCH = C(OH)CH_3$,

III. $C_6H_5C(OH) = C = C(OH)CH_3$.

Selbst bei symmetrischen Diacylmethanen, z. B. Acetylaceton, gestatten die bekannten Verfahren keine Entscheidung darüber, ob neben dem Diketon (IV) nur Halbenol (V) oder auch Dienol (VI) vorhanden ist:

IV. $CH_3COCH_2COCH_3$, V. $CH_3C(OH) = CHCOCH_3$,

VI. $CH_3C(OH) = C = C(OH)CH_3$.

Noch weitre Komplikationen würde die Berücksichtigung des Auftretens stereoisomerer (cis-trans[3]) und optisch-aktiver) Formen mit sich bringen. Von diesen ist aber im folgenden abgesehen worden.

Eine Methode, die über Strukturfragen, wie sie eben angedeutet sind, Auskunft zu geben verhieß, haben Scheiber und Herold[4]) ausgearbeitet, indem sie die Harriessche Ozonspaltung ungesättigter Verbindungen auf die Enole anwendeten.

Hierbei konnte folgendes festgestellt werden:

1. Enole lagern Ozon bei —20° im allgemeinen leicht an, d. h. also unter Bedingungen, die eine Umlagerung primär vorhandener Komplexe in andere, reaktionsfähigere ausschließen oder wenigstens unwahrscheinlich machen. Die gebildeten Ozonide lassen sich unschwierig isolieren und zerfallen schnell in Berührung mit kaltem Wasser. Aus der Art der Spaltstücke läßt sich die Struktur des Enols ableiten.

[1]) Vgl. Knorr, Ann. **306**, 332 (1899).

[2]) Rabe, Ann. **313**, 159 (1900).

[3]) Zur Erkennung cis-trans-Isomerer in Mischung ist vielleicht die Absorptionsmethode berufen. Siehe die aus dem Laboratorium von Hantzsch stammende Dissertation Meinke, Leipzig (1914), S. 24.

[4]) Anm. 1 S. 514 und Scheiber und Hopfer, B. **47**, 2704 (1914). — Lublin, Ch. Ztg. **39**, 433 (1915).

2. Desmotrope Ketoformen, z. B. $\beta$-Dibenzoylacetylmethan, $\beta$-Diacetbernsteinsäureester, reagieren nicht mit Ozon. Die zugehörigen Enole addieren ohne weiters.

3. Katalytische Beeinflussung der Umwandlung Keton → Enol (→ Dienol) findet nicht statt, denn nur partiell enolisierte Stoffe (Acetessigester, Benzoylessigester u. a.) können trotz langer Einwirkung überschüssigen Ozons auch nur teilweise in Ozonid übergeführt werden.

Quantitative Versuche hierüber stehn zwar noch aus, doch kann bereits jetzt gesagt werden, daß der ozonisierte Anteil schätzungsweise ungefähr dem Enolbetrage entsprechen wird.

Jedenfalls darf behauptet werden, daß mit Hilfe der Ozonaddition sämtliche in einer Untersuchungslösung vorhandenen, strukturverschiednen[1]) Enoltypen (Halbenole, Dienol) nebeneinander erkannt werden können. Und zwar unter Bedingungen, welche die primäre Existenz dieser Komplexe sehr wahrscheinlich machen.

Zur Untersuchung kamen zunächst eine Reihe von Di- und Triacylmethanen, wobei festgestellt werden sollte, welche unter den verschiedenen Enolisationsmöglichkeiten praktisch in Betracht kommen, da ja, wie angedeutet, hierüber noch keineswegs die wünschenswerte Sicherheit herrscht. Geprüft wurden die Kombinationen mit $—COOC_2H_5$, $—COCH_3$, $—COC_6H_5$ und $—COCOOC_2H_5$ an Malonester, Acetessigester, Benzoylessigester, Oxalessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton, Oxalaceton, Oxalacetophenon und Dibenzoylmethan, sowie an Diacetylbenzoylmethan, $\alpha$- und $\beta$-Dibenzoylacetylmethan und Benzoylacetessigester.

Die genannten Stoffe wurden (1—2 g) in absolutem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff[2]) (15—20 ccm) bei Zimmertemperatur gelöst und dann bei —20° unter Feuchtigkeitsausschluß mit Ozon von 6—8% behandelt, bis andauernder Geruch nach Ozon auftrat. Hierzu waren in manchen Fällen schon wenige Augenblicke ausreichend; bei weitgehend enolisierten Stoffen genügten meist 2—3 Stunden. Weniger als etwa eine Stunde wurde auch dann nicht ozonisiert, wenn die Addition des Ozons sehr schnell aufhörte.

Die Spaltungsergebnisse gelten also unter diesen Voraussetzungen.

Ermittelt ist folgendes:

1. Carbäthoxyl zeigt keine oder nur sehr geringe Neigung zum Übergang in die Enolform. Dies steht mit den Enoltitrationen K. H. Meyers im Einklang. Deutliche Enolisation zeigt das Carbäthoxyl des Oxalessigesters. Ein Acyl mit hoher Enolisierungstendenz vermag also andre Acyle zu erregen.

2. Die Acetylgruppe scheint sich stets an der Enolisation zu beteiligen, selbst in Fällen, wo mehrere Acyle, darunter Benzoyl, um nur ein Wasserstoffatom konkurrieren. Allerdings waren die betreffenden Spaltstücke nicht immer sicher nachweisbar, was in den besondern Schwierigkeiten des betreffenden Einzelfalls begründet sein mag.

---

[1]) Strukturgleiche (cis-trans- und optisch-isomere) Enole lassen natürlich gleichartige Spaltstücke voraussehen; vgl. Harries und Frank, Ann. **374**, 356 (1910); Harries und Evers, Ann. **390**, 239 (1912).

[2]) Chloroform ist ein Lösungsmittel von sehr geringer tautomerisierender Wirkung, siehe Stobbe, Ann. **326**, 360 (1903); K. H. Meyer, B. **45**, 2862 (1912). Für Tetrachlorkohlenstoff dürfte ähnliches gelten [Michael und Fuller, Ann. **391**, 276, 277, 282, 299 (1912)]. Über das Verhalten beider Stoffe gegenüber starkem Ozon siehe Harries, Ann. **343**, 340 (1905); **374**, 307 (1910).

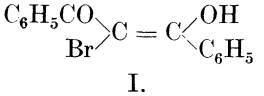
3. Benzoyl beteiligt sich an stattfindender Enolisation sehr weitgehend. Die von K. H. Meyer gefolgerte Beziehung zwischen Enolisierungstendenz und der Enolisation selbst besteht für diese Gruppe also weitgehend tatsächlich zu Recht. Über den Grad der Enolisation geben deshalb Enoltitrationen in manchen Fällen praktisch zureichende Auskunft (siehe indes weiter unten).

Im Benzoylessigester enolisiert lediglich die Benzoylgruppe. Im Benzoylaceton ist aber Enolisation des Acetyls bereits deutlich wahrnehmbar. Im Dibenzoylmethan sollte die Enolisation noch weiter gehn, desgleichen beim Oxalacetophenon. Da aber Benzoylaceton schon fast 100% titrierbares Enol aufweist[1]), sollten die beiden andern genannten Diketone der weitgehenden Dienolisation fähig sein.

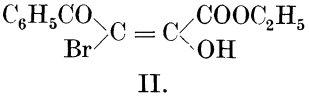
4. Oxalyl zeigt die bei weitem ausgeprägteste Tendenz zum Übergang in die Enolform, was wiederum mit den Schlußfolgerungen K. H. Meyers harmoniert, der gerade für dieses Acyl die größte Enolisierungstendenz abgeleitet hat. Oxalyl erregt auch andre Acyle sehr stark, so nicht nur bereits Carbäthoxyl merklich, sondern namentlich Acetyl. Beim Benzoyl sollte das noch stärker der Fall sein, wofür die Spaltstücke des Oxalacetophenons auch tatsächlich einen Anhalt geben.

Titrimetrisch sind für Oxalessigester schon fast 90% Enol nachweisbar[2]). Für Oxalaceton resultieren gar Werte, die weit über 100% liegen, also Dienol anzeigen[3]). Gleiches sollte auch für Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon zutreffen. Das erstere dieser beiden ergab aber nur etwa 100% Enol[4]), das andre gegen 110%[5]).

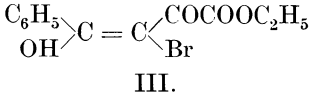
Es fragt sich indes, ob die Bromanlagerung an kumulierte Doppelbindungen, selbst wenn diese durch OH „aktiviert" sind[6]), immer genügend prompt erfolgt. Wenn die durch den Ausfall der Titration nachgewiesene Halbabsättigung (entsprechend 100% Enol) stattgefunden hat, würde aus Dibenzoylmethan die Verbindung I, aus Oxalacetophenon ein Gemisch von II und III gebildet sein:



I.



II.



III.

Für alle diese Systeme ist eine erschwerte Bromaufnahme wahrscheinlich wegen Häufung negativer Radikale, vielleicht auch aus sterischen Gründen[7]). Ob die Aktivierung der Doppelbindung durch OH gegen eine solche Annahme geltend gemacht werden kann, erscheint fraglich. Ist doch z. B. bereits beim Benzoylaceton[1]) und besonders beim Acetyldibenzoylmethan[8]) ein gewisser Widerstand gegen die Bromaufnahme zu beobachten.

Hinsichtlich der Natur des Dibenzoylmethans wie des Oxalacetophenons

---

[1]) K. H. Meyer, B. **45**, 2859 (1912).
[2]) K. H. Meyer, a. a. O. S. 2860.
[3]) Scheiber und Herold, Ann. **405**, 320 (1914).
[4]) K. H. Meyer, a. a. O. S. 2859; Ann. **380**, 242 (1913).
[5]) Scheibner und Herold, a. a. O. S. 321.
[6]) K. H. Meyer, Ann. **398**, 66f. (1911).
[7]) Siehe S. 936.
[8]) K. H. Meyer, B. **44**, 2721 (1911).

hat aber auch die Spaltung mittels Ozons nicht so ganz einwandfreie Aufklärung zu erbringen vermocht, weil nämlich diese beiden Stoffe das Ozon überraschenderweise nur sehr schwer addierten und fast ganz oder zum größern Teil unverändert zurückgewonnen wurden. Dies Verhalten spricht ganz entschieden gegen Enole vom Typus $RC(OH)=CHCOR'$, denn diese addieren sämtlich. Da außerdem z. B. Benzalacetophenon, $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$, glatt Ozon anlagert, sollte ein $\beta$-Oxybenzalacetophenon, d. h. also das Dibenzoylmethanhalbenol ähnliches Verhalten zeigen, besonders auch wegen Besitzes einer „aktivierten" Doppelbindung. Nimmt doch selbst das $\alpha$-Dibenzoylacetylmethan, $C_6H_5C(OH)=C(COCH_3)COC_6H_5$, ziemlich leicht Ozon auf. Es ist indes möglich, daß die Ozonaddition an kumulierte Doppelbindungen u. U. ähnlichen Schwierigkeiten begegnet, wie sie für Brom gegebenenfalls sicher vorhanden sind. Im diskutierten Fall kann die relative Beständigkeit der beiden Diketone gegen Ozon im Hinblick auf ihre zweifellos vorhandene weitgehende Enolisation durch Annahme der Dienolstruktur am besten erklärt werden.

Für das Auftreten von Dienolen haben sich denn auch bei einer ganzen Reihe von Diacylmethanen direkte experimentelle Anhaltspunkte gewinnen lassen.

Das nachstehende Schema läßt erkennen, daß bei der Ozonspaltung von Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen Kohlendioxyd auftreten wird:

$$>C=C=C< \xrightarrow[2H_2O]{2O_3} 2>CO + CO_2 + 2H_2O_2 .$$

Konnte also unter den Spaltprodukten der Diacylmethanozonide Kohlendioxyd nachgewiesen werden, so war dies ein Hinweis auf die Anwesenheit von Systemen mit kumulierten Doppelbindungen, d. h. in diesem Fall von Dienolen.

Dies war tatsächlich möglich.

## Physikalische Untersuchungsmethoden[1]).

Es wird hier genügen, die wichtigsten derartigen Methoden kurz zu skizzieren.

A. Nach Drude[2]) 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 Stoffe nicht verläßlich[3]).

B. Die Molekularrefraktion bietet nach den Untersuchungen von Brühl[4]) ein Mittel, zwischen Enol- und Ketoform zu unterscheiden, da die Doppelbindung der Alkoholform sich durch das Auftreten des für Äthylenbindung charakteristischen Refraktionsinkrements verrät. Diese Methode ist also kein direkter Nachweis der Hydroxylgruppe, sondern nur ein Beweis für das Vorliegen eines ungesättigten Komplexes. Siehe Müller, Bull. (3) **27**, 1019 (1902).

C. Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene ist nach Perkin[5]) ebenfalls ein Mittel, zwischen den beiden isomeren Formen zu

[1]) Über Vermeidung katalytischer Störungen bei solchen Versuchen: Kurt H. Meyer und Willson, B. **47**, 838 (1914).

[2]) B. **30**, 940 (1897). — Wied. **58**, 1 (1898). — Z. phys. **28**, 673, 684 (1899).

[3]) W. Wislicenus, Ann. **312**, 36, Anm. (1900).

[4]) B. **20**, 2297 (1887). — Z. phys. **34**, 31 (1900). — Ida Smedley, Soc. **97**, 1475, 1484 (1910). — Knorr, Rothe und Averbeck, B. **44**, 1144 (1911). — Auwers, B. **44**, 3514, 3525 (1911). — Eisenlohr, Spektrochemie S. 179 (1912). — Kurt H. Meyer und Willson, B. **47**, 838 (1914).

[5]) Soc. **61**, 800 (1892). — Ann. **291**, 185 (1896).

unterscheiden, da die Molekularrotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen beträchtliche Unterschiede zeigt.

D. Auch das molekulare Lösungsvolumen hat Traube[1]) für derartige Untersuchungen als Kriterium angegeben.

E. Die innere Reibung als Hilfsmittel zum Nachweis desmotroper Formen benutzen Müller[2]) und Sander[3]). Das Enol hat größere Zähigkeit.

F. Absorption im Ultraviolett: Hantzsch, B. **43**, 3049 (1910); **44**, 1771 (1911); **48**, 1407 (1915). — Meinke, Diss. Leipzig (1914), S. 24, Erkennung von Cis-Transisomerie. — Siehe S. 515, Anm. 3.

---

Um die Anwesenheit eines an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxyls zu erweisen, prüft man auf die optische Aktivität der Verbindung unter Zusatz von alkalischer Uranylnitratlösung, die sowohl in wäßriger als auch alkoholischer Lösung 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 gewinnt man Derivate derselben nach folgenden Methoden:

Durch Acylierung,
wobei namentlich die Radikale der
Essigsäure, Chloressigsäure,
Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte,
Benzolsulfosäure,
ferner seltner die Reste andrer Säuren, wie der
Propionsäure, Isobuttersäure, Stearinsäure,
Phenylessigsäure oder
Opiansäure
in das Molekül der hydroxylhaltigen Substanz eingeführt werden, —
durch Darstellung der Carbamate,
durch Alkylierung oder
Benzylierung,
durch Darstellung der Phenylcarbaminsäureester usw.

In der Regel wird man sich mit Acetyl- und Benzoylderivaten der zu untersuchenden Substanzen bescheiden, wobei wieder die Acetylierungsmethode von Liebermann und Hörmann[4]) und die Benzoylierungsarten nach Lossen resp. Schotten und Baumann[5]) zumeist gebräuchlich sind, doch müssen manchmal auch die andern Bestimmungsmethoden der Hydroxylgruppe zur Konstitutionsermittlung versucht werden.

---

[1]) Ann. **290**, 43 (1895).
[2]) Diss. Leipzig (1906). — Siehe ferner Dunstan und Stubbs, Z. phys. **66**, 153 (1909).
[3]) Diss. Leipzig (1908).
[4]) S. 526.
[5]) S. 546.

Daß bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf Imid- und Aminwasserstoff zu achten ist, ist selbstverständlich.

Ebenso ist der Wasserstoff der SH-Gruppe der Acylierung usw. zugänglich[1]).

In gewissen Fällen kann übrigens auch Acylierung stattfinden, wo keine Hydroxylgruppen vorliegen[2]).

Chinoide und andre leicht reduzierbare Substanzen, so z. B. einige Farbstoffe (Methylenblau, Neumethylenblau GG, Capriblau, Nilblau A, Indigo, Indanthren) geben bei erzwungener Acylierung O-acylierte Reduktionsprodukte[3]).

So liefert nach Sarauw[4]) und Buchka[5]) Benzochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; Chloranil nach Graebe[6]) mit Acetylchlorid Diacetyltetrachlorhydrochinon.

Viele cyclische Ketone, und zwar nicht nur Triketone (wie Phloroglucin) und Diketone (wie Dihydroresorcin), sondern auch Monoketone (Cyclohexanone, Menthon, Cyclopentanon, Suberon), werden durch energische Einwirkung von Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- oder Benzoesäureanhydrid in die Ester der Enolform übergeführt[7]) [8]).

Ebenso verhalten sich die Aldehyde[8]) [9]), welche ganz allgemein durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Katalysatoren (Schwefelsäure, Chlorzink) in Diacetate übergehn:

$$R \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O = R \cdot C\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\\H\end{matrix}.$$

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ohne oder mit Katalysatoren) kann bei dazu geeigneten Aldehyden auch Enolisierung und Bildung von Enolestern stattfinden:

$$R \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \rightarrow R \cdot CH = CHOH \rightarrow R \cdot CH = CH{-}O \cdot COCH_3.$$

Diese Enolacetate[10]) lassen sich (mit Ozon, oder Permanganat in Acetonlösung) zu Aldehyden und Säuren, bzw. Ketonen, oxydieren.

Aus der Bildung eines Aldehyds, resp. einer Säure ist auf das ursprüngliche

---

[1]) S. z. B. Glahn, Diss. Marburg (1908), S. 32, 34. — Zincke und Jörg, B. **42**, 3368 (1909).

[2]) Über das Acetat der Lävulinsäure siehe v. Baeyer, B. **15**, 2101 (1882). — Bredt, Ann. **236**, 228 (1886); **256**, 314 (1889). — Siehe auch unter „Ketonsäuren" S. 725.

[3]) Heller, B. **36**, 2762 (1903). — Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. **40**, 398, 399 (1907).

[4]) B. **12**, 680 (1879). — Scharwin, B. **38**, 1270 (1905).

[5]) B. **14**, 1327 (1881).

[6]) Ann. **146**, 13 (1868).

[7]) Mannich, B. **39**, 1594 (1906). — Mannich und Hâncu, B. **41**, 564 (1908). — Hâncu, B. **42**, 1052 (1909). — Schimmel und Co., B. **1910**, I, 157.

[8]) Knoevenagel, Ann. **402**, 113 (1913).

[9]) Wegscheider und Späth, M. **30**, 825 (1909). Hier Literaturzusammenstellung. — Späth, M. **31**, 191 (1910). — Wohl und Maag, B. **43**, 3291 (1910). — Siehe auch Gutmann, Diss. Kiel (1907), S. 47. — Hohenemser, Diss. Kiel (1908), S. 29. Anwendung von Chlorzink.

[10]) Semmler, B. **42**, 584, 963, 1161, 2014 (1909); **43**, 1724, 1890 (1910). — Semmler und Zaar, B. **43**, 1890 (1910). — Wohl und Berthold, B. **43**, 2178 (1910). — Mylo, B. **45**, 646 (1912).

Vorhandensein der Gruppe $R \cdot CH_2 \cdot CHO$, aus der Bildung eines Ketons auf die Gruppe:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!CH—CHO$$

zu schließen. (Semmler.)

Nach Wohl und Maag ist es übrigens wahrscheinlich, daß die Enolacetate durch Essigsäureabspaltung aus den Diacetaten gebildet werden, da die Aldehyde mit beweglichem $\alpha$-Wasserstoff, die bei höhern Temperaturen unter sonst gleichen Umständen in Monoacetate übergehn, bei gelinder Temperatur ausschließlich Diacetate bilden.

Bemerkenswert ist, daß ein Überschuß an Anhydrid hier nicht fördernd, sondern hemmend auf die Reaktion wirkt und daß Spuren von Wasser die Reaktion katalysieren.

Auch die offnen und ringförmigen Anhydride mehrwertiger Alkohole, darunter die Polysaccharide, können durch Acetolyse unter Acylierung aufgespalten werden.

Endlich werden auch ätherartige Oxyde, z. B. der Äthyläther, wenn auch meist in geringem Maß und nur bei Benutzung besondrer Katalysatoren (Eisenchlorid) gespalten[1]).

Immer muß man sich davon zu überzeugen trachten, daß das acylierte Produkt wieder durch Verseifung in die ursprüngliche Substanz überführbar ist, oder wenigstens davon, daß das Reaktionsprodukt wirklich den Säurerest aufgenommen hat, den man einführen wollte.

Durch acylierende Reagenzien tritt nämlich öfters Kernacetylierung[2]), Isomerisation oder Polymerisation ein, oder wird Anhydridbildung verursacht usw.

So entsteht nach Benedikt und Ehrlich[3]) aus Orthozimtcarbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das isomere Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid, aus $\alpha$-Truxillsäure das Anhydrid der $\gamma$-Truxillsäure (Liebermann[4]), aus Cantharsäure nach Anderlini und Ghiro[5]) beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr Isocantharidin[6]). Ganz allgemein werden tertiäre Alkohole durch Acetylchlorid in Chloride übergeführt.

Ersatz einer Äthoxylgruppe durch Wasserstoff beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Acetylchlorid: Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3135 (1902).

Endlich ist hier an die interessante Beobachtung von Askenasy und Viktor Meyer[7]) zu erinnern, daß sich auch schwache Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid verbinden (Jodosobenzoesäure, Paradimethylaminobenzoesäure). Diese Verbindungen (gemischte Anhydride der Form $R \cdot COO \cdot COCH_3$) werden schon durch kochendes Wasser zerlegt.

---

[1]) Knoevenagel, Ann. **402**, 134 (1913).

[2]) Siehe S. 528.

[3]) M. **9**, 529 (1888).

[4]) B. **22**, 126 (1889).

[5]) B. **24**, 1998 (1891).

[6]) Weitre hierher gehörige Fälle: Pinner, B. **27**, 1057, 2861 (1894); **28**, 457 (1895). — Liebermann und Lindenbaum, B. **35**, 2910 (1902). — Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3136 (1902). — Scharwin, B. **38**, 1270 (1905). — Posner, B. **39**, 3528 (1906). — Piloty, Wilke und Blömer, Ann. **407**, 1 (1914).

[7]) B. **26**, 1365 (1893). — Willstätter und Fritzsche, Pyrroporphyrin, Ann. **371**, 34, 104 (1910). — Piloty, Wilke und Blömer, a. a. O.

Nach dem D. R. P. 117 267 (1901) entstehn solche gemischte Anhydride ganz allgemein beim Zusammenbringen von Säuren und Säurechloriden in Pyridin- (Chinolin-) Lösung[1]).

Auch bei der Benzoylierung gewisser Säuren in sodaalkalischer Lösung treten solche gemischte Anhydride auf, so von der m-Aminozimtsäure, p-Aminozimtsäure und Benzoyl-p-aminobenzoesäure[2]).

## 1. Acetylierungsmethoden.

### A. Die Verfahren zur Acetylierung.

Zur Darstellung von Acetylderivaten aus hydroxylhaltigen Substanzen dienen folgende Essigsäurederivate:

1. Acetylchlorid,
2. Essigsäureanhydrid, Natriumacetat, (Kaliumacetat),
3. Eisessig,
4. Chloracetylchlorid.

#### Acetylierung mit Acetylchlorid[3]).

Manche Hydroxylderivate reagieren mit Acetylchlorid schon beim Vermischen oder Digerieren auf dem Wasserbad, so die primären und sekundären Alkohole der Fettreihe[4]).

Zweckmäßig arbeitet man in Benzollösung, indem man äquimolekulare Mengen Substanz und Säurechlorid am Rückflußkühler kocht, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist.

Wenn keine Gefahr vorhanden ist, daß durch die frei werdende Säure sekundäre Reaktionen (Verseifung) eintreten könnten[5]), schließt man auch gelegentlich die unverdünnte Substanz mit dem Säurechlorid im Rohr ein.

Empfindliche, leichtreagierende Stoffe werden dagegen unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht[6]).

Zur Einleitung der Reaktion setzt Aschan einen Tropfen Wasser zu[7]).

Houben[8]) und Henry[9]) verwandeln schwer acylierbare (zersetzliche), namentlich auch tertiäre Alkohole in ihre Halogenmagnesiumverbindungen und lassen auf diese Acetylchlorid (oder Anhydrid) einwirken.

Bei einigen zweibasischen Oxysäuren der Fettreihe, die, wie z. B. Schleimsäure, der Einwirkung von siedendem Acetylchlorid widerstehn, wird Zusatz von Chlorzink empfohlen[10]).

Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid[11]) führt Cochenillesäure in das

---

[1]) Benzoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid und Cinnamoylsalicylsäure-benzoesäureanhydrid: Einhorn und Seuffert, B. **43**, 2988 (1910).

[2]) Heller, B. **46**, 3974 (1913).

[3]) Das käufliche Acetylchlorid enthält meist eine große Menge Salzsäure, von der es durch Destillieren über Dimethylanilin befreit werden kann.

[4]) Tissier, Ann. Chim. Phys. (6), **29**, 364 (1893). — Henry, Rec. **26**, 89 (1907).

[5]) Über einen derartigen interessanten Fall, der wahrscheinlich auf Verseifung beruht, Herzig und Schiff, B. **30**, 380 (1897). — Vgl. auch Bamberger und Landsiedl, M. **18**, 507 (1897).

[6]) Anschütz und Bertram, B. **37**, 3972 (1904).

[7]) Ann. **271**, 283 (1892).

[8]) B. **39**, 1736 (1906).

[9]) Bull. Ac. roy. Belg. **1907**, 285. — Rec. **26**, 440 (1907).

[10]) Weit besser wirkt in solchen Fällen übrigens Anhydrid mit Schwefelsäure, siehe S. 527.

[11]) Liebermann und Voßwinckel, B. **37**, 3346 (1904).

sonderbare Produkt $C_{10}H_6O_6 + C_2H_4O_2$ (Essigsäureverbindung des Cochenillesäureanhydrids) über, das bei 115° die Essigsäure verliert.

Acetylchlorid wirkt überhaupt nur leicht auf Alkohole und Phenole ein, kann aber anderseits bei mehratomigen Säuren zu Anhydridbildung führen. In derartigen Fällen läßt man das Reagens auf den Ester einwirken. Man erhält so ein Säurederivat des Esters, das viel leichter destillierbar ist als die freie Säure (Wislicenus[1]).

Auch die aromatischen Carbinole (Triphenylcarbinol[2]), Dicinnamenylchlorcarbinole[3]) werden durch Acetylchlorid in Chlormethane verwandelt, die ihrerseits unter Feuchtigkeitsabschluß mit Silberacetat in Acetylderivate verwandelt werden können[4]). Noch bequemer ist das oben angeführte Verfahren von Houben.

Adam[5]) hat vorgeschlagen, die beim Acetylieren nach der Gleichung:

$$R \cdot OH + CH_3COCl = RO \cdot COCH_3 + HCl$$

entstehende Salzsäure[6]) zu titrieren und so diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Glycerin im Wein und von Fuselöl im Branntwein zu verwerten.

Vorteilhafter als die geschilderte sogenannte „saure" Acetylierung ist das von Claisen[7]) angegebene Verfahren, namentlich weil dabei die schädlichen Wirkungen der bei der Reaktion gebildeten Salzsäure aufgehoben werden.

Das Verfahren hat sich auch zur O-Acetylierung (Benzoylierung) von Oxymethylenverbindungen bewährt[8]).

Die in Äther oder Benzol gelöste Substanz wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid und trocknem Alkalicarbonat digeriert und die Menge des letztern so bemessen, daß nach der Gleichung:

$$R—OH + ClCOCH_3 + K_2CO_3 = R—OCOCH_3 + KCl + KHCO_3$$

saures Alkalicarbonat entsteht.

In gleicher Weise wird Bariumcarbonat verwendet[9]).

Konschegg[10]) geht, um die Wirkung der Salzsäure zu annullieren, folgendermaßen vor:

Die Substanz wird in Äther gelöst und mit festem, nicht entwässertem Natriumacetat und wenig überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt. Nach Zusatz von Wasser wird der Äther abgeschieden und mit schwacher Lauge bis zur neutralen Reaktion geschüttelt, endlich mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert.

Zur Darstellung von Cellulosetetraacetat[11]) werden molekulare Mengen Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit zwei Molekülen Acetyl-

---

[1]) Ann. **129**, 17 (1864).

[2]) Gomberg und Davis, B. **36**, 3924 (1903). — Am. soc. **25**, 1269 (1904).

[3]) Straus und Caspari, B. **40**, 2692 (1907).

[4]) Butlerow, Ann. **144**, 7 (1867). — Friedel, C. r. **76**, 229 (1873). — Gomberg, B. **36**, 3926 (1903). — Henry, Rec. **26**, 438 (1907).

[5]) Öst. Ch. Ztg. **2**, 241 (1899).

[6]) Siehe Anm. 3, S. 522.

[7]) B. **27**, 3182 (1894).

[8]) Nef, Ann. **276**, 201 (1893). — Claisen, Ann. **291**, 65 (1896); **297**, 2 (1897). — Claisen und Haase, B. **33**, 1242 (1900). — Siehe auch S. 549.

[9]) Syniewski, B. **31**, 1791 (1898).

[10]) M. **27**, 248 (1906). — Über eine ähnliche Verwertung von krystallisiertem Barythydrat siehe Etard und Vila, C. r. **135**, 699 (1902).

[11]) D. R. P. 85 329 (1895) und 86 368 (1895).

chlorid (eventuell unter Zusatz von Essigsäureanhydrid) erhitzt. Als passendes Verdünnungsmittel wendet man Nitrobenzol und seine Homologen an[1]), oder auch Chloroform. Zuerst läßt man die Reaktion in der nicht verdünnten Acetylierungsmischung eintreten und setzt dann erst die erwähnten Lösungsmittel zu, und zwar zuerst sehr wenig und, je nach dem Fortgang 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.

Auch Acetylieren mit Acetylchlorid und wäßriger Lauge wird, allerdings selten (siehe S. 549), vorgenommen.

Manchmal empfiehlt es sich auch, die zu acetylierende Substanz in Pyridin, Chinolin oder Diäthylanilin[2]) zu lösen und dann das Säurechlorid einwirken zu lassen (Denninger[3]).

Die Alkohole und Phenole werden hierzu in der 5—10fachen Menge Pyridin (reines aus dem Zinksalz) gelöst und das Säurechlorid unter Abkühlen allmählich hinzugefügt. Dabei findet gewöhnlich Rötung der Flüssigkeit und Abscheidung von Pyridinchlorhydrat statt. — Nach mindestens 6 Stunden tropft man in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein, wobei die Acetylprodukte entweder als bald erstarrende Öle oder direkt in festem Zustand auszufallen pflegen (Einhorn und Hollandt[4]).

Man kann auch in saurer Lösung arbeiten, indem man die betreffende hydroxylhaltige Substanz in Eisessig, der Pyridin enthält, löst und dann Acetylchlorid zutropft. Nach diesem Verfahren kann man sogar mit Benzoylchlorid acetylieren.

Feist erzielte Acylierung des Diacetylacetons nur dadurch, daß er auf das Bariumsalz der Substanz Acetylchlorid in der Kälte einwirken ließ[5]).

Statt fertigen Säurechlorids kann man auch Phosphortrichlorid oder besser Phosphoroxychlorid oder auch Chlorkohlenoxyd oder Thionylchlorid auf ein äquivalentes Gemisch von Essigsäure und Substanz einwirken lassen[6]).

Man versetzt z. B. äquivalente Mengen von Essigsäure und Phenol in einem mit Tropftrichter versehenen, auf 80° erwärmten Kolben allmählich mit $^1/_3$ Molekül Phosphoroxychlorid, gießt nach beendigter Salzsäureentwicklung in kalte, verdünnte Sodalösung, wäscht das ausgeschiedne Öl mit sehr verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

### Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Reinigung des Essigsäureanhydrids S. 26.

Erkennung von Essigsäureanhydrid: Man kocht die Probe mit einem Krystall Selendioxyd oder etwas Natriumselenit. Anhydrid gibt rotes amorphes Selen, mit Eisessig bleibt die Lösung klar[7]).

Beim Kochen von Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure entsteht das bei 132—133° schmelzende Dimethylpyron, worauf gelegentlich zur Vermeidung von Irrtümern geachtet werden muß[8]).

---

[1]) D. R. P. 105 347 (1898).

[2]) Ullmann und Nadai, B. **41**, 1870 (1908).

[3]) B. **28**, 1322 (1895), vgl. Minunni, Gazz. **22**, II, 213 (1892). — Auwers, B. **37**, 3899 (1904). — Michael und Eckstein, B. **38**, 50 (1905).

[4]) Ann. **301**, 95 (1898). — Näheres über diese Methode siehe S. 550ff.

[5]) B. **28**, 1824 (1895).

[6]) Rasiński. J. pr. (2), **26**, 62 (1882). — Bischoff und von Hederström, B. **35**, 3431 (1902).

[7]) Klein, Journ. Jnd. Eng. Chim. **2**, 389 (1910).

[8]) Skraup und Priglinger, M. **31**, 363 (1910).

Um mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, kocht man in der Regel die Substanz mit der 5—10fachen Menge[1]) Anhydrid oder erhitzt eventuell mehrere Stunden lang im Einschlußrohr.

Manchmal darf indes die Einwirkung nur kurze Zeit bei mäßiger Temperatur andauern. So konnte Beberin[2]) nur durch kurzes Digerieren bei 40 bis 50° acetyliert werden, bei längerer Einwirkung des Anhydrids wurde ein amorpher, nicht einheitlicher Körper gebildet.

Empfindliche Alkohole (auch tertiäre) der Terpenreihe verdünnt Boulez vor Zusatz des Anhydrids mit indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Terpentinöl[3]).

Nach seinem Verfahren vermischt man 5 g ätherisches Öl oder auch reines Linalool mit 25 g Terpentinöl, fügt 40 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenes Natriumacetat hinzu und erhitzt am Rückflußkühler 3 Stunden bis zum gelinden Sieden. Hierauf erwärmt man den Kolbeninhalt $^1/_2$ Stunde mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbad und führt die Operation dann in gewohnter Weise zu Ende. Auf Grund einer besondern Bestimmung ermittelt man gleichzeitig den Verseifungskoeffizienten des Terpentinöls und bringt die so gewonnene Zahl bei der Berechnung des Resultats in Ansatz.

Diese Versuche sind im Laboratorium von Schimmel und Co.[4]) einer Nachprüfung unterzogen worden; hierbei wurde gefunden, daß die Resultate keine ganz quantitativen sind, daß man aber das Maximum der überhaupt erzielbaren Genauigkeit erreicht, wenn man die Dauer der Acetylierung beim Linalool auf 7 Stunden und beim Terpineol auf 5 Stunden ausdehnt. Beim Linalool wurden dann 91% und beim Terpineol 99.8% der angewendeten Alkoholmenge wiedergefunden. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß man mit 20% Terpentinöl, Toluol oder auch Xylol verdünnte.

Auch Simmons hat nach diesem Verfahren günstige Resultate erzielt[5]).

Dieses Verdünnen des zu acetylierenden Alkohols empfiehlt sich aber ganz allgemein, worauf in neuerer Zeit wiederholt aufmerksam gemacht wurde[6]).

Als Lösungsmittel kommen hauptsächlich Äther, Aceton, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol in Betracht. Smith und Orton erklären dagegen[7]) Benzol und Aceton für ungeeignete Verdünnungsmittel, empfehlen dafür Eisessig[8]) und vor allem Chloroform.

Acetylieren mit Essigsäureanhydrid in Benzol in der Kälte: Maron und Kontorowitsch, B. **47**, 1348, 1349, 1352 (1914).

Es ist dabei in Vergessenheit geraten, daß schon Menschutkin[9]) auf den enormen Einfluß, den die „indifferenten" Lösungsmittel auf die Geschwindig-

---

[1]) Einen enormen Überschuß (für 3 g Substanz 1 kg Anhydrid) verwenden gelegentlich Scholl und Berblinger, B. **37**, 4183, 4184 (1904).

[2]) Scholtz, B. **29**, 2057 (1896).

[3]) Les Corps Gras industriels **33**, 178 (1907). — Bull. (4), **1**, 117 (1907). — Jeancard und Satie, Am. Druggist **56**, 42 (1910).

[4]) Geschäftsbericht **1907**, I, 121, 128; **1910**, I, 103 (Xylol); **1910**, II, 154. — Siehe auch Berichte von Roure-Bertrand Fils, Grasse (2), **6**, 73 (1907); (2), **7**, 35 (1908).

[5]) The Chemist and Druggist **70**, 496 (1907).

[6]) Franzen, B. **42**, 2465 (1909). — Kaufmann, B. **42**, 3480 (1909). — Siehe auch R. Meyer und Friedland, B. **32**, 2123 (1899). — Beim Formylieren scheint der Zusatz von Lösungsmitteln der Reaktion entgegenzuwirken. Woodbridge, Am. soc. **31**, 1071 (1909).

[7]) Soc. **95**, 1060 (1909).

[8]) Siehe auch S. 768 und Witt und Truttwin, B. **47**, 2793 (1914),

[9]) Z. phys. **1**, 629 (1887).

keit der Acetylierung ausüben, aufmerksam gemacht und z. B. gezeigt hat, daß sich die Geschwindigkeitskonstanten für Isobutylalkohol in Benzol-, Xylol- und Hexanlösung wie 1 : 1.37 : 2.18 verhalten.

Zur Theorie dieser Erscheinung: Michael und Wolgast B. **42**, 3171, Anm. (1909).

Essigsäureanhydrid vermag sich ohne Zersetzung in Wasser aufzulösen und bewahrt diese Eigenschaft bei seiner Verwendung zum Acetylieren. Die Hydratation setzt zwar schnell ein, die Geschwindigkeit dieses Vorgangs nimmt indessen um so rascher ab, je kleiner der Anteil an Anhydrid ist. Mit absolutem Alkohol reagiert das Anhydrid sehr langsam, wenn man Erwärmung vermeidet[1]).

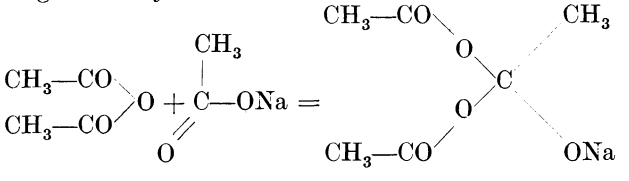
Man kann dementsprechend auch mit Essigsäureanhydrid und wäßriger Lauge acetylieren, wie dies z. B. Pschorr und Sumuleanu[2]) für die Darstellung von Acetylvanillin empfehlen; doch ist im allgemeinen dieses Verfahren für hydroxylhaltige Substanzen wenig gebräuchlich. (Siehe unter Acetylierung von Aminen, S. 766).

Mehrfach sind mit ungereinigtem Anhydrid schlechte Resultate erhalten worden[3]); zur Reinigung empfiehlt Korndörfer Destillation über Calciumcarbonat.

In der Regel setzt man nach dem Vorschlag von Liebermann und Hörmann[4]) dem Essigsäureanhydrid, das in 3—4facher Menge angewendet wird, gleiche Teile frisch geschmolzenes essigsaures Natrium und Substanz zu und kocht kurze Zeit — bei geringen Substanzmengen nur 2—3 Minuten — am Rückflußkühler. Seltener ist es notwendig, im Einschmelzrohr auf 150° zu erhitzen[5]).

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat[6]) soll nach Liebermann darauf beruhen, daß zuerst das Natriumsalz der zu acetylierenden Substanz entsteht und dieses dann mit Essigsäureanhydrid reagiert.

Wahrscheinlicher aber[7]) entsteht ein Additionsprodukt von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid:



[1]) Menschutkin, Z. phys. **1**, 611 (1887). — Menschutkin und Wasilieff, Russ. **21**, 188 (1889). — Lumière und Barbier, Bull. (3), **33**, 783 (1905); (3), **35**, 625 (1906). — Siehe Menschutkin, Russ. **21**, 192 (1889). — Hinsberg, B. **23**, 2962 (1890). — Reverdin und Bucky, B. **39**, 2689 (1906). — Benrath, Z. phys. **67**, 501 (1909). — Rivett und Sidgwick, Soc. **97**, 732 (1910). — Orton und Jones, Soc. **101**, 1708 (1912).

[2]) B. **32**, 3405 (1899). — Siehe auch Bistrzycki und Herbst, B. **36**, 3567 (1903). — Pisovschi, B. **43**, 2139 (1910).

[3]) Korndörfer, Arch. **241**, 450 (1903). — Fischer, B. **30**, 2483 (1897). — Hinsberg, B. **38**, 2801, Anm. (1905). — Spuren von Alkali können O-Ester von Oxymethylenverbindungen umlagern. Dieckmann und Stein, B. **37**, 3370 (1904). — Siehe S. 767.

[4]) B. **11**, 1619 (1878). — Pyridin statt Natriumacetat: S. 530. — Kaliumacetat wirkt manchmal noch besser. Siehe dazu Hans Meyer und Beer, M. **34**, 651 (1913).

[5]) Tiemann und de Laire, B. **26**, 2013 (1893). — Kunz-Krause und Schelle, Arch. **242**, 262 (1904).

[6]) Über eine zweite wasserfreie Form des Natriumacetats, die etwas energischer reagiert, Vorländer und Nolte, B. **46**, 3207 (1913). — Diese Form wird durch Entwässern des Hydrats bei 120—160° erhalten.

[7]) Higley, Am. **37**, 305 (1907).

das in Berührung mit hydroxylhaltigen Substanzen leicht unter Bildung von Essigsäure, Natriumacetat und Acetylprodukt zerfällt.

Von allen Acetylierungsmethoden liefert diese die zuverlässigsten Resultate und führt fast ausnahmslos zu vollständig acylierten Verbindungen. Resistent hat sich indessen nach Diamant[1]) das $\alpha$-Hydroxyl der Oxychinoline (Pyridine) erwiesen, das aber der Benzoylierung zugänglich ist.

Daß der Zusatz von Natriumacetat übrigens auch gelegentlich schädlich sein kann, haben Herzig[2]), sowie Biltz und Heyn[3]) beobachtet.

Über die Spaltung von Alkaloiden durch Kochen mit Essigsäureanhydrid siehe: Knorr, B. **22**, 1113 (1889). — Freund und Göbel, B. **30**, 1363 (1897). — Knorr, B. **36**, 3074 (1903). — Knorr und Pschorr, B. **38**, 3177 (1905).

Man kann zur Acetylierung auch ein Gemisch von Anhydrid und Acetylchlorid verwenden[4]) oder dem Anhydrid zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzen (Franchimont[5]) Grönewold[6]), Merck[7]).

Letztere Methode haben Skraup[8]) und Freyss[9]) 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 Zehntausendstel Prozente Schwefelsäure zur Einleitung der Reaktion erforderlich.

Die meisten Acetylierungen, die unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat zum Essigsäureanhydrid und längeres Kochen, oder Erhitzen auf hohe Temperatur unter Druck erfordern, verlaufen nach Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu der kalten Mischung des Essigsäureanhydrids mit der zu acetylierenden Verbindung vollständig quantitativ, meistens 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 Calciumcarbonat 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 längeres Stehn der anfangs erhitzten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Dasselbe gilt auch für die Diacetylierung der aromatischen und aliphatischen Aldehyde. Bei Oxyaldehyden kann, je nach der angewendeten Menge

---

[1]) M. **16**, 770 (1895), vgl. La Coste und Valeur, B. **20**, 1822 (1887). — Kudernatsch, M. **18**, 620 (1897). Der $\alpha\alpha'$-Dioxy-$\beta\beta'$-Pyridindicarbonsäureester gibt übrigens ein Diacetylderivat, Guthzeit, B. **26**, 2795 (1893). — Siehe ferner S. 531.

[2]) M. **18**, 709 (1897).

[3]) B. **47**, 463 (1914).

[4]) Bamberger, B. **28**, 851 (1895). — Horrmann, B. **43**, 1905 (1910).

[5]) C. r. **89**, 711 (1879).

[6]) Arch. **228**, 124 (1890). — Rosinger, M. **22**, 558 (1901).

[7]) D. R. P. 103 581 (1899). — Vgl. D. R. P. 124 408 (1901).

[8]) M. **19**, 458 (1898), vgl. Thiele, B. **31**, 1249 (1898). — Schmalzhofer, M. **21**, 677 (1900). — Thiele und Winter, Ann. **311**, 341 (1900). — Rogow, B. **34**, 3883 (1901); **35**, 1962 (1902). — Auwers und Bondy, B. **37**, 3915 (1904). — Gorter, Ann. **359**, 225 (1908). — Bauer, Diss. Leipzig (1908), S. 18. — R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2817 (1909). — Blanksma, Chem. Weekblad **6**, 717 (1909). — Faltis, M. **31**, 577 (1910).

[9]) Ch. Ztg. **22**, 1048 (1898).

Essigsäureanhydrid, der Versuch so geleitet werden, daß nur die Acetylierung der Hydroxylgruppen oder daneben vollständige Acetylierung der Aldehydgruppen eintritt.

Nach Stillich[1]) ist die katalysierende Wirkung der Schwefelsäure durch die intermediäre Bildung von Acetylschwefelsäure zu erklären; da diese Substanz bei 40—50° rasch in Sulfoessigsäure übergeht, wäre die günstigste Temperatur für die Ausführung von Acetylierungen die angegebene[2]). Manchmal ist aber die Reaktion so energisch, oder sind die Substanzen so empfindlich, daß Eiskühlung erforderlich ist[3]).

Der Zusatz von Schwefelsäure oder andern stark wirkenden Kondensationsmitteln (Eisenchlorid[4]) kann aber unter Umständen zu Nebenreaktionen führen. So kann bei Polyosen Hydrolyse[5]) eintreten[6]) und bei Verbindungen, welche die Gruppierung $CO \cdot C = C \cdot CO$ besitzen, wie Benzochinon und Dibenzoylstyrol, tritt eine Acetylgruppe in Kohlenstoffbindung[7]). Ebenso erfolgt eine solche Kernacetylierung leicht bei mehrwertigen Phenolen[8]). Sie kann aber auch ohne Anwendung von Katalysatoren durch Addition von Essigsäureanhydrid an sehr reaktionsfähige C:C — Bindungen erfolgen[9]). Tertiäre aliphatische Alkohole werden (auch durch Chlorzinkzusatz) meist in Alkylene verwandelt[10]).

---

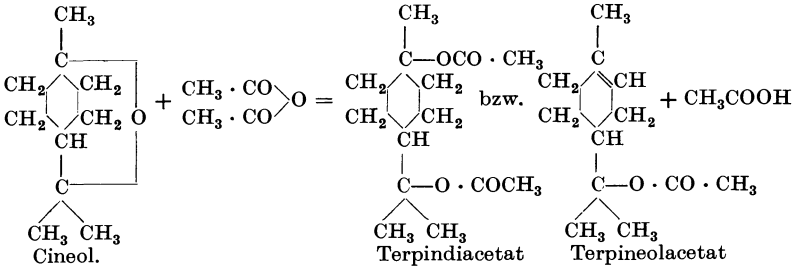
[1]) B. **38**, 1241 (1905). — Siehe auch Thiele und Winter, Ann. **311**, 341 (1900) und Hans Meyer, M. **24**, 840 (1903). — Knorr, Hörlein und Staubach, B. **42**, 3511 (1909). — Smith und Orton, Soc. **95**, 1061 (1909).

[2]) Siehe z. B. Dimroth, Ann. **399**, 26 (1913).

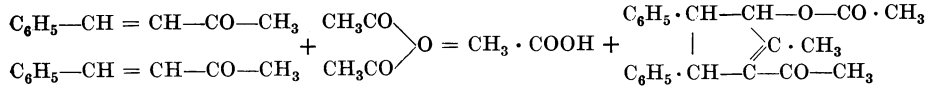
[3]) R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2823 (1909).

[4]) Knoevenagel, Ann. **402**, 128 (1913).

[5]) Skraup bezeichnet M. **26**, 1415 (1905) die Spaltung der Polysaccharide durch Essigsäureanhydrid als „Acetolyse". — Solche abbauende Reaktionen bei Acetylierungen hat auch Knoevenagel (Ch. Ztg. **33**, 104 (1909) öfters beobachtet. Aus Cineol entsteht z. B. mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure, Eisenchlorid, Chlorzink oder Benzolsulfinsäure als Kontaktsubstanz das Terpindiacetat bzw. das Terpineolacetat.




Auch aufbauende Reaktionen wurden beobachtet. So entsteht nach den Untersuchungen von Knoevenagel, Jung und Rümschin aus Benzalaceton mit Essigsäureanhydrid und einer geringen Menge Eisenchlorid ein Pentenderivat nach folgender Gleichung:



[6]) Franchimont, B. **12**, 1938 (1879). — C. r. **89**, 711 (1879). — Tanret, C. r. **120**, 194 (1895). — Hamburger, B. **32**, 2413 (1899). — Skraup und König, M. **22**, 1011 (1901). — Pregl, M. **22**, 1049 (1901). — Schwalbe, Z. ang. **23**, 433 (1910).

[7]) Thiele, B. **31**, 1247 (1898). — D. R. P. 101 607 (1899). — Thiele und Winter, Ann. **311**, 341 (1900). — Dimroth, Ann. **399**, 39, 42 (1913).

[8]) Siehe hierzu Knorr, Hörlein und Staubach, B. **42**, 3513 (1909).

[9]) Wieland und Weil, B. **46**, 3318 (1913).

[10]) Masson, C. r. **132**, 484 (1901). — Henry, C. r. **144**, 552 (1907).

Oxycholestenon mit Anhydrid und Schwefelsäure erhitzt addiert Schwefelsäure (Windaus[1]).

Übrigens ist es nicht einmal immer erforderlich, konzentrierte Säure[2]) als Kondensationsmittel anzuwenden, man kann vielmehr nach einer Patentvorschrift von Lederer an Stelle von konzentrierter Schwefelsäure auch wäßrige Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure verwerten[3]) und ebenso vorteilhaft kann der Zusatz von Phenol- oder Naphtholsulfosäure[4]), Camphersulfosäure[5]), Benzolsulfinsäure[6]) oder Dimethylsulfat[7]) sein. Auch Eisenvitriol, Kaliumpyrosulfat, Überchlorsäure[8]), Dimethylaminchlorhydrat, 1—2proz. Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat[9]), saure Sulfate primärer aromatischer Amine[10]) und Eisenchlorid werden angewendet[11]) und ebenso Mono-, Di- und Trichloressigsäure[12]).

Wo Gelegenheit zum Entstehn von Isomeren vorhanden ist, können auch die einzelnen Zusätze verschieden wirken[13]).

So erhält man mit Natriumacetat resp. Schwefelsäure verschiedene Celluloseacetate.

Über Acylierungen bei Gegenwart von Kupfervitriol siehe: Bogojawlenski und Narbutt, B. **38**, 3344 (1905). — Habermann und Brezina, J. pr. (2), **80**, 349 (1909). — Clemmensen und Heitman, Am. **42**, 319 (1909).

Zusatz von Zinntetrachlorid hat Michael[14]) empfohlen, Kaliumbisulfat wurde von Wallach und Wüsten[15]) und Böttinger[16]), Phosphorpentoxyd von Bischoff und Hederström[17]), Phosphoroxychlorid von Watte[18]) verwendet.

Unter Umständen gibt Chlorzink[19]) die besten Resultate[20]), kann aber auch zu gechlorten Produkten führen[21]) oder Kernsubstitution hervorrufen[22])

---

[1]) B. **39**, 2259 (1906).

[2]) Die konzentrierte Säure der Laboratorien ist übrigens nur ca. 92prozentig.

[3]) D. R. P. 107 508 (1900). — D. R. P. 124 408 (1901). — Fr. P. 373 994 (1907).

[4]) Amerik. P. 709 922 (1902). — Fr. P. 324 862 (1902). — D. R. P. 180 666 (1907). — Schwalbe, Z. ang. **23**, 433 (1910).

[5]) Reychler, Bull. Soc. Chim. Belge **21**, 428 (1907). — Tutin, Soc. **95**, 665 (1909).

[6]) D. R. P. 180 667 (1905).

[7]) Engl. P. 9998 (1905).

[8]) Smith und Orton, Soc. **95**, 1060 (1909).

[9]) D. R. P. Anm. C 21 388 (1912).

[10]) Am. Pat. 987 692 (1911).

[11]) Fr. P. 373 994 (1907). — Knoevenagel, Ann. **402**, 116 (1913).

[12]) Fr. P. 368 738 (1906).

[13]) Erwig und Königs, B. **22**, 1457 (1889). — Siehe auch Tanret, C. r. **120**, 194 (1895). — Bull. (3), **31**, 854 (1904).

[14]) Ch. Ztg. **21**, 658 (1897).

[15]) B. **16**, 151 (1883).

[16]) B. **27**, 2686 (1894).

[17]) B. **35**, 3431 (1902).

[18]) Engl. P. 10 243 (1886).

[19]) Franchimont, B. **12**, 2058 (1879). — Eykman, Rec. **5**, 134 (1886). — Maquenne, Bull. (2), **48**, 54, 719 (1887). — Bülow und Sautermeister, B. **37**, 4720 (1904). — Fr. P. 373 994 (1907). — Zellner, M. **31**, 625 (1910). — Knoevenagel, Ann. **402**, 116 (1913).

[20]) Erwig und Königs, B. **22**, 1458, 1464 (1889). — Cross und Bevan, Soc. **57**, 2 (1890). — Miller und Rhode, B. **30**, 1761 (1897). — v. Arlt, M. **22**, 146 (1901). — Diels und Stein, B. **40**, 1663 (1907). — Müller, B. **40**, 1824 (1907).

[21]) Thiele, B. **31**, 1249 (1898).

[22]) Liebermann, B. **14**, 1843 (1881). — Auwers, B. **48**, 91 (1915). — Siehe Anm. 7, S. 528.

und Isomerisation bewirken[1]). Cross, Bevan und Briggs[2]), sowie Law[3]) empfehlen eine Mischung von 100 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid und 30 g Zinkchlorid. Manchmal genügt es, eine Spur Chlorzink zuzusetzen[4]).

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin kann man nach Verley und Bölsing[5]) leicht quantitative Esterifikation von Alkoholen und Phenolen erzielen:

$$R \cdot OH + (CH_3CO)_2O + \text{Pyridin} = R \cdot O \cdot COCH_3 + CH_3COOH, \text{ Pyridin.}$$

Das frei werdende Halbmolekül Anhydrid kombiniert sich sofort mit dem Pyridin zu neutralem Salz, 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 g Essigsäureanhydrid mit ca. 880 g 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, das seinerseits durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin zerfällt, beides Stoffe, die gegen Phenolphthalein neutral reagieren.

In einem Kölbchen von 200 ccm Inhalt wägt man 1—2 g des betreffenden Alkohols (Phenols) ab, fügt 25 ccm Mischung hinzu und erwärmt ohne Kühler $^1/_4$ Stunde im Wasserbad; nach dem Erkalten versetzt man mit 25 ccm Wasser und titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator die nicht gebundene Essigsäure mit $^1/_2$n-Lauge zurück.

25 ccm Mischung entsprechen ca. 120 ccm $^1/_2$n-Lauge.

Es ist wichtig, Mischung und Lauge vor Beginn des Versuchs genau auf die Temperatur zu bringen, bei der ihr gegenseitiger Wirkungswert ermittelt wurde.

Die Methode versagt in einigen Fällen, wo sich, wie bei Vanillin oder Salicylaldehyd, das entstandene Acetat schon während des Titrierens zersetzt.

Manche Substanzen erfordern auch zur quantitativen Umsetzung großen Überschuß (bis zu 50%) an Anhydrid, z. B. Menthol. Linalool und Terpineol 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 Ziel.

So gibt Campherpinakonanol 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 (Beckmann[6]).

Zusatz von Salzsäure empfehlen Bougault und Bourdier, Journ. Pharm. Chim. (6) **30**, 10 (1909).

---

[1]) Jungius, Z. phys. **52**, 97 (1905).
[2]) Journ. Soc. Dyers and Col. **23**, 250 (1907).
[3]) Ch. Ztg. **32**, 365 (1908). — Siehe auch S. 609.
[4]) Bertram, Bull. (3), **33**, 166 (1905).
[5]) B. **34**, 3354, 3359 (1901). — Über ein ähnliches Verfahren siehe Garfield, Ph. C. H. **38**, 631 (1897). — Perkin, Soc. **93**, 1191, Anm. (1908).
[6]) Ann. **292**, 17 (1896).

### Acetylierung durch Chloracetylchlorid[1]).

Chloracetylchlorid hat zuerst Klobukowsky[2]) zu Acetylierungen versucht. Später haben Bohn und Graebe[3]), um zu entscheiden, ob das Galloflavin vier oder sechs Acetylgruppen aufzunehmen imstande sei, 15 Stunden lang mit überschüssigem Chloracetylchlorid auf 100—115° erwärmt. Die Chlorbestimmung zeigte, daß das Reaktionsprodukt vier $CH_2ClCO$-Gruppen enthielt.

Dieses Verfahren empfiehlt sich auch in Fällen, wo keine Verseifung und somit keine direkte Bestimmung der Acetylgruppe möglich ist.

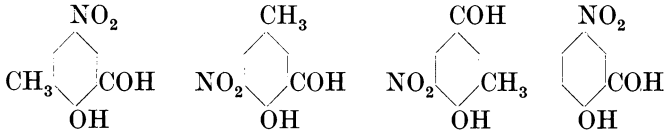
Nach Feuerstein und Brass[4]) arbeitet man am besten nach dem sogenannten Schotten-Baumannschen Verfahren (siehe S. 546).

### Nicht acetylierbare Hydroxyle.

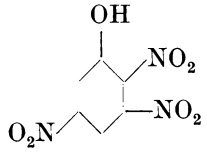
Es ist schon erwähnt worden, daß das α-Hydroxyl der Oxypyridinderivate gegen Acetylierungsmittel resistent ist[5]). Man kennt außerdem noch einige Fälle, in denen es nicht gelang, durch Acetylierung das Vorliegen einer OH-Gruppe nachzuweisen.

So ist nach Beckmann Amylenhydrat und Campherpinakon[6]), nach Hans Meyer Cantharidinmethylester[7]), nach W. Wislicenus α-Oxybenzalacetophenon[8]) nicht acetylierbar[9]). — Tertiäre Alkohole zeigen ganz allgemein wenig Tendenz zur Acetylierbarkeit[10]).

Von den vier Oxyaldehyden:



ist nur der erstaufgeführte nicht acetylierbar[11]). Auch das Trinitrophenol:



läßt sich nach Meldola und Hay[12]) nicht acetylieren. Nicht oder nur sehr schwer acetylierbar sind auch die aliphatischen, ungesättigten tertiären Alkohole $C_nH_{2n-5} \cdot OH$[13]).

Auch Fälle, daß von mehreren Hydroxylgruppen nicht alle acetylierbar

---

[1]) Siehe auch Finck, Diss. Marburg (1908), S. 22. — Fries und Finck, B. **41**, 4276 (1908).

[2]) B. **10**, 881 (1877). — Dzezrgowski, Bull. (3), **12**, 911 (1894).

[3]) B. **20**, 2330 (1887).

[4]) B. **37**, 817, 820 (1904).

[5]) Siehe S. 527.

[6]) Ann. **292**, 1 (1896).

[7]) M. **18**, 401 (1897).

[8]) Ann. **308**, 232 (1899).

[9]) Siehe ferner Knoevenagel und Reinecke, B. **32**, 418 (1899). — Japp und Findlay, Soc. **75**, 1018 (1899).

[10]) Schmidt und Weilinger, B. **39**, 654 (1906).

[11]) Auwers und Bondy, B. **37**, 3905 (1904).

[12]) Soc. **95**, 1383 (1909).

[13]) Reformatzky, B. **41**, 4088, 4097, 4099 (1908).

sind — wobei zum Teil sterische Behinderungen ins Spiel kommen mögen[1]) —, sind beobachtet worden: so beim Resacetophenon, Gallacetophenon[2]), p-Oxytriphenylcarbinol[3]) und Hexamethylhexamethylen-s-Triol[4]).

Man darf aber nicht außer acht lassen, daß manche Acetylderivate so leicht zersetzlich sind (siehe S. 533f.), daß sie der Beobachtung entgehn können, oder besondre Vorsicht bei der Bereitung erheischen. Hierher gehört z. B. das Acetyltriphenylcarbinol (Gomberg[5]).

Hier mag auch die Beobachtung von Willstätter[6]) angeführt werden, daß Tropinpinakon keine Benzoylverbindung liefert.

Verdrängung der Äthoxylgruppe durch den Acetylrest: Gomberg, B. **36**, 3926 (1903); der Isobutylgruppe: Brauchbar und Kohn, M. **19**, 27 (1898).

Verdrängung der Benzoylgruppe durch den Acetylrest: Cohen, Soc. **59**, 71 (1891). — Cohen und Scharvin, B. **30**, 2863 (1897). — Bamberger und Böck, M. **18**, 298 (1897). — Freundler, C. r. **137**, 713 (1903).

Verdrängung der Acetylgruppe durch den Benzoylrest: Tingle und Williams, Am. **37**, 51 (1907).

### B. Isolierung der Acetylprodukte.

Um die gebildeten Acetylprodukte zu isolieren, gießt man in Wasser oder entfernt die überschüssige Essigsäure, resp. das Anhydrid, durch Kochen mit Methylalkohol[7]) und Abdestillieren des entstandenen Esters, oder man saugt das Anhydrid im Vakuum ab[8]), oder erhitzt andauernd auf dem Wasserbad[9]).

Wasserlösliche Acetylprodukte werden oft durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Kochsalz ausgefällt, oder können durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol aus der wäßrigen Lösung zurückerhalten werden.

Als gute Krystallisationsmittel sind Benzol[10]), Essigsäure, Essigsäureanhydrid[11]), verdünntes Pyridin[12]) und Essigester zur Reinigung zu empfehlen.

Bamberger krystallisiert leicht verseifbare Acetylderivate aus essigsäureanhydridhaltigem Eisessig oder Toluol um[13]).

Manche Acetylderivate sind gegen Wasser sehr empfindlich (siehe unter „Verseifung durch Wasser") und können nur aus sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden[14]), oder werden durch Alkohol angegriffen[15]).

Oftmals erhält man die Acetylprodukte rasch und gut krystallisiert, wenn

---

[1]) Weiler, B. **32**, 1909 (1899). — Paal und Härtel, B. **32**, 2057 (1899).
[2]) Crépieux, Bull. (3), **6**, 161 (1891).
[3]) Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3133 (1902).
[4]) Brauchbar und Kohn, M. **19**, 22 (1898).
[5]) B. **36**, 3926 (1903).
[6]) B. **31**, 1674 (1898).
[7]) oder Äthylalkohol, Schmidt und Spoun, B. **43**, 1805 (1910).
[8]) Z. B. Ach und Steinbock, B. **40**, 4284 (1907). — Mohr und Stroschein, B. **42**, 2523 (1909) (bei 15 mm und 60°). — Horrmann, B. **43**, 1905 (1910).
[9]) Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 29.
[10]) Auwers und Bondy, B. **37**, 3908 (1904). — Gorter, Ann. **359**, 225 (1908).
[11]) Perkin und Nierenstein, Soc. **87**, 1416 (1905). — Perkin, **89**, 252 (1906).
[12]) Tisza, Diss. Bern (1908), S. 26.
[13]) B. **28**, 851 (1895).
[14]) Gomberg, B. **36**, 3926 (1903).
[15]) Kudernatsch, M. **18**, 619 (1897). — Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905). — Kostanecki und v. Lampe, B. **39**, 4020 (1906).

man in die abgekühlte Reaktionsflüssigkeit erst etwas Eisessig und dann 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.

Man geht in der Regel so vor, daß man die durch Verseifung gebildete Essigsäure mit Wasserdampf übertreibt und entweder als Silbersalz fällt und mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol in den charakteristisch riechenden Ester verwandelt, oder mit Kalilauge zur Trockne dampft und nach Zusatz von Arsenigsäureanhydrid glüht, wobei sich der widerliche Kakodylgeruch 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 prozentischen Zusammensetzung wenig untereinander zu differieren pflegen.

So haben z. B. die Mono-, Di- und Tri-Acetyltrioxybenzole gleiche prozentuelle Zusammensetzung.

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 Acetylderivaten werden folgenden Reagenzien verwendet:

Wasser, Alkohol,
Kalilauge, Natronlauge, Kaliumacetat, Natriumacetat,
Ammoniak, Piperidin, Anilin,
Kalk, Baryt, Magnesia,
Eisessig, Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäuren.

#### Verseifung durch Wasser.

Manche Acetylderivate lassen sich schon durch Erhitzen mit Wasser im Rohr verseifen.

So haben Lieben und Zeisel[1]) Butenyltriacetin:

$$C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$$

durch 30stündiges Erhitzen mit der 40fachen Menge Wasser auf 160° im zugeschmolznen Rohr verseift. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Titration bestimmt.

Diacetylmorphin spaltet schon beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe ab[2]), ebenso Acetylglykol[3]) und noch empfindlicher ist Acetyldioxypyridin[4]), das schon durch Umkrystallisieren aus feuchtem Essigäther

[1]) M. **1**, 835 (1880). — Debus, Ann. **110**, 318 (1859).
[2]) Wright und Beckett, Soc. **28**, 315 (1875). — Danckworth, Arch. **226**, 57 (1888).
[3]) Erlenmeyer, Ann. **192**, 149 (1878).
[4]) Kudernatsch, M. **18**, 619 (1897).

und durch Alkohol, sowie durch Auflösen in Wasser verseift wird, ebenso wie Acetyltriphenylcarbinol[1]) und Acetylterebinsäureester, die schon durch feuchte Luft zersetzt werden.

Ebenso werden auch die Acetylderivate von Oximen durch Alkohol zersetzt[2]).

### Verseifung mit Kali- oder Natronlauge.

Die Verseifung wird entweder mit wäßriger oder mit alkoholischer Lauge[3]) vorgenommen und zwar mit $^1/_1$n- bis $^1/_{10}$n-Lauge. Wäßrige Lauge, die die meisten Acetylkörper nicht leicht benetzt, wird seltener verwendet und erfordert fast immer andauerndes Erhitzen am Rückflußkühler.

Häufiger wird man nach Benedikt und Ulzer[4]) verfahren, welche diese Methode speziell für die Analyse der Fette verwertet haben.

Die Substanz wird in einem Kölbchen[5]) von 100—150 ccm Inhalt mit titrierter alkoholischer Kalilauge (25 eventuell 50 ccm ca. $^1/_2$n-Lauge) $^1/_2$—1 Stunde lang auf dem Wasserbad zum schwachen Sieden erhitzt, wobei der Kolben einen Rückflußkühler trägt.

Nach beendeter Verseifung fügt man Phenolphthaleinlösung[6]) hinzu und titriert mit $^1/_2$n-Salzsäure zurück.

Diese Methode kann auch zur Molekulargewichtsbestimmung von Alkoholen benutzt werden.

Bedeutet V die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, die zur Verseifung von 1 g der acetylierten Substanz verbraucht wurde, so ist das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols:

$$M = \frac{56100}{V} - 42 .$$

Substanzen, die leicht durch den Sauerstoff der Luft verändert werden, verseift man im Wasserstoffstrom[7]).

Wenn der ursprüngliche Stoff in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so kocht man mit wäßriger Kalilauge, säuert an und bringt das abgeschiedne Produkt zur Wägung.

Verseifen mit propylalkoholischer Lauge empfiehlt Winkler[8]). Wäßriger Propylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für die meisten Ester, sein Siedepunkt ist auch höher als der des Äthylalkohols.

Amylalkoholische Lauge: Einhorn, Z. anal. **39**, 640 (1900). — Radcliffe, Soc. Ind. **25**, 158 (1906).

Verseifen mit Glycerin und Kalilauge: Leffmann und Beam, Analyst **1891**, 153. — Siegfeld, Ch. Ztg. **32**, 1128 (1908). 150 ccm Kalilauge (1 : 1), nicht Natronlauge, werden mit 850 ccm Glycerin von 30 Bé (spez.

---

[1]) Gomberg, B. **36**, 3926 (1903).

[2]) Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905). — Siehe S. 907.

[3]) Verseifen in Acetonlösung: Lipp und Miller, J. pr. (2), **88**, 380 (1913).

[4]) M. **8**, 41 (1887). — Van Romburgh, Rec. **1**, 48 (1882). — Lewkowitsch, Soc. Ind. **9**, 982 (1890). — R. und H. Meyer, B. **28**, 2965 (1895). — R. Meyer und Hartmann, B. **38**, 3956 (1905). — Siegfeld, Ch. Ztg. **32**, 63 (1908). — Mastbaum, Ch. Ztg. **32**, 378 (1908). — Sieburg, Arch. **251**, 163 (1913).

[5]) Am besten Silberkolben. Siehe S. 538, Anm. 2 und Rosinger, M. **22**, 558 (1901).

[6]) Falls das entacetylierte Produkt farbig ist oder mit Alkali eine Färbung gibt, ist manchmal der Zusatz eines Indicators unnötig. Tisza, Diss. Bern (1908), S. 59.

[7]) Klobukowski, B. **10**, 883 (1877).

[8]) Z. ang. **24**, 636 (1911).

Gew. 1.25) gemischt. — Campbell, Ch. Ztg. **35**, 167 (1911). — Kreis, Ch. Ztg. **35**, 1054 (1911) nimmt 1 Vol.-Teil Kalilauge 1:1 und 2 Vol.-Teile Glycerin. — Mielck, Ch. Ztg. **35**, 668 (1911). — Zoul, C. **1912** I, 52. — Verseifen mit alkoholischer Lauge und Lösungsmitteln (Benzol, Xylol): Marcusson, Ch. Rev. **15**, 193 (1908). — Berg, Ch. Ztg. **33**, 886 (1909). — Hans Meyer und Brod, M. **34**, 1146 (1913).

Verseifung mit schmelzendem Kali: Auwers und Bondy, B. **37**, 3908 (1904). Siehe S. 437.

### Kalte Verseifung[1]).

Ein bis zwei Gramm Substanz werden bei Zimmertemperatur in 25 ccm Petroläther vom Siedepunkt 100—150° in einem Kolben gelöst, mit 25 ccm Normalalkali versetzt und nach dem Umschwenken 24 Stunden lang verschlossen aufbewahrt, dann zurücktitriert.

Die Verseifungslauge muß alkoholisch (Kali- oder Natronlauge, Alkohol von mindestens 96%) und kohlensäurefrei sein.

Königs und Knorr[2]) verseifen mit methylalkoholischer Lauge in der Kälte.

Zur Darstellung[3]) einer farblos bleibenden alkoholischen Kalilauge löst Haupt[4]) 35 g Kali caust. fus. alcoh. dep. Kahlbaum in 100 ccm absolutem Alkohol durch längeres Umschütteln in einem verschloßnen Standzylinder, filtriert durch ein trocknes Filter vom unlöslichen Carbonat ab und verdünnt mit Alkohol beliebiger Konzentration zu einem Liter. Man erhält so eine ungefähr $^1/_2$ normale haltbare Lauge.

Thiele und Marc[5]) mischen 34.5 g reinstes Kaliumsulfat mit 110—120 g Barythydrat in einer Schale gut durch, übergießen mit 100 ccm Wasser, wägen die Schale, kochen unter beständigem Rühren 10—15 Minuten und ergänzen

---

[1]) Henriques, Z. ang. **8**, 271 (1895); **9**, 221, 423 (1896); **10**, 398, 766 (1897). — Schmitt, Z. anal. **35**, 381 (1896). — Ch. Rev. **1**, Nr. 10 (1897). — Z. f. öffentl. Ch. **4**, 416 (1898). — Herbig, Z. f. öffentl. Ch. **4**, 227, 257 (1898).

[2]) B. **34**, 4348 (1901).

[3]) Es seien hierzu auch noch die sehr richtigen Ausführungen Mastbaums (a. a. O.) wiedergegeben: „Die Klagen über die Schwierigkeit der Herstellung und die geringe Haltbarkeit der alkoholischen Kalilauge sind in der Tat alt und zahlreich. Daß noch jemand das Ätzkali pulvert und mit dem Alkohol am Rückflußkühler kocht, dürfte wohl nur vereinzelt vorkommen. Ganz allgemein löst man 30 g Ätzkali in 20—25 ccm Wasser, spült sie mit dem vorher über Natron oder Kali destillierten 95/96proz. Alkohol in die Literflasche, läßt nach dem Auffüllen ein oder mehrere Tage stehn und gießt die vollkommen klare, farblose Lösung von der Fällung ab. Irgendwelche Schwierigkeit wird bei dieser Herstellung der Flüssigkeit niemand finden.

Um die so häufig beobachtete Gelb- und Braunfärbung der Lauge zu verhindern, die man gewöhnlich der Einwirkung des Ätzkalis auf die Nebenbestandteile des Alkohols unter dem Einflusse besonders des Lichts zuschreibt, sind eine Anzahl Verfahren zur Reinigung des Alkohols angegeben worden, und es ist außerdem üblich, die alkoholische Kalilösung in gelben oder braunen Flaschen möglichst unter Abschluß des Lichts aufzubewahren. Ich habe gefunden, daß man sich auf eine einfache Destillation des alkalisch gemachten Alkohols beschränken kann, wenn man die fertige Lösung nicht in dunklen, sondern in farblosen Flaschen ohne irgend welchen Ausschluß des Lichts aufhebt. Man kann sogar gelb gewordene Lösung dadurch, daß man sie dem vollen Sonnenlicht aussetzt, vollständig und in kurzer Zeit mindestens so weit, daß sie wieder gut brauchbar wird, entfärben." — Siehe auch Halla, Ch. Ztg. **32**, 890 (1908). — Plücker, Z. Nahr. Gen. **17**, 454 (1909). — Van Raalte, Chem. Weekblad **6**, 252 (1909). — Rupp und Lehmann, Apoth. Ztg. **24**, 972 (1909). — Malfatti, Z. anal. **50**, 692 (1911).

[4]) Ph. C.-H. **46**, 569 (1905).

[5]) Z. f. öff. Ch. **10**, 386 (1904). — Davidsohn und Weber, Seifens. Ztg. **33**, 770 (1906). — Zetzsche, Ch. Ztg. **32**, 222 (1908).

nach dem Abkühlen das verdampfte Wasser. Nach Zugabe von 800 ccm Alkohol gießt man in eine Flasche, spült mit 100 ccm Wasser nach, schüttelt und fügt nach der Klärung noch 3—4 ccm konzentrierte Kaliumsulfatlösung zu, um den Baryt völlig abzuscheiden, schüttelt gut um und läßt absitzen.

Mit Schwefelsäure überzeugt man sich von der völligen Abscheidung des Baryts. Die klare Lösung wird abgehebert. Sie hält sich monatelang unverändert klar und farblos.

Der Alkohol, der zur Bereitung der Kalilösung dienen soll, muß von Verunreinigungen befreit sein. Von den Methoden[1]) die hierfür vorgeschlagen sind, ist zur Darstellung absoluten Alkohols die Winklersche allein verwertbar.

Durch Eingießen von Silbernitratlösung in überschüssige Lauge gewonnenes Silberoxyd wird gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, mit Alkohol fein verrieben und in Mengen von einigen Gramm je einem Liter absoluten Alkohols zugesetzt. Man fügt noch 1—2 g gepulvertes Ätzkali zu und läßt unter öfterm Schütteln stehn, bis eine herausgenommene Probe, etwa 10 ccm Alkohol, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, nach mehrstündigem Stehn im Dunkeln farblos bleibt. Man dekantiert alsdann und destilliert, eventuell noch über einigen Grammen Calciumspänen. (Siehe hierzu S. 96 f.)

Dunlop löst 1.5 g Silbernitrat in ca. 3 ccm Wasser oder in heißem Alkohol und vermischt in einem mit Glasstopfen versehenen Zylinder mit 1 l 95 proz. Alkohol. Dann werden 3 g reines Ätzkali in 10—15 ccm warmem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen langsam in die alkoholische Silbernitratlösung gegossen, ohne daß umgeschüttelt wird. Das in feiner Verteilung ausfallende Silberoxyd vermischt sich von selbst langsam mit dem Zylinderinhalt. Nach dem völligen Absetzen des Silberoxyds wird dekantiert und destilliert. Das gesamte Destillat ist brauchbar.

Für Methylalkohol ist diese Methode nicht anwendbar; man kann ihn nur durch Kochen mit Ätzkali und fraktionierte Destillation reinigen, wobei man die Anteile, die sich mit Lauge gelb färben, verwirft.

Mc Kay Chace[2]) läßt den von Aldehyd zu befreienden Alkohol mehrere Tage in Berührung mit Ätzkali, destilliert dann ab und läßt das aufgefangene Produkt mehrere Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler über m-Phenylendiamin-chlorhydrat (25 g Salz pro Liter) sieden. Hierauf destilliert man den so gereinigten Alkohol und bringt ihn durch Verdünnen auf die gewünschte Konzentration.

Beim längern Kochen mit Alkali wird der Alkohol etwas oxydiert. So fanden R. Meyer und Hartmann, daß sich beim Kochen von 5 g Ätznatron mit 150 ccm Äthylalkohol nach 4 Stunden 0.0129 g Essigsäure gebildet hatten. Dieser Fehler wird durch Verwenden von Methylalkohol auf die Hälfte heruntergebracht[3]).

Duchemin und Dourlen empfehlen, um den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die alkoholische Lauge auszuschließen, im Vakuum zu verseifen[4]).

[1]) Waller, Am. soc. **11**, 124 (1889). — Bell, Soc. Ind. **12**, 236 (1893). — Kitt, Ch. Rev. **11**, 173 (1904). — Winkler, B. **38**, 3612 (1905). — Dunlop, Am. soc. **28**, 395 (1906). — Scholl, Z. Unt. Nahr.-Gen. **15**, 343 (1908). — Mastbaum, Ch. Ztg. **32**, 379 (1908). — Rusting, Pharm. Weekblad **45**, 433 (1908). — Rabe, Z. Unters. Nahr.-Gen. **15**, 730 (1908).

[2]) Am. soc. **28**, 1473 (1906).

[3]) B. **38**, 3956 (1905).

[4]) Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. **23**, 109 (1905).

### Natriumalkoholat.

Um das freie Dibrom-p-oxy-p-xylylnitromethan aus seinem Acetat zu gewinnen, verrieb es Auwers[1]) unter Kühlung mit einer 9proz. methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat, bis sich nahezu alles gelöst hatte, verdünnte dann mit viel Wasser und filtrierte in gekühlte verdünnte Essigsäure oder Salzsäure. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Auch zur Verseifung von empfindlichen Benzoylderivaten der Zuckerreihe hat sich dieses Verfahren bewährt[2]).

### Verseifung mit Kalium(Natrium)acetat[3]).

Gewisse Acetylderivate von „gelben Farbstoffen", wie das Diacetyljacarandin werden nach Perkin und Briggs[4]) durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung quantitativ verseift.

Seelig[5]) gelang die quantitative Verseifung des Acetylglykols durch Erhitzen mit Natriumacetat und absolutem Alkohol auf 160°.

Daß wäßriges Kaliumacetat verseifend auf Ester wirken kann, hat schon vor längerer Zeit Claisen[6]) gezeigt.

### Verseifung durch Ammoniak.

Das diacetylierte Benzoingelb wird beim Kochen mit Natronlauge nur teilweise zersetzt, aber glatt in die Stammsubstanz verwandelt, wenn man es in kochendem Alkohol löst und dann einige Zeit mit etwas Ammoniak kocht[7]).

Verseifen acetylierter Glucoside mit methyl- oder äthylalkoholischem Ammoniak: E. Fischer und Helferich, B. **47**, 218 (1914). — Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steibelt, B. **47**, 1267 (1914). — E. Fischer, B. **47**, 1377, 1381 (1914). — Schneider und Clibbens, B. **47**, 2221 (1914).

Verseifen durch flüssiges Ammoniak: E. Fischer, B. **47**, 1379 (1914).

### Verseifung durch Piperidin.

Auwers, Ann. **332**, 214 (1904). — Auwers und Eckardt, Ann. **359**, 357, 363 (1908).

### Verseifung durch Anilin.

Gorter, Ann. **359**, 232 (1908).

### Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia.

Auch Barythydrat[8]) läßt sich in manchen Fällen verwenden, wo Kalilauge zerstörend einwirkt.

So wird nach Erdmann und Schultz[9]) das Hämatoxylin beim Kochen auch mit sehr verdünnter Lauge unter Bildung von Ameisensäure zersetzt, während die Zerlegung des Acetylderivats bei Verwendung von Barythydrat glatt verläuft.

---

[1]) B. **34**, 4269 (1901).
[2]) Baisch, Z. physiol. **19**, 342 (1894).
[3]) Siehe auch S. 545.
[4]) Soc. **81**, 218 (1902).
[5]) J. pr. (2), **39**, 166 (1889).
[6]) B. **24**, 123, 127 (1891).
[7]) Graebe, B. **31**, 2976 (1898).
[8]) Verseifen mit Barythydrat in der Kälte: E. Fischer und Delbrück, B. **42**, 2783 (1909).
[9]) Ann. **216**, 234 (1882).

Zur Verseifung mit diesem Mittel kocht Herzig[1]) 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Filtrat das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat vom kohlensauren Barium wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen, und im Filtrat das Barium als Sulfat bestimmt.

Da die Barytlösung in Glasgefäßen aufbewahrt wird und die Verseifung in einem Glaskolben vor sich geht, muß wegen des in Lösung gehenden Alkalis, das einen Teil der Essigsäure neutralisiert, eine Korrektur angebracht werden.

Zu diesem Behuf wird das Filtrat vom schwefelsauren Barium in einer Platinschale eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure weggeraucht und zuletzt noch der Rückstand mit reinem kohlensaurem Ammonium bis zur Gewichtskonstanz behandelt. Man löst in Wasser, filtriert von der Kieselsäure, wäscht und fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium; das ausfallende schwefelsaure Barium ist zu dem erstgefundenen hinzuzurechnen[2]).

Barth und Goldschmiedt[3]) empfehlen, Substanzen, die in trocknem Zustand von Barythydrat nur schwer benetzt werden, vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten.

Müller[4]) arbeitet direkt mit wäßrig-alkoholischen Lösungen.

Substanzen von Farbstoffcharakter bilden übrigens öfters mit Barythydrat beständige Lacke und können darum so nicht vollständig entacetyliert werden (Genvresse[5]).

Barythydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung verseift acetylierte Glucoside quantitativ schon in der Kälte. Siehe E. Fischer und Raske, B. **42**, 1465 (1909). — Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steibelt, B. **47**, 1262, 1266 (1914). — E. Fischer und Curme, B. **47**, 2050, 2054 (1914). — E. Fischer und v. Fodor, B. **47**, 2059, 2061 (1914). — Schneider und Clibbens, B. **47**, 2220 (1914).

Ebenso wie mit Baryt kann man mit gesättigtem Kalkwasser verseifen[6]).

Verseifung durch Calciumcarbonat (Kreide) haben Friedländer und Neudörfer ausgeführt[7]).

Während alkoholische Laugen bei Gegenwart von Aldehydgruppen nicht anwendbar sind, kann man in solchen Fällen nach Barbet und Gaudrier[8]) Zuckerkalk anwenden.

Zur Herstellung der Lösung werden auf 1 Teil Kalk 5 Teile Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, daß die Flüssigkeit ca. $^1/_{10}$ normal wird. Man kocht die Substanz in alkoholischer Lösung mit der Zuckerkalklösung zwei Stunden am Rückflußkühler und titriert dann zurück.

Zur Acetylbestimmung mit Magnesia gibt Schiff[9]) folgende Vorschrift:

Man darf sich zunächst weder der käuflichen gebrannten Magnesia, noch des Hydrocarbonats (Magnesia alba) bedienen, die nur sehr schwer entfernbare Alkalicarbonate enthalten.

---

[1]) M. **5**, 86 (1884).

[2]) Diese Korrektur entfällt, wenn man, wie Lieben und Zeisel M. **4**, 42 (1883); **7**, 69 (1886), im Silberkolben arbeiten kann.

[3]) B. **12**, 1237 (1879).

[4]) B. **40**, 1825 (1907).

[5]) Bull. (3), **17**, 599 (1897).

[6]) Brauchbar und Kohn, M. **19**, 42 (1898).

[7]) B. **30**, 1081 (1897).

[8]) Ann. chim. anal. appl. **1**, 367 (1896).

[9]) B. **12**, 1531 (1879). — Ann. **154**, 11 (1870). — Horrmann, B. **43**, 1906 (1910).

Man fällt vielmehr die Magnesia aus eisenfreier Magnesiumsulfat- oder Chloridlösung mit nicht überschüssigem kaustischem Alkali, wäscht lange und gut aus und bewahrt das Produkt unter Wasser als Paste auf. Etwa 5 g davon werden mit 1—5 g des sehr fein gepulverten Acetylderivats und wenig Wasser zu einem dünnen Brei verstrichen und mit weitern 100 ccm Wasser in einem Kölbchen aus resistentem Glas 4—6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Gewöhnlich ist übrigens die Zersetzung schon nach 2—3 Stunden beendet.

Man dampft im Kölbchen auf etwa ein Drittel ab, filtriert nach dem Erkalten an der Saugpumpe und wäscht mit wenig Wasser. Im Filtrat fällt man nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak durch eine stark ammoniakalische Lösung von Ammoniumphosphat.

Der nach 12 Stunden abfiltrierte Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und wieder durch Ammoniak ausgefällt.

Die Zersetzung mit Magnesia ist bei fein gepulverter Substanz und bei genügend lange (eventuell bis zu 12 Stunden) fortgesetztem Kochen auch bei nicht löslichen Substanzen vollständig.

Die Löslichkeit der Magnesia in sehr verdünntem Magnesiumacetat ist geringer, als daß sie eine Korrektur notwendig machen würde.

Die Magnesiamethode dient mit Vorteil namentlich in solchen Fällen, wo Alkalien sonst verändernd wirken oder gefärbte Produkte erzeugen, welche die Titration unsicher machen.

Verseifen mit Magnesia und 50proz. Alkohol: Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 73.

1 Gewichtsteil Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ entspricht 0.774 648 Gewichtsteilen $C_2H_3O$.

### Verseifung durch Säuren.

Andre als die starken Mineralsäuren werden zur Verseifung von Acetylderivaten im allgemeinen nicht benutzt.

Heller[1]) hat acetylierte Enolverbindungen durch Kochen mit Eisessig verseift.

Versuche mit Benzolsulfosäure, sowie $\alpha$- und $\beta$-Naphthalinsulfosäure beschreiben Sudborough und Thomas[2]); nach ihnen sind diese starken Säuren der Schwefel- und Phosphorsäure vorzuziehen.

Das Acetylderivat wird mit einer 10proz. Lösung von Benzolsulfosäure, an deren Stelle auch $\alpha$- oder $\beta$-Naphthalinsulfosäure treten kann, der Dampfdestillation unterworfen, und in dem Destillat die übergegangene Säure durch Titration bestimmt.

Da die Benzolsulfosäure meist mit flüchtigen Säuren verunreinigt ist, muß man sie vorher dadurch reinigen, daß man die wäßrige Lösung ihres Bariumsalzes so lange der Wasserdampfdestillation unterwirft, bis das Destillat neutral ist, das Bariumsalz aus der zurückbleibenden Lösung auskrystallisieren läßt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt.

Mit Salzsäure wird selten[3]) in der Kälte entacetyliert, meist am Rückflußkühler gekocht[4]). Gelegentlich benutzt man auch alkoholische Salzsäure[5]). Über die Verwendung eines Gemischs von Salzsäure und Äther, siehe S. 833.

[1]) Diss. Marburg (1904), S. 21.
[2]) Proc. **21**, 88 (1905). — Soc. **87**, 1752 (1905). — Busch, Diss. Berlin (1907), S. 26.
[3]) Franchimont, Rec. **11**, 107 (1892).
[4]) Erwig und Königs, B. **22**, 1464 (1889).
[5]) Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 71.

Wirkt freie Salzsäure (Schwefelsäure) auf das Hydroxylderivat nicht ein, so erhitzt man die Acetylverbindung mit einer abgemeßnen Menge Normalsäure im Einschmelzrohr (Druckfläschchen) auf 120—150° und titriert die freigemachte Essigsäure[1]), oder wägt das entstandne Produkt, wenn es unlöslich ist[2]). (Restmethode von Liebermann.)

Die Verseifung mit stärker konzentrierter Schwefelsäure empfiehlt sich namentlich dann, wenn die ursprüngliche Substanz in der verdünnten Säure unlöslich ist.

Man benutzt nitrosefreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Teilen konzentrierter Säure mit 32 Teilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kölbchen genau abgewogne Substanz — etwa 1 g und 10 ccm der Säuremischung — übergießt (Liebermannsche Restmethode).

Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man sie vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit 3—4 Tropfen Alkohol befeuchten oder, nach Perkin[3]), in Eisessig lösen.

Man erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem nicht ganz siedenden Wasserbad, verdünnt mit dem 8fachen Volumen Wasser, kocht 2—3 Stunden im Wasserbad und läßt 24 Stunden stehen. Dann sammelt man das abgeschiedne Hydroxylprodukt auf dem Filter[4]).

Stülcken[5]) mußte mit 50proz. Schwefelsäure zum Kochen erhitzen.

Gelegentlich ist auch die Verwendung von unverdünnter Schwefelsäure angezeigt[6]), die ev. kurze Zeit auf 100° erhitzt wird[7]). Das entacetylierte Produkt kann dann direkt durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden.

Falls das Hydroxylderivat in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, muß man durch einen Parallelversuch der gelöst gebliebnen Menge Rechnung tragen[8]).

In vielen Fällen tritt durch konzentrierte Schwefelsäure schon beim 24stündigen Stehn in der Kälte Verseifung ein, ja es ist diese Methode oftmals anwendbar, wo die Verseifung mit Alkalien nicht angängig ist (Franchimont[9]).

Man fügt nach einigem Stehn vorsichtig Wasser hinzu, bis die Lösung etwa 1proz. ist und destilliert die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab. Dieses von Franchimont stammende, von Skraup[10]) modifizierte Verfahren hat Wenzel[11]) zu einer recht allgemein anwendbaren Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Speziell bei den mehrwertigen Phenolen, die gegen Alkali sehr empfindlich sind, leistet sie treffliche Dienste.

### Methode von Wenzel.

Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf leicht oxydable Substanzen bei höherer Temperatur tritt außer flüchtigen organischen Säuren

[1]) Schützenberger und Naudin, Ann. **84**, 74 (1869). — Herzfeld, B. **13**, 266 (1880). — Schmoeger, B. **25**, 1453 (1892).

[2]) Perkin, Soc. **75**, 448 (1899). — Waliaschko, Arch. **242**, 235 (1904). — Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1464 (1904). — Siehe S. 444.

[3]) Soc. **69**, 210 (1896).

[4]) Liebermann, B. **17**, 1682 (1884). — Herzig, M. **6**, 867, 890 (1885). — Ciamician und Silber, B. **28**, 1395 (1895). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 30, 60.

[5]) Diss. Kiel (1906), S. 28.

[6]) Schrobsdorff, B. **35**, 2931 (1902).

[7]) Meldola und Hay, Soc. **95**, 1381 (1909), Trinitroacetylaminophenol.

[8]) Ciamician und Silber, B. **28**, 1395 (1895).

[9]) B. **12**, 1940 (1879). — Perkin, Soc. **73**, 1034 (1898).

[10]) M. **14**, 478 (1893). — Siehe auch Ost, Z. ang. **19**, 1995 (1906).

[11]) M. **18**, 659 (1897).

stets schweflige Säure auf. Die Abwesenheit der letztern 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 vonstatten 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 2:1 verdünnte Schwefelsäure anwenden.

Ein einziger Körper, das Acetyltribromphenol, erwies sich gegen Schwefelsäure 2:1 resistent, da er sich hierin nicht löste; hier trat erst bei Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure Lösung und Verseifung ein.

Des öftern 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 Eprouvette jene Konzentration der Schwefelsäure zu ermitteln, bei der sich das Acetylprodukt eben löst, ohne sich beim Erwärmen stark zu verfärben, harzige Produkte abzuscheiden oder schweflige Säure zu entwickeln.

Auch bei Substanzen, die eine Amingruppe 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 festes Cadmiumsulfat 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 Stickstoffverbindungen notwendig ist, bei Verwendung der Säure 1:2 zur Sicherheit drei Stunden auf diese Temperatur zu erhitzen, obwohl längst Lösung eingetreten ist.

Ist die Verseifung beendet, so wird erkalten gelassen und eine Lösung von primärem phosphorsaurem Natrium zugesetzt, das die Schwefelsäure in nichtflüchtiges saures Natriumsulfat verwandelt. Die Verwendung des primären Natriumphosphats hat ihren Grund in der leichtern Löslichkeit und dadurch bedingten geringern Wassermenge, die 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, der den Rest der Substanz, saures Natriumsulfat und Phosphorsäure enthält, die gleiche Menge Schwefelsäure wie bei der ersten Verseifung und erhitzt 3 Stunden auf 120°.

War alles verseift, so geht beim nachherigen Versetzen mit Natriumphosphat und Abdestillieren keine Essigsäure mehr über.

Der Apparat ist in Fig. 230 dargestellt.

Der größre Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt dient zur Verseifung. In seinen Hals ist mittels doppelt durchbohrten Kautschukstöpsels eine starkwandige Capillare für die Vakuumdestillation und ein Tropftrichter eingesetzt, dessen ausgezognes Ende etwa 2 cm unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohrs am Kolbenhals reicht. Dieses letztre ist schief aufwärts gerichtet und dient, mit einem etwa 10 cm langen Kühlmantel umgeben, als Rückflußkühler. Im weitern Verlauf ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel des kleinern Kölbchens.

Dieses hat 50—70 ccm Inhalt, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwäscher. Da bei der Destillation im kochenden Wasserbad gehalten wird, setzen sich die mitgerißnen Phosphorsäure- und Salzteilchen staubförmig ab und werden bei leerem Kolben durch den Dampfstrom aufgewirbelt und bis in die vorgelegte Kalilauge weitergetragen, in der sich bei Blindversuchen immer Spuren von Phosphorsäure, bei raschem Destillieren selbst größre Mengen davon nachweisen lassen. Durch die Füllung mit Glasperlen aber wird erreicht, daß absolut keine Phosphorsäure ins Destillat kommt. 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.

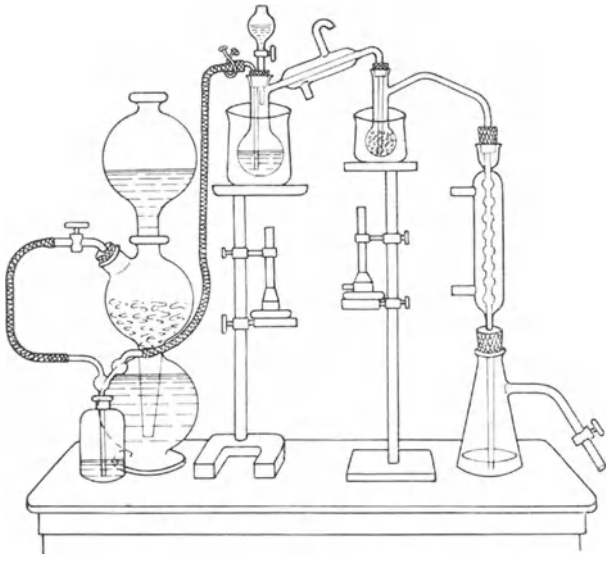


Fig. 230. Acetylbestimmung nach Wenzel.

Aus dem Dampfwäscher gelangen die Dämpfe in einen vertikal gestellten Kugelkühler, der mittels Kautschukstöpsels in eine Druckflasche von $^3/_4$ 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 muß man guten Kautschuk verwenden. 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 etwas mehr als die berechnete Menge titrierter Kalilauge in die Druckflasche und setzt den Kugelkühler an. Dann gibt man die Substanz, 0.2—0.4 g, je nach der Anzahl der Acetylgruppen, in den größern Kolben, läßt 3 ccm Schwefelsäure 2 : 1, eventuell noch 3 ccm Wasser zufließen, fügt den Apparat zusammen und erwärmt, nachdem die beiden Kühler in Tätigkeit gesetzt sind, das Wasserbad, in dem der größre Kolben sich befindet, bis die Verseifung vollendet ist. Nun ersetzt

man das heiße Wasser durch kaltes, erhitzt wieder und heizt auch das Becherglas unter dem kleinen Kolben an, läßt durch den Tropftrichter 20 ccm einer Lösung, die im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g krystallisiertes primäres Natriumphosphat enthält, zufließen, verbindet die Capillare mit dem Wasserstoffapparat, 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 Wasserbad läßt, bis die trockne Salzmasse vom Glas 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 größern Kolben, läßt durch den Tropftrichter 20 ccm 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 Capillare und füllt den Apparat mit Wasserstoff. Nunmehr lüftet man den Kautschukstöpsel oben am Kühler, entfernt diesen mit der Druckflasche, spritzt die Kühlröhre innen und außen ab und titriert.

Man benutzt $^1/_{10}$ n-Lösungen und als Indicator Lackmus oder Phenolphthalein. Im erstern Fall kann man die Essigsäure in der Druckflasche selbst bestimmen und dann sogleich die eventuell gebildete schweflige Säure nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkekleister mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung titrieren. Phenolphthalein dagegen addiert selbst Jod, man muß daher bei Benutzung dieses Indicators das Filtrat teilen.

Wenn sich bei der Verseifung leicht flüchtige Phenole bilden, so ist natürlich der Jodverbrauch kein Beweis für die Anwesenheit von schwefliger Säure. In solchen Fällen wird ein Teil des Destillats mit Bromwasser oxydiert, angesäuert, eventuell filtriert und mit Chlorbarium versetzt.

Über einen Fall, wo die Methode durch mitgebildete Isobuttersäure unanwendbar wurde, berichten Brauchbar und Kohn[1]); in einem andern Fall störte mit übergehende Kohlensäure[2]), in einem dritten mit überdestilliertes Phthalein[3]).

Modifikation der Methode durch Orndorff und Brewer: Am. **26**, 121 (1901). — Orndorff und Black, Am. **41**, 373 (1909).

Auch mit Jodwasserstoffsäure hat Ciamician[4]) Verseifung von Acetylprodukten vorgenommen.

### Additionsmethode.

Dieses Verfahren bildet gewissermaßen eine Umkehrung der von Liebermann angegebenen, auf S. 540 angeführten sogenannten Restmethode.

Ist das Acetylprodukt in kaltem Wasser unlöslich, und kann man sich davon überzeugen, daß der Reaktionsverlauf quantitativ war, so kann man durch Kontrolle der Ausbeute des aus einer gewognen Menge hydroxylhaltiger Substanz erhaltnen Acetylprodukts die Anzahl der eingeführten Acetyle ermitteln[5]).

Auf diese Art hat z. B. Schiff[6]) die aus Gerbsäure dargestellten Acetylprodukte untersucht.

---

[1]) M. **19**, 22 (1898).
[2]) Doht, M. **25**, 960 (1904).
[3]) R. Meyer, B. **40**, 1445 (1907).
[4]) B. **27**, 421, 1630 (1894). — Reigrodski und Tambor, B. **43**, 1966 (1910).
[5]) Wislicenus, Ann. **129**, 181 (1864). — Goldschmiedt und Hemmelmayr, M. **15**, 321 (1894).
[6]) Ch. Ztg. **20**, 865 (1897).

### Wägung des Kaliumacetats[1]).

Ist das Kaliumsalz des Verseifungsprodukts in absolutem Alkohol unlöslich, so kann man folgendes Verfahren anwenden:

1—2 g des Acetylderivats werden mit verdünnter Lauge in geringem Überschuß bis zur vollständigen Verseifung unter Ersatz des Wassers am Rückflußkühler gekocht, das freie Kali mit Kohlensäure neutralisiert, die Flüssigkeit im Wasserbad 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 Rückstand durch Filtration und genaues Auswaschen mit absolutem Alkohol getrennt, bleibt nach dem Verdunsten in einem gewognen Platinschälchen reines Kaliumacetat zurück, das vorsichtig geschmolzen und, nach dem Erkalten über Schwefelsäure, rasch gewogen wird.

### Destillation mit Phosphorsäure.

Die schon von Fresenius[2]) angegebene Methode, Essigsäure in Acetaten durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung ohne oder mit[3]) Zuhilfenahme von Wasserdampf zu isolieren und zu bestimmen, haben zuerst weniger glücklich (Anwendung von Schwefelsäure statt Phosphorsäure) Erdmann und Schultz[4]), dann ebenso Buchka und Erk[5]) und Schall[6]) für die Bestimmung der aus Acetylderivaten durch Verseifung abgespaltnen Essigsäure benutzt[7]).

Herzig hat[8]) bald nach dem Erscheinen der Arbeit von Erdmann und Schultz Phosphorsäure zur Bestimmung der Essigsäure verwendet. Daher wird dieses Verfahren öfter irrtümlicherweise als „Herzigsche Methode" bezeichnet[9]).

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—150° gesteigert werden kann, oder im Vakuum auf dem kochenden Wasserbad[10]). Beim Apparat sind Korke zu vermeiden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern, alle Verbindungen und Verschlüsse sind mit 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

---

[1]) Wislicenus, Ann. **129**, 175 (1864). — Skraup, M. **14**, 477 (1893).

[2]) Z. anal. **5**, 315 (1866). — Gschwendner, Diss. Leipzig (1906), S. 45.

[3]) Fresenius, Z. aanl. **14**, 172 (1875).

[4]) Ann. **216**, 232 (1882).

[5]) B. **18**, 1142 (1885).

[6]) B. **22**, 1561 (1889).

[7]) Siehe auch Ost, Z. ang. **19**, 995 (1906). — Heller, B. **42**, 2739 (1909). — Beck, Diss. Leipzig (1912), S. 33. — Dimroth, Ann. **399**, 26 (1913). — Dimroth und Scheurer, Ann. **399**, 53 (1913).

[8]) M. **5**, 90 (1884).

[9]) Michaël, B. **27**, 2686 (1894). — Ciamician, B. **28**, 1395 (1895).

[10]) Eventuell im Wenzelschen Apparat (S. 542). — Dieser Vorschlag stammt von Michaël, B. **27**, 2686 (1894).

Grund hingegen, unter andern, ist die Anwendung von Schwefelsäure zu vermeiden.

Das Destillat wird in einer Platinschale unter Zusatz von Barythydrat konzentriert, das überschüssige Barium mit Kohlensäure ausgefällt, das Filtrat vom kohlensauren Barium ganz abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen und dann schließlich das Barium mit Schwefelsäure gefällt und quantitativ bestimmt.

1 Gewichtsteil Bariumsulfat entspricht

0.5064 Gewichtsteilen $C_2H_3O_2$ oder

0.5070 Gewichtsteilen Essigsäure.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylierten Gallussäuren verseift Sisley[1]) 3—4 g, nach Zugabe von 5 ccm reinem Alkohol und 2—3 g Ätznatron, das in ca. 15 ccm 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 Indicator mit Natronlauge titriert.

Da die aus dem Ätznatron stammende und die bei der Verseifung häufig mitgebildete Kohlensäure zum Teil mit den Wasserdämpfen übergeht, so wird sie auch mit titriert. Den dadurch entstehenden Fehler korrigiert Sisley in der Weise, daß er das neutralisierte Destillat zum Kochen erhitzt, mit einer geringen Menge Normalsäure ansäuert, wiederum kocht und alsdann neutralisiert, eventuell diese Operationen wiederholt, bis die neutralisierte Flüssigkeit beim weitern Kochen nicht mehr röter wird. Nunmehr ist auch alle Kohlensäure entfernt, ohne daß Verlust an Essigsäure stattgefunden hätte.

Zweckmäßiger wird man nach Dobriner[2]) 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. Dann kann die Bestimmung wie gewöhnlich vollzogen werden.

Bemerkenswert sind auch die Erfahrungen von Goldschmiedt, Jahoda und Hemmelmayr über diese Methode[3]).

Eine ausführliche Beschreibung einer Acetylbestimmung nach diesem Verfahren gibt Zölffel[4]).

### Methode von Perkin[5]).

Auf einer andern Basis, als die im vorstehenden beschriebenen Verfahren, beruht die Methode von Perkin.

0.5 g Substanz werden in 30 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm Schwefelsäure zugefügt und unter zeitweisem Zusatz von Alkohol destilliert.

Der übergegangene Essigsäureester wird mit titrierter Lauge verseift.

In einzelnen Fällen kann man statt Schwefelsäure Kaliumacetat verwenden (siehe S. 537).

---

[1]) Bull. (3), **11**, 562 (1894). — Z. anal. **34**, 466 (1895).

[2]) Z. anal. **34**, 466, Anm. (1895). — Siehe hierzu Dekker, B. **39**, 2500 (1906). — Gorter, Ann. **359**, 220 (1908).

[3]) M. **13**, 53 (1892); M. **14**, 214 (1893); **15**, 319 (1894).

[4]) Arch. **229**, 149 (1891).

[5]) Proc. **20**, 171 (1904). — Soc. **85**, 1462 (1904); **87**, 107 (1905). — Pyman, Soc. **91**, 1230 (1907).

## 2. Benzoylierungsmethoden.

### A. Verfahren zur Benzoylierung.

Um den Rest der Benzoesäure usw. in hydroxylhaltige Substanzen einzuführen, verwendet man nachfolgende Reagenzien:

Benzoylchlorid, Benzoylbromid,
Benzoesäureanhydrid, Natriumbenzoat,
p-Chlorbenzoylchlorid,
o-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoesäureanhydrid,
o-, m- und p-Nitrobenzoylchlorid, Dinitrobenzoylchlorid, ferner noch Anisoylchlorid, Veratroylchlorid und Benzol(Toluol-)sulfosäurechlorid.

#### Benzoylieren mit Benzoylchlorid.

Zur „sauren Benzoylierung" mit Benzoylchlorid erhitzt man mehrere Stunden am Rückflußkühler auf 180°.

Im Einschmelzrohr 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 wird[1]). In solchen Fällen werden die berechneten Mengen der Ingredienzien etwa 4 Stunden lang auf 100—110° erhitzt.

Leichter benzoylierbare Körper werden auf dem Wasserbad erhitzt, oder einfach, etwa in ätherischer Lösung, mit durch Äther verdünntem Benzoylchlorid stehn gelassen[2]).

Zur Benzoylierung des Tetrabrombiresorcins mußten R. Meyer und Desamari mit dem Doppelten der berechneten Menge Benzoylchlorid und etwas Chlorzink auf 150° erhitzen[3]).

Auf $\alpha$- und $\gamma$-Oxychinoline wirkt Benzoylchlorid in der Siedehitze so ein, daß das Hydroxyl des Oxychinolins durch Chlor ersetzt wird[4]).

Über reduzierende Benzoylierung siehe S. 446 und 1012.

Beim Dicyanmethyl und Dicyanäthyl wird übrigens nach Burns[5]) durch Erhitzen der Substanz mit Benzoylchlorid der direkt am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch Benzoyl substituiert.

Während diese Art des Benzoylierens nur relativ selten angewendet wird[6]), ist die Methode des Acylierens in wäßrig-alkalischer Lösung[7]) eine sehr häufig und fast immer mit Erfolg geübte Reaktion. Diese von Lossen aufgefundene[8]), von Schotten und Baumann[9]) verallgemeinerte Methode ist unter dem Namen der Schotten-Baumannschen bekannt. Die Substanz wird im allgemeinen mit überschüssiger 10proz. Natronlauge und

[1]) Dankworth, Arch. **228**, 581 (1890).
[2]) Knorr, Ann. **301**, 7 (1898).
[3]) B. **42**, 2818 (1909).
[4]) Ellinger und Riesser, B. **42**, 3336 (1909).
[5]) J. pr. (2), **44**, 568 (1891).
[6]) In manchen Fällen, wo die alkalische Benzoylierung versagt, führt aber gerade die saure Benzoylierung zum Ziel. — Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3360 (1908). — Lipp und Scheller, B. **42**, 1972 (1909).
[7]) Benzoylieren in aceton-wäßrig-alkalischer Lösung: Kinscher, Diss. Erlangen (1909), S. 14, 39.
[8]) Ann. **161**, 348 (1872); **175**, 274, 319 (1875); **205**, 282 (1880); **217**, 16 (1883); **265**, 148, Anm. (1891).
[9]) Schotten, B. **17**, 2445 (1884). — Baumann, B. **19**, 3218 (1886).

Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist (Baumann). Soll die Benzoylierung möglichst vollständig sein, so muß man indessen nach Panormow[1]) etwas stärkere Lauge verwenden. Man schüttelt z. B. die Substanz mit 50 Teilen 20proz. Natronlauge und 6 Teilen Benzoylchlorid in geschloßnem Kolben, bis der heftige Geruch des Säurechlorids verschwunden ist. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen (v. Pechmann[2]).

Skraup[3]) empfiehlt, bei der Reaktion die Mengenverhältnisse so zu wählen, daß auf ein Hydroxyl immer sieben Moleküle Natronlauge und fünf Moleküle Benzoylchlorid in Anwendung kommen. Das Ätznatron wird in der 8—10fachen 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 Stoffen kann man auch in Sodalösung[4]) oder nach Bamberger[5]) unter Verwendung von Alkalibicarbonat[6])[7]) oder Natriumacetat arbeiten; oft genügt es übrigens, die Lauge stark zu verdünnen[8]).

Die ausgeschiednen Benzoylprodukte bilden gewöhnlich weiße, halbfeste Massen, die bei längerm Stehn mit Wasser hart und krystallinisch werden, aber häufig hartnäckig Benzoylchlorid oder Benzoesäure resp. Benzoesäureanhydrid zurückhalten.

Zur Reinigung des Traubenzuckerderivats löst Skraup[9]) das Reaktionsprodukt in Äther, destilliert ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, wodurch anhaftende Reste von Benzoylchlorid zerstört werden, die 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 angängig, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff[10]), mit Ligroin[11]) oder kaltem Benzol[12]) entfernen. Ein Gramm Benzoesäure löst sich in ca. 7.8 ccm siedendem Ligroin[13]).

[1]) B. **24**, R. 971 (1891). — Baisch, Z. physiol. **18**, 200 (1894). — Schunck und Marchlewski, Soc. **65**, 187 (1894).

[2]) B. **25**, 1045 (1892).

[3]) M. **10**, 390 (1891).

[4]) Lossen, Ann. **265**, 148 (1891). — Simon, Arch. **244**, 460 (1906). — Die öfters in großer Menge zugesetzte Soda wirkt auch aussalzend auf das Reaktionsprodukt, was unter Umständen von Wert sein kann. Siehe Kauffmann und Fritz, B. **43**, 1216 (1910).

[5]) M. u. J. **2**, 546. — E. Fischer, B. **32**, 2454 (1899). — Siehe auch S. 770.

[6]) Siehe auch B. **38**, 1659 (1905); **39**, 539 (1906). — Wieland und Bauer, B. **40**, 1687 (1907) (Dioxyguanidin). — Pauly und Weir, B. **43**, 667 (1910).

[7]) Das löslichere Kaliumbicarbonat ist wieder dem Natriumbicarbonat vorzuziehen: Mohr, J. pr. (2), **81**, 57 (1910).

[8]) Cebrian, B. **31**, 1598 (1898).

[9]) M. **10**, 395 (1889).

[10]) Barth und Schreder, M. **3**, 800 (1882).

[11]) E. Fischer, B. **34**, 2900 (1901). — Baum, B. **37**, 2950 (1904). — Pauly und Weir, B. **43**, 667 (1910). — Mohr, J. pr. (2), **81**, 57 (1910).

[12]) Ehrlich, B. **37**, 1828 (1904). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 32.

[13]) Weir, Diss. Würzburg (1909), S. 20.

Das Auskochen erfolgt (einfacher als im Soxhletschen Apparat) folgendermaßen: Das Rohprodukt, in Filterpapier gewickelt, befindet sich in einem 60 cm langen, 4 cm breiten Glasrohr, oberhalb einer Porzellansaugplatte, die durch Verjüngen des Rohrs an einem Ende eingepaßt werden kann. Das Rohr wird mittels Gummistopfens auf einen mit Ligroin beschickten Kolben gesetzt, sein oberes Ende trägt einen Rückflußkühler. Auf die Porzellansaugplatte gibt man noch etwas entfettete Baumwolle.

Ist das Benzoylprodukt in Äther löslich, so führt gewöhnlich schon wiederholtes Ausschütteln mit Lauge zum Ziel, kann aber partielle Verseifung bewirken. Auch Waschen des Rohprodukts mit verdünntem Ammoniak kann empfehlenswert sein.

Als bestes Krystallisationsmittel hat Kueny[1]) Essigsäureanhydrid empfohlen. So wird z. B. Pentabenzoyltraubenzucker mit überschüssigem Anhydrid im Einschlußrohr 6 Stunden lang im Chlorcalciumbad 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 werden[2]).

Die mit einem kleinen Überschuß von Lauge und Benzoylchlorid versetzte Lösung wird nur so lange geschüttelt, bis die erste krystallinische Ausscheidung bei noch vorhandner, eventuell wiederhergestellter, alkalischer Reaktion erfolgt. Der Überschuß des Benzoylchlorids und etwa vorhandenes Benzoesäureanhydrid wird nun mit Äther entfernt, filtriert und der Filterrückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. — Aus dem Filtrat können in analoger Weise weitre Mengen Benzoylprodukt gewonnen werden:

Während die freien aromatischen Oxysäuren und Phenolsulfosäuren sich nur schwer benzoylieren lassen, gelingt die Benzoylierung leicht mit den Estern[3]).

Da Benzoylchlorid sich in der Kälte mit Alkohol nur langsam umsetzt, kann man auch in alkoholischer Lösung arbeiten und benutzt dann an Stelle der wäßrigen Lauge Natriumalkoholat (Methode von Claisen[4]). Im allgemeinen wird man hier unter Eiskühlung zu arbeiten haben[5]).

Feist[6]) konnte nur auf folgende Art Benzoylierung des Diacetylacetons erreichen: Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylaceton, zwei Molekülen Benzoylchlorid und zwei Molekülen bei 200° getrocknetem Natriumäthylat[7]) wurde 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom Chlornatrium abgesaugt und von Benzol befreit. Zur Reinigung wurde die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung geschüttelt.

Sehr bewährt hat sich nach Brühl[8]) auch Aceton als Lösungsmittel. 5.25 g ($^1/_{40}$ Molekül) Camphocarbonsäureester wurden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren gleichzeitig 17.5 g ($^5/_{40}$ Molekül)

---

[1]) Z. physiol. **14**, 337 (1890).
[2]) Jaffé, B. **35**, 2899 (1902).
[3]) Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3360 (1908).
[4]) B. **27**, 3183 (1894).
[5]) Claisen, Ann. **291**, 53 (1896). — Wislicenus und Densch, B. **35**, 763 (1902).
[6]) B. **28**, 1824 (1895).
[7]) Von E. Merck, Darmstadt, zu beziehen.
[8]) B. **36**, 4273 (1903).

Benzoylchlorid und 100 ccm dreifach normale Natronlauge ($^{12}/_{40}$ Molekül) langsam eintropfen lassen. Allmählich werden auch noch weitre Mengen Aceton zugefügt, so daß alles in Lösung bleibt. Sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert.

Auch Xylol[1]), Ligroin[2]), Chloroform[3]) und Benzoesäureester[4]) werden als Verdünnungsmittel empfohlen.

Ähnlich konnte Dimroth den Phenylbenzoyloxytriazolcarbonsäureester nur durch mehrtägiges Erhitzen des trocknen Natriumsalzes mit absolutem Äther und Benzoylchlorid auf 100° erhalten[5]).

In manchen Fällen sind die Kaliumsalze verwendbarer als die Natriumsalze[6]). Noch energischer reagieren Silbersalze[7]).

Besser als auf die trocknen Alkaliverbindungen Benzoylchlorid einwirken zu lassen — was Claisen[8]) gelegentlich versucht hat — ist das obenerwähnte Verfahren, Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zu benutzen oder die Benzoylierung in ätherischer oder Benzollösung bei Gegenwart von trocknem Alkalicarbonat vorzunehmen (Claisen), oder endlich nach Brühl[9]) die in Petroläther gelöste Substanz mit in demselben Medium suspendiertem Natriumstaub und gleichermaßen verdünntem Benzoylchlorid zu kochen.

Nach Viktor Meyer[10]) und Goldschmiedt[11]) enthält das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoesäure, lassen sich die erhaltnen Benzoylderivate durch Umkrystallisieren nicht gut von Chlor befreien.

Übrigens scheint auch reines Benzoylchlorid gelegentlich zur Bildung chlorhaltiger Produkte Veranlassung zu geben[12]).

War das Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd dargestellt, so wird aus etwa beigemischtem Benzalchlorid durch die Behandlung mit den Metalloxyden Benzaldehyd entstehn, der zu Störungen Anlaß geben kann[13]).

Lactone geben alkalilösliche benzoylierte Säuren. Man säuert an und destilliert aus dem ausgefallenen Gemisch des Produkts mit Benzoesäure letztere mit Wasserdampf ab[14]).

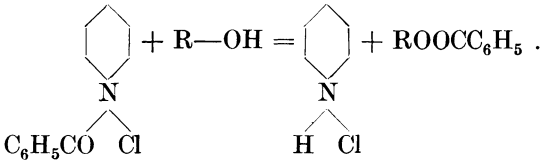
Die Schotten-Baumannsche Methode ist auch analog für Acetylierungen verwendbar, hat hier indessen wegen der leichtern Zersetzlichkeit des Acetylchlorids weniger Bedeutung.

---

[1]) Bischoff, B. **24**, 1046 (1891). — Brühl, B. **24**, 3378 (1891).
[2]) Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3360 (1908).
[3]) E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 2725 (1912). — E. Fischer und Oetker, B. **46**, 4029 (1913).
[4]) Brühl, B. **25**, 1873 (1892).
[5]) Ann. **335**, 77 (1904).
[6]) Löwenstein, Diss. Königsberg (1908). — Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3362 (1908).
[7]) Dimroth und Dienstbach, B. **41**, 4063, 4064, 4067 (1908). Auch für Acetylierung und Einführung des m-Nitrobenzoylrests.
[8]) Ann. **291**, 53 (1896).
[9]) B. **36**, 4273 (1903).
[10]) B. **24**, 4251 (1891).
[11]) M. **13**, 55, Anm. (1892).
[12]) Scholtz, B. **29**, 2057 (1896). — Siehe auch S. 546.
[13]) Hoffmann und V. Meyer, B. **25**, 209 (1892).
[14]) Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 127 (1897).

### Benzoylieren in Pyridinlösung[1]).

Tertiäre Basen, wie Pyridin, Picolin, Chinolin oder Dimethylanilin, wirken als Überträger der Benzoylgruppe, indem sie erst Benzoylchlorid addieren und dann das Benzoylradikal unter Übergang in Chlorhydrat wieder abspalten:




Es ist notwendig[2]), zu den Versuchen reine Basen (Pyridin aus dem Zinksalz, von Erkner, oder Pyridin „Kahlbaum") zu verwenden. Manchmal muß auch das Pyridin sorgfältig getrocknet sein[3]). Die Ausführung der Benzoylierung erfolgt wie S. 524 beschrieben.

Als Nebenprodukt[4]) entsteht immer das bei 42° schmelzende Benzoesäureanhydrid.

Man braucht auch nicht überschüssiges Pyridin zu nehmen und kann die Reaktion fast immer in der Kälte zu Ende führen, ja manchmal ist sogar gute Kühlung notwendig[5]). Als Verdünnungsmittel empfiehlt sich Äther[6]).

Chinolin[7]), das man vorteilhaft mit Chloroform verdünnt[8]), wirkt ebenso, nur weniger energisch, bietet dafür aber die Möglichkeit, falls es notwendig ist, höher zu erhitzen; das gleiche gilt vom Dimethylanilin[9]) oder Diäthylanilin[10]).

Bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen ist nach diesem Verfahren meist keine erschöpfende Acylierung zu erzielen.

Über Bildung gemischter Säureanhydride nach diesem Verfahren, siehe S. 522.

### Benzoylbromid.

Nach Brühl[11]) ist Benzoylbromid dem Benzoylchlorid an Reaktionsfähigkeit beträchtlich überlegen. Er benzoylierte mit diesem Reagens den Camphocarbonsäureester nach der Schotten-Baumannschen Methode bei —5°.

---

[1]) Dennstedt und Zimmermann, B. **19**, 75 (1886). — Minunni, Gazz. **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 und Huth, J. pr. (2), **56**, 4, 36 (1897). — Erdmann, B. **31**, 356 (1898). — Claisen, B. **31**, 1023 (1898). — Einhorn und Hollandt, Ann. **301**, 95 (1898). — Wedekind, B. **34**, 2070 (1901). — Bouveault, Bull. (3), **25**, 439 (1901). — Tschitschibabin, Bull. (3), **30**, 70, 500 (1903). — Dieckmann, B. **37**, 3370, 3384 (1904). — Auwers, B. **37**, 3899 (1904). — Freundler, Bull. (3), **31**, 616 (1904).

[2]) Lockemann und Liesche, Ann. **342**, 40 (1905).

[3]) Lockemann, B. **43**, 2224 (1910).

[4]) Siehe hierzu auch Schenkel, B. **43**, 2598 (1910).

[5]) Rupe, Luksch und Steinbach, B. **42**, 2517 (1909).

[6]) Einhorn, Rothlauf und Seuffert, B. **44**, 3318 (1911).

[7]) Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 (1907).

[8]) E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 2725 (1912). — E. Fischer und Oetker, B. **46**, 4029 (1913).

[9]) Nölting und Wortmann, B. **39**, 638 (1906).

[10]) Ullmann und Nádai, B. **41**, 1870 (1908).

[11]) B. **36**, 4274 (1903).

### Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid.

Mit Benzoesäureanhydrid erhitzt man die hydroxylhaltige Substanz im offnen Kölbchen 1—2 Stunden lang auf 150° (Liebermann[1]) oder 160 bis 170°[2]).

Seltner wird es notwendig sein, im Einschlußrohr stundenlang auf 190 bis 200° zu erhitzen[3]).

Mit Benzoesäureanhydrid und Wasser gelingt die Überführung des Ecgonins in Cocain besonders gut[4]).

Ein Molekül Ecgonin wird in der halben Menge heißen Wassers gelöst und bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoesäureanhydrid, das man allmählich zusetzt, eine Stunde lang digeriert. Nach dem Abkühlen werden überschüssiges Anhydrid und Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Der ausgeätherte Rückstand wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, oder man kocht mit Soda und treibt unveränderten Alkohol (Phenol) mit Wasserdampf über.

In ähnlicher Weise benzoyliert Knick[5]) das p-Nitrophenyl-$\alpha$-,$\gamma$-lutidylalkin. Die stark verdünnte salzsaure Lösung der Substanz wird mehrere Stunden mit Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt, aus der wäßrigen Lösung durch Schütteln mit Äther die Benzoesäure entfernt und der Ester mit Natronlauge gefällt.

Nach Goldschmiedt und Hemmelmayr[6]) ist vollständige Benzoylierung manchmal noch besser als nach Schotten-Baumann bei Anwendung von Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat zu erzielen.

2 g Scoparin, 10 g Benzoesäureanhydrid und 1 g trocknes benzoesaures Natrium wurden sechs Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit 2proz. Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehn gelassen. Das ausgeschiedne Hexabenzoylderivat wurde aus Alkohol gereinigt.

Reychler empfiehlt, als katalysierendes Agens statt der sonst verwendeten Schwefelsäure oder statt Chlorzink Sulfosäuren, speziell Camphersulfosäure zu verwenden[7]).

Auch mit Benzoesäureanhydrid allein sind Erfolge erzielt worden, die nach den andern Verfahren nicht erreicht werden konnten (Gorter[8]), Emmerling[9]).

Gascard[10]) benutzt die Benzoylierung mit Benzoesäureanhydrid zur Bestimmung des Molekulargewichts von Alkoholen und Phenolen.

Das in Äther gelöste Gemisch von Ester, Anhydrid und Säure gibt nämlich seine Säure an wäßrige Kalilauge ab, ohne daß der Ester und das Anhydrid merklich zersetzt werden. Die Benzoesäureester der tertiären Alkohole liefern jedoch zu niedrige Werte, da sie bei der Titration mehr oder weniger verseift werden. In einen langhalsigen Kolben bringt man eine bestimmte Menge des zuvor getrockneten Alkohols oder Phenols und einen Überschuß von Benzoe-

---

[1]) Ann. **169**, 237 (1873). — Windaus und Hauth, B. **39**, 4378 (1906).
[2]) E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 22.
[3]) Romburgh, Rec. **1**, 50 (1882). — Likiernik, Z. phys. **15**, 418 (1894).
[4]) Liebermann und Giesel, B. **21**, 3196 (1888). — D. R. P. 47 602 (1889).
[5]) B. **35**, 2791 (1902).
[6]) M. **15**, 327 (1894). — Siehe auch Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2130 (1911). — Kueny, Arch. **252**, 370 (1914).
[7]) Bull. Soc. Chim. Belge **21**, 428 (1907).
[8]) Arch. **235**, 313 (1897).
[9]) B. **41**, 1375 (1908).
[10]) Journ. Pharm. Chim. (6), **24**, 97 (1906).

säureanhydrid (das 2—3fache der Theorie), schmilzt den Kolben zu und erhitzt ihn längere Zeit (bis 24 Stunden) im Wasser- oder Ölbad. Der Kolben soll untertauchen. In den meisten Fällen wird siedende, in der Kälte gesättigte Chlorcalciumlösung als Bad genügen. Nach beendigtem Erhitzen öffnet man den Kolben, läßt 10—20 ccm Äther einfließen, setzt nach eingetretner Lösung 5 ccm Wasser und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit normaler Kalilauge. Das Molekulargewicht M ergibt sich aus der Formel:

$$M = \frac{p \cdot 1000}{N - n},$$

wo p das Gewicht des Alkohols oder Phenols, N die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter normaler Kalilauge und n die bei einem blinden Versuch mit der gleichen Menge Anhydrid, Äther und Phenolphthalein verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Kalilauge bedeutet.

Handelt es sich um einen mehrwertigen Alkohol, so ist das Resultat mit der Anzahl der vorhandnen Hydroxylgruppen zu multiplizieren.

In den Fällen, wo der Benzoesäureester in Äther schwerlöslich oder unlöslich ist, muß Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel verwendet werden.

### Benzoylieren mit substituierten Benzoesäurederivaten und Acylierung durch Benzol-(Toluol-)sulfosäurechlorid.

Jackson und Rolfe[1]) benzoylieren mit p-Brombenzoylchlorid oder p-Brombenzoesäureanhydrid und bestimmen aus dem Bromgehalt der so gewonnenen Derivate die Zahl der ursprünglich vorhandnen Hydroxylgruppen.

Ebenso eignen sich o-Brombenzoylchlorid (Schotten[2]) und p-Chlorbenzoylchlorid[3]), o-Nitrobenzoylchlorid[4]), m-Nitrobenzoylchlorid (Claisen und Thompson[5]), und p-Nitrobenzoylchlorid (W. Wislicenus[6]) zur Bestimmung von Hydroxylgruppen.

Speziell die mit m-Nitrobenzoylchlorid erhältlichen Derivate zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und eminentes Krystallisationsvermögen aus (V. Meyer und Altschul[7]).

Das schwer lösliche p-Nitrobenzoylchlorid wird meist in Äther oder Benzol gelöst verwendet. Es dient[8]) u. a. zur Identifizierung des Äthylalkohols.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit dem gleichen Gewicht p-Nitrobenzoylchlorid versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei Salzsäure entweicht. Beim Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse ab, die mit verdünnter Sodalösung

---

[1]) Am. **9**, 82 (1887). — Scholl, B. **43**, 351 (1910). — Potschiwauscheg, B. **43**, 1744, 1749 (1910).

[2]) B. **21**, 2250 (1888).

[3]) Stolz, B. **37**, 4151 (1904). — Lockemann, B. **43**, 2224, 2228, 2229 (1910).

[4]) D. R. P. 170587 (1906).

[5]) B. **12**, 1943 (1879). — Schotten, B. **21**, 2244 (1888). — Soc. **67**, 591 (1895). — W. Wislicenus, Ann. **312**, 48 (1900). — Frankland und Harger, Soc. **85**, 1571 (1904). — Siehe auch D. R. P. 170587 (1906). — Wohl, B. **40**, 4694 (1907). — Frenzen, B. **42**, 2466 (1909). — Lockemann B. **43**, 2224, 2228 (1910).

[6]) Ann. **316**, 37, 333 (1901). — Buchner und Meisenheimer, B. **38**, 624 (1905). — Emmerling, B. **41**, 1376 (1908). — Lockemann, B. **43**, 2226 (1910). — Forster und Kunz, Soc. **105**, 1718 (1914). — Henderson und Sutherland, Soc. **105**, 1710 (1914).

[7]) B. **26**, 2756 (1893).

[8]) Buchner und Meisenheimer, B. **38**, 624 (1905). — E. Fischer, B. **47**, 456 (1914).

verrieben, dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wird der Schmelzpunkt des reinen p-Nitrobenzoesäureäthylesters (57—58°) leicht erreicht.

Zur Identifizierung von aliphatischen Alkoholen überhaupt empfiehlt Mulliken[1]) die Darstellung der 3.5-Dinitrobenzoylderivate.

Zur Spaltung der p-Nitrobenzoylderivate (namentlich auch der Basen) hat sich Kochen mit (etwa 15proz.) Bromwasserstoffsäure bewährt[2]).

Auch die von Hinsberg[3]) angegebene Verwendung von

Benzolsulfosäurechlorid[4])[6])

sei hier angeführt.

Es wird nach der Schotten-Baumannschen Methode zur Einwirkung gebracht, oder man setzt der Mischung von Phenol und Benzolsulfochlorid Zinkstaub oder Chlorzink zu und erwärmt[5]).

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 Rest Benzolsulfochlorid zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese Ester pflegen in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Äther schwer löslich zu sein[6]). Sie besitzen oftmals besonderes Krystallisationsvermögen[7]).

Ebenso verwertbar ist

p-Toluolsulfochlorid.

Das käufliche Präparat ist oft nicht rein. Man löst es in einem Teil Aceton, und läßt unter Rühren in Eiswasser eintropfen. Dabei scheidet sich die Substanz sofort in Krystallen ab[8]). Man arbeitet nach der Schotten-Baumannschen Methode unter Benutzung von Soda[9]) oder Ätznatron, zweckmäßig mit Benzol als Verdünnungsmittel[10]), oder nach der Einhornschen Methode mit Diäthylanilin[11]). — Pikrinsäure liefert hierbei Pikrylchlorid.

Die Verseifung derartiger Ester läßt sich mit kalter konzentrierter Schwefelsäure ausführen[12]).

Polynitrophenole (Naphthole) mit zur Hydroxylgruppe orthoständigen $NO_2$-Gruppen tauschen beim Behandeln mit Arylsulfochloriden bei Gegenwart tertiärer Basen ihr Hydroxyl gegen Chlor aus[13]). Die Ausbeuten sind aber oft sehr schlecht.

---

[1]) A method for the identification of pure organic compounds **1**, 168 (1904). — J. pr. (2), **69**, 449 (1904).

[2]) Jacobs, Diss. Berlin (1907), S. 18.

[3]) B. **23**, 2962 (1890).

[4]) Schotten und Schlömann, B. **24**, 3689 (1891). — D. R. P. 117 587 (1901). — Grandmougin und Bodmer, B. **41**, 610 (1908).

[5]) Schiaparelli, Gazz. **11**, 65 (1881). — Krafft und Roos, B. **26**, 2823 (1893). — Heffter, B. **28**, 2261 (1895).

[6]) Georgescu, B. **24**, 416 (1891).

[7]) Manasse, B. **30**, 669 (1897).

[8]) Knoop und Landmann, Z. physiol. **89**, 159 (1914).

[9]) Ullmann und Loewenthal, Ann. **332**, 62 (1904).

[10]) Ullmann und Brittner, B. **42**, 2546 (1909).

[11]) Ullmann und Nádai, B. **41**, 1872 (1908).

[12]) Ullmann und Brittner, a. a. O. 2547 (1909).

[13]) D. R. P. 199 318 (1908). — Ullmann und Sané, B. **44**, 3731 (1911). — Borsche und Anna Fiedler, B. **46**, 2122 (1913).

**Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Benzolsulfosäurechlorids.**

Parabrombenzoylchlorid. Parabrombenzoesäure wird mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, das Gemisch erwärmt und nach Austreibung des größten Teils des dabei entwickelten Chlorwasserstoffs im Vakuum fraktioniert. Smp. 42°, Sdp. 174° bei 102 mm. Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

Parabrombenzoesäureanhydrid entsteht bei einstündigem Erhitzen von 3 Teilen p-brombenzoesaurem Natrium mit 2 Teilen p-Brombenzoylchlorid auf 200°. Smp. 212°. Fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, wenig löslich in Benzol, etwas leichter in Chloroform, woraus es gereinigt wird.

Orthobrombenzoylchlorid[1]), analog seinem Isomeren dargestellt, läßt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Flüssig, Sdp. 241—243°.

Metabrombenzoylchlorid[2]). 15 g geschmolzene und nach dem Erkalten im Exsiccator gepulverte Metabrombenzoesäure und 17 g Phosphorpentachlorid werden vermischt und die Reaktion durch gelindes Erwärmen unterstützt. Das Chlorid wird dann bei 30—35 mm destilliert; Sdp. 130 bis 135°.

Metabrombenzoesäureanhydrid[2]). Man erhitzt ein Gemisch von 17 g brombenzoesaurem Natrium, bei 110° getrocknet und gepulvert, mit 13 g Brombenzoylchlorid zweieinhalb Stunden lang auf 150—200°. — Das entstandne Anhydrid wird bei 140—180° heraussublimiert und bildet dann bei 148—149° schmelzende lange Nadeln, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Metanitrobenzoylchlorid erhält man nach Claisen und Thompson[3]) durch Mischen von Nitrobenzoesäure mit der allmählich zuzusetzenden äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids und Fraktionieren des Rückstands im Vakuum. Smp. 34°; Sdp. 183—184° bei 50—55 mm.

Zur Darstellung von Benzolsulfosäurechlorid[4]) werden äquivalente Mengen benzolsulfosaures Natrium und Phosphorpentachlorid zusammen erwärmt und nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wäscht man mit Wasser und entfärbt es in ätherischer Lösung mit Tierkohle. Smp. 14°; Sdp. 120° bei 10 mm.

Nach dem Verfahren von Hans Meyer[5]) — Darstellung der Säurechloride mit Thionylchlorid — sind alle diese Derivate viel leichter 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 Anisoylchlorid[6]) oder Veratroylchlorid zu unternehmen, wodurch die Bestimmung der Hydroxylgruppen vermittels der Methoxylzahl ermöglicht wird.

---

[1]) Schotten, B. **21**, 2244 (1888). — Sudborough, Soc. **67**, 591 (1895).
[2]) Danaila, Bull. (4), **7**, 287 (1910).
[3]) B. **12**, 1943 (1879).
[4]) Otto, Z. **1866**, 106. — Siehe dazu Knoevenagel, B. **41**, 3325 Anm. (1908).
[5]) M. **22**, 109, 415, 777 (1901). — Siehe auch S. 580.
[6]) Hierfür Beispiele: Werner und Subak, B. **29**, 1156 (1896). — Braun und Steindorff, B. **38**, 3098 (1905). — Rud. Schulze, Diss. Kiel (1906), S. 110. — Auwers und Eckardt, Ann. **359**, 367 (1908). — Scheiber und Brandt, J. pr. (2), **78**, 93 (1908). — Frenzen, B. **42**, 2467, 2468 (1909). — Gabriel, B. **42**, 4062 (1909).

Zur

### Bereitung der Säurechloride

verfährt man folgendermaßen:

Die feingepulverte Säure wird in Mengen von 1—5 g in ein oben verengtes Einschmelzrohr (Fig. 231) gebracht und mit der 3- bis 5fachen Menge Thionylchlorid (Sdp. 78°) übergossen. Durch gelindes Anwärmen unterstützt man die Reaktion, die unter stromweisem Entweichen von Salzsäure und Schwefeldioxyd beginnt, und mit der in wenigen Minuten bis höchstens einer Stunde[1]) erfolgten vollständigen Auflösung der Substanz in dem an den senkrecht gestellten Rohrwänden stets wieder kondensierten Thionylchlorid beendet ist. Durch Verstärken der Hitze wird nun vorsichtig der größte Teil des überschüssigen Thionylchlorids verjagt, das Rohr oberhalb der Verengung abgesprengt und mit der Pumpe verbunden. Der Rest des Thionylchlorids wird, indem man das Rohr im Wasserbad erwärmt, leicht durch Absaugen vollständig entfernt, und in der Röhre bleibt reines Chlorid zurück, auf das 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.

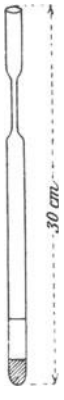


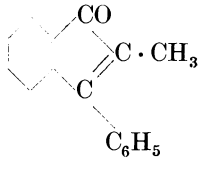
Fig. 231. Säurechloriddarstellung mit Thionylchlorid.

Man kann auch[2]) das überschüssige Thionylchlorid mit Ameisensäure, die nach der Gleichung:

$$HCOOH + SOCl_2 = 2\,HCl + SO_2 + CO$$

unter Bildung ausschließlich gasförmiger Reaktionsprodukte einwirkt, entfernen.

$\alpha$-Methyl-$\beta$-phenylzimtsäure geht beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure in das Indon




über[3]).

In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Thionylchlorid (mit Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw.) zu verdünnen, oder an Stelle der freien Säuren die Natriumsalze zu verwenden. (Aromatische Oxysäuren.) Dabei wird das entstandene Natriumchlorid oftmals kolloid erhalten[4]). Optisch aktive Säuren, die kein Phenyl am asymmetrischen C-Atom tragen, werden durch $SOCl_2$ in die Chloride ihrer optischen Antipoden verwandelt[5]). (Waldensche Umkehrung.)

Wirkung von Verunreinigungen auf Thionylchlorid: Hans Meyer und Turnau, B. **42**, 1163 (1909). — Stollé und Wolf, B. **46**, 2249 (1913). — Barbier und Locquin, Bull. (4) **13**, 229 (1913). — Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 561 (1913). — Hans Meyer und Tropsch, M. **35**, 781 (1914).

---

[1]) In seltenen Fällen länger (bis 25 Stunden), Bischoff, B. **40**, 2781 (1907).
[2]) Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 160 (1907).
[3]) Rupe, Steiger und Fiedler, B. **47**, 67 (1914).
[4]) Kopetschni und Karczag, B. **47**, 235 (1914).
[5]) Mc Kenzie und Clough, Soc. **103**, 687 (1913). — Frankland, Soc. **103**, 720 (1913).

Reinigung des Thionylchlorids[1]).

Um zunächst das Thionylchlorid von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, wird es über Chinolin oder, weniger gut, Dimethylanilin destilliert. Das so erhaltne Produkt ist aber immer mehr oder weniger gelb gefärbt. Vollkommen farblos wird es erhalten, wenn man es langsam über Leinöl, eventuell noch über reinem Bienenwachs destilliert.

So bereitetes Chlorid gibt mit Triphenylchlormethan keine Reaktion (Gelbfärbung und Fluorescenz) und enthält anscheinend keinerlei katalytisch wirkende Verunreinigungen.

## B. Analyse der Benzoylderivate[2]).

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 Pum[3]) ein Verfahren ausgearbeitet.

Die Substanz, etwa 0.5 g, wird durch zweistündiges Erhitzen im geschloßnen Rohr mit der zehnfachen Menge konzentrierter, mit Benzoesäure in der Kälte gesättigter Salzsäure verseift. Die Digestion wird im kochenden Wasserbad vorgenommen.

Nach 1—2stündigem Stehn wird der Rohrinhalt vor der Pumpe filtriert, zunächst mit der benzoesäurehaltigen Salzsäure, dann mit einer gesättigten wäßrigen Benzoesäurelösung vollständig gewaschen.

Der Filterrückstand wird in überschüssiger $^1/_{10}$n-Natronlauge gelöst, dann die Benzoesäure durch Übersättigen mit Säure und Zurücktitrieren mit Lauge bestimmt. Als Indicator wird Phenolphthalein verwendet. Die Normallösungen werden auf reine Benzoesäure gestellt.

Beim Mischen der beiden Waschflüssigkeiten fällt etwas Benzoesäure aus, und daher wird immer ca. 1% zu viel gefunden. Man kann diesen konstanten Fehler entweder in Rechnung ziehen, oder dadurch eliminieren, daß man in einem blinden Versuch, unter Benutzung einer gleichen Menge Waschflüssigkeit wie beim Hauptversuch, die Menge der ausgefällten Benzoesäure bestimmt.

Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, in der verseiften Substanz, analog der Destillationsmethode bei Acetylbestimmungen, die mit Wasserdampf übergetriebene Benzoesäure zu titrieren (R. und H. Meyer[4]).

Ca. 0.5 g Substanz werden mit 30—50 ccm Alkohol (am besten Methylalkohol) und überschüssigem Ätzkali unter Rückflußkühlung verseift, nach dem Erkalten mit konzentrierter Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert und hierauf nach Fresenius mit Wasserdampf destilliert.

Im Anfang läßt man die Destillation langsam gehn und eventuell noch durch einen Tropftrichter Alkohol zufließen, damit das Verseifungsprodukt sich allmählich und krystallinisch ausscheide und keine harzigen Produkte entstehn, die Benzoesäure einhüllen und ihre Übertreibung erschweren können.

Sobald 1—$1^1/_2$ l Wasser übergangen sind, werden 150 ccm des nun folgenden Destillats gesondert aufgefangen und durch Titration auf Benzoesäure geprüft, und sobald diese nicht mehr nachweisbar ist, die Destillation abgebrochen.

[1]) Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 569 (1913).

[2]) Über Verseifen empfindlicher Benzoylverbindungen siehe auch Wohl, B. **36**, 4144 (1903).

[3]) M. **12**, 438 (1891).

[4]) B. **28**, 2965 (1895). — R. Meyer und Hartmann, B. **38**, 3956 (1905).

Wenn sich die Substanz nicht durch alkoholische Lauge verseifen läßt, führt oft Erhitzen mit (bis 80 proz.) Schwefelsäure zum Ziel. Man destilliert dann nach Zusatz von primärem Natriumphosphat[1]).

Die vereinigten Destillate werden mit einer gemeßnen Menge Lauge alkalisch gemacht und in einer Platin-, Silber- oder Nickelschale auf 100 bis 150 ccm konzentriert, dann kochend zurücktitriert.

Als Indicator dient Aurin oder Rosolsäure. Erst wenn sich der Farbstoff nach 10 Minuten langem Kochen nicht mehr rot färbt, ist alle Kohlensäure vertrieben und die Titration beendet.

Die zum Titrieren benutzte $^1/_{10}$n-Lauge stellt man auf sublimierte, frisch geschmolzne Benzoesäure.

Das Eindampfen hat auf einer Spiritus- oder Benzinkochlampe zu erfolgen, damit keine schweflige oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelange.

Scharf[2]) zieht es vor, das mit Natronlauge alkalisch gemachte Destillat einzuengen, die überschüssige Natronlauge durch Einleiten von Kohlendioxyd in Carbonat zu verwandeln und zur Trockne einzudampfen. Aus dem Rückstand erhält man durch Extraktion mit Alkohol das benzoesaure Natrium, das nach dem Abdestillieren des Alkohols bei 110° getrocknet und gewogen wird.

Durch Verseifung und direkte Titration hat Vongerichten[3]) das Benzoylmorphin untersucht.

Die Substanz wurde in Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser und 10 ccm 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 Indicator ergab das Vorliegen des Monobenzoylprodukts.

Auf dieselbe Art wurde Dibenzoylpseudomorphin und Tribenzoylmethylpseudomorphin analysiert.

Wenn das entacylierte Produkt in Lauge unlöslich ist, kann es abfiltriert, getrocknet und gewogen werden. Das alkalische Filtrat wird angesäuert, erschöpfend mit Äther extrahiert und die Benzoesäure im Rückstand gewogen[4]), eventuell nachdem der Ätherrückstand im Trockenschrank auf 115—120° (zum Wegsublimieren der Benzoesäure) erhitzt worden war, eine Kontrollwägung ausgeführt[5]).

Spaltung von Benzoylprodukten durch Natriumäthylatlösung; in der Kälte: Kueny, Z. physiol. **14**, 341 (1890) — beim Kochen am Rückflußkühler: Kiliani und Sautermeister, B. **40**, 4296 (1907) — mit Natriummethylatlösung: Baisch, Z. physiol. **19**, 342 (1895) — mit Piperidin: Auwers und Eckardt, Ann. **359**, 257 (1908). — Siehe auch S. 537.

## 3. Acylierung durch andre Säurereste.

Da öfters die höhern Homologen der Fettsäuren, proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalt, infolge höhern Siedepunkts leichter in das hydroxylhaltende Molekül eintreten oder besser krystallisierende Derivate geben, werden gelegentlich

[1]) Heller, B. **42**, 2740 (1909).
[2]) Diss. Leipzig (1903), S. 29.
[3]) Ann. **294**, 215 (1896). — Lockemann und Liesche, Ann. **342**, 42 (1905).
[4]) Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. **40**, 392 (1907). — Scholl und Holdermann, B. **41**, 2320 (1908). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), S. 62. — Sieburg, Arch. **251**, 161 (1913).
[5]) v. d. Haar, Arch. **252**, 205 (1914).

Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid, Valeriansäurechlorid[1]), Buttersäurechlorid[2]),
Buttersäureanhydrid[3]), Isobuttersäureanhydrid, Isovaleriansäurechlorid[4]), sowie Stearinsäureanhydrid, Stearinsäurechlorid, Palmitinsäurechlorid, Palmitin-, Stearin- und Salicylsäureester[5]), Laurinsäurechlorid, Ölsäurechlorid[4]), Brenzschleimsäurechlorid, anderseits aber auch
Opiansäure- und Phenylessigsäurechlorid, Zimtsäurechlorid[5])[6]), endlich Chlorkohlensäureester
zu Acylierungen benutzt.

Um zu propionylieren[7]), erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Propionsäureanhydrid 2 Stunden lang in der Druckflasche auf 100°, oder einfach am Rückflußkühler[8]).

Man kann auch in offnen Gefäßen arbeiten[9]), setzt dann aber gewöhnlich zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu[10]).

Mit Propionylchlorid haben Fortner und Skraup[11]), indem sie mit äquimolekularen Mengen arbeiteten, den Schleimsäurediäthylester durch 2stündiges Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad und 24stündiges Stehnlassen bei Zimmertemperatur in das Tetrapropionylderivat verwandelt.

Die Propionylbestimmung wurde nach zwei Methoden durchgeführt.

1. Titration mit Kalilauge. Der Ester wurde mit der zehnfachen Menge absolutem Alkohol übergossen, auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt und allmählich etwas mehr als die berechnete Menge $^1/_{10}$n-Kalilauge zufließen gelassen. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen wurde mit $^1/_{10}$n-Salzsäure 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 Jassoy[12]) je 3 g Ostruthin mit 10 g Isobuttersäureanhydrid 2 Stunden im zugeschmolznen Rohr auf 150°.

Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, läßt die anfangs ölartige Masse erstarren, wäscht mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, preßt

---

[1]) Erdmann, B. **31**, 357 (1898). — Brühl, B. **35**, 4037 (1902). — Wilke, Diss. Halle (1909), S. 30.

[2]) Palomaa, B. **42**, 3875 (1909).

[3]) Stütz, Ann. **218**, 250 (1883). — Hemmelmayr, M. **23**, 162 (1902). — Cohen, Arch. **246**, 512 (1908). — Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 428 (1907) setzt noch Camphersulfosäure als Katalysator zu.

[4]) D. R. P. 182 627 (1906). — Zemplén und László, B. **48**, 917 (1915).

[5]) Gloth, Diss. München (1910), S. 47.

[6]) Romburgh, B. **37**, 3470 (1904). — Windaus und Welsch, Arch. **246**, 507 (1908). — Cohen, Rec. **28**, 371, 392, 394 (1909). — E. Fischer und Oetker, B. **46**, 4029 (1913).

[7]) Anwendung der Pyridinmethode: Palomaa, B. **42**, 3875 (1909).

[8]) Windaus und Schneckenburger, B. **46**, 2631 (1913).

[9]) Windaus und Hauth, B. **39**, 4378 (1906). — Woodbridge, Am. soc. **31**, 1067 (1909).

[10]) Groenewold, Arch. **228**, 177 (1890).

[11]) M. **15**, 200 (1894).

[12]) Arch. **228**, 551 (1890).

ab und trocknet zwischen Fließpapier. Dann reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Stearinsäureanhydrid haben einmal Beckmann und Pleißner[1]), Stearinsäurechlorid und Laurinsäurechlorid haben auch Auwers und Bergs[2]), Palmitinsäurechlorid Erdmann[3]) und v. Sobbe[4]) zum Acylieren verwendet.

Mischt man aus 44 Teilen Stearinsäure dargestelltes Chlorid mit 35 Teilen Santalol, so tritt Erwärmung und starke Salzsäureentwicklung ein. Die Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt, das Reaktionsprodukt mehrere Male aus heißem, 85proz. Alkohol umgeschieden, und das beim Erkalten ausfallende Öl auf dem Wasserbad getrocknet und filtriert[5]).

Der Opiansäure-$\psi$-ester ist das einzige krystallisierbare Säurederivat des Rhodinols[6]).

Eine allgemein anwendbare Methode, um Säurereste in hydroxylhaltige Substanzen einzuführen, haben Einhorn und Hollandt[7]) angegeben. Ihre Methode fußt auf der Beobachtung von Kempf[8]), daß durch Einwirkung von Phosgen auf Essigsäure Acetylchlorid entsteht. Diese Reaktion vollzieht sich unter Vermittlung von Pyridin schon in der Kälte und läßt sich verallgemeinern. Es entstehn dabei die Säurechloridadditionsprodukte des Pyridins, die in Gegenwart von Phenolen usw. Acylderivate liefern. Man löst die hydroxylhaltige Verbindung in Pyridin auf, das die berechnete Menge der Säure enthält, deren Alkylverbindung man darstellen will, und fügt zu der kalt gehaltenen Flüssigkeit die berechnete Menge gasförmiges oder in Toluol gelöstes Phosgen. 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-$\beta$-Naphthol dargestellt. — Natürlich kann man auch die fertigen Säurechloride in Pyridinlösung reagieren lassen[9]). (Siehe S. 550.)

Auch mit Chlorkohlensäureester kann man nach diesem Verfahren oder nach Schotten-Baumann acylieren[10]). Namentlich Phenolcarbonsäuren und Oxyaldehyde, aliphatische Aminocarbon- und -sulfosäuren werden schon beim Schütteln der wäßrigen oder acetonischen[11]) Lösungen ihrer Alkalisalze mit Chlorkohlensäureester acyliert.

Wenn man etwas größre Mengen der Carbomethoxyderivate darstellen

[1]) Ann. **262**, 5 (1891).
[2]) Ann. **332**, 201, 203 (1904). — Zemplén und László, B. **48**, 917, 920 (1915).
[3]) B. **31**, 356 (1898). — Bergs, Diss. Greifswald (1903), S. 24.
[4]) J. pr. (2), **77**, 510 (1908). — Zemplén und László, B. 48, 919 (1915).
[5]) D. R. P. 182 627 (1906).
[6]) Erdmann, B. **31**, 358 (1898).
[7]) Ann. **301**, 100 (1898). — Einhorn und Mettler, B. **35**, 3639 (1902).
[8]) J. pr. (2), **1**, 414 (1870).
[9]) Syniewski, B. **28**, 1875 (1895). — Erdmann, J. pr. (2), **56**, 43 (1897). — Weidel, M. **19**, 229 (1898). — Rosauer, M. **19**, 557 (1898). — Kaufler, M. **21**, 994 (1900).
[10]) Claisen, B. **27**, 3182 (1894). — E. Fischer, B. **41**, 2875 (1908); **42**, 215, 1015 (1909). — Houben, B. **42**, 3191 (1909). — Herzog und Krohn, Arch. **247**, 553 (1909). — Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2131 (1911). — Nierenstein, B. **43**, 628, 1269 (1910). — E. Fischer und Hoesch, Ann. **391**, 347, 352 (1912). — E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 927 (1912). — E. Fischer und Pfeffer, Ann. **389**, 198 (1912). — E. und H. Fischer, B. **46**, 1138 (1913). — E. Fischer und Rapaport, Sitz. Akad. Berlin **1913**, 493. — E. und H. Fischer, Sitz. Akad. Berlin **1913**, 507.
[11]) Hoesch, B. **46**, 887 (1913).

will, oder auf die Alkaliempfindlichkeit der Substanz Rücksicht zu nehmen hat, wird man nach folgendem Beispiel vorgehn[1]):

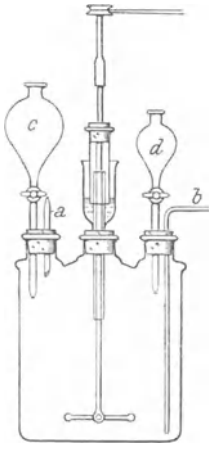


Fig. 232. Darstellung von Carbomethoxyderivaten.

Darstellung der Tricarbomethoxygallussäure. In die Woulfsche Flasche (Fig. 232), die 80 g Gallussäure enthält, läßt man bei *b* einen ziemlich starken Wasserstoffstrom eintreten, der bei *a* wieder austritt; durch den Trichter *c* läßt man 400—500 ccm kaltes Wasser und nach dem Aufschlämmen der Säure durch Schütteln 2 Mol. Natriumhydroxyd in 2n-Lösung einfließen, worauf man durch Rühren mit der Turbine bald klare Lösung erhält. Unter Kühlung mit einer Kältemischung und starkem Rühren gibt man nun durch *d* allmählich $1^1/_{10}$ Mol. Chlorkohlensäuremethylester, hierauf noch 1 Mol. Natriumhydroxyd und wieder die gleiche Menge Chlorkohlensäureester hinzu, worauf die Operation noch zweimal wiederholt wird. Die ganze Reaktion dauert 15—20 Minuten. Schließlich wird mit 5n-Salzsäure gefällt.

Die aliphatischen Oxysäuren lassen sich nach diesem Verfahren ebensowenig wie gewisse orthosubstituierte Phenolcarbonsäuren (Gentisinsäure, $\beta$-Resorcylsäure) carbomethoxylieren, wohl aber nach der von Fritz Hofmann[2]) zuerst bei der Salicylsäure angewendeten Methode: Einwirkenlassen von Chlorkohlensäuremethylester in wasserfreien Lösungsmitteln (Chloroform, Benzol, Aceton) bei Gegenwart tertiärer Basen (Dimethylanilin).

Bei der Carbomethoxylierung von Oxysäuren können gemischte Anhydride der Oxysäure und der Methylkohlensäure entstehn[3]).

Zu ihrer Zerlegung löst man in Aceton und schüttelt mit kaltgesättigter Kaliumbicarbonatlösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, säuert an und äthert aus.

Zur Darstellung der Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure gehn z. B. E. Fischer und Strauß[4]) folgendermaßen vor:

10 g Säure werden in einer dickwandigen Flasche mit 50 ccm trocknem, reinem Benzol übergossen und dann allmählich unter Schütteln mit 48 g ($7^1/_2$ Mol.) trocknem Dimethylanilin versetzt. Durch das Schütteln wird vermieden, daß das entstandene Salz zusammenbackt. Man kühlt mit Eis-Kochsalz, fügt 35 g (7 Mol.) Chlorkohlensäureester zu und schüttelt unter zeitweisem Eiszusatz. Es tritt Lösung und Schichtenbildung ein. Von Zeit zu Zeit wird der entstandene Druck durch Lüften des Stopfens aufgehoben. Nach ca. 2 Stunden fügt man 100—150 ccm Chloroform zu, das die eventuell erfolgte Ausscheidung von Krystallen löst, schüttelt mit 10proz. Schwefelsäure aus, wäscht, filtriert und verdampft das Chloroform unter Minderdruck. Der krystalline Rückstand besteht aus dem gemischten Anhydrid der carbomethoxylierten Säure und der Methylkohlensäure. Man löst in 180 ccm Aceton, fügt 4.5 ccm 25proz. Kaliumbicarbonatlösung und ca. 90 ccm Wasser zu, verdünnt nach einstündigem Stehn mit viel Wasser, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt zweimal mit Essig-

---

[1]) E. Fischer, B. **41**, 2882 (1908).

[2]) Am. Pat. 1639174 (1899), — E. Fischer, B. **46**, 3256 (1913).

[3]) E. Fischer und Straus, B. **47**, 319 (1914). — E. Fischer und H. Fischer, B. **47**, 768 (1914). — Vgl. D. R. P. 117267 (1899) und Einhorn und Seuffert, B. **43**, 2988 (1910).

[4]) B. **47**, 318 (1914).

äther aus, der nach dem Abdunsten im Vakuum das krystallisierende Reaktionsprodukt fast rein hinterläßt. Man löst wieder in Essigäther und fällt mit Ligroin.

Kohlensäureester kann man übrigens[1]) auch durch Erhitzen der in Benzol gelösten Substanz mit Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Calciumcarbonat[2]) darstellen. In diesen Derivaten macht man dann eine Methoxylbestimmung.

Daniel und Nierenstein haben[3]) die Carbalkyloxyderivate für die quantitative Bestimmung von Hydroxylen verwertet.

Die Methode hat speziell für die Gerbstoffchemie Bedeutung. Das Verfahren beruht auf der Verseifung von Carbalkyloxyderivaten:

$$R \cdot O \cdot COOR_1 + H_2O = R \cdot OH + CO_2 + R_1 \cdot OH$$

und bietet den Vorteil, daß Verschiebungen und Aufspaltungen des Moleküls, wie sie bei der Darstellung andrer Gerbstoffderivate[4]) vorkommen, dem

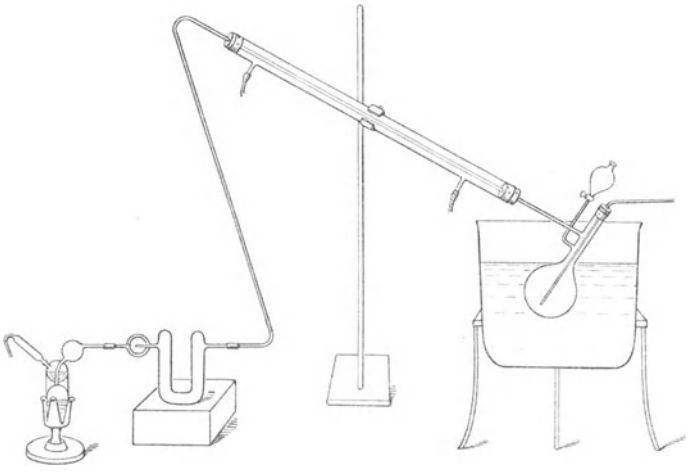


Fig. 233. Analyse der Carbomethoxyverbindungen.

Anschein nach nicht zu befürchten sind. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Wägen des bei der Verseifung entwickelten Kohlendioxyds.

Die Hydroxylbestimmung wird im vorstehenden Apparat (Fig. 233), dessen Anordnung aus der Zeichnung leicht zu entnehmen ist, ausgeführt. Wie eine Reihe von Versuchen ergeben hat, eignet sich 50proz. Pyridinlösung für die Verseifung der Derivate am besten. Man beschickt daher das U-Rohr mit einem Gemisch von 2 Teilen Calciumchlorid und 1 Teil Oxalsäure, so daß (was selten der Fall ist) eventuell übergehende Pyridindämpfe zurückgehalten werden können.

Für die Bestimmung löst man 0.3—0.5 g Substanz in 20—30 ccm Alkohol und bringt das Ölbad unter Einleiten von kohlendioxydfreier Luft auf 115—120°. Hierauf läßt man unter Vorwärmen des Tropftrichters

[1]) Syniewski, B. **28**, 1875 (1895). — Weidel, M. **19**, 229 (1898). — Rosauer, M. **19**, 557 (1898). — Kaufler, M. **21**, 994 (1900).

[2]) Weniger gut ist Alkalicarbonat, das auf die gebildeten Ester verseifend wirken kann.

[3]) B. **44**, 701 (1911).

[4]) Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, Stuttgart (1910), S. 34.

mit der Hand in drei Portionen 50 ccm Pyridinlösung hinzufließen und setzt das Erwärmen (120° ist die Maximaltemperatur!) und Einleiten von Luft während $^3/_4$—1 Stunde fort. Im ganzen dauert die Bestimmung $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Über Carbonate und Formylderivate der Phenole siehe die Literatur[1]).

Mit

Phenylessigsäurechlorid

arbeitet man nach Art der Schotten-Baumannschen Reaktion, indem man die in verdünnter Kalilauge gelöste Substanz mit überschüssigem Phenylacetylchlorid schüttelt.

Die Darstellung erfolgt am besten mit Thionylchlorid[2]).

Brenzschleimsäurechlorid

hat Baum[3]) empfohlen, namentlich für die Acylierung mehrwertiger Phenole.

Baum bezeichnet die Einführung des Rests der Brenzschleimsäure als Furoylierung.

Darstellung des Brenzschleimsäurechlorids.

Man erwärmt ein Gewichtsteil Brenzschleimsäure mit der 5fachen Menge Thionylchlorid 1—2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Man destilliert die Hauptmenge des Thionylchlorids auf dem Wasserbad und sodann mit freier Flamme ab; das Thermometer steigt rasch von 73° an und nachdem wenige Kubikzentimeter einer Zwischenfraktion übergegangen sind, die sich durch einmaliges Fraktionieren zerlegen läßt, destilliert bei 173° reines Brenzschleimsäurechlorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, ebenso wird vom Thionylchlorid wenig mehr als die berechnete Menge verbraucht.

Hervorzuheben wäre noch die stark aggressive Wirkung des Brenzschleimsäurechlorids. Es wirkt namentlich auf die Schleimhaut der Augen in weit heftigerer Weise als Benzoylchlorid, so daß man nur unter einem gut wirkenden Abzug damit arbeiten kann.

Beispiel: Difuroylresorcin.

Um Verharzung durch Alkali zu vermeiden, wird die Furoylierung in Pyridinlösung vorgenommen. 1 Teil Resorcin wird in der 5fachen Menge Pyridin gelöst und die berechnete Menge Säurechlorid tropfenweise unter guter Kühlung zugegeben.

Beim Eingießen der Pyridinlösung in Wasser scheidet sich die Substanz als Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert bildet es farblose, rechteckige, perlmutterglänzende Tafeln vom Schmelzpunkt 128—129°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther. Durch 2stündiges Erhitzen mit Barytwasser wird es, allerdings unter schwacher Braunfärbung, in die Komponenten gespalten.

Die Spaltung der Furoylderivate gelingt überhaupt immer durch Kochen mit Barytwasser[4]).

In der Regel wird die Furoylierung (wo keine Schädigung des Hydroxylderivats durch Alkali zu befürchten ist) nach Schotten-Baumann bewirkt.

---

[1]) Hinsberg, B. **23**, 2962 (1890). — Erdmann, B. **31**, 356 (1898).
[2]) Hans Meyer, M. **22**, 427 (1901).
[3]) Diss. Berlin (1903). — B. **37**, 2949 (1904).
[4]) Jaffé und Cohn, B. **20**, 2312 (1887).

## 4. Darstellung von Urethanen mit Harnstoffchlorid.

Mit Harnstoffchlorid reagieren nach Gattermann[1]) hydroxylhaltige Verbindungen nach der Gleichung:

$$NH_2COCl + ROH = HCl + NH_2COOR$$

unter Bildung der schön krystallisierenden Urethane.

Man läßt am besten molekulare Mengen der Komponenten in ätherischer Lösung aufeinander einwirken. Die Reaktion verläuft meist schon beim Stehn bei Zimmertemperatur quantitativ, nur bei mehrwertigen Phenolen ist schwaches Erwärmen nötig.

In dem Reaktionsprodukt wird der Stickstoff am besten als Ammoniak bestimmt.

Ein größerer Überschuß an Säurechlorid ist zu vermeiden, weil er zur Bildung von Allophansäureestern:

$$NH_2CONHCOOR$$

führen könnte.

### Darstellung von Harnstoffchlorid[2]).

30 g Salmiak werden in einem 4 cm weiten, 60 cm langen Glasrohr im Luftbad auf etwa 400° erhitzt und ein kräftiger Strom durch Schwefelsäure getrocknetes Phosgen darübergeleitet. Das Harnstoffchlorid destilliert dann als farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch über, die zuweilen zu zollangen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 50° erstarrt. Das Chlorid verflüchtigt sich schon bei 61—62° und polymerisiert sich bei längerm Stehn unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyamelid, aus welch letzterm Grund es sich empfiehlt, es 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.

Nach Kauffmann[3]) braucht man das höchst lästige Phosgen nicht zu isolieren, man leitet vielmehr das rohe, nach Erdmann[4]) bereitete Gas durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, die das mitgebildete Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid zurückhalten, dann direkt über den Salmiak.

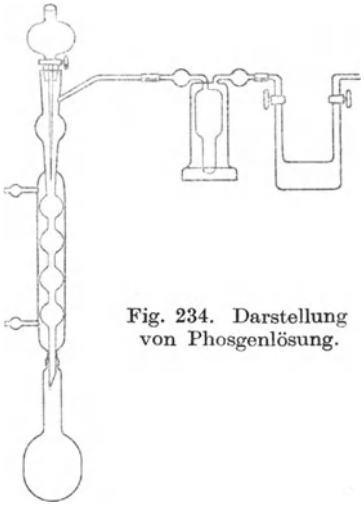


Fig. 234. Darstellung von Phosgenlösung.

### Darstellung der Phosgenlösung nach Erdmann.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbad zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter mit zur Spitze ausgezognem Hals 120 ccm 80proz. Oleum in der durch beistehende Zeichnung (Fig. 234) erläuterten Weise so zugegeben, daß jeder Tropfen Anhydrid zuerst in dem

[1]) Ann. **244**, 38 (1888). — Siehe auch Erdmann, B. **35**, 1860 (1902).

[2]) Gattermann und Schmidt, B. **20**, 858 (1887). — Gattermann, Ann. **244**, 30 (1888).

[3]) Ann. **344**, 70 (1905).

[4]) B. **26**, 1993 (1893).

senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäß herabfällt. Das in regelmäßigem Strom entwickelte Phosgen wird in ganz aus Glas geblasenen Waschflaschen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid zurückzuhalten.

Auch substituierte Harnstoffchloride haben in vielen Fällen gute Dienste geleistet. So ist nach Erdmann und Huth[1]) das Diphenylharnstoffchlorid:

$$(C_6H_5)_2NCOCl$$

speziell für Rhodinol- (Geraniol-) Bestimmungen sehr geeignet. Ebenso bewährt es sich für die Charakterisierung des Furfuralkohols (Erdmann[2]). Man erhitzt 5 g Furfuralkohol mit 11.5 g Diphenylharnstoffchlorid und 6.5 g Pyridin eine Stunde lang im kochenden Wasserbad, trägt in heißes Wasser ein und läßt erkalten. Die ausgeschiedne Krystallmasse wird aus Alkohol und Ligroin gereinigt. — Nerol wird gleichfalls als Diphenylcarbaminsäureester charakterisiert[3]).

### Darstellung des Diphenylharnstoffchlorids.

250 g Diphenylamin werden in 700 ccm Chloroform gelöst und 120 ccm wasserfreies Pyridin zugegeben. Diese Mischung kühlt man in einem Kolben auf 0° ab und leitet 147 g Phosgen ein. Nach 5—6stündigem Stehn destilliert man das Chloroform aus dem Wasserbad ab und krystallisiert den Rückstand aus 1500 ccm Weingeist um. Man erhält 300 g krystallisiertes Carbaminsäurechlorid, in der Mutterlauge bleibt salzsaures Pyridin. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus einem Liter Weingeist ist das Diphenylcarbaminsäurechlorid rein und zeigt den Schmelzpunkt 84°.

Nach Herzog[4]) ist das Diphenylharnstoffchlorid übrigens ganz allgemein ein ausgezeichnetes Reagens für Phenole und deren Derivate, mit Ausnahme der freien Phenolcarbonsäuren[5]).

Das betreffende Phenol wird mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Gewichtsmenge Diphenylharnstoffchlorid im Kölbchen mit Steigrohr eine Stunde lang in siedendem Wasser erhitzt, darauf die Lösung unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich ein rötlicher, mehr oder weniger verschmierter Krystallbrei ausscheidet. Nach dem Abgießen des Wassers und oberflächlichem Trocknen der Krystallmasse wird aus Ligroin, bei hochmolekularen Substanzen aus Alkohol, umkrystallisiert.

Löst man Diphenylharnstoffchlorid ohne Phenolzusatz in Pyridin, so bildet sich, namentlich rasch bei Belichtung, ein Additionsprodukt, Diphenylharnstoffchloridpyridin, das sich unter lebhafter Rotfärbung der ganzen Masse in Krystallen ausscheidet, und das aus wasserfreiem Alkohol-Äther in anfangs farblosen, bei 105—110° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann, die sich leicht wieder röten. Dieses Zwischenprodukt gibt mit Phenolen die

[1]) J. pr. (2), **53**, 45 (1896); (2), **56**, 7 (1897).

[2]) B. **35**, 1851 (1902). — Caryophyllin: Herzog, B. d. pharm. Ges. **1905**, 121. — Zimtaldehyd: Schimmel und Co., B. **1910**, I, 174.

[3]) Hesse und Zeitschel, J. pr. (2), **66**, 502 (1902). — Soden und Treff, B. **39**, 906 (1906).

[4]) B. **40**, 1831 (1907). — Basen: Dehn und Platt: Am. soc. **37**, 2122 (1915).

[5]) Herzog und Hâncu, B. **41**, 637 (1908). — Arch. **246**, 411 (1908). — Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2131 (1911). — Thoms und Baetcke, B. **45**, 3712 (1912).

entsprechenden Urethane in beßrer Ausbeute und reiner als Diphenylharnstoffchlorid selbst, doch wird seine Isolierung im allgemeinen nicht notwendig sein.

Zur Verseifung der Urethane erhitzt man in einer Druckflasche zwei Stunden lang im kochenden Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge, treibt das entstandne Diphenylamin mit Wasserdampf über, übersättigt mit Säure und erhält so das reine Phenol, das dann auch wieder durch Destillation mit Wasserdampf oder Ausschütteln isoliert wird.

Zur Identifizierung von Phenolen genügen Zehntelgramme Substanz, da die Ausbeute vorzüglich zu sein pflegt.

Mit Säuren liefert Diphenylharnstoffchlorid diphenylierte Säureamide (Herzog und Hâncu, a. a. O.).

Die Analyse der Diphenylurethane gibt namentlich bei hochmolekularen Phenolen keinen sichern Aufschluß über die Zusammensetzung der Substanzen, so zeigen z. B. Resorcin- und Phloroglucin-Diphenylurethan im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt nur um Zehntelprozente differierende Werte.

Nach Herzog und Hâncu[1]) kann man aber auf die Tatsache, daß Diphenylamin in Wasser vollkommen unlöslich ist, eine quantitative Spaltungsmethode dieser Substanzen aufbauen. Etwa ein Gramm Urethan und 8 ccm Alkohol werden mit überschüssiger Kalilauge, wie weiter oben angegeben, verseift, darauf das Produkt in einen Destillationskolben gegossen und die Druckflasche zweimal mit je 2 ccm Alkohol nachgespült.

Die nun folgende Wasserdampfdestillation wird so langsam ausgeführt, daß die milchige, mit Diphenylamin beladene Flüssigkeit nur tropfenweise übergeht. Sobald das Destillat klar abläuft, wird zum Hinübertreiben der schon im Kühler erstarrten Substanz durch heiße Wasserdämpfe das Kühlwasser abgestellt.

Nach ein bis höchstens zwei Tagen hat sich das gewonnene Diphenylamin vollkommen klar abgesetzt und wird auf einem bei 30° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, wieder bei 30° getrocknet und gewogen.

Die erhaltene Menge Diphenylamin, durch den Faktor 9.94 dividiert, gibt das entsprechende Gewicht an Hydroxyl.

Man erhält in der Regel etwas zuviel, bis etwa 1% des Hydroxylwerts, manchmal aber auch um den entsprechenden Betrag zu wenig.

## 5. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat[2]).

Durch Einwirkung molekularer Mengen Phenylisocyanat auf Hydroxylderivate entstehn Phenylcarbaminsäureester[3]) nach der Gleichung:

$$ROH + CO \cdot N \cdot C_6H_5 = ROCONHC_6H_5 .$$

Oft findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, in der Regel aber erhitzt man die berechneten Mengen der Komponenten im Kölbchen auf vorgewärmtem Sandbad rasch zum Sieden. Die eingetretene Reaktion

[1]) B. **41**, 638 (1908).

[2]) Siehe auch S. 509.

[3]) Hofmann, Ann. **74**, 3 (1850). — B. **18**, 518 (1885). — Snape, B. **18**, 2428 (1885). — W. Wislicenus, Ann. **308**, 233 (1890). — Knorr, Ann. **303**, 141 (1898). — Sack und Tollens, B. **34**, 4108 (1904). — Dieckmann, Hoppe und Stein, B. **37**, 4627 (1904). — Michael, B. **38**, 23 (1905). — Heinr. Goldschmidt, B. **38**, 1096 (1905). — Dieckmann und Breest, B. **39**, 3052 (1906).

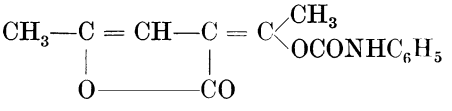
wird unter Schütteln und geringem Erwärmen zu Ende geführt[1]), eventuell noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt[2]).

Mehrwertige Phenole werden 10—16 Stunden im Einschlußrohr erhitzt (Snape[3]). Verbindungen, die bei dieser Temperatur Wasser abspalten, zersetzen das Phenylisocyanat in Kohlendioxyd und Carbanilid[4]).

Auch beim Kochen im offnen 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, Petroläther, Essigester oder Äther-Petroläther um, wobei der schwerlösliche Diphenylharnstoff zurückbleibt.

Man kann auch das überschüssige Phenylisocyanat im Vakuum abdestillieren[5]).

Manche Urethane vertragen weder Erhitzen 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 zurückerhalten[6]).

Treten elektronegative Gruppen substituierend in den Hydroxylträger ein, so nimmt die Reaktionsfähigkeit ab oder erlischt ganz.

So gibt Pikrinsäure selbst bei 180° unter Druck keinen Carbaminsäureester[7]) und ebensowenig reagiert Triphenylcarbinol[8]).

Klobb arbeitet in Benzollösung[9]), Maquenne[10]) in Pyridinlösung. Die auf diese Art dargestellten Urethane der Zuckerarten können zur quantitativen Bestimmung der letztern durch Wägung des Derivats dienen[11]). Auch für die Reindarstellung von Alkoholen sind die Phenylurethane geeignet[12]).

Phenylisocyanat und Mercaptane: Goldschmidt und Meißler, B. **23**, 272 (1890).

Über einen Fall von anormaler Wirkung: Eckart, Arch. **229**, 369 (1891).

Über „Aktivierung" des Phenylisocyanats mit einer Spur Alkali (Natriumacetat) siehe Dieckmann, Hoppe und Stein, B. **37**, 3370, 4627 (1904). —

Vallée[13]) empfiehlt als Katalysator metallisches Natrium. Zur Darstellung der Urethane werden die Komponenten in Benzollösung mit $^1/_2$—1% Natrium

---

[1]) Tesmer, B. **18**, 969 (1885).
[2]) E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 21.
[3]) B. **18**, 2428 (1885).
[4]) Beckmann, Ann. **292**, 16 (1896).
[5]) Ciamician und Silber, B. **43**, 1348 (1910).
[6]) Ann. **303**, 141 (1899).
[7]) Gumpert, J. pr. (2) **31**, 119 (1885); (2) **32**, 278 (1885).
[8]) Knoevenagel, Ann. **297**, 141 (1897).
[9]) Bull. (3) **35**, 741 (1906).
[10]) Bull. (3) **31**, 854 (1904).
[11]) Maquenne und Goodwin: Bull. (3) **31**, 430, 433 (1904).
[12]) Bloch, Bull. (3) **31**, 49 (1904).
[13]) Bull. (4) **3**, 185 (1908). — Thèse, Paris 1908, S. 81. — Tschugaeff und Glebko, B. **46**, 2752 (1913). — Ebenda Angaben über die Verwendung von Menthyl- und Fenchylisocyanat.

kurze Zeit (15—30) Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, oder auch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehn gelassen, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet und der Rückstand bis zum Festwerden über Paraffin unter Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrt, auf Ton abgepreßt und umkrystallisiert[1]).

Darstellung von Phenylisocyanat[2]).

Je 15 g käufliches Phenylurethan werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fraktionierkolben gesammelt. Einmaliges Destillieren genügt, um ein reines Präparat zu erzielen. (Sdp. 162—163°.)

Die Ausbeute beträgt 52—53%.

Michael[3]) destilliert je 50 g Phenylurethan mit 30 g Phosphorpentoxyd bei 100 mm (140—170°) aus einem Metallbad.

Nach einem patentierten Verfahren[4]) kann man zweckmäßig auch folgendermaßen vorgehn: 13 Teile trocknes Anilinchlorhydrat werden mit 11 Teilen Phosgen, die in 40 Teilen Benzol gelöst sind, unter Druck auf 120° erhitzt. Man bläst die nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + COCl_2 = C_6H_5NCO + 3\,HCl$$

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° Phenylisocyanat überdestilliert. Durch nochmalige Destillation wird es vollkommen rein gewonnen. Aus salzsaurem p-Phenetidin und Phosgen erhält man auf ähnliche Weise p-Äthoxyphenylisocyanat $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NCO$.

Gleich dem Phenylisocyanat liefert auch das, wie später[5]) ausgeführt wird, für die Abscheidung von Aminokörpern wichtige

## 6. α-Naphthylisocyanat

mit den Alkoholen Verbindungen, die in gewissen Fällen zu ihrer Identifizierung dienen können[6]). Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn die Derivate des Phenylisocyanats nicht krystallisiert erhalten werden können.

Namentlich für die Abscheidung kleiner Mengen aliphatischer Alkohole, die relativ wenige krystallisierte Derivate geben, ist dieses Reagens sehr geeignet. Durch sein großes Molekulargewicht erhöht es die Menge der abzuscheidenden Substanz und verleiht der Verbindung gutes Krystallisationsvermögen.

Die Derivate entstehn nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7N : CO + HO \cdot R = C_{10}H_7NHCOOR$$

bei primären Alkoholen oft schon bei gelindem Erwärmen. Bei den sekundären und tertiären Alkoholen sind die Ausbeuten meist schlechter.

Stets muß für völligen Ausschluß von Wasser Sorge getragen werden.

---

[1]) Manchmal nützen auch diese „Aktivierungsmittel" nichts: Abelmann, B. **43**, 1577 (1910).

[2]) Goldschmidt, B. **25**, 2578, Anm. (1892).

[3]) B. **38**, 22 (1905).

[4]) D. R. P. 133 760 (1902).

[5]) Siehe S. 778.

[6]) Neuberg und Kansky, Bioch. **20**, 445 (1909). — Elze, Ch. Ztg. **34**, 538 (1910). — Neuberg und Hirschberg, Bioch. **27**, 339 (1910).

Meist genügt Erwärmen, höchstens bis zum beginnenden Sieden am Steigrohr, worauf die Reaktion unter Wärmeentwicklung von selbst weiter verläuft.

Das Urethan fällt meist nach kurzem Stehn, manchmal erst nach Stunden, wobei Reiben mit dem Glasstab gute Wirkung tut, krystallinisch aus.

Man kocht mit Ligroin aus und filtriert von etwas unlöslichem Dinaphthylharnstoff. Das entsprechend konzentrierte Filtrat pflegt dann die Naphthylisocyanatverbindung in schönen Krystallen auszuscheiden.

Zur Darstellung[1]) der Naphthylurethane der Terpenreihe läßt man das Gemisch der Komponenten entweder einige Tage lang stehn, oder erhitzt einige Stunden lang auf dem Wasserbad. Die Derivate pflegen erst nach einiger Zeit zu krystallisieren und können dann aus verdünntem Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert werden. Das Gemisch von Isocyanat und Terpineol war selbst nach 6 Tagen noch nicht fest geworden; man unterwarf deshalb die ölige Masse der Einwirkung eines Dampfstroms und behandelte den festen Rückstand mit siedendem Petroläther. Schließlich wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Naphthylisocyanat haben Willstätter und Hocheder[2]) auch zur Charakterisierung des Phytols benutzt.

Als Nebenprodukt entstand bei 281—282° schmelzender Dinaphthylharnstoff.

Die Naphthylderivate machen gelegentlich bei der Elementaranalyse Schwierigkeiten und liefern wesentlich zu niedrige Kohlenstoffwerte[3]). Siehe übrigens Neuberg und Kansky, Bioch. **20**, 447, 449 (1909).

### 7. Carboxäthylisocyanat $OC:NCO_2C_2H_5$[4]).

Darstellung von Carboxäthylisocyanat. 60 g Urethan werden in 1 l absolutem Äther gelöst und 29 g Natriumdraht hinzugefügt. Zur Einleitung der Reaktion wird die Mischung, die mit einem gut wirkenden, mit Chlorcalciumrohr verschloßnen Rückflußkühler versehen ist, in ein Gefäß mit warmem Wasser gestellt. Nach kurzer Zeit beginnt die Wasserstoffentwicklung und die Umwandlung des Natriums vollzieht sich sehr energisch. Nach etwa 2—3 Stunden hat sich ein großer Teil des Metalls gelöst und in eine weiße, gequollene Masse verwandelt. Zu dieser läßt man 140 g Chlorkohlensäureester langsam und sehr vorsichtig hinzufließen, wobei der Niederschlag unter starker Erwärmung pulvrige Beschaffenheit annimmt, und das noch unangegriffne Metall aufgelöst wird. Nachdem der Ester eingetragen ist, überläßt man das Gemisch noch einige Stunden sich selbst, filtriert dann, laugt den Niederschlag mit Äther aus und destilliert letztern ab.

Das zurückbleibende Öl, 127 g, wird im Vakuum fraktioniert, wobei unter 12 mm Druck nach einem Vorlauf von ca. 16 g, der hauptsächlich aus unverändertem Urethan besteht, zwischen 143—147° die Hauptmenge übergeht. Bei nochmaligem Fraktionieren unter 12 mm erhält man 100 g bei 146—147° siedenden Stickstofftricarbonsäureester.

50 g desselben werden mit etwa der doppelten Menge Phosphorpentoxyd gut gemischt und in einem geräumigen Fraktionierkolben in einem Bad auf ca. 120° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt unter lebhafter Gasentwicklung

[1]) Bericht von Schimmel & Co., **1906**, II, 38.

[2]) Ann. **354**, 253 (1907). — Hämopyrrolidin: Willstätter und Asahina, B. **44**, 3707 (1911).

[3]) Roure-Bertrand fils, B. (2), **5**, 49 (1907).

[4]) Diels, B. **36**, 740 (1903). — Diels und Wolf, B. **39**, 686 (1906). — Jacoby, Diss. Berlin (1907). — Diels und Jacoby, B. **41**, 2397 (1908).

Reaktion ein und das entstehende Isocyanat destilliert als farblose Flüssigkeit in die durch eine Kältemischung gut gekühlte und vor Luftfeuchtigkeit gut geschützte Vorlage. Sobald kein Äthylen mehr entweicht, was man leicht durch Anzünden des Gases während der Reaktion erkennen kann, unterbricht man den Versuch und reinigt das in der Vorlage befindliche Reaktionsprodukt durch eine zweite Destillation, wobei nahezu die ganze Menge konstant bei 115—116° übergeht. Die Ausbeute an diesem analysenreinen Produkt beträgt 8 g.

Das Carboxäthylisocyanat ist eine wasserhelle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem, sehr stechendem Geruch.

Gegen Wasser ist es äußerst empfindlich. Schon kurzes Stehn an feuchter Luft genügt, um es unter Abscheidung eines krystallinischen Produkts zu zersetzen. Dieses ist identisch mit dem bei 107° schmelzenden Carbonyldiurethan. Nachdem das Isocyanat (1 Molekül) zuerst 1 Molekül Wasser unter Bildung von Urethan aufgenommen hat, addiert dieses ein zweites Molekül Carboxäthylisocyanat.

Etwas weniger heftig, aber meist sehr glatt reagiert Carboxäthylisocyanat mit Alkoholen und Phenolen. Diese Reaktion ist um so mehr den andern Hilfsmitteln zur Hydroxylbestimmung als gleichwertig an die Seite zu stellen, als sie durch ihren einfachen und glatten Verlauf keinerlei Schwierigkeiten bietet und dabei gleichzeitig ausgezeichnete Ausbeuten liefert.

Der zu prüfende Körper wird meist in einem indifferenten Lösungsmittel aufgelöst und mit dem Carboxäthylisocyanat, von dem zur Erzielung bessrer Ausbeuten ein kleiner Überschuß angewendet wird, zusammengebracht. Man überläßt das Gemisch sich selbst oder führt die Reaktion durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende. Die Beendigung der Umsetzung wird durch das völlige Verschwinden des charakteristischen, stechenden Geruchs angezeigt. Das Additionsprodukt fällt dann von selbst aus, oder es wird durch Abdunsten des Lösungsmittels isoliert.

Bei dieser Reaktion entstehn mit Alkoholen und Phenolen die zum Teil sehr schön krystallisierenden gemischten Ester der Iminodicarbonsäure:

$$NH\begin{matrix}<CO_2R\\<CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Diese Derivate können mittels der Zeiselschen Äthoxylbestimmungsmethode bequem analysiert werden. Siehe S. 749.

## 8. Alkylierung der Hydroxylgruppe[1]).

Der Hydroxylwasserstoff der Phenole und vieler Alkohole läßt sich alkylieren und in den so entstehenden Äthern kann man nach Zeisel die Zahl der eingetretenen Alkylgruppen ermitteln.

Da die Phenoläther sich in der Regel nicht durch Alkalien verseifen lassen, ist dadurch meist auch die Möglichkeit gegeben, in Oxysäuren Carboxyl- und Hydroxylgruppe zu unterscheiden.

## 9. Benzylierung der Hydroxylgruppe[2]).

Siehe hierüber S. 501.

Das dargestellte Produkt wird der Elementaranalyse unterworfen, bzw. bei Nitrobenzylderivaten eine Stickstoff- oder Nitrobestimmung vorgenommen.

[1]) Siehe S. 492. — Über Phenoläther aus Kohlensäureestern: Einhorn, B. **42**, 2237, 2772 (1909). — D. R. P. 224 160 (1910).

[2]) Siehe auch Haase und Wolffenstein, B. **37**, 3231 (1904).

### 10. Einwirkung von Natriumamid siehe S. 485.

### 11. Darstellung von Dinitrophenyläthern[1]).

Die leichte Beweglichkeit des Chlors im 1-Chlor-2.4-Dinitrobenzol ermöglicht die Bildung der verschiedensten Dinitrophenyläther. Man löst das Chlordinitrobenzol in dem betreffenden Alkohol auf, setzt auf je 1 g 0.25 g 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.

Phenole löst Landau[2]) in Natronlauge, gibt etwas mehr als die berechnete Menge Chlordinitrobenzol zu und schüttelt.

### 12. Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen nach Tschugaeff und Zerewitinoff[3]).

Nachdem schon Hibbert und Sudborough[4]) die Tschugaeffsche Reaktion[5]) zu einer quantitativen auszugestalten versucht hatten, ist von Zerewitinoff[6]) ein recht allgemein anwendbares Verfahren ausgearbeitet worden.

Als Lösungsmittel für die magnesiumorganische Verbindung und für die zu untersuchende Substanz kann man Äthyläther nicht gebrauchen, da seine Dampfspannung sich selbst bei unbedeutenden Temperaturschwankungen merklich ändert, was natürlich auch die Resultate der Bestimmungen stark beeinträchtigt. Aus diesem Grund wird, dem Vorschlag Hibberts und Sudboroughs folgend, der hochsiedende Amyläther, dessen Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur vernachlässigt werden kann, als Lösungsmittel benutzt.

Man bekommt hierbei befriedigende Resultate, aber es löst sich nur eine relativ kleine Zahl der in Frage kommenden Substanzen in diesem Medium auf.

Weit allgemeiner anwendbar erwies sich das Pyridin[7]).

Das käufliche Präparat wird mit Bariumoxyd 7—10 Tage stehn gelassen, unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert und in gut verschloßnen, hohen[8]) Flaschen über Bariumoxyd aufgehoben.

Es bildet mit magnesiumorganischen Verbindungen Komplexe, etwa von der Zusammensetzung:

$$(C_5H_5N)_2 \cdot JMgCH_3 \cdot O(C_5H_{11})_2,$$

die beim Zusammentreffen mit hydroxylhaltigen Substanzen ganz ebenso wie das freie $CH_3 \cdot MgJ$ reagieren. — Nur bei längerm Stehn oder Erhitzen reagiert auch das Pyridin unter Gasentwicklung mit.

---

[1]) Willgerodt, B. **12**, 762 (1879), siehe auch Vongerichten, Ann. **294**, 215 (1896). — D. R. P. 75 071 (1894). — D. R. P. 76 504 (1894). — Werner, B. **29**, 1151, 1156 (1896).

[2]) Diss. Zürich (1905), S. 24.

[3]) Anwendung zur Wasserbestimmung: Zerewitinoff, Z. anal. **50**, 680 (1911).

[4]) B. **35**, 3912 (1902). — Proc. **19**, 285 (1904). — Soc. **95**, 477 (1909).

[5]) Siehe S. 476.

[6]) B. **40**, 2023 (1907); **41**, 2233 (1908); **43**, 3590 (1910); **47**, 1659 (1914). — Windaus, B. **41**, 618 (1908). — Oddo, B. **44**, 2040 (1911).

[7]) Es wird auch gelegentlich Anisol, Phenetol, Xylol und Mesitylen benutzt, aber ohne sonderliche Vorteile.

[8]) Damit beim Ausgießen des Pyridins kein Bariumhydroxyd mit herausgelangt, was sorgfältig vermieden werden muß.

Zur Herstellung von Methylmagnesiumjodid[2]) werden 100 g ganz trockner, über Natrium destillierter Amyläther oder Pyridin[3]), 9.6 g Magnesiumband und 35.5 g trocknes Methyljodid in Arbeit genommen und einige Jodkrystalle hinzugefügt. Die Reaktion beginnt von selbst; sollte sie aber nach einiger Zeit noch nicht eintreten, so wird die Mischung schwach erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man die Ingredienzien noch 1—2 Stunden unter Rückfluß auf einem stark siedenden Wasserbad und darauf noch einige Zeit mit absteigendem Kühler, um das nicht in Reaktion getretene Methyljodid zu entfernen; dies ist wegen der beträchtlichen Dampfspannung des Methyljodids und weil das Pyridinjodmethat unter Äthanbildung reagiert, von Wichtigkeit. Die gewonnene magnesiumorganische Verbindung kann in einer gut verkorkten, mit Paraffin überzogenen Flasche längere Zeit (3—4 Wochen) ohne Veränderung aufbewahrt werden.

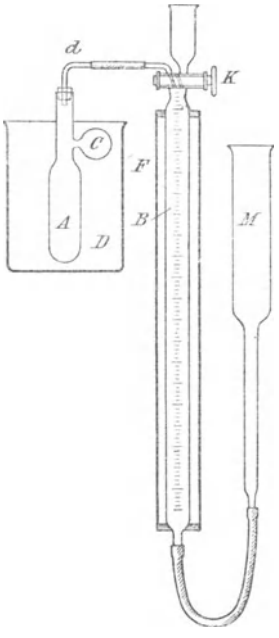



Fig. 235.

Die Bestimmung[4]) selbst wird in einem Apparat (Fig. 235) ausgeführt, der im wesentlichen aus 2 Teilen besteht: 1. aus einem Gefäß *A*, in dem sich die Reaktion zwischen $CH_3 \cdot MgJ$ und der zu untersuchenden Substanz abspielt und 2. aus einem Apparat, der nach dem Typus des Lungeschen Nitrometers hergestellt ist, und in dem das entweichende Gas gemessen wird.

Damit richtige Resultate erhalten werden, müssen alle Apparate und Reagenzien vollkommen trocken sein. Das Gefäß *A* wird zweckmäßig dadurch getrocknet, daß man etwa 15 Minuten einen trocknen Luftstrom hindurchleitet.

*A* wird in der Klammer des Stativs in vertikaler Lage befestigt, und durch einen Trichter (Fig. 236) wird die zu untersuchende Substanz aus einem kleinen Reagensgläschen eingeführt. Das Gewicht der angewendeten Substanz beträgt in der Regel (je nach dem Molekulargewicht des Körpers und nach der Hydroxylzahl) 0.03—0.2 g. Durch denselben Trichter wird das Lösungsmittel (ca. 15 ccm) eingebracht und durch einen Überschuß des letztern die am Trichter haften gebliebene Substanz in *A* hineingespült. Wird hierbei Pyridin genommen, so muß die Einfüllung möglichst rasch erfolgen, da sonst Feuchtigkeit aus der Luft absorbiert werden könnte. Nachdem man den Trichter herausgenommen und *A* mit einem Pfropfen geschlossen hat, bringt man die Substanz durch vorsichtiges Umschütteln in Lösung. Danach stellt man *A* schräg auf und zwar so, daß die Lösung

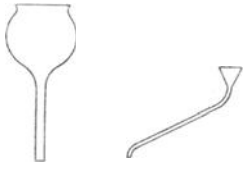


Fig. 236. Fig. 237.

Bestimmung von Hydroxylgruppen nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

---

[1]) Zerewitinoff, B. **47**, 2417 (1914).
[2]) Oddo benutzt Äthylmagnesiumjodid.
[3]) Käufliches Produkt von Kahlbaum: (Pyridin I).
[4]) Gewichtsanalytische Bestimmung: Oddo, B. **44**, 2048 (1911).

nicht in die Kugel *C* hinein kommen kann. Mit Hilfe des Fig. 237 abgebildeten Trichters werden in *C* etwa 5 ccm der magnesiumorganischen Verbindung (in Lösung) eingegossen. Darauf verschließt man *A* fest mit einem Kautschukpfropfen, der mit Hilfe des Gasableitungsrohrs *d* und des Kautschukschlauchs mit dem Meßapparat in Verbindung steht. Um die Temperatur in *A* einzustellen, benutzt man das Wasserbad *D*, in dem man dieselbe Temperatur einhält, wie in der ebenfalls mit Wasser gefüllten Hülse *F*; innerhalb 10 Minuten wird die Temperatur konstant. Während dieser Zeit fällt gewöhnlich der Druck in *A*, wohl infolge einer geringen Sauerstoffabsorption durch die magnesiumorganische Verbindung. Um in dem Apparat wieder Atmosphärendruck herzustellen, nimmt man einfach für einen Augenblick den Zweiweghahn *K* heraus und setzt ihn sofort wieder ein. Darauf bringt man mit Hilfe von *K* die Röhre *B* mit der Außenluft in Verbindung, hebt dann den mit Quecksilber gefüllten Trichter *M*, bis letzteres alle Luft aus *B* verdrängt hat und bis es dicht an die Öffnung des Hahns steigt, dreht dann diesen um 90°, senkt *M* und befestigt den Trichter in einer Stativklammer. Sobald der Apparat in solche Lage gebracht ist, vermischt man, ohne weiter zu zögern (um weitre Absorption von Sauerstoff durch die magnesiumorganische Verbindung zu verhüten), das Methylmagnesiumjodid mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz. Dazu nimmt man *A* (am bequemsten mit der linken Hand) und läßt, indem man es schief hält, die magnesiumorganische Verbindung aus *C* nach *A* hinüberfließen: zugleich dreht man (mit der rechten Hand) *K* so um, daß *A* mit *B* in Verbindung tritt. Bei starkem Schütteln von *A* erfolgt lebhafte Gasausscheidung und das Quecksilber in *B* sinkt in raschem Tempo. Sobald das Quecksilber langsam zu fallen beginnt und das Gasvolumen aufhört sich zu vergrößern, setzt man *A* wieder in das Wasserbad zur Erzielung der ursprünglichen Temperatur, wozu etwa 5—7 Minuten erforderlich sind. Hierbei sinkt die Temperatur und es findet infolgedessen Volumkontraktion statt. Wird hierbei Pyridin als Lösungsmittel verwendet, so muß man diese Kontraktion sorgfältig verfolgen und, sobald sie aufhört, sofort die Ablesung des Volumens vornehmen, da sonst in der Regel stetiges, wenn auch langsames Ansteigen des Gasvolumens erfolgt. Man soll deshalb immer das Minimum des Gasvolumens notieren und es der weitern Berechnung zugrunde legen. Falls Amyläther angewendet wird, erfolgt keine Volumvergrößerung und das Gasvolumen ändert sich nicht mehr, wenn die Temperatur einmal konstant geworden ist.

Gleichzeitig mit der Volumbestimmung werden auch die Temperatur des Gases und der Barometerstand notiert. Wird Pyridin gebraucht, so ziehe man vom beobachteten Barometerstand 16 mm ab, die der Dampfspannung des Pyridins bei 18° entsprechen. Das erhaltene Gasvolumen wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen wird nach der Formel:

$$x = (\%\ \mathrm{OH}) = \frac{0.000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.0764\,\frac{V}{S}$$

berechnet, in der 0.000719 das Gewicht von 1 ccm Methan bei 0° und 760 mm bedeutet; 16 das Molekulargewicht von $CH_4$, 17 das von OH; V das Volumen des ausgeschiednen Methans auf 0° und 760 mm reduziert und in Kubikzentimetern ausgedrückt; S das Gewicht der zu untersuchenden Substanz in Grammen.

Bei krystallwasserhaltigen Substanzen reagieren beide Wasserstoffatome des Wassers und müssen entsprechend in Rechnung gestellt werden. Die Formel lautet in diesem Fall :

$$x = (\%\,H) = \frac{V \cdot 0.000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.00449\,\frac{V}{S}\,.$$

Wenn man die Bestimmung in einem indifferenten Gas ausführen will, was aber kaum jemals notwendig sein wird, so wird *A* (Fig. 235) mit einem seitlich angebrachten Rohr versehen, das beinahe bis zum Boden reicht und durch das der Apparat mit sorgfältig getrocknetem Gas gefüllt wird. Methan ist hierbei dem Stickstoff vorzuziehen, da letzterer verhältnismäßig schwieriger in absolut reinem Zustand, ohne Beimengung von Stickoxyden, zu erhalten ist.

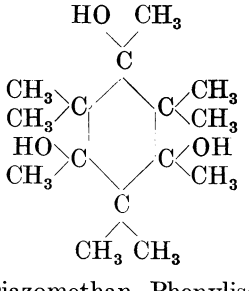
Recht bequem erscheint die Anwendung der Methode zur Bestimmung der Hydroxyle in Säuren. Kombiniert man nämlich die Resultate der Hydroxylbestimmung mit den Ergebnissen der Titration, so erhält man sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität (Carboxylzahl) und der Atomigkeit (Carboxyl- + Alkoholhydroxylzahl) der betreffenden Säure.

Zu den Vorzügen der Methode gehört auch der Umstand, daß die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und hydroxylhaltigen Körpern sich bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von stark wirkenden Reagenzien abspielt, ein Vorzug, welcher z. B. der Acetylierungsmethode nicht zukommt. Aus diesem Grund ist bei der angegebnen Reaktion die Möglichkeit sekundärer Prozesse (z. B. der Anhydrisierung der Hydroxylverbindungen), die sonst die Genauigkeit der Analysenresultate beeinträchtigen könnten, so gut wie ausgeschlossen.

Das Verfahren hat auch in der Flavongruppe vorzügliche Resultate geliefert.

Es erlaubt, Hydroxylgruppen nachzuweisen, die sonst auf keinerlei Art zu konstatieren sind.

So ist das Reaktionsprodukt des Hexamethylphloroglucins mit dem Grignardschen Reagens:



gegen Essigsäureanhydrid, Diazomethan, Phenylisocyanat, Dimethylsulfat und Benzoylchlorid vollkommen resistent[1]); nach der Methode von Zerewitinoff werden aber alle drei Hydroxylwasserstoffe quantitativ in Reaktion gebracht[2]).

Schließlich sei bemerkt, daß der zur Hydroxylbestimmung benutzte Amyläther[3]) aus den Rückständen leicht regeneriert werden kann.

---

[1]) Herzig und Erthal, M. **32**, 505 (1911).

[2]) Herzig, M. **35**, 74 (1914).

[3]) Darstellungsmethode für Amyläther: Schroeter und Sondag, B. **41**, 1922 (1908). — D. R. P. 200 150 (1908).

Man behandelt zu diesem Zweck die angesammelten Rückstände zur Entfernung von Pyridin mit verdünnter Salzsäure, scheidet die obere Ätherschicht ab und behandelt sie noch mehrmals in ganz ähnlicher Weise. Schließlich wäscht man mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und destilliert über Natrium. Auf diese Weise gelingt es, den größten Teil des ursprünglich angewendeten Amyläthers in reinem Zustand zurückzugewinnen.

Nach dieser Methode können auch Sulfhydrylgruppen (S. 929) Imid- und Amingruppen[1]) bestimmt werden, und überhaupt alle „aktiven" Wasserstoffatome[2]).

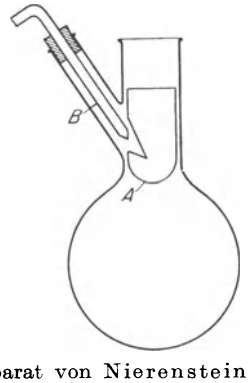



Fig. 238. Apparat von Nierenstein und Spiers.

Nierenstein und Spiers[3]) haben den Apparat in der durch Fig. 238 erkennbaren Weise modifiziert. Die Grignardlösung befindet sich in dem Gefäß *A*, das durch Einschieben des Glasstabs *B* gegen seine Wandung zertrümmert wird. Die Manipulation wird dadurch sehr vereinfacht.

[1]) Ostromisslensky, B. **41**, 3025 (1908). — Sudborough und Hibbert, Soc. **95**, 477 (1909). — Hibbert, Proc. **28**, 15 (1912). — Soc. **101**, 328 (1912). — Hibbert und Wise, Soc. **101**, 344 (1912). — Liebermann, Ann. **404**, 295 (1914).

[2]) Zerewitinoff, B. **41**, 2233 (1908); **42**, 4806 (1909); **43**, 3590 (1910).

[3]) B. **46**, 3152 (1913).

Zweites Kapitel.

# Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe[1].

Erster Abschnitt.

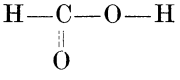
## Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe.

### 1. Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe.

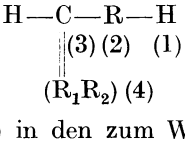
Der qualitative Nachweis einer freien Carboxylgruppe ist nicht immer leicht zu führen. Charakterisiert ist diese Gruppe vor allem durch das leicht bewegliche, ionisierbare Wasserstoffatom, das leicht durch positive Reste vertreten werden kann (Salzbildung, Esterbildung), sowie durch die Fähigkeit des Hydroxyls, durch negative Substituenten (Chlorid-, Anhydrid-, Amidbildung) verdrängt zu werden.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der Carboxylgruppe hängt nun nicht allein von dem Vorhandensein des Hydroxyls oder der Carbonylgruppe ab, sondern von einer bestimmten Kombination beider Gruppen (Vorländer).

Schematisch kann man beispielsweise die Ameisensäure:



schreiben. Für den Säurecharakter dieser Substanz ist nur die Gruppierung

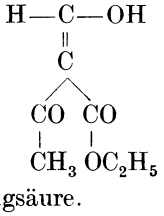


von negativen Resten ($RR_1R_2$) in den zum Wasserstoff relativen Stellungen

2, 3 und 4

bestimmend.

Daher sind auch nach Claisen[2]) die Oxymethylenverbindungen vom Typus des Oxymethylenacetessigesters:



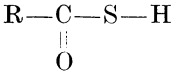
Säuren, von der Stärke der Essigsäure.

[1]) Über die Konstitution der Carboxylgruppe: Ida Smedley, Proc. **25**, 16 (1909). — Soc. **95**, 231 (1909). — Redgrove, Ch. News **99**, 109 (1909).

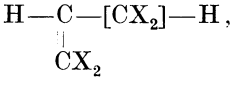
[2]) Ann. **297**, 14 (1897). — Vgl. Knorr, Ann. **293**, 70 (1896).

Ist in der Stellung 4 nur ein negativer Rest vorhanden, so sind die betreffenden Substanzen zwar auch noch Säuren, aber viel schwächere; am schwächsten sind sie dann, wenn sie neben dem einen negativen Rest das stark positive Alkoholradikal enthalten.

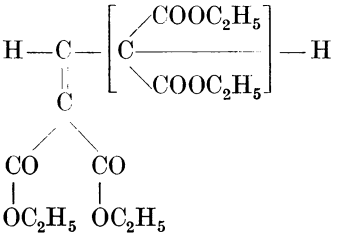
Daß auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch andre negative Elemente oder Atomgruppen vertreten werden kann, ohne daß der Säurecharakter der Substanz verschwindet, geht aus dem Verhalten der Thiosäuren:



und der Methenylverbindungen:

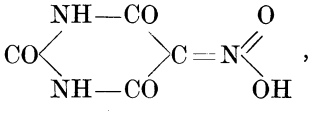


z. B. des Dicarboxyglutaconsäureesters:

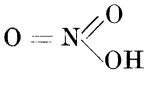


hervor.

Analog besitzt die Nitrobarbitursäure:

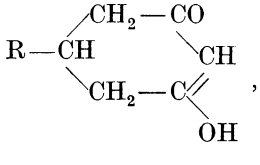


wie Claisen hervorhebt, nach Hollemans Untersuchungen etwa die Stärke der Salzsäure, was leicht verständlich erscheint, wenn man sie als Derivat der Salpetersäure:



auffaßt.

Andre Substanzen von Säurecharakter[1]) sind die Hydroresorcine[2]):

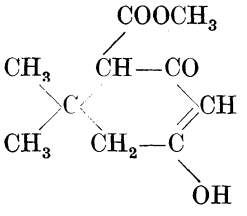


bei denen überdies noch eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Ringschluß, gegenüber den acyclischen $\beta$-Diketonen usw., zu konstatieren ist.

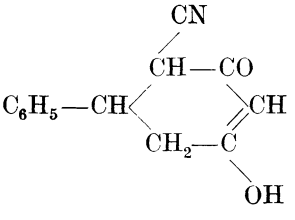
[1]) Über Heterohydroxylsäuren siehe S. 596.

[2]) Vorländer, Ann. **294**, 253 (1896); **308**, 184 (1899). — B. **34**, 1633 (1901).

Während Hydroresorcin und seine Homologen etwas schwächer sind als Essigsäure, repräsentieren die Ester und Nitrile der Hydroresorcylsäuren, z. B. Dimethylhydroresorcylsäuremethylester:



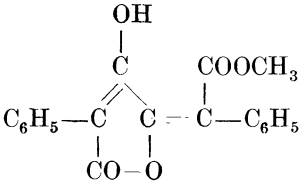
und das Nitril der Phenylhydroresorcylsäure:



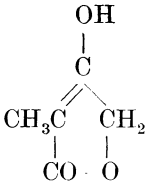
sehr starke Säuren.

Ferner sind auch die Oxylactone[1]) als „Säuren" aufzufassen, so z. B.

Vulpinsäure:

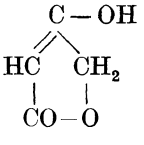


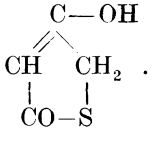
Tetrinsäure:



und besonders deren Stammsubstanz,

Tetronsäure[2]): sowie Thiotetronsäure[3]):





Schließlich sind hier noch die in den Orthostellungen negativ substituierten Phenole anzuführen, welche, wie:

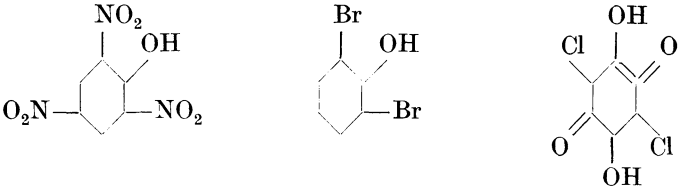
---

[1]) Möller und Strecker, Ann. **113**, 56 (1860). — Spiegel, Ann. **219**, 1 (1883). — Hantzsch, B. **20**, 2792 (1887). — Moscheles und Cornelius, B. **21**, 2603 (1888). — Bredt, Ann. **256**, 318 (1890). — Wolff, Ann. **288**, 1 (1895); **291**, 226 (1896). — Wislicenus und Beckhann, Ann. **295**, 348 (1897). — Hoene, Diss., Kiel (1904). S. 37.

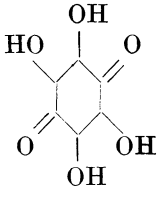
[2]) Auch das Anilid, Semicarbazon, Oxim und Hydrazon der $\alpha$-Acetyltetronsäure sind sauer und lösen sich in Soda und Ammoniak. Benary, B. **42**, 3912 (1909); **43**, 1065 (1910).

[3]) Benary, B. **46**, 2107 (1913).

Pikrinsäure: oo-Dibromphenol: Chloranilsäure:



Tetraoxychinon[1]):



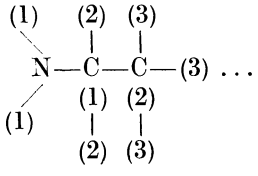
sich in vielen Stücken wie echte starke Säuren verhalten.

Inwieweit die angeführten Gruppen säureähnlicher Körper die typischen Carboxylreaktionen zu zeigen befähigt sind, wird bei der Besprechung der einzelnen Reaktionen erörtert werden.

Während also unter gewissen Umständen auch andre als carboxylhaltige Substanzen ein bewegliches, ionisierbares Wasserstoffatom aufweisen, gibt es anderseits echte Carbonsäuren, deren acider Charakter mehr oder weniger maskiert ist. Es sind dies namentlich verschiedne Arten von Aminosäuren, für deren Verhalten sich nach Hans Meyer[2]) folgende Regeln aufstellen lassen:

Die Größe der Acidität der verschiednen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, die ein Äquivalent der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, schwankt zwischen 0 und 1; alkalisch reagierende Aminosäuren sind nicht mit Sicherheit bekannt. Ihre Existenz ist auch aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich.

Das Verhalten der einzelnen Säuren wird ausschließlich durch den elektrochemischen Charakter der dem Aminostickstoff zunächst befindlichen Gruppen bedingt. Gruppen, die sich in größerer Entfernung als (2) vom Stickstoff befinden, üben nur mehr sehr geringen Einfluß auf die Stärke der Aminosäure aus.



Aminosäuren, die in (1) und (2) ausschließlich positive Gruppen enthalten, sind durchwegs neutral oder äußerst schwach sauer (primäre und

[1]) Nietzki und Benckiser, B. **18**, 1837 (1885). — Siehe auch S. 596.

[2]) M. **21**, 913 (1900); **23**, 942 (1902). — Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren siehe noch Winkelblech, Z. phys. **36**, 546 (1901) und Veley, Proc. **22**, 313 (1906). — Soc. **91**, 153 (1907). — Hier auch Angaben über das Verhalten von Aminosulfosäuren.

alkylsubstituierte Aminosäuren der Fettreihe, Piperidin- und Pyrrolidincarbonsäuren, Betaine). Aminosäuren, die in einer der (1)-Stellungen einen sauren Substituenten tragen, sind unbedingt echte Säuren, die ein volles Äquivalent Base zu neutralisieren vermögen. In diese Gruppe gehören: die am Stickstoff durch einen Säurerest oder Methylen substituierten Aminofettsäuren, die aromatischen Carbonsäuren und die Pyridin- (Chinolin-, Isochinolin-) Derivate[1]). Der Säurecharakter der beiden letztern Klassen wird durch die negativierende Natur der doppelten Bindungen bedingt. Substitution des einen Aminowasserstoffs 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 Äquivalents Alkali zu neutralisieren vermögen ($\alpha$-Phenylglycin, Asparagine).

Um in derartigen Substanzen den Einfluß der basischen Gruppen zu eliminieren, benutzt man nach Schiff[2]) Formaldehyd, der mit den Aminosäuren Methylenverbindungen bildet, die sich glatt titrieren lassen. Titration von Iminosäuren: Clementi, Atti Linc. (5) **24**, 352 (1915).

## 2. Reaktionen der Carboxylgruppe, die durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind.

A. Salzbildung. Die meisten Carbonsäuren bilden mit den stärkern Basen neutral reagierende, nicht hydrolytisch gespaltene Salze. In der Regel erfolgt daher auch die quantitative Bildung der Alkalisalze (Bariumsalze) schon bei Zusatz der theoretischen Menge der betreffenden Base zur wäßrigen oder alkoholischen Säurelösung. (Quantitative Bestimmung des Carboxyls durch Titration s. S. 594.)

Da die Carbonsäuren auch lösliche Alkalisalze zu geben pflegen und stärker sind als Kohlensäure, lösen sie sich meist in verdünnter wäßriger Soda unter Aufbrausen[3]) und werden anderseits aus Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure nicht sofort gefällt. Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich im allgemeinen von den Phenolen[4]).

Es verhalten sich aber die Oxymethylenverbindungen, Oxylactone, Oxybetaine, Hydroresorcine und orthosubstituierten Phenole bei der Salzbildung ganz ebenso wie die Säuren.

Carbomethoxyvanilloyl-p-oxybenzoyl-p-oxybenzoesäure wird von verdünnten Alkalien sehr schwer gelöst, etwas leichter, aber auch noch schwer, von verdünntem Ammoniak; fügt man jedoch zu letzterm ganz wenig Pyridin, so tritt schnell Lösung ein[5]).

---

[1]) Mit Ausnahme der $\gamma$-Aminopyridincarbonsäuren. Siehe Hans Meyer, M. **21**, 913 (1900); **23**, 942 (1902). — Kirpal, M. **29**, 229 (1908).

[2]) Ann. **310**, 25 (1900); **325**, 348 (1902). — H. und A. Euler, C. **1905**, I, 941. — Sörensen, Bioch. **7**, 45 (1908). — Frey und Gigon, Bioch. **22**, 309 (1909). — Henriques und Sörensen, Z. physiol. **63**, 27 (1909); **64**, 120 (1909). — Fellmer, Diss. Heidelberg (1912). — Benedict und Murlin, Journ. Biol. Ch. **16**, 385 (1913).

[3]) Manche Säuren (z. B. Benzoylbenzoesäure) lösen sich, unter Bildung von Bicarbonat, ohne Aufbrausen.

[4]) Stearinsäure löst sich — offenbar weil sie nicht benetzt wird — in Sodalösung nicht auf, dagegen aber werden viele Lactone, z. B. Phthalid, von kohlensauremNatrium reichlich aufgenommen. Fulda, M. **20**, 715 (1899). — Siehe übrigens S. 38, 502 und 635.

[5]) E. Fischer und Freudenberg, Ann. **372**, 55 (1910).

B. Esterbildung. Über die einzelnen Methoden der Esterifikation siehe S. 492 und 603. Im allgemeinen sind die Carbonsäuren sowohl durch Mineralsäuren und Alkohol, als auch durch Einwirkung von Halogenalkyl, Diazomethan, Dimethylsulfat usw. esterifizierbar.

Aminosäuren lassen sich indessen nur durch „saure" Reagenzien verestern, während man aus den Salzen die stickstoffalkylierten Säuren[1]) erhält. Ähnlich verhalten sich die Pyridincarbonsäuren, die mit Alkali und Jodalkyl Betaine liefern, außer wenn der Pyridinstickstoff durch Substituenten in Orthostellung die Fähigkeit fünfwertig aufzutreten verloren hat (Dipicolinsäure). Anderseits zeigt sich bei den aromatischen Säuren nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern bei vorhandener Orthosubstitution sterische Behinderung der Esterifizierbarkeit durch Säure und Alkohol.

Näheres hierüber siehe S. 607.

Auch in bezug auf Esterbildung unterscheiden sich die Carbonsäuren in nichts von den andern Substanzen mit stark acidem Charakter.

C. Kryoskopisches Verhalten. Die Carbonsäuren zeigen bei der Molekulargewichtsbestimmung in indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Naphthalin) starke Assoziation, wodurch sie sich von den Oxylactonen und Hydroresorcinen[2]) unterscheiden lassen. Über das kryoskopische Verhalten der Phenole siehe S. 503.

D. Über Leitfähigkeitsbestimmung siehe S. 617.

E. Über Unterscheidung von Carboxyl- und Enol-Gruppe in der Tetronsäurereihe siehe Wolff, Ann. **315**, 149 (1901).

## 3. Reaktionen der Carboxylgruppe, die auf dem Ersatz der Hydroxylgruppe beruhen.

A. Säurechloridbildung. Die Darstellung der so überaus reaktionsfähigen Chloride der Carbonsäuren, die das Ausgangsmaterial für die Bildung zahlreicher andrer charakteristischer Derivate (Amide, Anilide, Ester, Anhydride usw.) bilden, ist nach dem von Hans Meyer ausgearbeiteten Thionylchloridverfahren mit minimalen Substanzmengen ausführbar. Die Beschreibung der Methode findet sich auf S. 555.

Die Anwendbarkeit des Thionylchlorids ist eine ganz allgemeine, nur sind folgende Punkte zu beachten:

Dicarbonsäuren, die eine normale Kohlenstoffkette von 4 oder 5 Gliedern enthalten, deren Enden die Carboxyle 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 Alkoxylgruppe; man kann daher mittels desselben auch Aldehyd- und Ketonsäuren[3]) sowie Estersäuren in die Säurechloride verwandeln.

Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, an deren einem Ende sich die Carboxylgruppe, an deren anderm Ende sich Hydroxyl oder Carboxyl be-

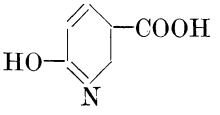
---

[1]) Hans Meyer, M. **21**, 913 (1900). — Siehe auch S. 614.

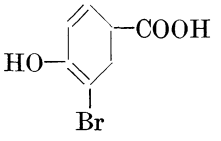
[2]) Vorländer, Ann. **294**, 257 (1896).

[3]) Aromatische $\alpha$-Ketonsäuren (Phthalonsäure, Benzoylameisensäure) gehn indessen dabei in Derivate der um ein C-Atom ärmern Säuren (Phthalsäure, Benzoesäure) über, und die Brenztraubensäure und deren aliphatische Derivate werden von Thionylchlorid überhaupt nicht angegriffen (Hans Meyer).

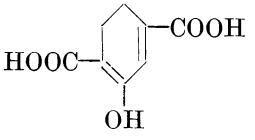
finden (z. B. Muconsäure, Paraoxybenzoesäure), reagieren nur dann, wenn sich in der Stellung (3) vom Carboxyl eine negativierende Gruppe befindet, z. B.:



α′-Oxynicotinsäure.



m-Brom-p-Oxybenzoesäure.



Oxyterephthalsäure.

HOOC—CH=CCl—CCl=CH—COOH
(3) (2) (1)

Dichlormuconsäure.

B. Säureamidbildung. Die Darstellung der Säureamide ist eine der wichtigsten Umwandlungsreaktionen der Carbonsäuren, 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 Seite 853.

### Darstellung der Säureamide.

Die bequemste Methode besteht im Eintropfen oder Eintragen von Säurechlorid in gut gekühltes, wäßriges Ammoniak. Das sofort oder (bei festen Chloriden) nach kurzem Aufkochen gebildete Amid fällt aus, oder kann durch passende Extraktionsmittel von mitgebildetem Salmiak getrennt werden.

In vielen Fällen ist das Isolieren des Säurechlorids nicht notwendig, man gießt einfach das bei der Einwirkung von Thionylchlorid (Hans Meyer[1]), Phosphorpentachlorid (Krafft und Stauffer[2]) oder Phosphortrichlorid (Aschan[3]) erhaltene Rohprodukt, das man höchstens durch Abdestillieren eines Teils 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 Ammoniak auf die Ester. Auch hier ist es im allgemeinen am zweckmäßigsten, die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehn zu lassen. Der Ester, und zwar am besten der Methylester (Hans Meyer), wird in einer verschließbaren Flasche mit konzentriertem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Beendigung der Reaktion stehn gelassen[4]).

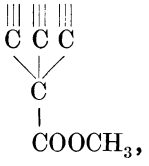
Die Umsetzung erfolgt oftmals erst im Verlauf mehrerer Tage, selbst Wochen, aber man erhält dabei sehr reine Produkte. Indessen reagieren manche Ester nur beim Erhitzen unter Druck und einzelne überhaupt nicht mit wäßrigem oder alkoholischem oder selbst flüssigem Ammoniak, oder werden zum Ammoniumsalz verseift[5]).

---

[1]) M. **22**, 415 (1901). — Ein Beispiel auch Schimmel & Co., B. **1909**, I, 99.
[2]) B. **15**, 1728 (1882).
[3]) B. **31**, 2344 (1898).
[4]) Siehe auch Bockmühl, Diss. Heidelberg (1909), S. 33.
[5]) E. Fischer und Dilthey, B. **35**, 844 (1902). — Hans Meyer, B. **39**, 198 (1906). — M. **27**, 31 (1906); **28**, 1 (1907).

Die einschlägigen Verhältnisse lassen sich nach Hans Meyer[1]) folgendermaßen charakterisieren:

Während im allgemeinen die Ester der Carbonsäuren durch wäßriges Ammoniak glatt in Säureamide verwandelt werden, verhalten sich Verbindungen vom Typus:



in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit drei Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, einerlei ob der betreffende Alkylrest der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehört, völlig indifferent.

Ist eine dieser Valenzen durch —CO—$CH_3$ gesättigt (disubstituierte Acetessigester), so ergibt sich eine überraschende Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit sowohl von der Art der Substituenten im Kern als auch der Carboxylgruppe. So reagieren die Verbindungen:

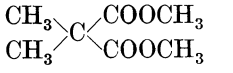
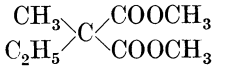
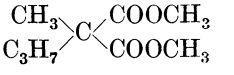
$\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ COCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ COCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \\ COCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$ $\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ COCH_3 \\ COOC_2H_5, \end{cases}$

während die Verbindungen:

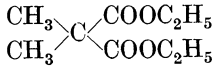
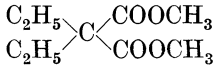
$\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ COCH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$ und $\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$

absolut indifferent sind.

In der Malonsäurereihe werden:

quantitativ in Amide verwandelt, während:


und


ganz unangegriffen bleiben.

Diese Versuche zeigen, daß man bei der Untersuchung auf sterische Behinderungen mehr als bisher auf die Natur der anwesenden Alkylreste Bedacht nehmen muß und namentlich nicht Methyl- und Äthylreste als in ihrer Wirkung gleichwertig betrachten darf: Siehe hierzu noch Hans Meyer, M. **28**, 33 (1907).

Über die Umkehrbarkeit der Reaktion Säureester + Ammoniak = Säureamid + Alkohol und über Arbeiten mit alkoholischer Ammoniak-Lösung siehe: Hofmann, B. **4**, 268 (1871). — Cahours, Jb. **1873**, 748. — Bonz, Z. phys. **2**, 865 (1888). — Kirpal, M. **21**, 959 (1900). — Acree, Am. **41**, 457 (1909). — Reid, Am. **41**, 483 (1909); **45**, 38 (1911).

[1]) Verh. Ges. Naturf. f. 1906 S. 145.

In einzelnen Fällen bedient man sich auch noch des alten Hofmannschen Verfahrens und erhitzt die Ammoniumsalze andauernd im Einschmelzrohr auf 230° resp. auf die Optimumtemperatur, bei der die Wasserabspaltung bereits stattfindet, die Dissoziation aber noch gering ist[1]).

C. Säureanilide[2]) und Toluide[3]), sowie

D. Säurehydrazide werden auch gelegentlich zur Charakterisierung von Carbonsäuren verwendet. Sie werden ebenfalls aus den Chloriden oder Estern erhalten[4]), die Anilide oft schon durch Kochen der Säure mit Anilin, eventuell unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure[5]).

## 4. Abspaltung der Carboxylgruppe.

Viele Säuren gehn durch Erhitzen, entweder für sich oder in wäßriger Lösung, meist erst im Einschlußrohr bei höherer Temperatur, namentlich bei Gegenwart nicht flüchtiger Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure), oder auch schon beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Eisessig, Chinolin) unter Verlust von $CO_2$ in die carboxylfreien Stammsubstanzen über. Es sind dies namentlich Säuren, die in der Nachbarschaft der COOH-Gruppe stark negativierende Reste besitzen, so z. B. die $\alpha$-Carbonsäuren des Pyridins, $\beta$-Naphthol-$\alpha$-carbonsäure, Trinitrobenzoesäure usw. Die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe kann daher zur Entscheidung von Stellungsfragen herangezogen werden, wie noch näher ausgeführt werden wird.

### Einteilung der Säuren.

Man kann die Carbonsäuren 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 Carboxylgruppe 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 Carboxylgruppe tragenden C-Atoms ist in ihnen die COOH-Gruppe fest gebunden (schwer abspaltbar), dagegen sind sie in Lösung schwach ionisiert. Ihre Ester sind leicht verseifbar, da der schwach negative Säurerest für das positive Alkyl nicht genügende Affinität besitzt.

Ist R ein stark negatives Radikal, so wird dadurch die Festigkeit, mit der die COOH-Gruppe gebunden ist, entsprechend gelockert. Bisdiazoessigsäure verliert alles Kohlendioxyd schon weit unterhalb des Schmelzpunkts.

[1]) Decker, Ann. **395**, 282 (1912).
[2]) Farbenreaktionen der Anilide: S. 885.
[3]) Scudder, Am. **29**, 511 (1903). — Anilinsalze: Liebermann, B. **30**, 695 (1897). — D. R. P. 169 992 (1906). — Rupe und Bürgin, B. **43**, 1229 (1910).
[4]) Über den Abbau der Säurehydrazide s. Seite 457.
[5]) Über Anilide von Aldehyd- und Ketonsäuren: Hans Meyer, M. **28**, 1211 (1907).

Malonsäure $HOOC—CH_2—COOH$ zerfällt bei 130°, in Eisessiglösung schon bei Wasserbadtemperatur[1]), 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 ionisiert und bilden sehr beständige Ester.

Säuren mit schwach negativem Radikal R nehmen eine Mittelstellung ein. So zerfällt Phenylessigsäure:

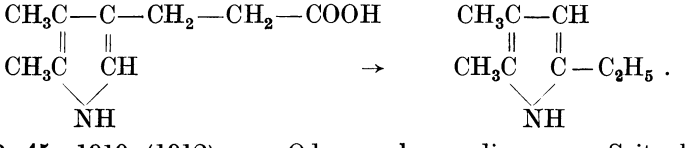
$$C_6H_5 — CH_2 — COOH$$

schon unter 300° in Toluol und Kohlendioxyd, während Essigsäure:

$$H — CH_2 — COOH$$

nach Engler und Löw[2]) noch bei 400° beständig ist.

Bei der Destillation von Pyrrolcarbonsäuren kann Wanderung von Seitenketten eintreten, z. B.:



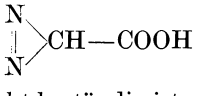
Piloty, B. **45**, 1919 (1912). — Oder es kann die ganze Seitenkette abgespalten werden, oder ein Bruchstück (Essigsäure). Hans Fischer und Röse, Z. physiol. **91**, 184 (1914).

**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 verstärkt den Säurecharakter, lockert aber die Bindung der Carboxylgruppe. So zerfällt Zimtsäure:

$$C_6H_5CH = CH — COOH$$

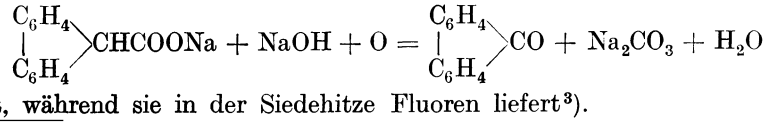
schon bei ihrem Siedepunkt in Styrol und Kohlendioxyd, während Diazoessigsäure:



in freiem Zustand überhaupt nicht beständig ist, dagegen sehr stabile Ester bildet.

Die hexahydroaromatischen Säuren werden bei allen Versuchen, ihr Carboxyl abzuspalten, weitgehend verändert: Zelinsky und Gutt, B. **41**, 2074 (1908).

Sehr interessant ist das Verhalten der Diphenylenessigsäure, die in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff nach der Gleichung:



zerfällt, während sie in der Siedehitze Fluoren liefert[3]).

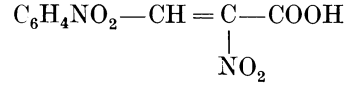
[1]) Pomeranz und Lindner, M. **28**, 1041 (1907).
[2]) B. **26**, 1436 (1893).
[3]) Wislicenus und Ruthing, B. **46**, 2771 (1913).

**C. Tertiäre Säuren.** 

Für die Säuren mit offner Kette gelten die gleichen Erörterungen wie für die primären und sekundären Säuren. So zerfällt Phenylpropiolsäure:

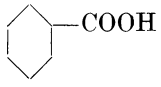
$$C_6H_5 - C \equiv C - COOH$$

beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, die stärker saure Nitrophenylpropiolsäure bei 100°. — 4.1[2]-Dinitrozimtsäure:

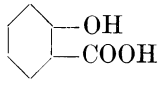


spaltet schon unter 0° Kohlendioxyd ab[1]).

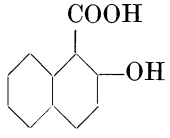
Die cyclischen Verbindungen, insbesondere die Benzolcarbonsäuren, sind weit beständiger, zeigen aber ebenfalls mit zunehmender Negativität des dem Carboxyl benachbarten C-Atoms abnehmende Festigkeit der COOH-Bindung[2]). So ist Benzoesäure:



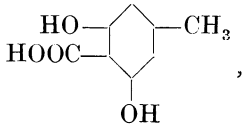
bei 400° noch beständig, Salicylsäure:



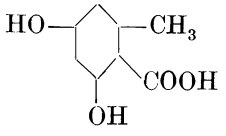
zerfällt beim Erhitzen (mit Wasser) auf 220—230°, $\beta$-Naphthol-$\alpha$-carbonsäure:



bei 120° und auch schon beim andauernden Kochen mit Wasser, ebenso Paraorsellinsäure[3]):



während Orsellinsäure:

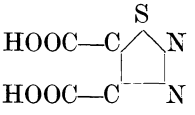


[1]) Engler und Löw, B. **26**, 1436 (1893)

[2]) Einfluß eintretender Nitrogruppen auf die Beständigkeit der Trimethylgallussäure: Thoms und Siebeling, B. **44**, 2119, 2121 (1911).

[3]) Senhofer und Brunner, M. **1**, 237 (1880). — Sie zerfällt auch beim Kochen mit Lauge: Lipp und Scheller, B. **42**, 1970 (1909).

schon beim Kochen mit Methylalkohol in Orcin und Kohlendioxyd zerfällt[1]). s-Trinitrobenzoesäure wird ebenfalls bei 100° zerlegt, Thiodiazoldicarbonsäure:



spaltet bei 75—80°, oder, bei Verwendung wäßriger Lösungen, bei 60—70° das $\alpha$-ständige Carboxyl ab[2]) und Phloroglucindicarbonsäure ist in freier Form nicht mehr beständig[3]).

Sehr instruktiv ist der Vergleich von Diphenyldihydropyridazincarbonsäure:

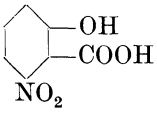
$$C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot COOH\,,$$
$$\quad\|\qquad\quad|$$
$$\quad N{-}N = C \cdot C_6H_5$$

die (auch mit Salzsäure) unverändert über 200° erhitzt werden kann und Diphenylpyridazincarbonsäure:

$$C_6H_5 \cdot C{-}CH = C{-}COOH\,,$$
$$\quad\|\qquad\quad|$$
$$\quad N{-}N = C \cdot C_6H_5$$

die beim Schmelzen glatt in Kohlendioxyd und Pyridazin zerfällt[4]).

Sehr interessant ist auch, daß, während die Nitrosalicylsäure:



überhaupt nicht beständig ist, ihre Isomeren, bei dene keine o-o-Substitution des Carboxyls statthat, sehr stabil sind[5]).

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 Dorp[6]) werden übrigens auch die aromatischen Säuren mit zwei zum Carboxyl orthoständigen Methylgruppen durch Schwefelsäure glatt in $CO_2$ und den entsprechenden Kohlenwasserstoff gespalten.

In der Pyridinreihe sind alle $\alpha$-Carbonsäuren durch ihren leichten Zerfall ausgezeichnet.

Dimethylphloroglucincarbonsäure verliert beim Kochen in alkalischer Lösung ihr Carboxyl. Durch Erhitzen mit Anilin[7]) werden die aromatischen Oxysäuren viel leichter unter Kohlendioxydabspaltung in Phenol übergeführt als durch Wasser. Je mehr Hydroxyle vorhanden sind, um so leichter erfolgt der Zerfall. Auch Haloidsubstitutionsprodukte sind weniger

---

[1]) Hesse, J. pr. (2), **57**, 268 (1898). — Ihr Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser.
[2]) Wolff, Ann. **333**, 9 (1904).
[3]) Herzig und Wenzel, M. **22**, 221 (1901).
[4]) Paal und Kühn, B. **40**, 4604 (1907).
[5]) Seidel und Bittner, M. **23**, 427 (1902).
[6]) Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1901, S. 173.
[7]) Cazeneuve, Bull. (3), **15**, 73 (1896). — Siehe auch S. 1018.

beständig als die Stammsubstanzen. Am leichtesten zerfallen o-, dann p-, endlich m-Derivate. Äthersäuren sind viel beständiger als die zugehörigen Oxysäuren.

Die Abspaltung der Carboxylgruppe aus 1-Oxy-4-Chlor-2-Naphthoësäure gelingt am besten in der Weise, daß man die Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol suspendiert und nach Zugabe einer kleinen Menge Anilin auf 170—180° erhitzt[1]).

Nach Staudinger[2]) verlieren die Chinolin- und Pyridinsalze weit leichter als die Säuren selbst Kohlendioxyd. Benzalmalonsaures Chinolin und Pyridin gehn schon bei Zimmertemperatur in zimtsaures Salz über.

### Quantitative Kohlendioxydabspaltung[3]).

Wenn man das bei der Abspaltung der Carboxylgruppe entstehende Kohlendioxyd quantitativ bestimmen will, kann man es entweder in ammoniakalischer Barytlösung auffangen und als Bariumcarbonat wägen[4]), oder man leitet es wie bei der Elementaranalyse in gewogene Kalilauge. So beschreibt Lefèvre[5]) die quantitative Zersetzung der Glucuronsäure mit Salzsäure folgendermaßen:

Auf den Destillationskolben *A* (Fig. 239) wird ein Liebigscher Rückflußkühler mit innerm Mehrkugelrohr aufgesetzt, der Wasserdampf und Salzsäuregas sofort wieder verdichtet und so das fortgesetzte Hinzubringen von neuen Mengen Salzsäure erübrigt. An den Kühler werden hintereinander zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllte Peligotröhren geschlossen, die die Aufgabe haben, Spuren übergegangener Salzsäure festzuhalten; hieran schließt sich ein Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat, der an seinem andern Ende unter Einschaltung eines Chlorcalciumrohrs mit dem Aspirator verbunden ist. Der Destillationskolben wird ferner durch ein bis auf den Boden gehendes Rohr mit einem Kohlensäureabsorptionsapparat *C* verbunden. Dieser Apparat[6]) verdient nähere Besprechung:

Er besteht aus einem ca. 30 cm hohen starken Zylinder, in dessen eingeschliffnen Glasstopfen zwei Röhren eingeschmolzen sind, von denen die eine direkt an der innern Öffnung endet, während die andre bis fast auf den Boden geführt ist; von diesem Rohr zweigt sich dicht über seinem innern Ende ein andres ab, das sich, spiralförmig um das Hauptrohr gewunden, oben dicht unter dem Deckel öffnet. Der Apparat wird zu einem Drittel mit Kalilauge oder Barytwasser gefüllt; wird nun an dem kurzen Rohr gesaugt, so muß die durch das andre Rohr einströmende Luft während des Passierens der Spirale in inniger Berührung mit der Kalilauge oder dem Baryt bleiben, es tritt also aus dem kurzen Rohr nur kohlensäurefreie Luft aus.

Soll das Kohlendioxyd beim trocknen Erhitzen der Säure abgespalten werden, so benutzt man an Stelle von *A* als Zersetzungsgefäß ein weites Probierglas, das nebst einem Thermometer in ein mit konzentrierter Schwefelsäure

---

[1]) Reissert, B. **44**, 866, 867 (1911). — Siehe hierzu Fajans, Z. phys. **73**, 35 (1910).

[2]) B. **39**, 3067 (1906).

[3]) Über die Abspaltung von $CO_2$ durch decarboxylierende Bakterien (von Hoffmann-La Roche in Grenzach) siehe Willstätter und Fischer, Ann. **400**, 183 (1913). — Über Karboxylase, ein carboxylabspaltendes Ferment: Rosenthal, Diss. Berlin (1914).

[4]) Kunz-Krause, Arch. **236**, 561 (1897). — Mann, Diss. Göttingen (1901).

[5]) Diss. Göttingen (1907), S. 32. — Einen andern Apparat zur Bestimmung abgespaltnen Kohlendioxyds geben Staudinger und Kon, Ann. **384**, 80 (1911), an.

[6]) Von Hugershoff, Leipzig.

gefülltes Becherglas taucht und mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, der das Zu- und Ableitungsrohr für die zu aspirierende Luft trägt[1]).

An Stelle des Erhitzens der freien Säure[2]) wird auch oft das Zersetzen ihrer Calcium- oder Bariumsalze, eventuell unter Zusatz von Natriummethylat[3]) oder Natronkalk[4]), angewendet. Einhorn empfiehlt die Verwendung von Chlorzink[5]). Sehr gut wirkt auch Zusatz von Kupfer- oder Silberpulver[6]). Eventuell kann man noch etwas Calciumcarbonat zufügen.

Weit zweckmäßiger, namentlich dann, wenn außer dem Carboxyl noch stark saure Hydroxyle vorhanden sind, ist das Erhitzen der Silbersalze[7]),

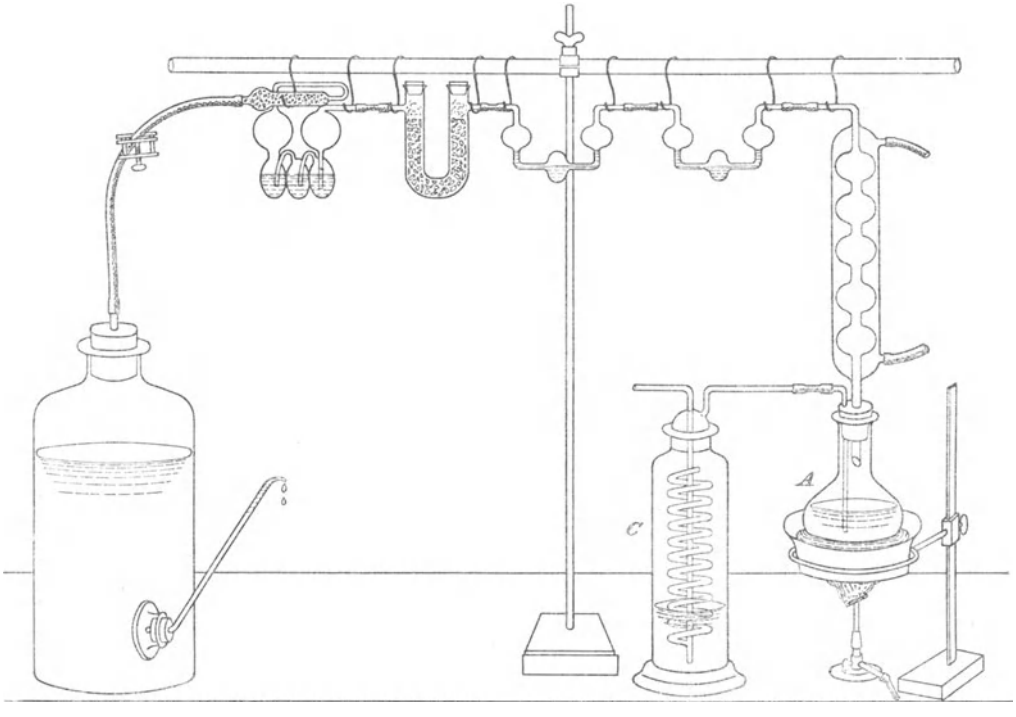



Fig. 239. Bestimmung der Carboxylgruppe durch $CO_2$-Abspaltung.

eventuell Mercurosalze (Nitrocumarilsäure[8]) namentlich im Wasserstoffstrom[9]) oder noch besser Kohlendioxydstrom[10]).

[1]) Kunz-Krause, Arch. **231**, 632 (1893); **236**, 560 (1898); **242**, 271 (1904).
[2]) Z. B. Marckwald, B. **27**, 1320 (1894).
[3]) Mai, B. **22**, 2133 (1889).
[4]) Neuerdings von Willstätter und Fischer mit bestem Erfolg zur Decarboxylierung von Chlorophyllderivaten verwendet. Man erhitzt kleine Mengen Säure mit der fünffachen Menge reinem Natronkalk im Reagensrohr, vorsichtig, aber rasch und unter ständigem Bewegen, und kühlt nach Eintritt der Reaktion durch Eintauchen in eine Schale mit Metallpulver (oder Quecksilber) ab. Ann. **400**, 186 (1913).
[5]) Ann. **300**, 179 (1898). — Zelinsky und Gutt, B. **41**, 2074 (1908).
[6]) Willstätter, B. **37**, 3745 (1904). — Neukam, Diss. Würzburg (1908), S. 76.
[7]) Gerhardt und Cahours, Ann. **38**, 80 (1841). — Königs und Körner, B. **16**, 2153 (1883). — Königs, B. **24**, 3589 (1901). — Lux, M. **29**, 774 (1908).
[8]) Struss, Diss. Rostock (1907), S. 44.
[9]) Wegscheider, M. **16**, 37 (1895). — Lux, M. **29**, 774 (1908).
[10]) Kaufmann und Alberti, B. **42**, 3789 (1909).

Die aliphatischen, flüchtigen Carbonsäuren werden hierbei ungefähr nach dem Schema:

$$2n(AgC_nH_{2n-1}O_2) = 2(n-1)(C_nH_{2n}O_2) + (n-1)C + CO_2 + 2nAg$$

zersetzt[1]). Phenylessigsäure, Cuminsäure und Benzoesäure destillieren dagegen nahezu unzersetzt; letztere liefert auch etwas Benzol.

Über einen weitern Typus der Zersetzung von Silbersalzen (5-Nitro-2-aldehydobenzoesäure) siehe Wegscheider und Kuśy von Dúbrav, M. **24**, 808 (1903). — Phenanthrencarbonsäuren: Klee, Arch. **252**, 255 (1914).

### Abspaltung von Kohlenoxyd[2]).

Tertiäre Säuren mit offner Kette, also nicht die aromatischen Carbonsäuren, spalten in Berührung mit konzentrierter (ca. 94 proz.) Schwefel-

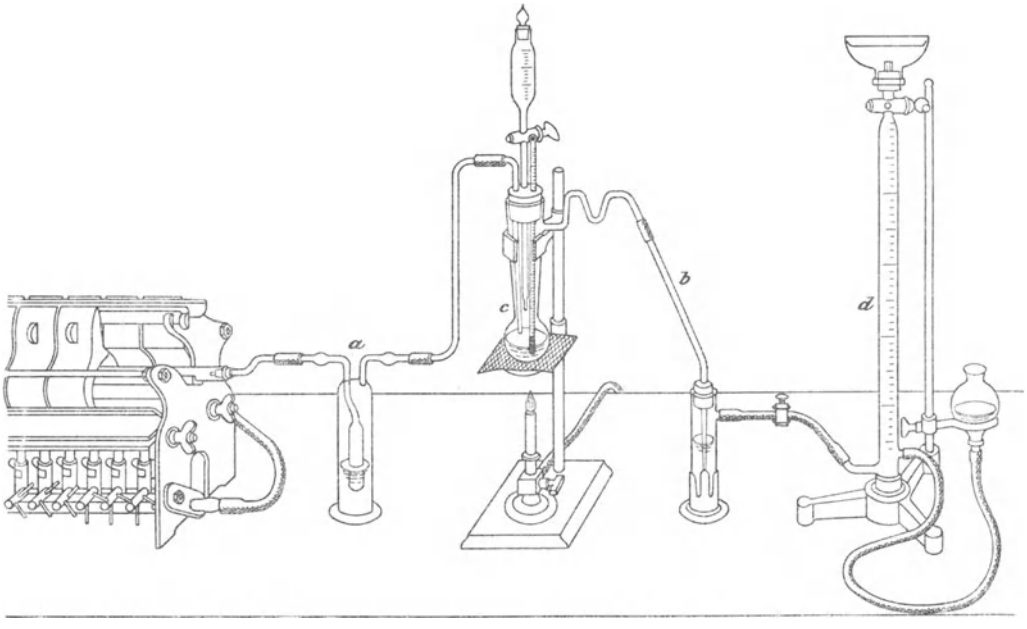



Fig. 240. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Carbonsäuren.

säure sehr leicht, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und in vielen Fällen quantitativ, Kohlenoxyd ab.

[1]) Iwig und Hecht, B. **19**, 238 (1886). — Kachler, M. **12**, 338 (1891).

[2]) Walter, Ann. Chim. Phys. (2), **74**, 38 (1840); (3), **9**, 177 (1843). — Klinger und Standtke, B. **22**, 1214 (1889). — Königs und Hoerlin, B. **26**, 812 (1893). — Klinger und Lonnes, B. **29**, 734 (1896). — Nowakowski, Diss. Freiburg (1899), S. 45. — Bistrzycki und Nowakowski, B. **34**, 3064 (1901). — Bistrzycki und Herbst, B. **34**, 3074 (1901). — Auwers und Schröter, B. **36**, 3237 (1903). — Bistrzycki und Zurbriggen, B. **36**, 3558 (1903). — Bistrzycki und Schick, B. **37**, 656 (1904). — Bistrzycki und Gyr, B. **37**, 662 (1904); **38**, 1822 (1905). — Bistrzycki und Reintke, B. **38**, 839 (1905). — Bistrzycki und Mauron, Ch. Ztg. **29**, 7 (1905). — B. **40**, 4062, 4370 (1907); **43**, 2883 (1910). — Bistrzycki und Siemiradzki, B. **39**, 51 (1906). — Mitt. Naturf. Ges. Freiburg **3**, 23 (1907). — Siemiradzki, Diss. Freiburg (1908). — Bodmann, Diss. Freiburg (1908), S. 21, 38. — Wohlleben, Diss. Freiburg (1909), S. 76. — Schmidlin und Massini, B. **42**, 2381 (1909). — Blaser, Diss. Freiburg (1909), S. 21, 29, 37, 44, 52. — Massini, Diss. Zürich (1909), S. 42. — Bistrzycki und Mauron, B. **43**, 1137 (1910). — Bistrzycki und Weber, B. **43**, 2504 (1910). — Czechowski, Diss. Freiburg (1913), S. 37.

Sekundäre Säuren reagieren sehr viel schwerer, primäre noch schwerer oder gar nicht[1]).

Zur Untersuchung auf Kohlenoxydabspaltung geht man nach Bistrzycki und Siemiradski folgendermaßen vor:

Die Substanz (0.2—0.3 g) wird mit 30—40 ccm reiner 94proz. Schwefelsäure in einem Kölbchen, aus dem die Luft vorher durch einen während der ganzen Operation in Gang gehaltnen Strom von getrocknetem Kohlendioxyd verdrängt worden war, langsam erwärmt. Das Kohlendioxyd wird nach S. 196 aus Natriumbicarbonat entwickelt. Die aus dem Zersetzungskölbchen tretenden Gase werden zunächst zur Absorption von eventuell mitgebildetem Schwefeldioxyd durch kalt gehaltne konzentrierte Natriumbicarbonatlösung geleitet, dann im Azotometer von Schiff über konzentrierter Kalilauge aufgefangen. Das so erhaltne Kohlenoxyd ist immer etwas lufthaltig. Man läßt es daher von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbieren und bringt den nicht absorbierten Anteil vom abgelesenen Volum in Abzug[2]).

Die Autoren wenden ein besonders konstruiertes Zersetzungskölbchen an[3]), das Mitgerissenwerden von Schwefelsäuredämpfen verhindert (Fig. 240).

Waschflasche *a* enthält konzentrierte Schwefelsäure, der Zylinder *b* kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung. *c* ist der Zersetzungskolben, *d* ein mit konzentrierter Kalilauge beschicktes Azotometer nach Schiff.

Wenn das Kohlenoxydvolum konstant geworden ist, erhitzt man noch 10—20° höher, um sicher zu sein, daß keine weitre Gasentwicklung stattfindet. Selten ist es notwendig, über 160° zu erhitzen. Erfolgt die Kohlenoxydabspaltung erst bei höherer Temperatur, so geht ein Teil des Gases durch Reduktion der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd der Bestimmung verloren. Ähnlich leichte Abspaltung von Kohlenoxyd zeigen auch die α-Oxysäuren[4]), Ameisensäure und Oxalsäure und ihre Derivate und manche α-Ketonsäuren.

Über Kohlenoxydabspaltung aus Säurechloriden: Hans Meyer, M. **22**, 792 (1901). — Joist und Löb, Z. El. **11**, 938 (1905). — Staudinger, Ann. **356**, 72 (1907). — B. **41**, 3558 (1908); **42**, 3486, 3967 (1909). — Bistrzycki und Landtwing, B. **41**, 686 (1908). — Schmidlin und Massini, B. **42**, 2381 (1909).

## 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 S. 475 gegeben. Zur Erreichung des

---

[1]) Bistrzycki und Siemiradzki, B. **41**, 1665 (1908).
[2]) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, II. Aufl., 75 (1892).
[3]) Zu beziehen von Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.
[4]) Siehe S. 630. — Thiobenzilsäure: Becker und Bistrzycky: B. **47**, 3151 (1914).

Grenzwerts ist bei tertiären Säuren 480stündiges, bei den andern Säuren 200stündiges Erhitzen auf 155° erforderlich.

Nachfolgend Menschutkins Daten[1]).

| | | Anfangsgeschwindigkeit: | Grenzwert: |
|---|---|---|---|
| Primäre Säuren: | $C_nH_{2n}O_2$ | 30.86—44.36 | 67.4—70.9 |
| | $C_nH_{2n-2}O_2$ | 43.0 | 70.8 |
| | $C_nH_{2n-8}O_2$ | 40.3—48.8 | 72.0—73.9 |
| Sekundäre Säuren: | $C_nH_{2n}O_2$ | 21.5—29.0 | 69.5—73.7 |
| | $C_nH_{2n-2}O_2$ | 12.1 | 72.1 |
| | $C_nH_{2n-10}O_2$ | 11.6 | 74.6 |
| Tertiäre Säuren: | $C_nH_{2n}O_2$ | 3.5—8.3 | 72.7—74.2 |
| | $C_nH_{2n-2}O_2$ | 3.0 | 69.3 |
| | $C_nH_{2n-4}O_2$ | 8.0 | 74.7 |
| | $C_nH_{2n-8}O_2$ | 6.8—8.6 | 72.6—76.5. |

Meist wird man nur die Anfangsgeschwindigkeit bestimmen; doch ist Erhitzen auf 155° unbequem und fast stets unnötig. Man benutzt statt höherer Temperatur 3proz. methylalkoholische Salzsäure als Katalysator und erhitzt entweder eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbad[2]) oder im Thermostaten bei 15°[3]).

Über die Unanwendbarkeit dieser Methode bei Dicarbonsäuren: Schwab, Rec. **2**, 64 (1883). — Reicher, ebenda 308.

### B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mit Brom (Auwers und Bernhardi[4]).

Bei der Bromierung nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode nehmen aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren so viele Bromatome auf, als sie Carboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, daß sich neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein $\alpha$-Wasserstoffatom befindet.

Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate nehmen nur ein Atom Brom auf. Tertiäre Säuren reagieren nicht mit Brom und Phosphor.

Bromierung[5]) nach Hell[6])-Volhard[7])-Zelinsky[8]).

In ein starkwandiges Reagensglas (Fig. 241) 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 die Form einer graduierten Pipette gibt. Man vermeidet dadurch das lästige Ab-

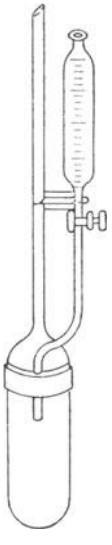


Fig. 241. Bromierung nach Hell-Volhard-Zelinsky.

[1]) Ann. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879). — B. **14**, 2630 (1881).

[2]) Sudborough und Lloyd, Soc. **73**, 81 (1898).

[3]) Sudborough und Roberts, Soc. **87**, 1841 (1905). — Proc. **23**, 146 (1907). — Sudborough und Thomas, Soc. **91**, 1033 (1907).

[4]) B. **24**, 2210 (1891), vgl. auch V. Meyer und Auwers, B. **23**, 294 (1890). — Reformatzky, B. **23**, 1594 (1890). — Auwers und Jackson, B. **23**, 1601, 1609 (1890). — Gabriel, B. **40**, 2647 (1907). — Fichter und Gisiger, B. **42**, 4709 (1909).

[5]) Über den Mechanismus dieser Reaktion: Aschan, B. **45**, 1913 (1912). — Smith und Lewcock, B. **45**, 2358 (1912). — K. H. Meyer, B. **45**, 2868 (1912). — Aschan, B. **46**, 2162 (1913).

[6]) B. **14**, 891 (1881). — Hell und Twerdomedoff, B. **22**, 1745 (1889). — Hell und Jordanoff, B. **24**, 938 (1891). — Hell und Sadomsky, B. **24**, 938, 2390 (1891).

[7]) Ann. **242**, 141 (1887).

[8]) B. **20**, 2026 (1887). — Bauer, Diss. Leipzig (1908), S. 33.

wägen des Broms und kennt überdies in jedem Augenblick die Menge des bereits zugesetzten Halogens.

Die Ausführung der Bromierung 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 Kühlrohr 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—100° erwärmt. — Siehe auch S. 460.

Die Berechnung der Mengenverhältnisse der zur Reaktion gelangenden Substanzen erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 3C_nH_{2n+1} \cdot CO_2H + P + 11\,Br = 3C_nH_{2n}Br \cdot COBr + HPO_3 + 5\,HBr$$

$$\text{II. } 3C_nH_{2n} \cdot (CO_2H)_2 + 2\,P + 22\,Br = 3C_nH_{2n-2}Br_2 \cdot (COBr)_2 + 2\,HPO_3 + 10\,HBr.$$

Da auch bei vorsichtigem Arbeiten stets mehr oder weniger Brom ungenutzt entweicht, so muß in jedem Fall nach Verbrauch der theoretischen Menge weitres Brom in kleinen Portionen zugefügt werden. Im allgemeinen wird mit diesem Zusatz fortgefahren, bis die Bromwasserstoffentwicklung völlig aufgehört hat und das Kühlrohr auch nach halbstündiger Digestion noch von roten Dämpfen erfüllt ist. Dieser Zeitpunkt tritt bei den einbasischen Säuren ziemlich rasch ein, d. h. in wenigen Stunden bei Verarbeitung von 10—20 g Säure. Die Überführung der Dicarbonsäuren 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 Monosubstitutionsprodukts nötige Menge Brom verbraucht ist.

Nach Beendigung des Versuchs wird das noch vorhandne Brom abdestilliert und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige Reaktionsprodukt auf Säure oder auf Ester verarbeitet.

In letzterm Fall läßt man das Öl direkt in das Zwei- bis Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols einlaufen, wobei stets 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 trockne Filter gegossen und schließlich unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum rektifiziert.

Die Verarbeitung des Rohprodukts 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 nähern Konstitutionsbestimmungen: Crossley und Le Sueur, Proc. **14**, 218 (1899). — Soc. **75**, 161 (1899). — Proc. **15**, 225 (1900). — Soc. **77**, 83 (1900). — Mossler, M. **29**, 69 (1908). — Siehe auch S. 461.

Einwirkung von Salpetersäure auf sekundäre Säuren: Bredt, B. **14**, 1780 (1881); **15**, 2318 (1882). — Bredt und Kershaw, B. **32**, 3661 (1899).

Über die Skraupsche Reaktion der Pyridin-$\alpha$-carbonsäuren siehe S. 483.

Zweiter Abschnitt.

# Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe.

Zur quantitativen Bestimmung der Basizität organischer Säuren dienen folgende Methoden:

1. Analyse der Metallsalze der Säure;
2. Titration;
3. Die indirekten Methoden, und zwar:
   A. Die Carbonatmethode,
   B. Die Ammoniakmethode,
   C. Die Schwefelwasserstoffmethode,
   D. Die Jod-Sauerstoffmethode;
4. Untersuchung der Ester;
5. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des neutralen Natriumsalzes der Säure.

## 1. Bestimmung der Carboxylgruppe durch Analyse der Metallsalze der Säure.

In vielen Fällen läßt sich die Zahl der Carboxylgruppen 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 cantharidinsaure Silber mit einem[1]), das dimethylviolansaure Silber mit zwei[2]), das Silbersalz der Camphoglucuronsäure mit drei[3]), das metachinaldinacrylsaure Silber mit vier[4]) Molekülen Krystallwasser, das hydroxonsaure Silber bald mit drei[5]) Molekülen, bald mit einem[6]).

Auch saure Silbersalze sind, wenngleich selten, beobachtet worden[7]) und Oxysäuren, die stark mit negativen Gruppen beladen sind, wie o.o-Dibromparaoxybenzoesäure, 3.5-Dinitrohydrocumarsäure, 1.5-Dinitroparaoxybenzoesäure und 2.6-Dinitro-5-oxy-3.4-dimethylbenzoesäure nehmen 2 Atome Silber auf.

Viele Silbersalze sind licht- oder luftempfindlich, manche auch explosiv, wie das Silberoxalat, das Salz der Lutidoncarbonsäure[8]), der Apophyllensäure[9]) und der Chinolintricarbonsäure[10]), welch letzteres außerdem sehr hygroskopisch ist[11]).

---

[1]) Homolka, B. **19**, 1083 (1886).

[2]) Die Dimethylviolansäure ist freilich keine Carbonsäure. — Lifschitz, B. **46**, 3248 (1913).

[3]) Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. **3**, 433 (1879).

[4]) Eckhardt, B. **22**, 276 (1889).

[5]) Ponomarew, Russ. **11**, 47 (1879).

[6]) Biltz und Giesler, B. **46**, 3419 (1913).

[7]) Thate, J. pr. (2), **29**, 157 (1884). — Kohlstock, B. **18**, 1849 (1885). — Schmidt, Arch. **2**, 521 (1886). — Jeanrenaud, B. **22**, 1281 (1889). — Feist, B. **23**, 3733 (1890). — Stoermer und Fincke, B. **42**, 3129 (1909). — Weitre anormale Silbersalze: Theobald, Diss. Rostock (1892), S. 44. — Fussenegger, Diss. Kiel (1901), S. 42. — R. Schulze, Diss. Kiel (1906), S. 65.

[8]) Sedgwick und Collie, Soc. **67**, 407 (1895).

[9]) Roser, Ann. **234**, 118 (1886).

[10]) Bernthsen und Bender, B. **16**, 1809 (1883).

[11]) Perkin, Soc. **75**, 176 (1899).

Über die Analyse solcher Salze siehe S. 306.

Über Silbersalze von Polypeptiden der Glutaminsäure und Asparaginsäure: E. Fischer, B. **40**, 3712 (1907).

Kupfersalze sind namentlich in der Pyridin- und Chinolinreihe sowie für die Charakterisierung aliphatischer Aminosäuren[1]), Zinksalze in der Fettreihe und zur Isolierung von aromatischen Sulfosäuren mit Vorteil angewendet worden. Die Aminosäuren pflegen auch charakteristische Nickelsalze zu geben.

Auch Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-[2]) und Magnesiumsalze[3]), sowie Ammonium-[4]), Cadmium-[5]) und Bleisalze[2]), sogar Rubidiumsalze[6]) sind zur Basizitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden[7]).

Dabei sei erwähnt, daß sich oftmals gerade die sauren Salze[8]) von Polycarbonsäuren durch besondre Beständigkeit oder Schwerlöslichkeit auszeichnen. So läßt sich das saure chinolinsaure Kupfer aus Salpetersäure[9]), das saure dipicolinsaure Kalium aus Salzsäure[10]) unverändert umkrystallisieren (s. auch S. 38).

Da übrigens von vielen Säuren gut definierte, neutrale Salze überhaupt nicht darstellbar sind, anderseits auch andre Atomgruppen Metall zu fixieren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit.

## 2. Titration der Säuren.

Ist das Molekulargewicht eines carboxylhaltigen Körpers bekannt, so kann seine Basizität oftmals durch Titration bestimmt werden.

Bedeutet S das Gewicht der Substanz in Milligrammen,
a die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Lauge,
x die Basizität der Säure und
M das Molekulargewicht,

so ist:

$$M = \frac{10\,S \cdot x}{a}, \quad x = \frac{a \cdot M}{10\,S}.$$

Man kann mit wäßriger oder alkoholischer $^1/_{10}$n-Kali- oder Natronlauge oder mit wäßriger $^1/_{10}$n-Barythydratlösung arbeiten. Titration mit $^1/_2$n-Ammoniak haben Haitinger und Lieben[11]) sowie Kehrer und Hofacker[12]) vorgenommen.

Substanzen, die sehr schwer lösliche Kalium-(Natrium-)Salze geben, lassen sich manchmal vorteilhaft mit Lithiumhydroxydlösung titrieren[13]).

Diels und Abderhalden fanden[14]), daß die bei der Oxydation des

---

[1]) E. Fischer, Unters. ü. Aminosäuren 1906, S. 17.
[2]) Z. B. Krauz, B. **43**, 485 (1910).
[3]) Kiliani, B. **43**, 3569 (1910).
[4]) Knorr und Hörlein, B. **42**, 3501 (1909).
[5]) Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 156 (1910).
[6]) Windaus, B. **41**, 613, 2560 (1908).
[7]) Über Strontiumsalze: Holmberg, B. **47**, 169, 171 (1914).
[8]) Zur Kenntnis der sauren Salze der Carbonsäuren siehe auch Pfeiffer, B. **47**, 1580 (1914). — Weinland und Denzel, B. **47**, 2246 (1914).
[9]) Boeseken, Rec. **12**, 253 (1893).
[10]) Pinner, B. **33**, 1229 (1900).
[11]) M. **6**, 292 (1895).
[12]) Ann. **294**, 171 (1896).
[13]) Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), S. 469. — Ann. **351**, 269 (1907).
[14]) B. **37**, 3096 (1904).

Cholesterins entstehende Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit Kalilauge glatt als zweibasische Säure titrierbar ist, während $^1/_{10}$n-Natronlauge ein so schwer lösliches saures Natriumsalz liefert, daß damit nur eine Carboxylgruppe nachweisbar ist.

Man kann auch den Störungen, die bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel entstehn, Hydrolyse usw., durch geeignete Wahl des Mediums begegnen[1]).

So lassen sich die hochmolekularen Fettsäuren nur in starkem (mindestens 40proz.) Alkohol titrieren. Als Endreaktion gilt der erste bleibende rosa Schein[2]).

Manche Substanzen (Oxymethylene) müssen mit Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphthalein) titriert werden[3]).

Anschütz und Schmidt[4]) titrieren in Pyridinlösung mit Natronlauge und Phenolphthalein.

Hans und Astrid Euler lösen Harzsäuren in Amylalkohol und titrieren mit Barytlösung[5]).

Von Säuren werden in der Regel Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Letztere kann beim Arbeiten in alkoholischer Lösung nicht so gut gebraucht werden, weil die ausfallenden unlöslichen Sulfate das Erkennen der Endreaktion stören.

Die zum Auflösen der Substanz benutzten Flüssigkeiten (Alkohol, Äther usw.) müssen säurefrei sein oder vorher mit $^1/_{10}$n-Lauge genau neutralisiert werden.

Als Indicatoren werden Phenolphthalein[6]), Methylorange, Lacmoid, seltener Rosolsäure, Curcuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblau[7]) mit Vorteil anwendbar.

Bei Verwendung von Methylorange ist für gelb gefärbte Flüssigkeiten Zusatz von indigsulfosaurem Natrium zu empfehlen[8]).

Fast noch wichtiger scheint nach Luther der Indigozusatz bei der genauen Titration farbloser Lösungen mit Methyl- bzw. Äthylorange zu sein. Um bei der Titration mit carbonathaltigen Laugen deutliche Endpunkte zu erhalten, verfährt man nach dem Vorschlag von Küster[9]) derart, daß man sich durch Sättigen einer Methylorangelösung mit Kohlendioxyd eine „Normalfarbe" herstellt, auf die titriert wird. Da die Farbübergänge rot-orange-gelb besonders bei verdünnten Lösungen sehr allmählich sind, so kann man leicht

---

[1]) Vesterberg, Arkiv för Kemi etc. **2**, Nr. 37, 1 (1907).

[2]) Hirsch, B. **35**, 2874 (1902). — Schmatolla, B. **35**, 3905 (1902). — Kanitz, B. **36**, 400 (1903). — Schwarz, Ztschr. f. öff. Ch. **11**, 1 (1905). — Holde und Schwarz, B. **40**, 88 (1907).

[3]) Rabe, Ann. **332**, 32 (1904).

[4]) B. **35**, 3467 (1902).

[5]) B. **40**, 4763 (1907).

[6]) Noch besser soll Phenoltetrachlorphthalein sein: Delbridge, Am. **41**, 401 (1909). — Thiel, Sitzb. Med. Nat. Ges. Münster, 19. Juli 1913. — Thiel und Strohecker, B. **47**, 948 (1914).

[7]) Marke II OLA der Höchster Farbwerke, siehe Freundlich, Öst. Ch. Ztg. **4**, 441 (1901).

[8]) Hällström, B. **38**, 2288 (1905). — Kirschnick, Ch. Ztg. **31**, 960 (1907). — Luther, Ch. Ztg. **31**, 1172 (1907).

[9]) Z. an. **13**, 134 (1897). Die theoretischen Ausführungen daselbst S. 144 sind übrigens nach Luther nicht richtig.

über den Endpunkt im Unsichern sein. Hier hilft indigschwefelsaures Natrium sehr gut, denn die Farbe seiner Lösung ist nahezu komplementär zur „Normalfarbe". Durch Mischungsverhältnisse, die durch Probieren schnell zu finden sind, kann man es leicht erreichen, daß das Farbstoffgemenge durch Kohlensäure ein fast neutrales Grau erhält. Genügend verdünnte Lösungen erscheinen dann nahezu farblos. Der Umschlag von violett über farblos nach grün, den ein derartiges Gemenge von Methylorange und indigschwefelsaurem Natrium beim Titrieren gibt, ist sehr ausgesprochen und erleichtert das Titrieren — besonders bei verdünnten Lösungen — ganz ungemein. Man titriert auf farblos (grau). Da Indigschwefelsäure durch überschüssiges Alkali gelb gefärbt wird, so ist die ganze Farbenskala, die etwa bei der Titration eines Alkalis mit Säure durchlaufen wird, folgende: gelb, grün, farblos (grau), violett. Diese Mannigfaltigkeit hat den Vorzug, daß man auf die Annäherung an den Endpunkt vorbereitet wird. Übertitrieren ist daher auch bei rascher Arbeit leicht zu vermeiden.

Rupp und Loose empfehlen Methylrot[1]), Hewitt[2]) p-Nitrobenzolazo-$\alpha$-naphthol ($NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bzw. $KNO_2 : C_6H_4 : N \cdot N : C_{10}H_6O$), das in neutraler Lösung gelbbraun ist und durch Alkali violett wird, und ganz besonders auch Nitrosulfobenzolazo-$\alpha$-Naphthol ($NO_2 \cdot SO_3H \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6OH$). Das letztere, in neutraler Lösung schwach gelb, wird durch Alkali intensiv purpurrot. Mit beiden Indicatoren erhält man ebenso scharfe Resultate wie mit Phenolphthalein.

Als Kuriosa seien auch die Versuche (von Richards[3]) und Kastle[4]) erwähnt, den Neutralisationspunkt durch den Geschmacksinn oder (Sacher[5]) durch den Geruchsinn (Isovaleriansäure, Phenol, Ammoniak, Essigsäure) zu bestimmen.

Nicht nur Carbonsäuren, sondern auch gewisse Phenole, wie Pikrinsäure[6]), Dibrom-p-Kresol[7]), Salicylamid[8]), Salicylsäurehydrazid[8]), Oxymethylenverbindungen[9]), wie z. B. Acetyldibenzoylmethan[10]), Oxymethylenacetessigester[11]), Oxylactone wie Tetrinsäure[10]) und Tetronsäure[12]), Naphthooxycumarin[13]), Hydroresorcine[14]), 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[10]), Oxybetaine[15]), 4-Hydroxy-6-Alkyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazine (Heterohydroxylsäuren[16]) und manche Hydrazone[17]) und end-

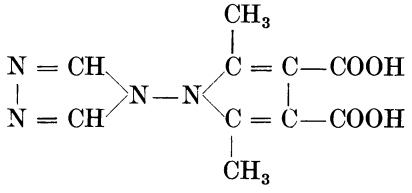
[1]) B. **41**, 3905 (1908). Siehe auch S. 597 und 987.
[2]) Analyst **33**, 85 (1908).
[3]) Am. **20**, 125 (1898).
[4]) Am. **20**, 466 (1898). — Siehe S. 1006.
[5]) Ch. Ztg. **37**, 1222 (1913).
[6]) Küster, B. **27**, 1102 (1894). — Küster hat die Titrierbarkeit der Pikrinsäure zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für die Additionsprodukte derselben mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen usw. ausgearbeitet. Siehe S. 39 und 800.
[7]) Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 86 (1913). — Dibromphenoltricarbonsäure reagiert dementsprechend vierbasisch, Nitroresorcylsäure dreibasisch: Hemmelmayr, M. **25**, 21 (1904), Dioxyhemimellithsäure fünfbasisch: Dean und Nierenstein, B. **46**, 3872 (1913).
[8]) Hans Meyer, M. **28**, 1382 (1907).
[9]) S. auch Diels und Stern, B. **40**, 1622 (1907).
[10]) Knorr, Ann. **293**, 70 (1896).
[11]) Claisen, Ann. **297**, 14 (1897).
[12]) Wolff, Ann. **291**, 226 (1896).
[13]) Runkel, Diss. Bonn (1902), S. 31.
[14]) Schilling und Vorländer, Ann. **308**, 184 (1899).
[15]) Hans Meyer, M. **26**, 1311 (1905). — Kirpal, M. **29**, 472 (1908).
[16]) Bülow, B. **42**, 2596 (1909).
[17]) Bülow, B. **42**, 3313 (1909).

lich Saccharin[1]) lassen sich glatt in wäßriger oder alkoholischer Lösung titrieren.

Ebenso reagieren manche Aldehyde, wie Glyoxal[2]), Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin, die Dioxybenzaldehyde[3]), ferner substituierte Ketone, wie Monochloraceton und Bromacetophenon, mit Phenolphthalein als Indicator wie einbasische Säuren[4]).

Anderseits zeigen, wie schon S. 578 erwähnt, gewisse Aminosäuren infolge intramolekularer Kompensation eine Abschwächung des sauren Charakters, die bis zur vollständigen Neutralität gehn kann.

Bei Dicarbonsäuren ist auch öfters die zweite Carboxylgruppe nicht austitrierbar, so bei der Triazol-2.5-dimethylpyrroldicarbonsäure[5]):



Für die Titration vieler aromatischer Oxysäuren ist Phenolphthalein nicht zu gebrauchen, weil das Phenolhydroxyl bis zu einem gewissen Betrag mittitriert wird. Man verwendet in solchen Fällen Methylrot oder Lackmus[6]).

Über Titration der Säureimide und Lactone sowie über verzögerte Neutralisation (Pseudosäuren) siehe Seite 636 und 858[7]).

## 3. Indirekte Methoden.

Die indirekten Methoden zur Basizitätsbestimmung organischer Säuren lassen sich nach der Art der durch die Säure verdrängten Substanz unterscheiden als:

A. Carbonatmethode,
B. Ammoniakmethode,
C. Schwefelwasserstoffmethode,
D. Jod-Sauerstoffmethode.

### A. Carbonatmethode (Goldschmiedt und Hemmelmayr[8]).

Eine gewogne Menge Substanz (0,5—1 g) 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, ausgezognes und

[1]) Hans Meyer, M. **21**, 945 (1900). — Glücksmann, Pharm. Post **34**, 234 (1901).
[2]) S. auch Harries und Temme, B. **40**, 165 (1907).
[3]) Pauly, Schübel und Lockemann, Ann. **383**, 288 (1911).
[4]) Welmans, Pharm. Ztg. **1898**, 634. — Astruc und Murco, C. r. **131**, 943 (1901). — Hans Meyer, M. **24**, 833 (1903). — Die Angabe von Astruc und Murco, daß auch das Piperonal sich titrieren lasse, ist irrtümlich; es reagiert vielmehr gegen Phenolphthalein vollkommen neutral.
[5]) Bülow, B. **42**, 2487 (1909).
[6]) Claisen und Eisleb, Ann. **401**, 87 (1913).
[7]) Über die Acidimetrie organischer Säuren siehe auch noch Degener, Festschrift der Herzogl. Techn. Hoschschule in Braunschweig, Friedr. Vieweg u. S. (1897), S. 451ff. — Imbert und Astruc, C. r. **130**, 35 (1900). — Astruc, C. r. **130**, 253 (1900). — Wegscheider, M. **21**, 626 (1900). — Wagner und Hildebrandt, B. **36**, 4129 (1903).
[8]) M. **14**, 210 (1893).

am untern Ende hakenförmig nach aufwärts gebognes Glasrohr; die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen untres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter läßt man in siedendem Wasser aufgeschwemmtes kohlensaures Barium zur schwach kochenden Lösung sukzessive hinzutreten.

Das entbundene Kohlendioxyd wird durch einen langsamen Strom kohlensäurefreier Luft durch zwei Chlorcalciumröhrchen in einen gewognen Absorptionsapparat übergeführt.

Man läßt erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftstrom[1]).

### B. Ammoniakmethode (Mc Jlhiney[2]).

Die Säure (ca. 1 g) wird in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst (der Alkoholgehalt der Lösung soll gegen 93% betragen) und auf 250 ccm gebracht. Man leitet eine Stunde lang Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit, bis alles freie Alkali als Carbonat und Bicarbonat gefällt ist, filtriert, wäscht mit 50 ccm 93 proz. Alkohol, destilliert das Lösungsmittel ab und versetzt den Rückstand mit 100 ccm 10 proz. Salmiaklösung.

Das Kaliumsalz der Säure zersetzt das Chlorammonium unter Entwicklung der äquivalenten Menge Ammoniak, das abdestilliert und in gewöhnlicher Weise titriert wird.

Da 100 ccm 93 proz. Alkohol so viel Alkalicarbonat lösen als 0.34 ccm Normalsäure entspricht, muß bei der Berechnung eine entsprechende Korrektur angebracht werden.

Auch muß man durch eine blinde Probe, bei der man 100 ccm Salmiaklösung ebenso lange kochen läßt wie bei dem Versuch (etwa 1—2 Stunden), konstatieren, wieviel Ammoniak durch Dissoziation des Salmiaks mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, und dies in Rechnung ziehen.

Die Methode gibt bei den schwächern Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, die keine Titration gestatten, mit Vorteil angewendet.

Jean[3]) bestimmt in ähnlicher Weise die Acidität bzw. Alkalinität gefärbter Substanzen. Bei alkalischer Reaktion wird eine bekannte Menge Substanzlösung mit überschüssigem Ammoniumsulfat destilliert und das übergehende Ammoniak mit Salzsäure titriert. Säuren werden mit gemeßner überschüssiger Kalilauge versetzt, Ammoniumsulfat zugesetzt und das bei der Destillation übergehende Ammoniak in Rechnung gestellt.

### C. Schwefelwasserstoffmethode (Fuchs[4]).

Bringt man einen carboxylhaltigen Körper mit in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlicher Sulfhydratlösung zusammen, so entwickelt er nach der Gleichung:

$$NaSH + RCOOH = RCOONa + H_2S$$

für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoff zwei Volumina Schwefelwasserstoff.

[1]) Über ein auf der Zersetzung von Natriumbicarbonat beruhendes Verfahren siehe Vohl, B. **10**, 1807 (1877) und Jehn, B. **10**, 2108 (1877).

[2]) Am. **16**, 408 (1894).

[3]) Ann. chim. anal. appl. **1897**, II, 445.

[4]) M. **9**, 1132, 1143 (1888).

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxysäuren reagieren nicht mit den Sulfhydraten.

Lactone (Phthalid, Phenolphthalein) sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Alkalilösliche Lactonsäuren (Cantharsäure) können aber partiell aufgespalten werden (Hans Meyer und Krczmař[1]).

### Bereitung der Lösung.

Die zu benutzende Lauge darf nicht konzentriert sein, weil die meisten Alkalisalze in konzentrierter Sulfhydratlösung schwer löslich sind und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Man benutzt daher höchstens 10proz. Kalilauge, die vor Anstellung des Versuchs zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgekocht wird. Man läßt in geschloßner Flasche das Bariumcarbonat sich absetzen und gießt die erkaltete, klare Lösung in das Kölbchen, das zum Versuch dienen soll. Nun leitet man Schwefelwasserstoff im Überschuß ein, wodurch auch das in Lösung befindliche Barythydrat in Hydrosulfid verwandelt wird und daher auf den Gang der Analyse keinen Einfluß ausübt.

### 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 Meyerschen Dampfdichtebestimmung.

Der Apparat (Fig. 242) besteht aus einem langhalsigen Kölbchen *A* aus dickwandigem Glas und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr *B*. Die Verbindung ist durch den Kautschukstopfen *c* hergestellt, dessen eine Bohrung *B* aufnimmt. In der zweiten befindet sich das Röhrchen mit der Substanz und darüber ein gleichkalibriger Glasstab. Vor Beginn des Versuchs ist das Kölbchen zum größten Teil mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt, im obern Teil des Halses befindet sich etwas Luft.

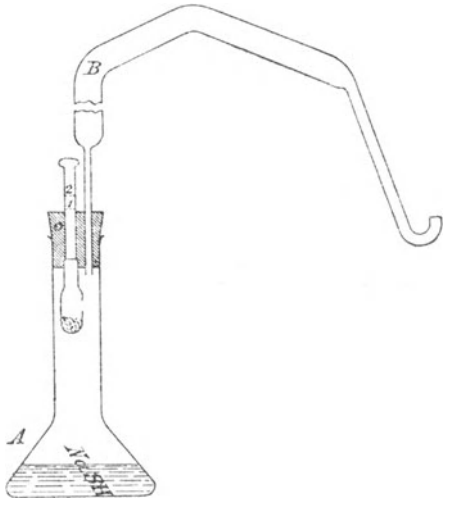



Fig. 242. Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Carboxyls nach Fuchs.

*B* ist mit trockner Luft gefüllt. Geht die Schwefelwasserstoff-Entwicklung vor sich, so verdrängt das entbundene Gas ein gleiches Volumen Luft, das über Wasser in einer kubizierten Röhre aufgefangen wird.

Man wägt die feinzerriebne, getrocknete Substanz (ca. 0.5 g) in dem Röhrchen ab, schiebt von oben den Glasstab bis zur Marke 1, die in Form eines

[1]) M. **19**, 715 (1898). — Siehe auch S. 601.

Feilstrichs an letzterm angebracht ist, ein und drückt von unten das Substanzröhrchen so weit in die Öffnung, bis es den Glasstab berührt.

Nun wird der Kolben gasdicht mit dem Gasentwicklungsrohr verbunden.

Man läßt einige Minuten stehn, damit die durch das Anfassen etwas erwärmten Stellen sich wieder abkühlen, bringt dann das Capillarrohr 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:

$$G = \frac{{}^1/_2\, V\,(b - w)}{760\,(1 + 0.00367\,t)} \cdot 0.0000896 = \frac{V \cdot (b - w) \cdot 0.00000005895}{1 + 0.00367\,t},$$

in der

G das Gewicht an ersetzbarem Wasserstoff,
V das abgelesene Volumen,
b den Barometerstand,
w die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfs,
0.0000896 das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff bei 0° und 760 mm

bedeutet.

Für einen zweiten oder dritten Versuch kann dieselbe Lösung benutzt werden, es ist nur nötig, vor jedem neuen Versuch das Gasentwicklungsrohr mit frischer, getrockneter Luft zu füllen.

### b) Titrimetrische Bestimmung.

Zur jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird man einen kurzhalsigen Kolben und ein kurzes Gasentwicklungsrohr benutzen, um den Apparat leicht mit Schwefelwasserstoff füllen zu können (Fig. 243).

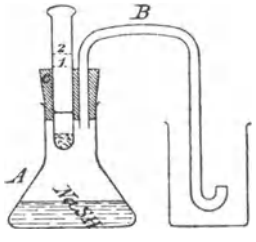



Fig. 243. Titrimetrische Bestimmung der Carboxylgruppe nach Fuchs.

Wenn die Substanz in den Stopfen justiert ist, wirft man in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — ca. ${}^1/_4$ g — und verschließt mit dem Kautschukstopfen. Der entwickelte reine Schwefelwasserstoff verdrängt die Luft vollkommen aus dem Apparat.

Nach beendigter Gasentwicklung legt man ein kleines Becherglas vor, das mit konzentrierter Kalilauge gefüllt ist. Da die Lauge den Schwefelwasserstoff stark absorbiert, so steigt sie im Entwicklungsrohr etwas empor; es ist dies jedoch ein Fehler, der sich im Verlauf des Versuchs von selbst korrigiert.

Man läßt nun die Substanz in die Sulfhydratlösung fallen und den entwickelten Schwefelwasserstoff von der Lauge absorbieren.

Nach Beendigung der Gasentwicklung (1—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 Apparat gezogne Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf ca. ${}^1/_2$ Liter, neutralisiert mit Essigsäure und titriert nach Zusatz von etwas Stärke mit Jodlösung.

Es entspricht:

$$1\,H = 1\,H_2S = 2\,J.$$

Man hat bloß das Gewicht des verbrauchten Jods durch $2 \times 126.5$ zu dividieren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch Hinabdrücken des Glasstabs entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, daß er meistens vernachlässigt werden darf.

Hunter und Edwards[1]) haben den Apparat folgendermaßen modifiziert (Fig. 244): Durch *C* kann Schwefelwasserstoff zur Füllung des Apparats eingeleitet werden. *D* ist der Reaktionsraum, durch *B* kann die Probe eingeführt werden, *A* ist ein Dreiweghahn zur Herstellung der Verbindung mit *E*, bzw. der Luft. *E* ist ein 360 mm langes und 37 mm weites Rohr, das in der Mitte einen Glaswollpfropfen *J* trägt. *E* steht durch *F* mit der Luft und durch *H* mit der Bürette in Verbindung. Bei Verwendung einer Probe von 0.1800 g (b = 760 mm und t = 22.5°) kann der Prozentgehalt an COOH direkt an der Bürette abgelesen werden.

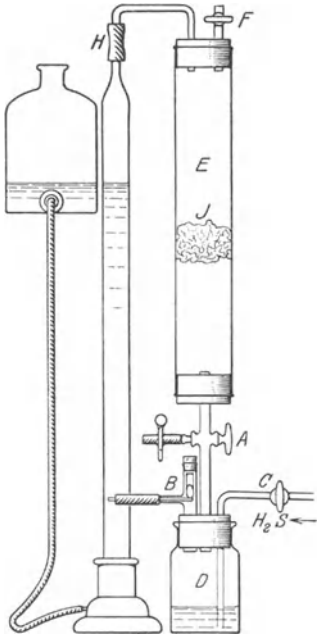


Fig. 244. Apparat von Hunter und Edwards.

Nach einer zweiten Mitteilung von Fuchs[2]) über das Verhalten der substituierten Phenole usw. gegen Alkalisulfhydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Einatomige, halogensubstituierte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die Sulfhydrat-Lösung.

2. Beim Eintritt 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 und Kux[3]).

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache[4]) organische Säuren nach der Gleichung:

$$6\,RCOOH + 5\,JK + JO_3K = 6\,RCOOK + 6\,J + 3\,H_2O.$$

Das ausgeschiedne Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen:

$$J_2 + K_2O = JOK + JK$$
$$JOK + H_2O_2 = JK + H_2O + O_2.$$

[1]) Am. soc. **35**, 452 (1913).
[2]) M. **11**, 363 (1890).
[3]) Z. anal. **32**, 129 (1893).
[4]) Siehe übrigens Dimroth, Ann. **335**, 4 (1904).

Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modifiziertes Wagner-Knopsches Azotometer[1]) (Fig. 245).

Der Apparat besteht aus einem Zersetzungsgefäß *A*, auf dessen Boden in der Mitte ein kleiner, ca. 20 ccm fassender Glaszylinder *B* aufgeschmolzen ist und einem großen, mit Wasser gefüllten Glaszylinder *C*, in dessen Deckel zwei kommunizierende Büretten befestigt sind. Außer den letztern befindet sich in dem großen Zylinder noch ein Thermometer. Die Füllung der Büretten mit Wasser geschieht durch Luftdruck, den man durch Kompression eines Kautschukballs *D* erzeugt und auf ein mit Wasser gefülltes, durch einen Schlauch mit den Büretten in Verbindung stehendes Gefäß *E* einwirken läßt. Der Gummischlauch ist mit einem Quetschhahn *F* versehen, den man beim Füllen und Ablassen des Wassers öffnet. Das Zersetzungsgefäß ist mit einem Kautschukstopfen oder gut eingeriebenen Glasstopfen *G* mit Hahn *H* verschließbar, durch dessen Mitte eine Glasröhre geht, die durch einen Gummischlauch mit der graduierten Bürette in Verbindung steht. Durch Lüften des Hahns *H*, der gut eingefettet sein muß, sorgt man vor Beginn des Versuchs für Druckausgleich.

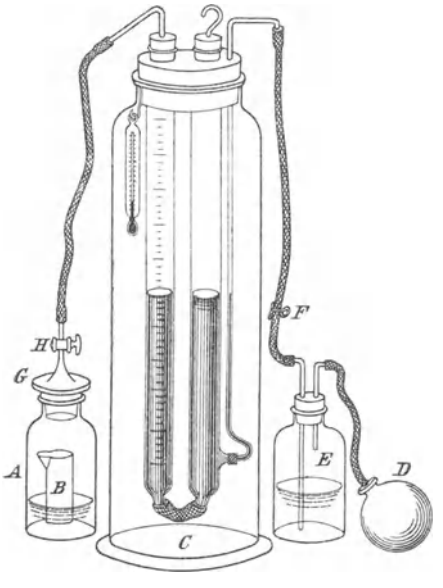



Fig. 245. Azotometer nach Baumann und Kux.

Vor und nach der Bestimmung wird das Zersetzungsgefäß in einen Behälter mit Wasser gestellt, das dieselbe Temperatur haben muß wie das Wasser in dem großen Glaszylinder.

Als Reagenzien dienen:

1. Jodkalium, welches ebenso wie das
2. jodsaure Kalium absolut säurefrei sein muß,
3. Wasserstoffsuperoxyd in 2—3proz. Lösung,
4. Kalilauge, aus gleichen Teilen Kaliumhydroxyd und Wasser bereitet,
5. frisch ausgekochtes (kohlensäurefreies) destilliertes Wasser.

### Ausführung des Versuchs.

Zirka 0.2 g feingepulvertes Kaliumjodat und 2 g Jodkalium werden mit etwa 0.1—0.2 g Säure und 40 ccm Wasser in ein gut schließendes Stöpselglas gebracht und entweder 12 Stunden in der Kälte oder $^1/_2$ Stunde bei 70 bis 80° stehn gelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 ccm Wasser in den äußern Raum des Entwicklungsgefäßes.

Dann stellt man eine Mischung von 2 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung und 4 ccm Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung eintritt, die man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser beseitigt.

Das Wasserstoffsuperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich alkalisches Wasserstoffsuperoxyd bei längerm Stehn unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittels eines

[1]) Z. anal. **13**, 389 (1874).

Glastrichters in den kleinen Glaszylinder des Entwicklungsgefäßes gegossen, dieser fest mit dem Kautschukstopfen verschlossen und in das Kühlwasser gehängt, das dieselbe Temperatur besitzt wie das Wasser des Gasmeßapparats.

Nach etwa 10 Minuten, während welcher Zeit der oberhalb des Stopfens befindliche Glashahn *H* gelüftet war, drückt man ihn fest und beobachtet nach weitern 5 Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten, die vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert.

Eventuell wäre *H* nochmals 5 Minuten offenzuhalten.

Nach Ausgleich der Temperatur läßt man durch Öffnen des Quetschhahns *F* ungefähr 30—40 ccm Wasser aus den Büretten abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, faßt es mit einem kleinen Handtuch am obern Rand, 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 noch einige Male kräftig durch und setzt das Gefäß in das Kühlwasser zurück.

Die Entwicklung des Sauerstoffs findet sofort statt und ist in wenigen Sekunden beendet. Nachdem das Gefäß etwa 10 Minuten in dem Kühlwasser gestanden, bringt man den Flüssigkeitsstand in den beiden Büretten auf gleiche Höhe und liest ab.

Die Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter multipliziert man mit der betreffenden Zahl der Baumannschen[1]) Tabelle (siehe S. 604 und 605) und erhält so direkt das Gewicht des Carboxylwasserstoffs.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat auch Gröger ausgearbeitet[2]).

Mit diesem Verfahren konnte Dimroth[3]) langsam ketisierbare Enolester titrieren.

## 4. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation.

In sehr vielen Fällen kann man die Unterscheidung von Phenol- und Carboxylwasserstoff durch Esterifikation der Substanz mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Alkohol bewirken.

Es empfiehlt sich stets, die Methylester darzustellen, die fast immer leichter krystallisieren, höhern Schmelzpunkt besitzen[4]) und sich leichter bilden[5]).

Es ist auch nicht immer gleichgültig, ob man Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

So kann[6]) bei ungesättigten Säuren der Fettreihe (Crotonsäure, Linolensäure) bei Verwendung von Salzsäure Anlagerung derselben stattfinden, so daß überhaupt auf diese Weise kein reiner Ester erhältlich ist. Schwefelsäure führt aber hier zum Ziel[7]).

---

[1]) Z. ang. **4**, 328 (1891).

[2]) Z. ang. **3**, 353, 385 (1890). — Furry, Am. **6**, 341 (1885). — Fessel, Z. an. **23**, 67 (1900).

[3]) Siehe S. 511. — Ferner: Feder, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **12**, 216 (1906). (Titration der Pikrinsäure.)

[4]) Siehe S. 121.

[5]) Siehe hierzu die interessanten Angaben von W. Küster, Z. physiol. **54**, 501 (1908). — Ferner Brunner, M. **34**, 928 (1913).

[6]) Cinensäure: Rupe, B. **33**, 1136 (1900). — Rupe und Altenburg, B. **41**, 3952 (1908).

[7]) Bedford, Diss. Halle (1906), S. 39. — Erdmann und Bedford, B. **42**, 1327 (1909).

Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff in Milli-

(Werte von

Nach Anton

Man bringe — zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0° von dem Barometerstand für

| Barometerstand mm | 10° | 11° | 12° C | 13° | 14° | 15° | 16° | 17° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 0.08456 | 0.08418 | 0.08380 |

grammen für 700—770 mm Barometerstand und für 10—25°.

$$\left.\frac{(b-w)\,0.089\,523}{760\,(1+0.003\,66\,t)}\right).$$

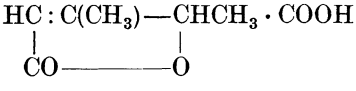
Baumann.

T = 10—12° C 1 mm, für T = 13—19° C 2 mm, für T = 20—25° C 3 mm in Abzug.

| 18° | 19° | 20° | 21° | 22° | 23° | 24° | 25° | Barometer-stand mm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.07567 | 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 | 0.07505 | 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 |
| 0.07898 | 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 | 0.07788 | 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 |

Kocht man Jodpropionsäure mit 1 proz. alkoholischer Salzsäure, so entsteht Chlorpropionsäureester. Dagegen wird der Jodpropionsäureester sogleich vollkommen rein erhalten, wenn an Stelle von Salzsäure Schwefelsäure genommen wird[1]).

Zur Esterifizierung mit Salzsäure oder Schwefelsäure[2]) und Alkohol empfiehlt sich in vielen Fällen die Vorschrift von E. Fischer und Speier[3]), wonach die zu veresternde Säure mit der zwei- bis sechsfachen Menge absolutem Alkohol, der einige Prozente (1—5) Salzsäuregas[4]) oder vielfach noch besser Schwefelsäure enthält, etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wird. In manchen Fällen ist auch die 1 proz. Salzsäure noch zu stark. So darf zur Veresterung der Säure:



nur mit 0.5 proz. Salzsäure und Alkohol und nur höchstens zwei Stunden lang gekocht werden, weil sonst, statt des erwarteten, der Ester der $\beta$-Methyllävulinsäure entsteht, neben durch Aufspaltung des Lactonrings gebildetem Ester der zweibasischen Oxysäure[5]).

Schwer lösliche Säuren, die beim Kochen stoßen, erhitzt man im Einschlußrohr auf 100°.

In manchen Fällen empfiehlt es sich auch, die Säure in warmer Schwefelsäure zu lösen und diese Lösung in Alkohol zu gießen (Schleimsäure[6]). Dieses Verfahren bewährt sich namentlich auch dann, wenn die Säure selbst mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird; man gießt dann das Reaktionsgemisch direkt unter Kühlung in den Alkohol und erhitzt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad (Acetondicarbonsäure[7]), Cumalinsäure).

Auch läßt man die Mineralsäure auf ein in Alkohol suspendiertes Salz der Carbonsäure einwirken[8]).

Die Pyridincarbonsäuren 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 andre Säuren (Salicylsäuren[9]) erfordern zur vollständigen Esterifizierung andauerndes Kochen unter Einleiten von Salzsäuregas.

---

[1]) Fittig und Wolff, Ann. **216**, 128 (1882). — Otto, B. **21**, 97 (1888). — Flürscheim, J. pr. (2), **68**, 345 (1903).

[2]) Esterifizieren mit Salpetersäure: Wolffenstein, B. **25**, 2780 (1892). — D. R. P. 80711 (1895). — Fischer, Diss. Leipzig (1908), S. 13. — Mit Kaliumbisulfat: D. R. P. 23 775 (1882). — Benzol-(Naphthalin-)Sulfosäure: Krafft, B. **26**, 2829 (1893). — D. R. P. 69 115 (1894). — D. R. P. 76 574 (1894).

[3]) B. **28**, 1150, 3252 (1895). — Vgl. Markownikoff, B. **6**, 1177 (1873).

[4]) Zur Darstellung des salzsäurehaltigen Alkohols leitet man in eine mit absolutem Alkohol beschickte Stöpselflasche, deren Tara- und Bruttogewicht man kennt, einige Zeitlang trocknes Salzsäuregas ein und bestimmt durch nochmalige Wägung die Menge der aufgenommenen Salzsäure. Durch Verdünnung kann man dann leicht Alkohol vom gewünschten Salzsäuregehalt darstellen.

[5]) Pauly, Gilmour und Will, Ann. **403**, 126 (1914).

[6]) Malaguti, Ann. Chim. Phys. (2), **63**, 86 (1836).

[7]) D. R. P. 32 245 (1884). — Pechmann, Ann. **261**, 155 (1891).

[8]) Melsens, Ann. **52**, 283 (1844). — Hlasiwetz und Habermann, Ann. **155**, 127 (1870). — Pierre und Puchot, Ann. **163**, 272 (1872). — Conrad, Ann. **204**, 126 (1880); **218**, 131 (1883). — Tiemann, B. **27**, 127 (1894).

[9]) V. Meyer und Sudborough, B. **27**, 1581 (1894).

Nach Salkowski[1]) gehn dagegen aromatische Aminosäuren, deren Carboxyl sich in einer aliphatischen Seitenkette befindet, in Form ihrer mineralsauren Salze (auch Nitrate) beim Kochen mit Alkohol in die Ester über.

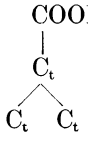
Andre Säuren wiederum vertragen keinen Zusatz von Mineralsäure, wie die Brenztraubensäure, deren Ester am besten durch mehrstündiges Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht[2]) und die Furalbrenztraubensäure[3]).

Orsellinsäure wird durch Erhitzen mit Alkohol auf 150° esterifiziert[4]).

Auch die Menge des zugesetzten Alkohols ist nicht immer gleichgültig[5]).

Über die kombinierte Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure siehe Einhorn[6]).

Nach Viktor Meyer[7]) bilden Säuren, welche die Gruppierung:



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äußern Kohlenstoffatomen die Gruppen:

$$COOH,\ Cl,\ NO_2,\ Br \text{ oder } J$$

befinden, während die Gruppen mit kleinerm Molekulargewicht:

$$NH_2,\ CH_3,\ OH,\ Fl$$

die Esterifikation stark verzögern und erschweren.

Diese These, als die Regel der „sterischen Hinderungen" bekannt, ist nach neuern Forschungen nicht mehr aufrecht zu erhalten. Nachdem schon früher einige Ausnahmen von der V. Meyerschen Esterregel aufgefunden worden waren, die nur unzureichend erklärt werden konnten[8]), zeigte Hans Meyer, daß für die als unesterifizierbar geltende Mellithsäure bei höhern Temperaturen (von etwa 100° an) die „sterische Hinderung" nicht mehr existiert[9]). Rosanoff und Prager[10]) kamen dann zum Schluß, daß sich die aromatischen Säuren, bei denen eine oder beide der der Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch substituierende Gruppen besetzt sind, sich mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerm Grad, als anders konstituierte Säuren vereinigen[11]).

---

[1]) B. **28**, 1922 (1895). — J. pr. (2), **68**, 347 (1903).

[2]) Simon, Thèse Paris (1895).

[3]) Römer, B. **31**, 281 (1898). — Siehe auch Berthelot, Ann. ch. ph. (3) **56**, 51 (1858). — Erlenmeyer, N. Rep. Pharm. **23**, 624 (1874) und ferner S. 17, 34.

[4]) Zopf, Ann. **336**, 47 (1904).

[5]) E. Müller, Diss. Berlin (1908), S. 33. — Rosanoff und Prager a. a. O.

[6]) Ann. **311**, 43 (1900). — D. R. P. 97 333 (1898). — Fortner, M. **22**, 939 (1901).

[7]) Literatur: M. u. J. **2**, 543, Anm.

[8]) Graebe, Ann. **238**, 327 (1887). — V. Meyer, B. **28**, 182 (1895). — Graebe, B. **33**, 2019 (1900). — Marckwald und McKenzie, B. **34**, 486 (1901).

[9]) M. **25**, 1210 (1904).

[10]) Am. soc. **30**, 1895 (1909). — Z. phys. **66**, 275, 292 (1909). — Prager, Am. soc. **30**, 1908 (1909).

[11]) Siehe auch Michael, B. **42**, 310 (1909). — Michael und Oechslin, B. **42**, 317 (1909). — Montagne, Chem. Weekblad **6**, 272 (1909).

Praktisch lassen sich natürlich trotzdem auf Grund der Unterschiede im Verhalten der „sterisch behinderten" und der nicht behinderten Säuren Trennungen[1]) und Konstitutionsbestimmungen ausführen, wie das ja schon wiederholt mit Erfolg geschehen ist.

Auch die von Sudborough und Zillins[2]) bestimmte geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren wird sich zu ihrer Erkennung und Isolierung anwenden lassen.

Die Esterifizierung mit Schwefelsäure und Alkohol kann nach drei verschiednen Methoden erfolgen: erstens nach der bisher beschriebnen, bei welcher der Alkohol das Lösungsmittel bildet und die Mineralsäure als Katalysator dient, zweitens in der Form, in der die Acetylierungen und Acylierungen überhaupt vorgenommen werden, wobei die Carbonsäure (resp. ein Derivat derselben) das Medium bildet, in dessen Schoß sich die Esterifikation abspielt und endlich drittens nach dem im folgenden beschriebnen Verfahren von Hans Meyer[3]).

Wenn sich auch viele Säuren in Schwefelsäure „unverändert" lösen mögen, so wird doch im allgemeinen Bildung von gemischten Anhydriden erfolgen und namentlich dann, wenn diese Lösung erst beim Erwärmen oder längern Stehn zu erzielen ist. Man kann dann beobachten, daß die ursprünglich schwer lösliche oder unlösliche organische Säure nicht mehr durch Abkühlen oder Impfen mit festen Partikeln der Säure zur Wiederabscheidung gebracht werden kann.

Die so entstandenen Acylschwefelsäuren[4]):

$$R \cdot CO \cdot SO_4H$$

reagieren nun ebenso glatt und rasch auf zugefügten Alkohol nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot SO_4H + HOR_1 = R \cdot COOR_1 + H_2SO_4$$

wie die analog konstituierten Säurechloride. Es folgt daraus, daß dieses Verfahren vor der sonst üblichen Esterifizierungsmethode den Vorteil besitzt, außerordentlich rasch ausführbar zu sein. Weiter kann man, falls die Besonderheiten des Falls es erfordern[5]), im offnen Gefäß bei Temperaturen arbeiten, die den Siedepunkt des Alkohols weit übersteigen (bis 140°), und endlich lassen sich viele Carbonsäuren, die z. B. wegen ihrer Schwerlöslichkeit in alkoholischer Lösung nur schwer reagieren, auf die geschilderte Weise rasch und glatt verestern. Das Verfahren ist namentlich für aromatische Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren vorteilhaft.

Natürlich verbietet sich dagegen die Anwendung der konzentrierten Mineralsäure, wenn sie zerstörend oder verändernd einwirkt; indessen sind derartige Fälle nicht so sehr häufig, als man wohl gewöhnlich glaubt; auch intensive Färbungen, die sich oftmals, namentlich beim Erwärmen, zeigen, beruhen zumeist nur auf unschuldiger „Halochromie".

Die Versuche werden meist folgendermaßen ausgeführt. Die fein gepulverte, aber nicht besonders sorgfältig getrocknete Substanz wird mit dem 5- bis 10fachen Gewicht reiner konzentrierter Schwefelsäure bis zur Lösung

---

[1]) Siehe S. 17.

[2]) Soc. **95**, 315 (1909).

[3]) M. **24**, 840 (1903); **25**, 1201 (1904). — Feibelmann, Diss. München (1907), S. 26, 57.

[4]) Siehe auch S. 528.

[5]) Beim Erhitzen auf ca. 100° wird so die Mellithsäure in den Neutralester verwandelt.

erwärmt und beobachtet, ob die Flüssigkeit nach dem Wiedererkalten klar bleibt. Im entgegenstehenden Fall wird wieder (über freier Flamme) erwärmt, bis sich nach nochmaligem Erkalten nichts mehr ausscheidet.

Nunmehr wird die der organischen Säure äquivalente Menge Methylalkohol oder ein kleiner Überschuß davon ohne besondre Vorsicht zugegossen, die auftretende energische Reaktion durch Schütteln oder Rühren mit einem Glasstab unterstützt und wieder erkalten gelassen. Die schwefelsaure Lösung wird nunmehr auf gepulverte krystallisierte Soda gegossen, wobei ohne die geringste Wärmeentwicklung Neutralisation erfolgt.

Der entstandne Ester wird nunmehr mit Äther oder Chloroform aufgenommen, welche Lösungsmittel man bereits der Krystallsoda zugemischt hat. Man kann auch den Alkohol, statt ihn direkt in die Acylschwefelsäurelösung zu gießen, vorerst in ein wenig Schwefelsäure eintragen und die erkaltete Lösung zusetzen.

In diesem Fall muß man zur Vollendung der Reaktion einige Zeit erwärmen oder längre Zeit in der Kälte stehn lassen.

Man kann übrigens sogar die Lösung des Esters in der konzentrierten Schwefelsäure (falls keine salzbildende Substanz vorliegt) direkt mit Chloroform ausschütteln. Das Chloroform pflegt sich dann im Scheidetrichter unterhalb der Schwefelsäure zu sammeln, doch wurde auch der umgekehrte Fall beobachtet.

Um die Ester zu isolieren, destilliert man die Hauptmenge des Alkohols, am besten im Kohlendioxydstrom — wenn notwendig im Vakuum — ab, versetzt mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Äther, Chloroform oder Benzol. Viele Ester fallen schon auf Wasserzusatz zur Reaktionsflüssigkeit in fester Form aus. Wasserlösliche Ester (der Glykolsäure, Lävulinsäure, Weinsäure) werden nach E. Fischer und Speier am besten so isoliert, daß die Reaktionsflüssigkeit direkt durch längres Schütteln mit gepulvertem kohlensaurem Kalium neutralisiert, die gelösten Kaliumsalze durch Zusatz von Äther gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbad vorsichtig eingedampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert wird[1]).

Die ebenfalls wasserlöslichen, leicht verseifbaren Ester der Pyridincarbonsäuren gewinnt man nach Hans Meyer[2]) am besten durch Lösen ihrer Chlorhydrate in Chloroform und Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung.

Über den Zusatz weitrer Kondensationsmittel bei Esterifizierungen siehe S. 529 und J. K. und M. A. Phelps, Ch. News. **97**, 112 (1908); Chlorzink. — Senderens und Aboulenc, C. r. **153**, 821 (1911); Aluminiumsulfat und saures Kaliumsulfat.

Über Esterbildung mit schwachen Säuren als Katalysatoren: Goldschmidt, Z. phys. **70**, 627 (1910); Goldschmidt und Thuesen, Z. phys. **81**, 30 (1913); Piloty und Dormann, B. **46**, 1003, 1005 (1913); Piloty, Stock und Dormann, Ann. **406**, 372 (1914); Pikrinsäure. Mit wäßrig-alkoholischen Lösungen organischer und Mineralsäuren als Katalysatoren: Bodroux, C. r. **157**, 938, 1428 (1913). — Mit Esterase: Willstätter und Stoll, Unters. üb. Chlorophyll, 1914, S. 172. — Siehe auch S. 18. Durch ultraviolettes Licht: Stoermer und Ladewig, B. **47**, 1803 (1914).

[1]) Isolieren von Aminosäureestern: Curtius, J. pr. (2), **37**, 150 (1888). — E. Fischer, B. **34**, 433 (1901).

[2]) M. **22**, 112, Anm. (1901).

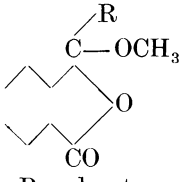
Darstellung der Ester aus den Säurechloriden.

Da nach der bereits beschriebnen[1]) Methode der Chloridbildung mit Thionylchlorid die Säurechloride nunmehr leicht in reinem Zustand zugänglich sind, empfiehlt sich die Esterifikation mittels derselben in sehr vielen Fällen, da sie ermöglicht, mit einigen Zentigrammen sofort den reinen Ester zu gewinnen, was namentlich bei kostbaren Substanzen von Wichtigkeit ist.

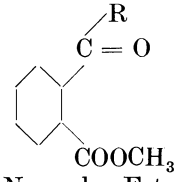
Dabei ist es übrigens nicht immer nötig, das Säurechlorid zu isolieren. So erhitzt man z. B. ein Gemisch von 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 1—2 Stunden lang mit 236 Teilen Thionylchlorid auf 100—110°. Nach Beendigung der Gasentwicklung ist das entstandene Phenylsalicylat aus Alkohol umzukrystallisieren[2]).

Es sei im übrigen betont, daß o-Aldehyd- und Ketonsäuren beim Behandeln mit Thionylchlorid meist Derivate liefern, die den, durch die übrigen Esterifikationsmethoden erhältlichen, isomere Ester liefern. Und zwar pflegen die mit diesem Reagens erhaltenen Säurechloride die echten Aldehydsäureester und die Pseudoester der Ketonsäuren zu liefern (Hans Meyer[3]).

Speziell für die Ketonsäureester hat sich folgendes ergeben[4]):

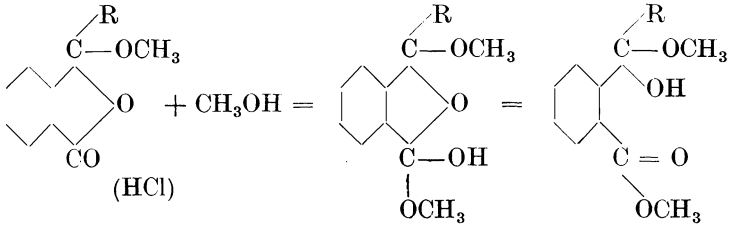


Pseudoester

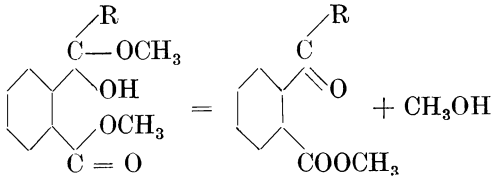


Normaler Ester

Mit Thionylchlorid entsteht ausnahmslos das Chlorid der Pseudoform, bzw. wird immer primär der Pseudoester gebildet. Dieser an sich stabile Ester kann nun aber bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagieren und nach dem Schema:



zunächst ein labiles Zwischenprodukt und durch Wiederabspaltung von Alkohol:



[1]) S. 555. — Reaktionserleichterung durch Pyridin: Oesterle und Haugseth, Arch. **253**, 331 (1915).

[2]) Fr. Pat. 223 188 (1890).

[3]) M. **22**, 787 (1901); **25**, 475, 491, 1177 (1904); **28**, 1231 (1907). — Goldschmiedt und Lipschitz, B. **36**, 4034 (1903). — M. **25**, 1164 (1904). — Rainer, M. **29**, 434 (1908). — Pérard, C. r. **146**, 934 (1908). — Alice Hofmann, M. **36**, 810 (1915).

[4]) Grete Egerer und Hans Meyer, M. **34**, 69 (1913). — Ganz ähnlich verhält sich die o-Thenoylbenzoesäure: Steinkopf, Ann. **407**, 101 (1914).

den normalen Ester erzeugen. Je nach der Art der verwendeten Säure erfolgt diese zweite Reaktion rascher oder langsamer. Während man also bei manchen Säuren so gut wie immer den $\psi$-Ester erhält, muß man bei andern Säuren und auch Alkoholen dafür sorgen, daß der entstandene Ester möglichst rasch der weitern Einwirkung des Alkohols und der durch die Reaktion entstandenen Salzsäure entzogen wird. Mit Sicherheit wird dies erreicht, wenn man nach dem Eintragen des (nicht weiter gereinigten) Chlorids in den Alkohol sofort Sodalösung zufügt.

Läßt man dagegen die saure alkoholische Lösung längere Zeit stehn oder erhitzt man sie, so verliert der Ester infolge einer mehr oder weniger großen Beimengung des Isomeren seine Krystallisationsfähigkeit oder geht eventuell ganz in den normalen ev. homologen über.

Die beiden Reihen von Estern sind im übrigen außerordentlich beständig; weder durch Erhitzen auf über 360°, noch durch Impfen, noch auf irgendeine andre Art ist es bis jetzt gelungen, sie direkt ineinander überzuführen.

In allen Fällen ist der $\psi$-Ester durch konzentrierte Schwefelsäure leichter angreifbar und zeigt daher momentan die Farbenreaktion, die der durch Verseifung resultierenden freien Säure zukommt, während der normale Ester sich farblos oder mit einer Eigenfarbe löst und erst nach und nach die Färbung zeigt, die der nicht alkylierten Substanz zukommt.

Diese Regel gilt auch für die Äthylester.

Die Schmelzpunkte der $\psi$-Ester sind oftmals höher als die der normalen Derivate, aber manchmal ist auch das Umgekehrte der Fall und in einzelnen Fällen ist der Schmelzpunkt für beide Isomere gleich hoch. Immer aber gibt ein Gemisch solcher Ester beträchtliche Depression des Mischungsschmelzpunkts, wie man auch immer durch die Schwefelsäurereaktion die beiden Formen voneinander unterscheiden kann, falls überhaupt Färbung eintritt. —

Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung der Chloride mit Alkohol momentan und unter Wärmeentwicklung; feste Chloride bringt man durch kurzes Kochen zur Reaktion. Gewisse diorthosubstituierte aromatische Säurechloride indessen, wie das der symmetrischen Trichlorbenzoesäure[1]), lassen sich nur sehr schwer oder — wie das Chlorid der 2.3.4.6-Tetrabrombenzoesäure[2]) — überhaupt nicht durch Kochen mit Alkohol in den Ester verwandeln. Weitere Beispiele für schwer in ihr Chlorid überführbare Säuren sind Trinitrobenzoesäure[3]), Triphenylessigsäure[4]), Dinaphthylessigsäure[5]), Tritolylessigsäure[6]) und 4-Methoxy 4′-4″-Dimethyltriphenylessigsäure[6]).

Mittels schwefliger Säure und Alkohol ist zuerst der $\psi$-Ester der Opiansäure gewonnen worden[7]).

Esterifizierungen mit äthylschwefelsaurem Kalium haben in der Pyridinreihe gute Dienste geleistet[8]).

Weit aussichtsvoller ist noch die Anwendung des Dimethylsulfats[9]),

[1]) Sudborough, B. **27**, 3155, Anm. (1894). — Soc. **65**, 1030 (1894).
[2]) Sudborough, Soc. **67**, 599 (1895).
[3]) V. Meyer, B. **27**, 3154 (1894).
[4]) Schmidlin und Hodgson, B. **41**, 438 (1908).
[5]) Schmidlin und Massini, B. **42**, 2381 (1909).
[6]) Blaser, Diss. Freiburg (1909) S. 28, 35.
[7]) Wöhler, Ann. **50**, 1 (1844). — Anderson, Ann. **86**, 194 (1853).
[8]) Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894).
[9]) Ullmann und Wenner, B. **33**, 2476 (1900). — Wegscheider, M. **23**, 383 (1902). — Liebig, B. **37**, 4036 (1904). — Hans Meyer, B. **37**, 4144 (1904). — M. **25**, 476, 1190 (1904). — B. **40**, 2430 (1907). — Werner und Seybold, B. **37**, 3658 (1904). — Feuerlein, Diss. Zürich (1907). — Tingle und Bates, Am. soc. **32**, 1499 (1910). — Siehe auch S. 495.

das indessen wegen seiner großen Giftigkeit[1]) mit aller Vorsicht zu verwenden ist.

Mit demselben haben schon im Jahre 1835 Dumas und Peligot[2]) Benzoesäureester erhalten. Es erlaubt infolge seines hohen Siedepunkts (188°) stets das Arbeiten in offenen Gefäßen und reagiert weit energischer als Halogenalkyl, nicht nur mit Hydroxyl-[3]) und Amin[4])-Gruppen, sondern unter Umständen auch mit Lactonen, die aufgespalten werden[5]).

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$SO_2\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix} + R\cdot COOK = SO_2\begin{matrix}OK\\OCH_3\end{matrix} + RCOOCH_3$$

unter Bildung von methylschwefelsaurem Salz.

Auch Polycarbonsäuren können nach diesem Verfahren in Neutralester verwandelt werden[6]) [7]).

Um beispielsweise neutralen Camphersäuremethylester zu erhalten, trägt man 2 Gewichtsteile Rechtscamphersäure unter Rühren in 3.7 Gewichtsteile Kalilauge (spez. Gew. 1.34) ein, wobei unter starker Selbsterwärmung in kurzer Zeit Lösung erfolgt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man im Rührwerk oder in der Schüttelmaschine 2.75 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur des Gemischs steigt von selbst auf etwa 60° und genügt, um die Reaktion fast bis zu Ende zu führen. Wenn die Temperatur zu fallen beginnt, werden noch 0.33 Gewichtsteile Kalilauge zugegeben, 0.25 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen gelassen und durch Erwärmen von außen die Temperatur noch einige Zeit bei etwa 60° gehalten, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der als farbloses Öl obenauf schwimmende neutrale Camphersäuremethylester von der wäßrigen Schicht abgetrennt, zur Entfernung geringer Mengen sauren Esters mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Durch Destillation unter vermindertem Druck wird der neutrale Methylester vollends gereinigt. Er siedet unter 760 mm bei 260—263°.

Als Beispiel für gleichzeitige Äther- und Esterbildung sei die Darstellung von Methyläthersalicylsäureester angeführt[8]).

Zu 144 g salicylsaurem Natrium gibt man 150 ccm Natronlauge (1.36) und 282 g Dimethylsulfat und erwärmt. Bei 90° tritt stürmische Reaktion ein. Man dreht die Flamme aus. Die Reaktion ist so exotherm, daß die Flüssigkeit im Sieden bleibt. Nach dem Erkalten wird ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit verdünnter Natronlauge kräftig durch, trocknet und fraktioniert. Bei 252° geht der Me-

---

[1]) Ch. Industrie **23**, 559 (1900). — Weber, A. Path. **47**, 113 (1901). — Waliaschko, Arch. **242**, 242 (1904). — Wenner, Diss. Basel (1902), S. 37. — Graebe, Ann. **340**, 206 (1905).

[2]) C. **1835**, 279.

[3]) Nef, Ann. **309**, 186 (1899). — Baeyer und Villiger, B. **33**, 3388 (1900).

[4]) Claesson und Lundvall, B. **13**, 1700 (1880). — D. R. P. 102 634 (1898). — Siehe auch Kaufler und Pomeranz, M. **22**, 494 (1901).

[5]) Fr. P. 291 690 (1899). — E. P. 16 068 (1899), Alkylierung von Dialkylrhodaminen. — H. v. Liebig, B. **37**, 4036 (1904). — Herzig und Tscherne, Ann. **351**, 24 (1907). — Epstein, M. **29**, 288, Anm. (1908).

[6]) D. R. P. 189 840 (1906); 196 152 (1907).

[7]) Wegscheider, M. **20**, 692 (1899). — Hans Meyer, B. **37**, 4144 (1904). — Feibelmann, Diss. München (1907), S. 66.

[8]) Herold, Diss. Zürich (1907), S. 27.

thylsalicylsäureester als wasserhelles Öl über. Die Ausbeute variiert zwischen 85 und 90%.

Als Verdünnungsmittel für Dimethylsulfat dient für niedrigere Temperaturen Alkohol oder Aceton[1]), für höhere Eisessig[2]) und Nitrobenzol[3]); auch wird in wäßriger Suspension erwärmt[4]).

Diäthylsulfat eignet sich im Gegensatz zu seinem niedrigern Homologen weniger gut für Alkylierungen, ist aber doch manchmal recht brauchbar[5]).

Manchmal empfiehlt sich hier andauerndes Kochen am Rückflußkühler[6]).

Überschüssiges Dimethylsulfat läßt sich im sogenannten absoluten Vakuum wegdampfen[7]).

### Esterifizierungen mit Halogenalkyl.

Zumeist wird Jodalkyl, seltener Bromalkyl auf die Silber-, Blei- oder Alkalisalze einwirken gelassen. Als Verdünnungsmittel empfehlen sich Benzol[8]), Ligroin[9]), Chloroform[10]), Äther[11]), Aceton[12]), nicht aber die Alkohole[13]). Die Ester der Phloroglucincarbonsäure können nur durch Einwirkenlassen von Jodalkyl ohne Verdünnungsmittel auf phloroglucincarbonsaures Silber erhalten werden (Herzig und Wenzel[14]) und das Silbersalz der Dimethylnitrobarbitursäure (die freilich keine Carbonsäure ist) reagiert nur mit Jodmethyl und Acetonitril[15]), welch letzteres Verdünnungsmittel (ebenso wie andre Nitrile) auch sonst gelegentlich angewendet wird[16]).

Die Reaktion erfolgt oft schon von selbst, manchmal mit außerordentlicher Heftigkeit (Feuererscheinung) so daß man eine Kältemischung anwenden muß[17]), sonst beim Kochen unter Rückflußkühlung, besser unter Druck bei 100°, auch bei noch höherer Temperatur.

Meist ist absolute Trockenheit des Silbersalzes notwendig[18]).

Zur Reinigung der gebildeten Ester löst man in Äther oder Chloroform und wäscht zuerst mit verdünnter Sodalösung, der man etwas

---

[1]) Witt und Truttwin, B. **47**, 2791 (1914).

[2]) Houben und Brassert, B. **39**, 3234 (1906).

[3]) Böck, M. **23**, 1009 (1902). — Ullmann, B. **35**, 322 (1902). — D. R. P. 125 576 (1901); 142 565 (1903). — Kehrmann und Stépanoff, B. **41**, 4137 (1908). — Kehrmann und Berg, B. **46**, 3021 (1913).

[4]) Houben und Brassert, B. **39**, 3236 (1906).

[5]) Henstock, Diss. Zürich (1906), S. 45. — D. R. P. 189 840 (1906); 196 152 (1907). — Hans Meyer, B. **40**, 2430 (1907). — Sachs und Brigl, B. **44**, 2097 (1911).

[6]) Voigt, Diss. Rostock (1908), S. 49.

[7]) Willstätter und Fritzsche, Ann. **371**, 71 (1910).

[8]) Haller und Guyot, C. r. **129**, 1214 (1899).

[9]) Weir, Diss. Würzburg (1909), S. 28.

[10]) Marckwald und Chwolles, B. **31**, 787 (1898). — Rohde und Schwab, B. **38**, 318, 319 (1905).

[11]) Dimroth, Ann. **335**, 78 (1904). — Steinle, Diss. Heidelberg (1909), S. 29. — Pauly und Weir, B. **43**, 669 (1910).

[12]) Busse und Kraut, Ann. **177**, 272 (1875). — Stohmann, J. pr. (2), **40**, 352 (1889). — Gordin, Am. soc. **30**, 270 (1908).

[13]) Siehe erste Auflage dieses Buchs S. 386 (1903). — Hans Meyer, M. **28**, 36 (1907). — Wegscheider und Frankl, M. **28**, 79 (1907). — Siehe auch Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 71 (1907). — Siehe übrigens S. 494, Anm. 6.

[14]) B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901). — Siehe aber S. 494, Anm. 6.

[15]) Salway, Diss. Leipzig (1906), S. 68. — Siehe Michael, Am. **25**, 419 (1901) und Brunner und Rapin, Schweizer Wchschr. f. Ch. u. Pharm. **46**, 457 (1908).

[16]) Hantzsch, B. **42**, 77—81 (1909). — Donnan und Potts, Soc. **97**, 1889 (1910).

[17]) Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2237 (1910).

[18]) Mechtersheimer, Diss. Heidelberg (1909), S. 37.

Bisulfit zugefügt hat, dann mit reinem Wasser, trocknet mit Pottasche oder Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.

Die Methode ist bei Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren im allgemeinen nicht verwertbar[1]) und führt auch sonst (bei Oxysäuren usw.) öfters zu zweideutigen Resultaten; man kann sich indes gewöhnlich durch Verseifung des gebildeten Produkts, oder Behandeln desselben mit Ammoniak davon überzeugen, ob die alkylierte Gruppe ein Carboxyl war. Nach Hans Meyer[2]) gehn alle Pyridincarbonsäuren, die nicht in beiden $\alpha$-Stellungen zum Stickstoff substituiert sind, glatt und ausschließlich in die zugehörigen Betaine, bzw. Jodalkylate über, wenn man sie längere Zeit mit überschüssiger, wäßriger Sodalösung und Jodalkyl auf den Siedepunkt des letztern erwärmt, oder andauernd bei Zimmertemperatur schüttelt.

$\alpha\alpha'$-substituierte Pyridincarbonsäuren dagegen werden unter diesen Umständen nicht angegriffen, läßt man aber ihre trocknen Kalium- oder Silbersalze längere Zeit mit Jodmethyl in Berührung, so werden sie quantitativ in Methylester verwandelt.

Über Alkylierung mit Jodmethyl und trocknem Silberoxyd siehe S. 496.

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze mancher Säuren (Phloroglucincarbonsäure, $\beta$-Resorcylsäure, Malonsäure) findet zum Teil Kernmethylierung statt[3]).

### Esterifizierung mit Diazomethan (v. Pechmann[4]).

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.

Praktische Bedeutung hat sie in solchen Fällen, wo andre Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maßstab handelt. — Diazomethan ist ungemein giftig.

### Darstellung der Diazomethanlösung.

I. Nach v. Pechmann.

Käufliches Methylurethan wird mit dem gleichen Volum trocknem Äther verdünnt und die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe so lange durchgeleitet —wobei sehr gut gekühlt werden muß —, bis die Flüssigkeit schmutzig-graue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Wasser und Soda gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet[5]).

1—5 ccm Nitrosomethylurethan werden hierauf in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen mit 30—50 ccm Äther und 1.2 Raumteilen 25proz. reiner, farbloser methylalkoholischer[6]) Kalilösung auf dem Wasserbad erwärmt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Kölbchen und Kühler füllen

[1]) Siehe S. 580.

[2]) B. **36**, 616 (1903).

[3]) Altmann, M. **22**, 217 (1901). — Graetz, M. **23**, 106 (1902). — Batscha, M. **24**, 114 (1903). — Kurzweil, M. **24**, 881 (1903). — Herzig und Wenzel, M. **27**, 781 (1906).

[4]) B. **27**, 1888 (1894); **28**, 856, 1624 (1895); **31**, 501 (1898). — Ch. Ztg. **22**, 142 (1898). — D. R. P. 92 789 (1897).

[5]) Nitrosomethylurethan wird jetzt auch in genügender Reinheit in den Handel gebracht. — Es ist, wie Diazomethan, außerordentlich giftig.

[6]) Nach Hantzsch und Lehmann, B. **35**, 901 (1902) ist indessen die Anwendung des Alkohols zu vermeiden. Sie empfehlen vielmehr die ätherische Nitrosomethylurethanlösung mit bei 0° konzentrierter wäßriger Kalilauge zu versetzen und durch tropfenweisen Wasserzusatz im Kältegemisch das entstandene methylazosaure Kalium zu zersetzen, wodurch man sofort eine fast quantitative Ausbeute an ätherischer Diazomethanlösung erhält. Es liefert aber das bequemere Pechmannsche Verfahren auch sehr gute Resultate.

sich mit gelben Dämpfen, während ebenfalls gelb gefärbter Äther überzugehn beginnt. Man destilliert so lange, bis der Destillationsrückstand und der abtropfende Äther wieder farblos sind. 1 ccm Nitrosomethylurethan liefert 0.18—0.2 g Diazomethan.

II. Methode von Staudinger und Kupfer[1]).

In einem Bromierungskolben, der mit einem Kugelkühler verbunden ist, wird zur heißen Lösung von 50 g Ätzkali (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 g Hydrazin (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol eine Lösung von 30 g Chloroform ($1^1/_4$ Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so langsam zulaufen gelassen, daß die stürmisch einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft. Man läßt das Ende des Tropftrichters unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen, um Verdampfen des Chloroforms zu verhindern. Während des Versuchs wird ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Durch den Kühler werden die Alkoholdämpfe zurückgehalten, während das Diazomethan mit dem Stickstoffstrom weiter geführt und in gut gekühlten Vorlagen, die mit Äther beschickt sind, aufgefangen wird. Die Ausbeute an Diazomethan beträgt ca. 25%. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen können direkt zur Methylierung Verwendung finden.

III. Methode von Bamberger und Renauld: B. **28**, 1682 (1895).

Gehaltsbestimmung von Diazomethanlösungen[2]).

20 ccm Diazomethanlösung werden unter Kühlung in überschüssige $^1/_{10}$n-ätherische Benzoesäure eingetragen. Die unveresterte Benzoesäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit $^1/_{10}$n-Barytwasser und Phenolphthalein zurücktitriert.

Wertbestimmung der Lösung mit Jod siehe v. Pechmann, B. **27**, 1888 (1894) und S. 861f.

Zur Ausführung der Alkylierung wird man etwa nach Herzig und Wenzel[3]) verfahren. 5 g Carbonsäure werden fein zerrieben und getrocknet, in 100 ccm trocknem Äther verteilt, eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 g in 100 ccm) allmählich zugefügt, solange bei weitrer Zugabe noch stürmische Stickstoffentwicklung erfolgt, und schließlich ein etwaiger kleiner Überschuß von Diazomethan durch Zugabe von etwas Carbonsäure beseitigt. Aus der ätherischen Lösung werden dann kleine Quantitäten unveresterter Säure durch Ausschütteln mit Bicarbonat[4]) entfernt.

Man kann übrigens ebensogut in alkoholischer[5]), amylalkoholischer[6]), wäßrig-alkoholischer[7]), Methylal-[8]), Methylacetat-[9]) oder Chloroformlösung[10]) arbeiten.

Beschleunigung der Einwirkung des Diazomethans durch amorphes Bor: Herzig und Schönbach, M. **33**, 673 (1912).

Manchmal dauert die Reaktion sehr lange (wochenlang), und es ist notwendig, die Substanz einer mehrfachen Behandlung mit neuen überschüssigen

[1]) B. **45**, 505 (1912).

[2]) Marshall und Acree, B. **43**, 2323 (1910). — Über die ähnliche, aber nicht so genaue Methode von Hans Meyer siehe die 2. Aufl. dieses Buchs S. 593 und M. **26**, 1296 (1905).

[3]) M. **22**, 229 (1901).

[4]) Besser als Soda, wie es a. a. O. heißt. (Privatmitteilung von Herzig.)

[5]) D. R. P. 92 789 (1897). — Herzig und Schönbach, M. **33**, 673 (1912).

[6]) Pschorr, Jaeckel und Fecht, B. **35**, 4387 (1902). — Über Amyläther siehe S. 616.

[7]) Hans Meyer, M. **25**, 1194 (1904).

[8]) O. Fischer und König, B. **47**, 1081 (1914).

[9]) E. Fischer und Brauns, B. **47**, 3183 (1914).

[10]) E. Fischer und Freudenberg, B. **46**, 1123 (1913).

Mengen von Diazomethan zu unterziehen. (Dies gilt freilich nicht von carboxylhaltigen Substanzen, die stets sehr energisch reagieren).

Auch auf manche Alkohole[1]) und auf die meisten Aldehyde[2]) und Aldehydsäuren[3]) wirkt Diazomethan ein. Aus den Aldehyden entstehn dabei im wesentlichen die zugehörigen Methylketone.

Verdrängung von Acetylgruppen durch Diazomethan: Herzig und Tichatschek, B. **39**, 268, 1557 (1906.)

Zu Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppen behindern die Alkylierbarkeit[4]). Oft arbeitet man vorteilhaft mit naszierendem Diazomethan[5]).

So werden z. B. 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan in 1 l Methylalkohol gelöst, und unter Umrühren langsam eine Lösung von 50 g Ätzkali in 800 g Methylalkohol einfließen gelassen. Das entstandne Kodein wird aus der eingedampften Lösung durch Extraktion mit Benzol gewonnen. Besonders empfiehlt sich Amyläther als Lösungsmittel[6]).

Über Diazopropan und Diazobutan siehe Nirdlinger und Acree Am. **43**, 358 (1910).

Esterifizieren durch Chlorkohlensäureester: R. und W. Otto, B. **21**, 1516 (1888). — D. R. P. 117 267 (1901). — Herzog, B. **42**, 2557 (1909). — Einhorn, B. **42**, 2772 (1909).

Gegenseitige Verdrängung von Alkylen in Estern[7]) (Umesterung, Alkoholyse): Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3) **41**, 311 (1853). — Haller und Youssouffian, C. r. **143**, 803 (1906). — Haller, C. r. **143**, 657 (1906); **144**, 462 (1907); **146**, 259 (1908). — Pfannl, M. **31**, 301 (1910); **32**, 509 (1911). — Reid, Am. **45**, 479 (1911). — Komnenos, M. **32**, 77 (1911). — Dambergis und Komnenos, Ber. d. pharm. Ges. **22**, 417 (1912). — Willstätter und Stoll, Unters. ü. Chlorophyll, 1913, S. 280. — Grete Egerer und Hans Meyer, M. **34**, 69 (1913). — Béhal, Bull. (4) **15**, 565 (1914). — Schimmel & Co., Ber. 1915, I, 71. — Kolhatkar, Soc. **107**, 921 (1915).

Esterifizierung von Fettsäuren mit Chloraceton.

Die Semicarbazone, die man aus den Ketonsäureestern erhalten kann, welche die verschiednen Säuren mit Acetol oder Oxyaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$ liefern, krystallisieren leicht, lassen sich leicht reinigen und besitzen sehr scharfe Schmelzpunkte.

Locquin[8]) benutzt zu ihrer Darstellung das Monochloraceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Ein Molekül der durch ihr Semicarbazon zu charakterisierenden Säure wird in wasserfreiem Äther gelöst und mit der theoretischen Menge drahtförmigem Natrium versetzt. Wenn die Reaktion beendet ist, gibt man ein Molekül reines Monochloraceton hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad zur Verjagung des Äthers. Indem man das Gemisch aus Natriumsalz und Monochloraceton etwa 4 Stunden im Ölbad auf 120—130° hält, erzielt man Umwandlung in Natriumchlorid und Acetolester gemäß der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl + R \cdot CO_2Na = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot R + NaCl\,.$$

[1]) Hans Meyer und Hönigschmid, M. **26**, 387, 389 (1905).

[2]) Hans Meyer, M. **26**, 1300 (1905); B. **40**, 847 (1907). — Schlotterbeck, B. **40**, 479 (1907); **42**, 2559 (1909). — Mauthner, J. pr. (2), **82**, 275 (1910).

[3]) Hans Meyer, M. **26**, 1295 (1905).

[4]) Herzig, M. **33**, 683 (1912). Siehe auch S. 498.

[5]) D. R. P. 95 644 (1897). — Siehe auch S. 494, 495.

[6]) Gadamer, Arch. **249**, 661 (1911). — Klee, Arch. **252**. 244, 246 (1914). Phenolbasen.

[7]) Siehe auch unter Ketonsäureester, S. 611.

[8]) Ch. Ztg. **28**, 564 (1904); siehe S. 671.

Nach dem Erkalten nimmt man die Masse mit Wasser und Äther auf; die ätherische Lösung wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, sodann nach Beseitigung des Äthers im Vakuum rektifiziert. Die den verwendeten Säuren entsprechenden Acetolester destillieren im Vakuum ohne nennenswerte Zersetzung und besitzen um einige Grade höhern Siedepunkt als die zugrunde liegende Säure. Die entsprechenden Semicarbazone erhält man mit größter Leichtigkeit, indem man den Ketonsäureester mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung behandelt. Ebenso leicht erfolgt die Wiedergewinnung der reinen Säuren aus diesen Semicarbazonen, wenn man letztere mit alkoholischem Kali kocht.

Über die Bestimmung der Alkylgruppen siehe unter Methoxylbestimmung.

## 5. Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze.

Nach Ostwald[1]) ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basizität einer Säure zu entscheiden.

Da die meisten Natriumsalze in Wasser löslich sind, auch wenn den freien Säuren diese Eigenschaft abgeht, so ist diese Methode sehr allgemein. Sie versagt nur in dem Fall, 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 Behelfe:

1. Eines kleinen Induktionsapparats, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, zu dessen Betrieb ein oder zwei galvanische Elemente auch auf lange Zeit ausreichen.

Man muß dafür sorgen, daß die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen macht. Dadurch entstehn im Telephon hohe Töne, die besser als tiefe beobachtet werden können.

2. Einer Meßbrücke. Sie besteht aus einem 100 cm langen, über einen in Millimeter geteilten Maßstab ausgespannten Platin- oder Neusilber-(Nickelin-)Draht, über den ein Schlittenkontakt geführt werden kann[2]).

Zum Kalibrieren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus[3]).

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstands.

4. Eines Widerstandsgefäßes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebnen Form (Fig. 246), für große Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrheniusschen Form (Fig. 247).

Die Elektroden müssen platiniert sein.

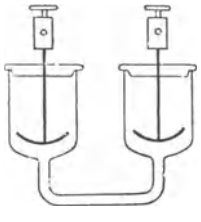


Fig. 246. Widerstandsgefäß.

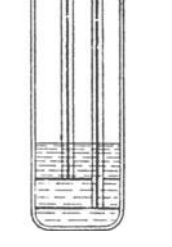


Fig. 247. Apparat von Arrhenius.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinierung mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung vornimmt.

---

[1]) Z. phys. **2**, 901 (1888), vgl. Z. phys. **1**, 74 (1887). — Valden, Z. phys. **1**, 529 (1887); **2**, 49 (1888).

[2]) Noch bequemer ist die Kohlrauschsche Walzenbrücke. Zu beziehen von Fritz Köhler, Leipzig. — Siehe hierzu Wilson und Sidgwick, Soc. **103**, 1959 (1913).

[3]) Wied. **10**, 326 (1881).

Diese 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.-/qcm so lang, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde lang Kathode gewesen ist.

Nach dem Platinieren müssen die Elektroden lang und gut ausgewaschen werden, da die Platinierungsflüssigkeit hartnäckig an dem Überzug haften bleibt.

5. Eines Telephons. Nach Ostwald sind die empfindlichsten Instrumente die von Ericsson in Stockholm. Für gewöhnlich genügt ein Bellsches Telephon vollständig. Um nicht durch das Geräusch der Umgebung gestört zu werden, verstopft man das freie Ohr mit Watte oder einem Antiphon.

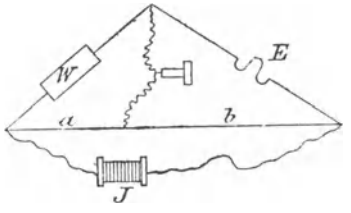


Fig. 248. Wheatstonesche Brücke.

6. Eines Wasserbads mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten[1]).

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoffschen Modifikation der Wheatstoneschen Brücke. Die Verbindungen der Apparate bestehn aus starkem Kupferdraht (siehe Fig. 248).

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" S. 109) einen Doppelkommutator und ein Galvanometer benutzen.

Der kommutierende Apparat, ein sogenanntes Secohmmeter, ist so eingerichtet, daß ein Kommutator in den Batteriestromkreis, der andre in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet ist. Der Strom wechselt seine Richtung in der Flüssigkeit so oft, daß die Polarisation annulliert wird.

Über Thermostaten: Kurt Arndt, Ztschr. f. Apparat-Kunde **1**, 255 (1906) und F. Köhler, Katalog „Thermostaten".

### Ausführung der Messung.

Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffs in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäß selbst her, indem man genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung herauspipettiert und durch Wasser, das im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkt, 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 bestimmen.

Sollte einmal das Minimum undeutlicher werden, so sind die Elektroden neu zu platinieren.

Die Berechnung der Messungen geschieht nach der Formel:

$$\mu = k \cdot \frac{v \cdot a}{w \cdot b}.$$

[1]) Ostwald, Z. phys. **2**, 564 (1888), wo auch über alle andern Apparate ausführliche Angaben zu finden sind. — Siehe vor allem auch Kohlrausch, Wied. **1897**, 315: „Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung", ferner Cohen, Z. phys. **25**, 15 (1898).

Hierin ist:

$\mu$ die molekulare Leitfähigkeit, d. h. das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der Verdünnung v. Die erstere wird jetzt allgemein in reziproken Ohm eines Zentimeterwürfels ausgedrückt, die Verdünnung durch die in 1 ccm enthaltene Anzahl Mol.[1]).

v das Volum der Lösung, das ein Grammolekulargewicht des Elektrolyten 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[2]) eine $^1/_{50}$n-Chlorkaliumlösung, die nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 120.0 \text{ bei } 18°$$

und

$$138.4 \text{ bei } 25°$$

besitzt.

Die Verhältniszahlen $\frac{a}{b}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach berechnet; eine abgekürzte Tabelle ist auf S. 620 und 621 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 $\mu$ der Lösungen subtrahiert werden.

Zur Basizitätsbestimmung der Säuren bestimmt man ihre Leitfähigkeit bei den Verdünnungen von 32 und 1024 Litern.

Der Unterschied $\Delta$ der beiden Leitfähigkeiten beträgt dann im Mittel:

| | | |
|---|---|---|
| für einbasische Säuren | $\Delta$ | $= 10.4 = 1 \times 10.4$ |
| „ zweibasische „ | | $19.0 = 2 \times 9.5$ |
| „ dreibasische „ | | $30.2 = 3 \times 10.1$ |
| „ vierbasische „ | | $41.1 = 4 \times 10.3$ |
| „ fünfbasische „ | | $50.1 = 5 \times 10.0$. |

Über eine Methode der Basizitätsbestimmungen von Säuren auf Grund der Änderung ihrer Leitfähigkeit durch Alkalizusatz siehe Daniel Berthelot, C. r. **112**, 287 (1890). — Schmidt, Am. **40**, 305 (1908).

### Darstellung von Leitfähigkeitswasser.

Hartley, Campbell und Poole[3]) empfehlen hierzu nachfolgende Vorrichtung (Fig. 249, $^1/_9$ natürl. Größe).

In dem aus Kupfer oder verzinntem Eisen bestehenden, 10 Liter fassenden Kessel $A$ wird gewöhnliches destilliertes Wasser[4]) erhitzt. Der Dampf geht durch das Rohr $W$, das Glaswolle enthält, und $B$. Kondensiertes Wasser fließt von hier durch $D$ ab.

---

[1]) Die ältern Messungen (vor 1898) sind in Quecksilbereinheiten angegeben. Der Wert der molekularen Leitfähigkeit ist dann um 6,6% kleiner als in der jetzt üblichen Einheit.

[2]) Über andre brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann-Ebert, Physik. Praktikum S. 389.

[3]) Soc. **93**, 428 (1908). — Der Apparat wurde von Thole, Soc. **101**, 207 (1912) etwas vereinfacht, liefert dann aber kein so reines Wasser.

[4]) Siehe hierzu S. 622.

Tabelle der Werte von $\frac{a}{1000 - a}$ für a = 1 bis a = 999.

| a | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | 0.0000 | 010 | 020 | 030 | 040 | 050 | 060 | 071 | 081 | 091 |
| 01 | 101 | 111 | 122 | 132 | 142 | 152 | 163 | 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 | *013 | *025 | *038 | *050 | *062 | *074 | *087 | *099 |
| 10 | 0.1111 | 124 | 136 | 148 | 161 | 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 | 521 | 534 | 547 | 561 | 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 |
| 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 | 368 | 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 | 723 | 748 | 773 | 798 | 823 | 848 |
| 37 | 873 | 898 | 924 | 949 | 974 | *000 | *026 | *051 | *077 | *103 |
| 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 |

## Nach Obach.

| a | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 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 | 481 | 488 | 494 |
| 60 | 1.500 | 506 | 513 | 519 | 525 | 532 | 538 | 545 | 551 | 558 |
| 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 |
| 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 | 634 |
| 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 | 46.62 |
| 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 |

In dem aus bestem verzinnten Eisen gemachten Kondenskasten $C$ ist das aus Blockzinn verfertigte Kondensrohr $T$, das im Innern durch strömendes Wasser gekühlt wird, im Deckel eingelötet.

$P$ ist eine Zwischenwand, die verhindern soll, daß mit übergespritzte Wassertröpfchen an das Kondensrohr gelangen. Dem gleichen Zweck dient ein kleines Zinndach $Z$. $R$ ist ein zweiter Wasserablauf.

Es gelangt somit nur der an $T$ kondensierte Dampf durch den Zinntrichter $E$ nach $G$, einem ausgedämpften Dreiliterkolben aus Jenenser Glas. $E$ ist mittels Kautschukschlauchs luftdicht an ein Einführungsrohr, ebenfalls aus Jenenser Glas, angefügt. Der dreifach gebohrte Kautschukstopfen, der $G$ verschließt, enthält noch den Heber $H$ und die Verbindung mit der Außenluft, deren Kohlendioxyd durch die Natronkalkröhre $S$ und den mit angefeuchteter Glaswolle gefüllten Kolben $K$ zurückgehalten wird.

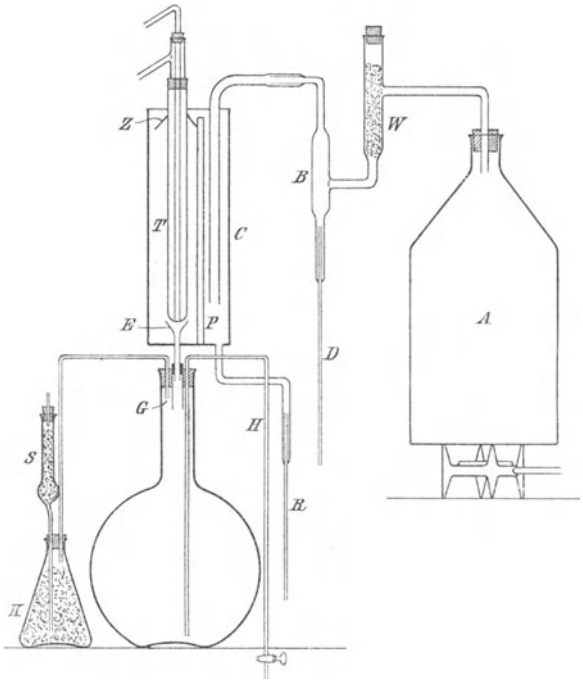



Fig. 249. Apparat von Hartley, Campbell und Poole.

Man destilliert zuerst eine halbe Stunde lang, ohne das Wasser in $G$ aufzufangen. Dann wird $G$ angesetzt.

Das in den nächsten zwei Stunden übergehende Wasser dient zum Auswaschen des Apparats. Nachdem ca. 2 l übergegangen sind, läßt man dieses Wasser durch $H$ abfließen und sammelt jetzt die beste Partie des Wassers — während ca. 3 Stunden $2^1/_2$ l — vom $K_{18} = 0.75 \cdot 10^{-6}$ (Rez. Ohms).

Man nimmt $G$ ab und verschließt rasch mit einem Kautschukstopfen.

Der nächst überdestillierende Liter hat noch ca. $K_{18} = 1.10^{-6}$ Rez. Ohms.

Einen andern Apparat[1]) hat Paul[2]) beschrieben und gleichzeitig wichtige Bemerkungen über die Grundsätze, die bei der Herstellung von reinem Wasser zu befolgen sind, und über die Aufbewahrung des Wassers gemacht.

### Grundsätze, die bei der Herstellung von reinem Wasser zu befolgen sind.

1. Als Ausgangsmaterial soll tunlichst von organischen Stoffen freies Grund- oder Wasserleitungswasser benutzt werden, das noch nicht mit der Laboratoriumsluft und mit Laboratoriumsgeräten in Berührung kam. Aus die-

[1]) Zu beziehen von Wilh. Bitter in Bielefeld für ca. 400 M.
[2]) Z. El. **20**, 179 (1914).

sem Grund ist hierzu niemals „gewöhnliches destilliertes" Wasser zu verwenden, wie dies meist geschieht.

2. Die Herstellung muß in möglichst großem Maßstab erfolgen. Diese Beobachtung kann man bei vielen Stoffen machen, die durch fraktionierte Destillation gereinigt werden sollen. Je kleiner die Versuchsmenge ist, um so größer sind die Verunreinigungen. Auch im vorliegenden Fall handelt es sich um eine fraktionierte Destillation. Der Befolgung dieses Grundsatzes hatten es in erster Linie Hantzsch und Barth[1]) zu verdanken, daß sie bei einer einfachen Destillation ohne Zusatz von Chemikalien ein so vorzügliches Wasser erhielten. Es hat sich überhaupt als sehr zweckmäßig erwiesen, alle Versuche, bei denen reines Wasser benutzt wird, mit nicht zu kleinen Mengen auszuführen, damit sich die Verunreinigungen, die von den Gefäßwandungen, Elektroden, Stopfen usw. und beim Umgießen vom Gefäßrand oder aus der Luft nachträglich in das Wasser gelangen, auf eine möglichst große Wassermenge verteilen und auf diese Weise unschädlich gemacht werden.

3. Die Destillationen aus saurer und alkalischer Lösung[2]) sollen kontinuierlich und so vorgenommen werden, daß neue Verunreinigungen nicht stattfinden können.

4. Da sich die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft bei größern Wassermengen schon im Hinblick auf die ständige Entnahme von Destillat zur fortlaufenden Kontrolle der elektrischen Leitfähigkeit während der Destillation nicht vermeiden läßt, so hat später eine Befreiung des Wassers von der absorbierten Kohlensäure zu erfolgen.

### Aufbewahren und Entnehmen des Wassers nach Paul.

Das große Vorratsgefäß, das am besten auf ein an der Wand befestigtes Brett gestellt wird, ist mit einem gut schließenden, dreifach durchbohrten Stopfen aus bestem Gummi versehen. Durch die eine Bohrung geht das am

[1]) Hantzsch und Barth zeigten [B. **35**, 214 (1902)], daß sehr reines Wasser auf folgende Weise erhalten werden kann. Sie destillierten gewöhnliches destilliertes Wasser, das jedoch den Einflüssen der Laboratoriumsluft noch nicht ausgesetzt war, nochmals in einer kupfernen Destillierblase von 45—50 l Inhalt mit Zinnkühler. Die Leitfähigkeit des Destillats wurde von Zeit zu Zeit bestimmt und, wenn es das gewünschte Minimum erreicht hatte (höchstens $0.7 \cdot 10^{-6}$), wurde es direkt unter Luftabschluß in einer Vorratsflasche aufgefangen. Je nach der Güte des ursprünglichen Wassers wurden aus etwa 45 l Wasser 1—8 l Leitfähigkeitswasser von $0.6 \cdot 10^{-6}$ erhalten. „Beim Aufbewahren nahm seine Leitfähigkeit selbst in schon lange in Gebrauch befindlichen Gefäßen und beim sorgfältigen Abschluß der Atmosphäre stetig zu; meist war es schon nach einigen Tagen unbrauchbar geworden. Es muß daher möglichst rasch nach seiner Herstellung verwendet werden."

[2]) Jones und Mackay [Z. phys. **22**, 237 (1897)] benutzen Glasgefäße zur Destillation, dagegen einen Kühler aus reinem Zinn. Sie erhitzen das mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure versetzte gewöhnliche destillierte Wasser in einem Rundkolben zum Sieden und leiten die Dämpfe in eine Retorte, die eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat und Natronlauge enthält. Von da aus gehn die Dämpfe durch einen im Retortenhals befindlichen Pfropf von Glaswolle und werden in einem Rohr von Blockzinn kondensiert. In diesem Apparat können täglich 4—5 l Wasser hergestellt werden. Das Wasser hat eine spezifische Leitfähigkeit von 1.5 bis $2.6 \cdot 10^{-6}$. Walker [Soc. **77**, 5 (1900)] destilliert das Wasser unter Anwendung eines Zinnkühlers nach Zusatz von alkalischem Permanganat, und wiederholt die Destillation nach dem Hinzufügen von Phosphorsäure und schließlich ohne jeden Zusatz. Er legt besondern Wert auf das Auffangen des Destillats, damit die Kohlensäure der Luft möglichst ferngehalten werde. Das von ihm hergestellte Wasser hatte die Leitfähigkeit 0.65 bis $7 \cdot 10^{-6}$.

äußern Ende mit einem Quetschhahn verschloßne Heberrohr *a* bis auf den Boden des Gefäßes. Es dient zum Füllen des Vorratsgefäßes aus dem Sammelgefäß und zur Entnahme des Wassers bei jeweiligem Bedarf. Die zweite Bohrung trägt die Röhre *b*, die ebenfalls bis auf den Boden des Kolbens reicht. Sie ist am untern Ende nach oben umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen, damit die austretenden Luftblasen recht klein werden. Sie dient zum Einleiten der kohlensäurefreien Luft. Diese beiden Röhren sind aus Jenaer Geräte- oder Fiolaxglas hergestellt. In der dritten Bohrung ist ein Schenkel des S-förmigen Teils des Natronkalkrohrs *c* befestigt. Der zur Aufnahme des Natronkalks dienende Teil ist ungefähr 25 cm lang und hat $2^1/_2$ cm innern Durchmesser. Der Natronkalk muß Korn von mittlerer Größe haben und staubfrei sein. An den beiden Enden befinden sich 4—5 cm dicke Polster von Glaswolle, um das Fortführen von Natronkalkteilchen durch den Luftstrom zu verhüten.

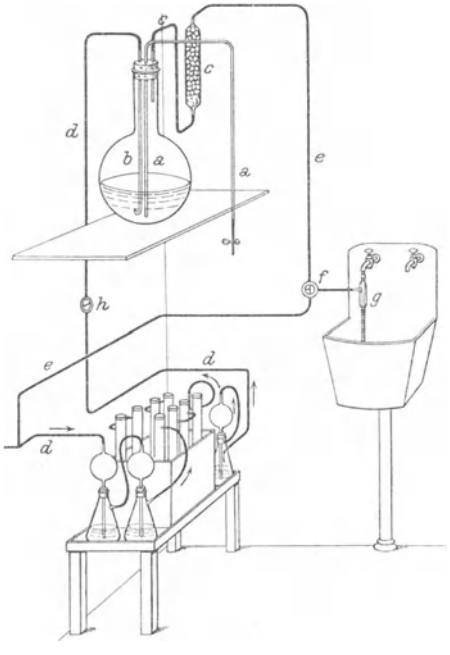


Fig. 250. Apparat von Paul.

Die Luft, die zur Entfernung der Kohlensäure aus dem Wasser dienen soll, wird mit Hilfe eines Bleirohrs *d*, dessen eines Ende durch ein Loch im Fensterrahmen ins Freie geführt und mit einem Wattepfropfen versehen ist, der freien Atmosphäre entnommen. Zur Entfernung der Kohlensäure wird sie mit sehr mäßiger Geschwindigkeit der Reihe nach durch zwei Waschflaschen, von denen die eine mit verdünnter, die zweite mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist, durch vier Natronkalkröhren und durch zwei Waschflaschen mit Wasser geleitet. Die Schenkel der Natronkalkröhren sind etwa 30 cm lang, haben etwa 4 cm innere Weite und sind mit gut passenden, paraffinierten Korkstopfen geschlossen. Zwischen den Korkstopfen und dem Natronkalk befindet sich eine etwa 4 cm starke Schicht von Glaswolle, um das Mitreißen von Natronkalkstaub in das Vorratsgefäß zu verhindern. Zu gleichem Zweck dienen auch die beiden Flaschen, in denen sich Wasser als Waschflüssigkeit befindet. Auch dieser Natronkalk muß mittelkörnig und möglichst staubfrei sein. In den mit verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure beschickten zwei Waschflaschen soll das in der atmosphärischen Luft etwa vorhandene Ammoniak oder sonstige basisch reagierende Stoffe zurückgehalten werden. Die konzentrierte Schwefelsäure verhindert ferner, daß der Natronkalk feucht wird. Die Zuleitungsröhren der vier Waschflaschen sind mit geräumigen Kugeln versehen, die die Flüssigkeit aufnehmen können, wenn aus irgend einem Grund Überdruck in dem Röhrensystem auftritt. Die U-Röhren werden am besten in einen Holzkasten mit Sand eingebettet. Dieser Kasten sowie die vier Waschflaschen stehn auf einem mit Randleiste versehenen Tischchen von ungefähr 30 cm Höhe. Die auf diese Weise von Kohlensäure

befreite Luft wird mit Hilfe eines Bleirohrs *d* zum Glasrohr *b* geführt. Durch den Hahn *h* kann diese Zuleitung abgesperrt werden.

Von dem Rohr, das die Luft aus dem Freien zu den Natronkalkröhren leitet, ist das Rohr *e* abgezweigt, das bei *f* einen Dreiweghahn trägt und nach dem Natronkalkrohr *c* führt. An diesem Dreiweghahn ist ein Bleirohr angeschlossen, das zur Wasserstrahlluftpumpe *g* führt. Durch passendes Öffnen und Schließen der beiden Hähne *h* und *f* kann die Luft im Vorratsgefäß verdünnt werden, so daß man imstande ist, mit Hilfe des U-förmig gebognen Heberrohrs *a* das im Sammelgefäß befindliche destillierte Wasser in das Vorratsgefäß überzuführen. Anderseits kann man auf diese Weise auch die in den vier Natronkalkröhren gereinigte, atmosphärische Luft mit Hilfe des Rohrs *b* durch das Wasser des Vorratsgefäßes hindurchleiten, bis es von Kohlensäure befreit ist. Für gewöhnlich ist, wie in der Fig. 250 angegeben, der Hahn *h* geschlossen und der Dreiweghahn *f* so gestellt, daß das Natronkalkrohr *c* direkt mit der atmosphärischen Außenluft in Verbindung steht, so daß bei der jeweiligen Entnahme von reinem Wasser nur reine, in diesem Natronkalkrohr von Kohlendioxyd befreite, atmosphärische Luft in das Vorratsgefäß nachströmt. Es sei noch hinzugefügt, daß alle Verbindungsröhren soweit als möglich aus Blei hergestellt werden sollen. Wo dies nicht angängig ist, muß dickwandiger Gummischlauch verwendet werden, der das Kohlendioxyd nicht leicht diffundieren läßt.

Nach 24stündigem, langsamem Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft ist die Kohlensäure aus 10 l Wasser, praktisch gesprochen, genügend entfernt.

Sollte die Leitfähigkeit des Wassers nach längerer Zeit erheblich zugenommen haben, so prüft man es in folgender Weise auf Kohlensäure, die unter Umständen durch Undichtwerden der Schlauchverbindungen in das Vorratsgefäß eingedrungen sein kann.

In einem Erlenmeyer-Kölbchen, das auf einer weißen Papierunterlage steht, werden 200 ccm Wasser nach dem Hinzufügen von etwas Phenolphthaleinlösung mit einem Tropfen $^1/_{10}$ n-Barytwasser versetzt. Es muß deutliche Rosafärbung auftreten, die 10—15 Minuten anhält. Hierzu sei bemerkt, daß 200 ccm gewöhnliches, destilliertes Wasser so viel Kohlensäure enthalten, daß nach Versetzen mit drei Tropfen einprozentiger Phenolphthaleinlösung durchschnittlich 0.9—1.3 ccm $^1/_{10}$ n-Barytwasser zur dauernden Rosafärbung nötig sind.



Fig. 251. Gefäßkappe für Leitfähigkeitswasser.

Für große Laboratorien, in denen sehr viel reines Wasser gebraucht wird, empfiehlt es sich, gleichzeitig zwei Vorratsflaschen von je 10—15 l Inhalt aufzustellen, die in geeigneter Weise mit dem Röhrensystem verbunden sind. Wenn die eine geleert ist, kann sie gefüllt werden, während der Inhalt der andren zur Entnahme zur Verfügung steht.

Gefäße, aus denen Leitfähigkeitswasser entnommen wird, sollen keine eingeriebnen Stopfen, sondern aufgeschliffne Verschlußkappen haben[1]) (Fig. 251).

---

[1]) Hartley, Thomas und Applebey, Soc. **93**, 539 (1908).

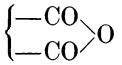
Dritter Abschnitt.

# Säureanhydride.

Bei den Säureanhydriden muß man ebenso wie bei den Äthern acyclische, aus zwei Molekülen Säure hervorgegangene:

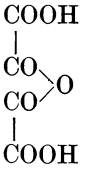
$$R_1—CO—O—CO—R_2$$

und cyclische aus Orthodicarbonsäuren abgeleitete:

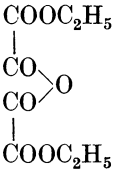


unterscheiden.

Anhydride von je einer Carboxylgruppe aus zwei Molekülen Orthodicarbonsäure etwa von der Form:



sind auch denkbar, aber noch nicht mit Sicherheit beobachtet, dagegen sind die entsprechenden Ester:

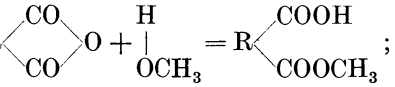


dargestellt worden[1]).

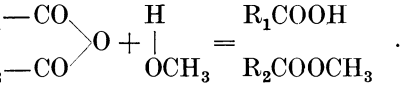
Primär zeigen diese beiden Gruppen dieselben Additionsreaktionen. Sekundär können bei den cyclischen Säureanhydriden durch Abspaltung von Wasser, Alkohol usw. Kondensationen eintreten, die den acyclischen Anhydriden nicht eigentümlich sind. Auch sind, wenn der Brückensauerstoff der Ringsprengung widerstrebt, Substitutionen, sowohl eines Keton- als 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 freier Monocarbonsäure und Ester gebildet werden:



I.



II.

[1]) Bouveault, Bull. (3), **23**, 509 (1900). — Mol, Rec. **26**, 373 (1907).

[2]) Walker, Soc. **61**, 1089 (1892). — B. **26**, 285 (1893). — Brühl, J. pr. (2), **47**, 299 (1893). — B. **26**, 285 (1893). — Cazeneuve, C. r. **116**, 148 (1893). — Wegscheider und Lipschitz, M. **21**, 805 (1900); **23**, 359 (1902). — Wegscheider, M. **23**, 401 (1902). — Wegscheider und Piesen, M. **23**, 401 (1902). — Siehe auch S. 627, Anm. 3.

Bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol bildet sich im erstern Fall stets etwas Neutralester. Die Reaktion tritt meist schon sofort beim Auflösen des Anhydrids in dem betreffenden Alkohol ein: indes lassen sich resistentere Anhydride unverändert aus kochendem Alkohol umkrystallisieren[1]). Andauerndes Kochen führt aber in allen Fällen, wo nicht durch besondre Verhältnisse übergroße Stabilität des Rings vorhanden ist (Pyrocinchonsäureanhydrid), zum Ziel.

Bei unsymmetrischen Säuren wird dabei vorwiegend das stärkre[2]) Carboxyl esterifiziert[3]), in geringerer Menge kann der isomere saure Ester entstehn.

Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Anhydriden: Sprinkmeier, Diss. Münster (1906). — Geschwindigkeit der Hydratbildung: Wilsdon und Sidgwick, Soc. **103**, 1959 (1913). — Siehe auch S. 526.

Mit Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol erhält man ebenfalls glatte Aufspaltung der Anhydride[3])[4]), bei unsymmetrischen Säuren indes in der Regel ein Gemisch der beiden möglichen sauren Ester (Wegscheider).

Mit Ammoniak und Aminen bilden sich Säureamide und Amidosäuren. Letztere können unter Ringschluß in Säureimide (Anile usw.) übergehn.

Quantitative Bestimmung acyclischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasilijew[5]).

Das betreffende Anhydrid wird nach dem Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel mit einer gewognen Anilinmenge versetzt. Es werden genau 50% des Anhydrids in Anilid verwandelt:

$$\begin{matrix}\mathrm{RCO}\\ \mathrm{RCO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{O} + 2\,\mathrm{C_6H_5NH_2} = \begin{matrix}\mathrm{RCOOHNH_2C_6H_5}\\ \mathrm{RCONHC_6H_5}\end{matrix}\,.$$

In dem nebenbei gebildeten Anilinsalz läßt sich die Säure mit Barythydrat titrieren. Man kann auf diese Art z. B. Essigsäureanhydrid neben freier Essigsäure bestimmen.

Bestimmung kleiner Mengen Anhydrid in Eisessig: Edwards und Orton, Soc. **99**, 1181 (1911). — Orton und Jones, Soc. **101**, 1720 (1912).

## 2. Verhalten gegen Zinkäthyl[6]).

Säureanhydride reagieren mit Zinkäthyl nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}\mathrm{R{-}CO}\\ \mathrm{R{-}CO}\end{matrix}\!\!>\!\mathrm{O} + \mathrm{Zn}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{R{-}C{-}OZnC_2H_5}\\ \mathrm{O\quad\ C_2H_5}\\ \mathrm{R{-}CO}\end{matrix}\,.$$

[1]) Diphenylessigsäureanhydrid: Staudinger, B. **38**, 1738 (1905). — Dibenzylessigsäureanhydrid: Leuchs, Wutke und Gieseler, B. **46**, 2208 (1913).

[2]) Nach Kahn das sterisch behinderte Carboxyl, B. **35**, 3875 (1902).

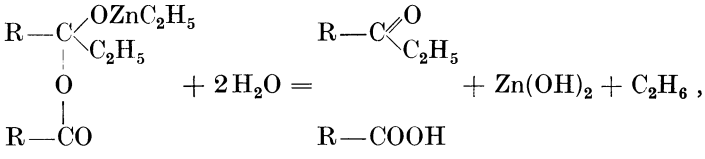
[3]) Hoogewerff und Van Dorp, Rec. **12**, 23 (1893); **15**, 329 (1896); **16**, 329 (1897). — Wegscheider, M. **16**, 144 (1895); **18**, 418 (1897); **20**, 692 (1899); **23**, 360 (1902). — Graebe und Leonhard, Ann. **290**, 225 (1896). — Neelmeier, Diss. Halle (1902). — Kahn, B. **35**, 3857 (1902). — Siehe auch Kahn, B. **36**, 2535 (1903).

[4]) Wislicenus und Zelinsky, B. **20**, 1010 (1887). — Brühl und Braunschweig, B. **26**, 286 (1893).

[5]) Russ. **21**, 192 (1889).

[6]) Saytzeff, Z. f. Ch. **1870**, 107. — Granichstädten und 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.

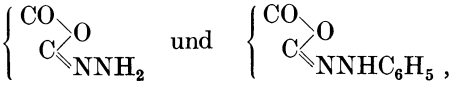
Bei der Einwirkung von Säureanhydriden der Fettreihe auf salzsaures Hydroxylamin entstehn Hydroxamsäuren (Miolatti[1]).

Wenn man ein Molekül fein gepulvertes und trocknes, salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr zwei 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 mit Alkalicarbonat und versetzt mit überschüssigem Kupferacetat. Das basische Kupfersalz der Hydroxamsäure fällt in reichlicher Menge als grasgrünes Pulver aus. Das trockne Kupfersalz wird hierauf in absolutem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure[2]).

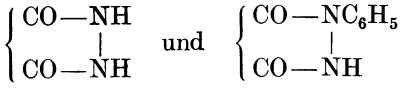
Auch in der aromatischen Reihe wirkt Hydroxylamin in derselben Weise ein, wenn man das Anhydrid in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt (Lach[3]).

### 4. Einwirkung von Hydrazinhydrat

führt zur Bildung von Hydraziden[4]) und analog wirkt Phenylhydrazin, und zwar erhält man in der Fettreihe vorwiegend oder ausschließlich die durch Benzaldehyd leicht spaltbaren $\alpha$-Hydrazide:



während in der aromatischen Reihe ausschließlich die stabilen $\beta$-Hydrazide:



gebildet werden.

### 5. Phthaleinreaktion.

Die Anhydride von Dicarbonsäuren geben beim Erhitzen mit Resorcin Fluoresceine, gelbe, rote oder braune Substanzen, die sich in Alkalien mit intensiver grüner oder blauer Fluorescenz lösen.

---

[1]) B. **25**, 699 (1892). — Errera, Gazz. **25**, (2), 25 (1895).

[2]) Über Hydroxamsäuren siehe ferner S. 692.

[3]) B. **16**, 1781 (1883).

[4]) Hötte, J. pr. (2), **35**, 265 (1887). — Försterling, J. pr. (2), **51**, 371 (1895). — Davidis, J. pr. (2), **54**, 66 (1896).

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 Schreiner[1]), beobachtet wurde, zeigen auch andre Substanzen wie Citronensäure, Weinsäure, Glycerin, Oxamid, Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker usw. das gleiche Verhalten. Ja, das Resorcin selbst wird durch Erhitzen mit Chlorzink auf 140° in einen in Alkalien mit intensiv grüner Fluorescenz und orangeroter Farbe löslichen Stoff verwandelt.

## Vierter Abschnitt.

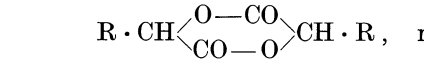
# Oxysäuren.

Die Oxysäuren zeigen, abgesehen von den durch die Eigentümlichkeiten der OH- und COOH-Gruppen bedingten Hydroxyl- und Carboxylreaktionen überhaupt, je nach der relativen Stellung dieser beiden Reste innerhalb des Moleküls, verschiednes Verhalten.

### 1. Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren.

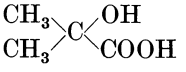
A. α-Oxysäuren $R \cdot CHOH \cdot COOH$.

α) Beim Erhitzen zerfallen die primären und sekundären α-Oxysäuren in Wasser und Lactide, das sind Anhydride der Form:



$$R \cdot CH\begin{matrix}O—CO\\CO—O\end{matrix}CH \cdot R, \quad \text{repektive!} \quad \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}O—CO\\CO—O\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix},$$

während die tertiären Säuren, wie z. B. Oxyisobuttersäure:



$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix},$$

unzersetzt sublimieren[2]).

β) Beim Kochen mit Bleisuperoxyd (oder Braunstein) und ebenso mit Wasserstoffsuperoxyd[3]) oder Mercurisalzen[4]) werden die meisten α-Oxysäuren zu dem um ein C ärmern Aldehyd (eventuell der Säure) respektive Keton und Kohlendioxyd oxydiert[5]). Eine Ausnahme bildet α-Oxy-as-dimethylbernsteinsäure, die von diesem Reagens kaum angegriffen wird.

Bei der Oxydation[6]) bildet sich, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, das gewöhnlich unlöslich ist und nicht mehr recht vom

[1]) B. **15**, 556 (1882).

[2]) Markownikow, Ann. **153**, 232 (1870). — Le Sueur, Soc. **85**, 827 (1904); **87**, 1888 (1905); **91**, 1365 (1907); **93**, 716 (1908).

[3]) Dakin, Journ. of Biol. Chem. **4**, 91 (1908).

[4]) Guerbet, Bull. (3), **27**, 803 (1902); (4), **3**, 427 (1908). — C. r. **146**, 132 (1908). — Journ. Pharm. Chim. (6), **27**, 273 (1908).

[5]) Liebig, Ann. **113**, 15 (1860). — Baeyer, B. **29**, 1909, 2782 (1896); **30**, 1962 (1897). — Baeyer und Liebig, B. **31**, 2106 (1898). — Willstätter, B. **31**, 2507 (1898). — Semmler, B. **33**, 1465 (1900); **35**, 2046 (1902). — Henderson und Heilbron, Soc. **93**, 291 (1908). — Wallach, Ann. **359**, 265 (1908).

[6]) Über Oxydation der α-Oxysäuren siehe auch S. 458.

Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muß daher eine andre stärkre Säure hinzusetzen. Hierfür ist Phosphorsäure besonders geeignet.

So wurden z. B. 60 g dioxysebacinsaures Barium mit 98 g Bleisuperoxyd ($2^1/_2$ Mol.) und der zur Bindung von Blei und Barium nötigen Menge 25 proz. Phosphorsäure gemischt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Es findet starke Kohlendioxydentwicklung statt und das übergehende Wasser scheidet mit salzsaurem Hydroxylamin sofort die schwerlöslichen Krystalle des entstandnen Dioxims aus.

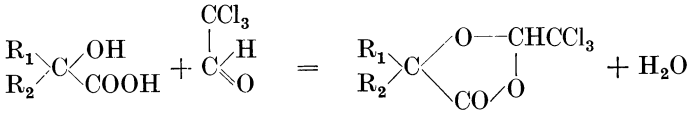
$\gamma$) Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Thionylchlorid[1]) oder verdünnter Schwefelsäure zerfallen die Oxysäuren mehr oder weniger leicht in Ameisensäure und Aldehyde (Ketone), während nur eventuell wenig $\alpha$-Halogensäure sich bildet[2]). Noch sicherer wirkt Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure[3]), nur entstehn dabei an Stelle der Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser.

Homologe Milchsäuren verhalten sich anormal, indem sie neben Ameisensäure statt Aldehyden Ketone liefern[4]).

$\delta$) Zusatz von Borsäure zu einer Lösung der Säuren in wäßrigem Alkohol erhöht deren elektrische Leitfähigkeit[5]).

$\varepsilon$) Chloralidreaktion von Wallach[6]).

Beim mehrstündigen Erhitzen von $\alpha$-Oxysäuren oder deren Estern mit überschüssigem wasserfreiem Chloral (etwa 3 Mol.) auf 100—160° im Einschmelzrohr werden nach der Gleichung:



Chloralide erhalten, die durch Umkrystallisieren (aus Chloroform oder Benzol) oder durch Destillation (eventuell mit Wasserdampf) gereinigt werden können.

$\zeta$) Charakteristisch für $\alpha$-Oxysäuren ist auch die Schwerlöslichkeit ihrer Natriumsalze[7]).

$\eta$) Beim Erhitzen der $\alpha$-Oxysäuren mit Natronkalk entstehn nicht, wie man erwarten könnte, nach der Gleichung:

$$R \cdot CHOHCOONa + NaOH = R \cdot CH_2OH + Na_2CO_3$$

Alkohole, sondern unter Oxydation und Wasserabspaltung Oxyde und Ketone, z. B. aus Milchsäure Aceton und Mesityloxyd[8]).

---

[1]) Hans Meyer, M. **22**, 698 (1901). — Lux, M. **29**, 771 (1908).

[2]) Erlenmeyer, B. **10**, 635 (1877); **14**, 1319 (1881). — Mc Kenzie und Barrow, Soc. **99**, 1910 (1911).

[3]) Döbereiner, Schweigers Journ. f. Ch. u. Ph. **26**, 276 (1819). — Gilberts Ann. d. Ph. **72**, 201 (1822). — Robiquet, Ann. Chim. Phys. (1), **30**, 229 (1839). — Dumas und Piria, Ann. Chim. Phys. (2), **5**, 353 (1842). — Pelouze, Ann. **53**, 121 (1845). — Bouchardat, Bull. (2), **34**, 495 (1880). — Vangel, B. **13**, 356 (1880); **17**, 2542 (1884). — D. R. P. 32 245 (1884). — Klinger und Standke, B. **22**, 1214 (1889). — Pechmann, Ann. **261**, 155 (1891); **264**, 262 (1891). — Störmer und Biesenbach, B. **38**, 1958 (1905). — Bistrzycki und Siemiradzki, B. **39**, 52 (1906); siehe auch S. 589.

[4]) Glücksmann, M. **12**, 358 (1891). — Schindler, M. **13**, 647 (1892). — Braun und Kittel, M. **27**, 803 (1906).

[5]) Magnanini, Gazz. **22** (1), 541 (1892).

[6]) B. **9**, 546 (1876). — Hausen, Diss. Bonn (1877). — Wallach, Ann. **193**, 35 (1878). — Schiff, B. **31**, 1305 (1898).

[7]) Wallach, Ann. **356**, 228 (1907).

[8]) Carpenter, Ch. News **109**, 5 (1914).

B. $\beta$-Oxysäuren $R \cdot CHOH \cdot CH_2COOH$.

$\alpha$) Die primären und sekundären Säuren destillieren zum größten Teil 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.:

$$CH_3CHOHC(C_2H_5)_2COOH = CH_3C\begin{matrix}H\\ \diagdown O\end{matrix} + (C_2H_5)_2CHCOOH\,[1]).$$

$\beta$) Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure usw. tritt Zerfall in Wasser und ungesättigte Säuren ein[2]), die sich dann mit der Salzsäure zu Halogensäuren verbinden, wobei das Chlor der Hauptsache nach in die $\beta$-Stellung, in manchen Fällen zum kleinern Teil in die $\alpha$-Stellung geht[3]). Tertiäre Säuren werden hierbei (durch rauchende Brom- oder Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte) im Sinn der unter $\alpha$) angeführten Gleichung gespalten.

$\gamma$) Beim Kochen mit 10 proz. Natronlauge entstehn $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren in nahezu gleicher Menge[4]).

C. $\gamma$-Oxysäuren $R \cdot CHOHCH_2CH_2COOH$.

Diese Säuren sind in freiem Zustand sehr unbeständig und gehn schon in der Kälte sehr leicht unter Wasserabspaltung in $\gamma$-Lactone über. Sie liefern krystallisierbare, sehr beständige Silbersalze[5]).

D. $\delta$-Oxysäuren $R \cdot CHOH(CH_2)_3COOH$ sind nur wenig beständiger als die $\gamma$-Oxysäuren[6]).

Bestimmung der Oxysäuren in Fetten nach Zerewitinoff[7]).

Zu einer bestimmten Menge Fettsäuren, die aus dem Fett ausgeschieden und in Pyridin gelöst sind, wird eine Lösung von Magnesiumjodmethyl in Amyläther gefügt und das entwickelte Methan nach dem auf S. 570 beschriebnen Verfahren bestimmt.

Die Carboxylhydroxyle werden durch Titration mit Lauge bestimmt und in Abzug gebracht.

Die Differenz wird als „Alkoholhydroxylzahl" bezeichnet.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen[8]) ist:

$$x = \frac{0{,}000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = \frac{0{,}0764\,V}{S},$$

worin 0 · 000 719 das Gewicht von 1 ccm Methan bei 0° und 760 mm
17 das Mol.-Gewicht der Hydroxylgruppe,
16 das des Methans,
V das Volumen des Methans (0°, 760 mm) in Kubikzentimetern und
S das Gewicht der Substanz in Grammen bedeutet.

---

[1]) Ebenso bei der Einwirkung von Phosgen in Pyridinlösung: Einhorn und Mettler, B. **35**, 3639 (1902).

[2]) Schnapp, Ann. **201**, 65 (1880). — Burton, Am. **3**, 395 (1881).

[3]) Erlenmeyer, B. **14**, 1318 (1881).

[4]) Fittig, Ann. **208**, 116 (1881). — B. **26**, 40 (1893).

[5]) Fittig, Ann. **283**, 60 (1894).

[6]) Fittig und Wolff, Ann. **216**, 127 (1882). — Fittig und Christ, Ann. **268**, 111 (1891).

[7]) Z. anal. **52**, 729 (1913).

[8]) Die in der Originalarbeit gegebene Formel ist unrichtig.

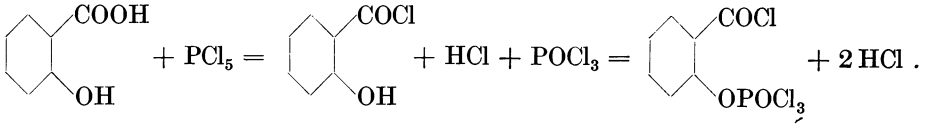
## 2. Reaktionen der aromatischen Oxysäuren.

A. o-Oxysäuren.

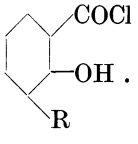
$\alpha$) Die Orthooxysäuren sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in kaltem Chloroform[1]) und zeigen intensive (meist violettrote bis blaue) Eisenchloridreaktion[2]).

$\beta$) Die Chloralidreaktion (S. 630) läßt sich, wenn auch nicht so leicht wie bei den aliphatischen $\alpha$-Oxysäuren, ebenfalls ausführen.

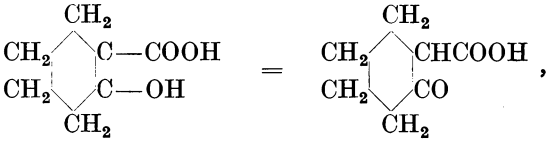
$\gamma$) Mit Phosphorpentachlorid[3]) reagieren diese Säuren unter Bildung eines Esters des Orthophosphorsäurechlorids nach den Gleichungen:



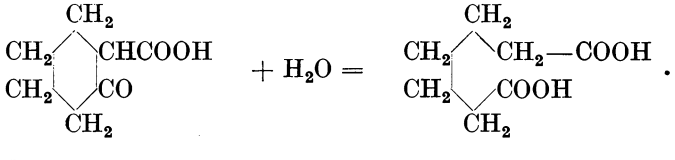
Jene Salicylsäuren indessen, bei denen auch die zweite Orthostellung zur Hydroxylgruppe substituiert ist (selbst durch Methyl), geben in normaler Weise Carbonsäurechloride:



$\delta$) Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Methode von Ladenburg) liefern die Orthooxysäuren zweibasische Säuren der Pimelinsäurereihe[4]), indem zuerst entstehende Tetrahydrosäure sich in 1.3-Ketonsäure umlagert:



die dann analog der „Säurespaltung" des Acetessigesters hydrolytisch aufgespalten wird[5]):



$\varepsilon$) Bei der Einwirkung von Phosgen (weniger gut Phosphoroxychlorid) in Pyridinlösung entstehn neben amorphen Reaktionsprodukten krystallisierte, dimolekulare, cyclische Anhydride. Diese sind in Soda und kalter Lauge unlöslich und gehn erst beim Erwärmen mit ätzenden Laugen in die zugehörigen Säuren über. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid in

[1]) Wegscheider und Bittner, M. **21**, 650 (1900).

[2]) Siehe S. 480.

[3]) Anschütz, Ann. **228**, 308 (1885); **239**, 314, 333 (1887). — B. **30**, 221 (1897). — Über die Einwirkung von Thionylchlorid siehe S. 555, Anm. 4.

[4]) Einhorn, Ann. **286**, 257 (1895); **295**, 173 (1897).

[5]) Einhorn und Pfeifer, B. **34**, 2951 (1901). — Einhorn und Mettler, B. **35**, 3644 (1902).

Toluol- oder Xylollösung[1]) erhält man höher molekulare Anhydride, von denen das in Chloroform lösliche und mit Krystallchloroform ausfallende Tetrasalicylid von Interesse ist[2]).

$\zeta$) Nur die Orthooxybenzoesäureester liefern mit Hydroxylamin in wäßriger Lösung Hydroxamsäuren (Jeanrenaud[3]). Übrigens versagt diese Reaktion auch bei der $\beta$-Naphthol-$\beta$-carbonsäure, während anderseits in alkoholischer Lösung auch der m-Oxybenzoesäureester Hydroxamsäure liefert[4]).

$\eta$) Reaktion von Nölting[5]). Während die m- und p-Oxysäureanilide mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid Auramine, resp. durch Verseifung der letztern Dimethylaminobenzophenone liefern[6]), werden die o-Oxysäureanilide nach dem Schema:

$$\text{I.}\quad 3\,C(C_6H_4OH)(=O)(NHC_6H_5) + 6\,C_6H_5N(CH_3)_2 + 2\,POCl_3 = 3\,C(C_6H_4OH)(=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2)(NHC_6H_5) + P_2O_5 + 6\,HCl\,,$$

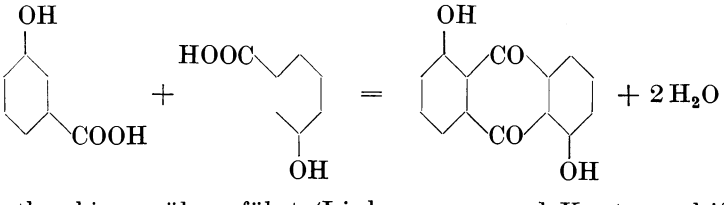
$$\text{II.}\quad C(C_6H_4OH)(=[C_6H_4N(CH_3)_2]_2)(NHC_6H_5) + 2\,HCl = C(C_6H_4OH)(C_6H_4N(CH_3)_2)(=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl) + C_6H_5NH_2HCl\,,$$

in Farbstoffe der Malachitgrünreihe verwandelt.

Z. B. werden gleiche Gewichtsmengen o-Oxynaphthoesäureanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid 4 Stunden lang im Wasserbad 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.

$\alpha$) Während o- und p-Oxysäuren beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Basen relativ leicht unter $CO_2$-Abspaltung in Phenole übergehn[7]), werden m-Oxysäuren durch konzentrierte Schwefelsäure nach dem Schema:




in Oxyanthrachinone übergeführt (Liebermann und Kostanecki[8]).

---

[1]) Schiff, Ann. **163**, 220 (1872). — Goldschmiedt, M. **4**, 121 (1883). — Anschütz, Ann. **273**, 73, 94 (1893). — D. R. P. 68 960 (1893). — D. R. P. 69 708 (1893). — Schroeter, Ann. **273**, 97 (1893). — B. **26**, R. 651, 912 (1893). — Einhorn und Pfeifer, B. **34**, 2951 (1901).

[2]) Siehe S. 11.

[3]) B. **22**, 1273 (1889).

[4]) Angeli und Castellana, Atti Linc. (5), **18**, I, 376 (1909).

[5]) B. **30**, 2589 (1897).

[6]) D. R. P. 41 751 (1887).

[7]) Graebe, Ann. **139**, 143 (1866). — Limpricht, B. **22**, 2907 (1889). — Graebe und Eichengrün, Ann. **269**, 325 (1892). — Cazeneuve, Bull. (3), **15**, 75 (1896). — Vaubel, J. pr. (2), **53**, 556 (1896); siehe auch S. 585.

[8]) B. **18**, 2142 (1885). — Heller, B. **28**, 313 (1895).

Über eine analoge Kondensation mit Chloral siehe Fritsch, Ann. **296**, 344 (1897).

$\beta$) Bei der Reduktion nach Ladenburg werden glatt Oxyhexamethylencarbonsäuren gebildet[1]).

Reduktion in saurer Lösung: Velden, J. pr. (2), **15**, 165 (1876).

$\gamma$) Über die Eisenchloridreaktion siehe S. 481.

C. p-Oxysäuren.

$\alpha$) In Chloroform sind die p-Oxysäuren vollkommen unlöslich und auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

$\beta$) Eisenchloridreaktion siehe S. 482.

$\gamma$) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Paraoxysäuren, die nicht in Orthostellung zum Hydroxyl einen negativen Substituenten tragen, vollkommen indifferent[2]).

Neutralisationswärme der Oxysäuren: Berthelot und Werner, Ann. Chim. 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. Chim. Phys. (6) 8, 573 (1886).

## Fünfter Abschnitt.

## Verhalten der Lactongruppe: C—CO / C—O

Die Lactone sind innere (cyclische) Ester von Oxysäuren; sie zeigen dementsprechend zwei Gruppen von Reaktionen:

1. Umwandlungen, die von Ringsprengung begleitet sind,
2. Substitutionen im Lactonring.

### 1. Verhalten gegen Alkalien.

Je nach der Festigkeit der Bindung des Brückensauerstoffs werden die Lactone mehr oder weniger leicht zu Salzen der entsprechenden Oxysäuren verseift. Die Tendenz, in Oxysäuren überzugehn, ist von verschiedenen Faktoren abhängig und zwar hauptsächlich von der Spannung im Ring[3]) ($\delta$-Lactone öffnen sich im allgemeinen leichter als $\gamma$-Lactone), ferner von der Stärke der Carboxylgruppe und dem Charakter des Hydroxyls der Oxysäure. $\varepsilon$-Oxysäuren sind die letzten, die (bei der Destillation) ein normales Lacton liefern; $\zeta$-Lactone existieren nicht.

Bei der eventuell (durch Kochen mit 50 proz. Schwefelsäure) erzwungenen Wasserabspaltung tritt Verminderung der Ringglieder ein. So entsteht aus n-Octanolsäure $\gamma$-n-Butylbutyrolacton, aus Nonanolsäure $\gamma$-n-Amylbutyrolacton[4]).

---

[1]) Einhorn, Ann. **291**, 297 (1896).

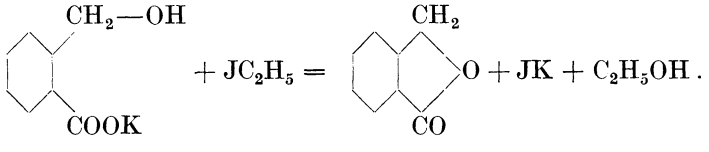
[2]) Hans Meyer, M. **22**, 415 (1901).

[3]) $\beta$-Lactone zersetzen sich im allgemeinen beim Erhitzen leicht unter Kohlendioxydabspaltung: Erlenmeyer, B. **13**, 305 (1880). — Einhorn, B. **16**, 2211 (1883). — Staudinger, B. **41**, 1358 (1908). — Über ein stabiles $\beta$-Lacton: Baeyer und Villiger, B. **30**, 1954 (1897). — Fichter und Hirsch, B. **33**, 3270 (1900). — Komppa, B. **35**, 534 (1902).

[4]) Blaise und Koehler, C. r. **148**, 1772 (1909).

Die Lactone der Fettreihe, die den Fettsäureestern an die Seite zu stellen sind, zeigen ganz entsprechendes Verhalten: sie werden leicht und vollständig durch Alkalien verseift[1]) und schon langsam beim Stehn mit Wasser gespalten[2]). Auch hierin zeigt sich der Parallelismus mit den Fettsäureestern, indem die Neigung zur Wasseraufnahme mit der Löslichkeit in Wasser zunimmt.

Die aromatischen Lactone sind weit stabiler, gemäß dem stärker ausgeprägten Säurecharakter[3]) der Stammsubstanzen: während man die Fettsäurelactone durch Verseifen mit überschüssigem Alkali und Zurücktitrieren quantitativ bestimmen kann[2]), ist dies bei den aromatischen Lactonen in der Regel nicht möglich. Während man aus dem Silbersalz der $\gamma$-Oxybuttersäure mit Jodmethyl den Ester erhält[4]), entsteht aus dem (Kalium-) Salz der Benzylalkohol-o-carbonsäure bei analoger Behandlung ausschließlich Phthalid[5]):

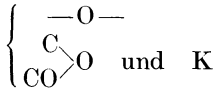



Untersuchungen über die Schnelligkeit der Lactonbildung aus den Oxysäuren: Hjelt, B. **24**, 1236 (1891); **25**, 3174 (1892). — Henry, Z. physiol. **10**, 96 (1892). — B. **27**, 3331 (1894). — Ch. Ztg. **18**, 3 (1894). — B. **29**, 1855, 1861 (1896).

Das Hauptergebnis dieser Arbeiten ist, daß alle Momente, die überhaupt dem Ringschluß günstig sind, die Stabilität der Lactone erhöhen[6]), namentlich „daß zunehmende Größe oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schließenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxysäuren begünstigen."

Es müssen auch für die Lactone, als innere Ester, dieselben Betrachtungen Geltung haben, die Emil Fischer[7]) im Verein mit Van't Hoff über den Einfluß der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien angestellt hat.

Ein hydroxylhaltiges Lacton wird in seiner alkalischen Lösung in die Ionen:




zerfallen, von denen das erstere elektronegativen, das letztere elektropositiven Charakter besitzt. Es ist klar, daß dann zwischen diesem negativen Rest und dem gleichfalls negativen Hydroxyl der zugesetzten Kalilauge elektrische Abstoßung statthat, welche die chemische Wechselwirkung zu erschweren geeignet ist[8]).

[1]) Benedikt, M. **11**, 71 (1890).
[2]) Fittig und Christ, Ann. **268**, 110 (1892).
[3]) In Bicarbonatlösung sind die Lactone meist, aber nicht ausnahmslos, unlöslich. — Siehe S. 579, Anm. 4.
[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).
[8]) Hans Meyer, M. **20**, 338 (1899).

Anderseits hat auch Hjelt gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen $\gamma$-Oxysäuren darauf hingewiesen[1]), daß bei diesen Säuren die Lactonbildung viel schneller vonstatten geht, als bei den einbasischen Oxysäuren: „Eintritt von Carboxyl in das Molekül begünstigt somit die innere Wasserabspaltung."

Dementsprechend liefern Lactonsäuren beim Titrieren in der Kälte den der freien Carboxylgruppe entsprechenden Wert, bei Siedehitze wird die Lactongruppe partiell aufgespalten[2]).

Während die Lactone der Fettreihe durch Kochen mit Sodalösung zu Salzen der Oxysäuren aufgespalten werden, die gegen kochendes Wasser beständig sind, werden die Derivate des Phthalids 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 längern Stehn in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur[3]), als auch rasch beim Kochen[4]), sowie beim Einleiten von Kohlendioxyd[5]) unter Abscheidung freien Alkalis Lactonisierung eintritt.

Methylalkoholisches Kali kann zu Esterbildung führen[6]).

$\beta$-Lactone zerfallen beim Erhitzen unter $CO_2$-Abspaltung und Bildung von Äthylenderivaten, oder in Carbonylverbindungen und Ketene[7]) (S. 634).

Ähnlich verhalten sich gewisse ungesättigte $\delta$-Lactone[8]).

## 2. Lactone als Pseudosäuren[9]).

Gewisse Lactone bieten die Kriterien der von Hantzsch als Pseudosäuren bezeichneten Substanzen.

Sie reagieren, in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung, gegen Phenolphthalein, Lackmus 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 Stehn der Lösung usf., 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.) Dabei gehn die farblosen Lactone in die gelben Salze ungesättigter Säuren über. (Änderung der Konstitution bei der Salzbildung. Farbenänderung.)

Fulda[10]) beschreibt als solche Pseudosäuren das Phthaliddimethylketon, Mekonindimethylketon, Phthalidmethylphenylketon und Mekoninmethylphenylketon.

Die gelben Salze der ungesättigten Säuren zeigen nun bei Säurezusatz wieder „abnorme Neutralisationsphänomene", indem jede zugesetzte Säuremenge

---

[1]) B. **25**, 3174 (1892). — Fittig, Ann. **353**, 32 (1907).

[2]) v. Baeyer und Villiger, B. **30**, 1958 (1897). — Hans Meyer, M. **19**, 712 (1898). — Siehe auch Fittig, Ann. **330**, 316 (1903).

[3]) Haller und Guyot, C. r. **116**, 481 (1893). — Herzog und Hâncu, Arch. **246**, 408 (1908).

[4]) Guyot, Bull. (3), **17**, 971 (1897).

[5]) Herzig und Hans Meyer, M. **17**, 429 (1896).

[6]) Staudinger und Endle, Ann. **401**, 266, 289 (1913).

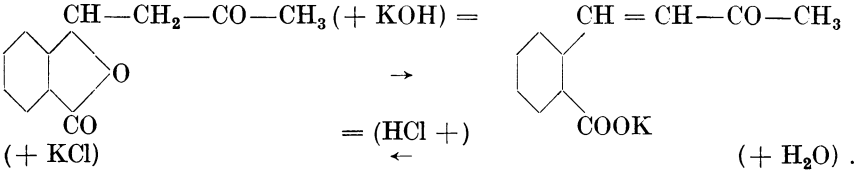
[7]) Staudinger und Bereza, Ann. **380**, 253 (1911). — B. **44**, 525 (1911).

[8]) Staudinger und Endle, Ann. **401**, 277 (1913).

[9]) Über Pseudosäuren überhaupt siehe S. 509ff.

[10]) M. **20**, 702 (1899).

($^1/_{10}$ n-HCl) erst nach längerm Stehn verschwindet — wobei ein entsprechender Teil der farblosen Pseudosäure ausfällt — bis endlich, nach Zusatz von einem Molekül Salzsäure, selbst nach Tagen die saure Reaktion bestehn bleibt, während die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat. Der Vorgang entspricht z. B. beim Phthaliddimethylketon dem Schema:




### 3. Verhalten der Lactone gegen Ammoniak.

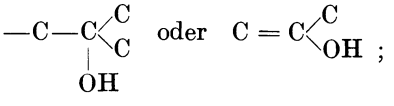
(Hans Meyer[1]).

Bei der Einwirkung von Ammoniak in wäßriger oder alkoholischer Lösung findet entweder:

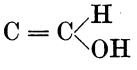
1. überhaupt keine Einwirkung auf das Lacton statt,
2. oder es entsteht ein Oxysäureamid[2]), das leicht das Lacton regeneriert, oder
3. das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht durch bloßes Umkrystallisieren, Erwärmen oder Digerieren mit Alkalien oder Säuren unter Wasserabspaltung in ein Imid (Lactam) über.

Das Verhalten der einzelnen Lactone gegen Ammoniak ist einzig und allein vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der zugehörigen Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig und zwar tritt Imidinbildung mit wäßrigem oder alkoholischem oder sonstwie gelöstem Ammoniak ein (und zwar bei $\beta$-, $\gamma$- und $\delta$-Lactonen):

1. Wenn das Hydroxyl tertiär ist:



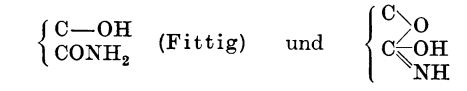

2. Wenn es sekundär und ungesättigt ist:




---

[1]) M. **20**, 717 (1899). — Luksch, M. **25**, 1062 (1904). — Kühling und Falk, B. **38**, 1215 (1905). — Weber, Diss. Berlin (1905), S. 15. — Köhler, Diss. Heidelberg (1907), S. 17. — Mohr, J. pr. (2), **80**, 527, 528 (1909); **81**, 53 (1910). — Siehe dazu Mohr und Stroschein, J. pr. (2), **81**, 473 (1910).

[2]) Die Konstitution dieser Oxysäureamide, für die früher die Formeln:



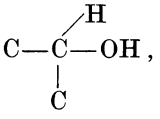

diskutiert wurden, ist von Cramer [B. **31**, 2813 (1898)] als der erstern Formel entsprechend erwiesen worden. — Siehe auch Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 33. — Störmer, Ann. **313**, 86 (1900).

Die Reaktion führt hingegen bloß zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn

3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:

$$—CH_2—OH,$$

4. oder einem gesättigten sekundären Alkohol:



oder endlich

5. Phenolcharakter besitzt.

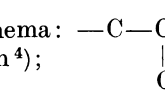
Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls Reaktion erzwungen werden, analog wie im Orthonitrophenol[1]) schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur direkte Substitution des Hydroxyls durch den Ammoniakrest stattfindet.

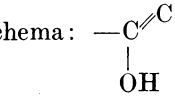
Läßt man bei Abwesenheit von Wasser Ammoniak auf hoch (300°) erhitzte aromatische Lactone einwirken, so tritt direkt Ersatz des einen Sauerstoffatoms durch die NH-Gruppe ein[2]).

### 4. Verhalten der Lactone 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:

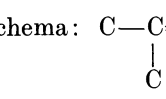
I. Schema:  Fluoran[3]), Diphenylphthalid[3]), Phenolphthalein[4]), Fluorescein[4]);

II. Schema:  Benzalphthalid[5]).

2. Es tritt Aufspaltung des Lactonrings und Addition der Base unter Bildung eines Oxysäurehydrazids ein, wenn das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:

III. Schema: $—CH_2—OH$: Valerolacton[6]), Phthalid[3])[7]);

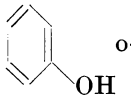
oder einem gesättigten sekundären Alkohol:

IV. Schema:  Saccharin[8]);

---

[1]) Merz und Ris, B. **19**, 1751 (1886).
[2]) Graebe, B. **17**, 2598 (1884).
[3]) R. Meyer und Saul, B. **26**, 1273 (1893).
[4]) Gattermann und Ganzert, B. **32**, 1133 (1899).
[5]) Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).
[6]) Wislicenus, B. **20**, 401 (1887).
[7]) Wedel, Diss. Freiburg (1900), S. 63. — B. **33**, 766 (1900). — Blaise und Luttringer, C. r. **140**, 790 (1905). — Bull. (3), **33**, 1095 (1905). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 37.
[8]) E. Fischer und Paßmore, B. **22**, 2733 (1889).

oder endlich Phenolcharakter besitzt:

V. Schema:  o-Oxydiphenylessigsäurelacton[1]).

Die von Wedel[1]) studierten Derivate des nicht substituierten Hydrazins werden — ebenso wie die Phenylhydrazide — von Alkalien leicht verseift. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung und Essigsäureanhydrid regeneriert das Lacton. Mit Aldehyden (Benzaldehyd, Phthalaldehydsäure) geben diese Körper Kondensationsprodukte (Reaktion von Curtius und Struve[2]).

### 5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine:

Cramer, B. **31**, 2814 (1898).

### 6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Lactone:

Hans Meyer und Krczmař, M. **19**, 715 (1898), siehe auch S. 599.

### 7. Einwirkung von Hydroxylamin:

Im allgemeinen wirkt Hydroxylamin auf Lactone nicht ein[3]). Vgl. indessen Hans Meyer, M. **18**, 407 (1897). — R. Meyer und Spengler, B. **36**, 2953 (1903). — Francesconi und Cusmano, Gazz. **39**, I. 189 (1909).

### 8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Lactone:

Roser, Ann. **220**, 255 (1883).
Fittig und Morris, B. **17**, 202 (1884).
Bredt, B. **19**, 514 (1886).
Salomonson, Rec. **6**, 11, 14 (1887).
Swarts, Bull. Ac. roy. Belg. **24**, 44 (1889).
Cramer, B. **31**, 2813 (1898).

### 9. Reduktion durch nascierenden Wasserstoff:

Kiliani, B. **20**, 2715 (1887).
E. Fischer, B. **22**, 2204 (1889).

### 10. Einwirkung von Thionylchlorid:

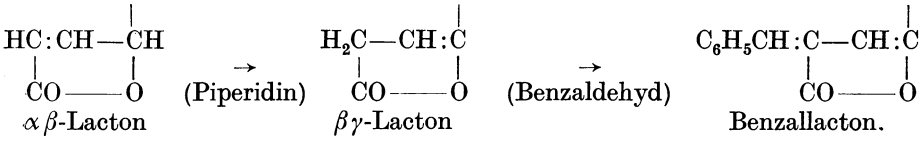
Durch Thionylchlorid (in Benzollösung) werden die aliphatischen $\gamma$-Lactone in die Chloride der entsprechenden Oxysäuren verwandelt. In Lactonsäuren wird dagegen der Lactonring nicht gesprengt[4]).

### 11. Unterscheidung $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigter $\gamma$-Lactone:

$\beta\gamma$- ungesättigte $\gamma$-Lactone lassen sich in Gegenwart von Anilin zu Benzalverbindungen kondensieren, $\alpha\beta$- ungesättigte nur unter dem Einfluß von Piperidin[5]). In Wirklichkeit kondensieren sich also nur die $\beta\gamma$- ungesättigten

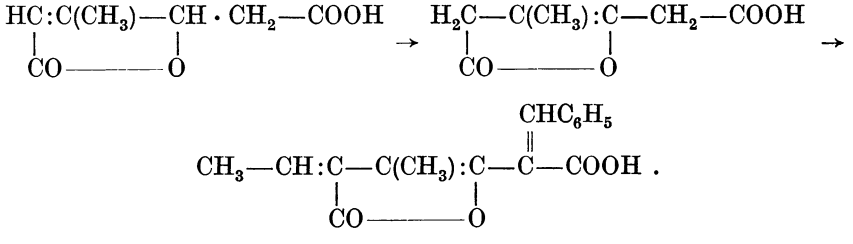
[1]) Wedel, Diss. Freiburg (1900), S. 63. — B. **33**, 766 (1900). — Blaise und Luttringer, C. r. **140**, 790 (1905). — Bull. (3), **33**, 1095 (1905).
[2]) J. pr. (2), **50**, 301 (1893).
[3]) Lach, B. **16**, 1782 (1883).
[4]) Barbier und Locquin, Bull. (4), **13**, 223, 229 (1913).
[5]) Thiele, Ann. **319**, 144 (1901).

Lactone, die sich durch Umlagerung unter dem Einfluß des Piperidins bilden, weil nur sie eine von zwei „reaktiven" Gruppen eingefaßte Methylengruppe enthalten:




$\alpha\beta$-Lacton $\beta\gamma$-Lacton Benzallacton.

In Lactonsäuren können dementsprechend zwei Benzylidenreste eintreten[1]):




Ob die Doppelbindung im Lactonring befindlich ist, oder nicht, ist daran zu erkennen, daß im erstern Fall die Verbindung momentan ammoniakalische Silberlösung reduziert und sich mit alkoholischem Kali intensiv gelb bis rotbraun färbt.

[1]) Pauly, Gilmour und Will, Ann. **403**, 132 (1914).

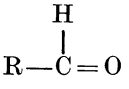
Drittes Kapitel.

# Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

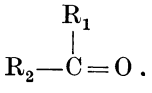
Erster Abschnitt.

## Qualitativer Nachweis der Carbonylgruppe.

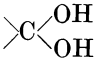
Die Carbonylgruppe bildet den charakteristischen Bestandteil zweier Gruppen von Substanzen, der Aldehyde, in denen die C : O-Gruppe einerseits an Wasserstoff gebunden ist:



und der Ketone, in denen beide Kohlenstoffvalenzen an organische Reste gebunden sind:



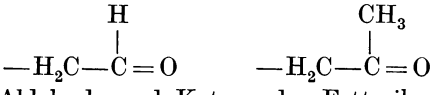
Die Reaktionen der Carbonylgruppe sind hauptsächlich durch ihren ungesättigten Charakter bedingt; die Aldehyde und Ketone addieren dementsprechend verschiedne Arten von Substanzen, die man von den durch die Hydratform der Aldehyde und Ketone gebildeten Glykolen:



ableiten kann[1]).

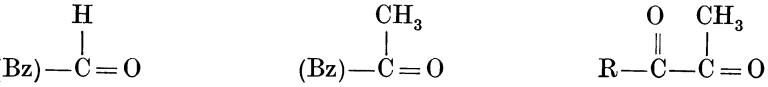
Diese Glykole sind als solche nur dann beständig, wenn mit der CO-Gruppe mindestens ein sehr saurer Rest verbunden ist (Chloralhydrat, Mesoxalsäure).

Der Charakter der mit der CO-Gruppe verbundnen Radikale bestimmt überhaupt das Verhalten der erstern gegen Reagenzien. Man kann daher die carbonylhaltigen Substanzen einteilen in solche, die zwei elektropositive Reste besitzen:



Aldehyde und Ketone der Fettreihe,

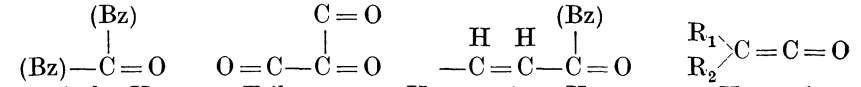
solche, die einen positiven und einen negativen Rest tragen:



Aromatische Aldehyde | Fett-aromatische Ketone | $\alpha$-Diketone,

[1]) In manchen Fällen auch von vierwertigem Sauerstoff.

und endlich solche, die nur mit sauren Resten verbunden sind:



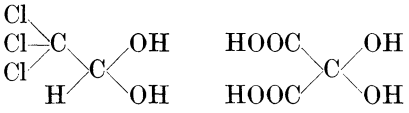
Aromatische Ketone | Triketone | Ungesättigte Ketone | Ketene[1]).

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 usw. beobachten.

## 1. Reaktionen, welche der C:O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind.

### a) Acetalbildung.

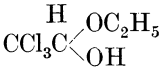
Während, wie schon erwähnt, Glykole, die beide Hydroxylgruppen am selben C-Atom enthalten, nur dann beständig sind, wenn sich neben letztern noch eine stark negative Gruppe befindet:



Chloralhydrat | Mesoxalsäure

sind die entsprechenden Alkyläther (Acetale) sehr stabile Substanzen[2]).

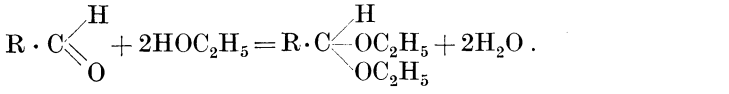
Als halbseitiges Acetal ist das Chloralalkoholat:



aufzufassen.

Derartige Substanzen können nach der Zeiselschen Methode (S. 740) analysiert werden[3]).

Die Acetalisierung von Aldehyden kann nach E. Fischer und Giebe durch Digerieren mit Alkohol bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff erfolgen:



Nach Claisen kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Art bewirkt werden: Erstens durch Behandlung mit freiem und zweitens mit nascierendem Orthoameisensäureester, d. h. mit einer Mischung von Alkohol und salzsaurem Formiminoester.

---

[1]) Siehe S. 971.

[2]) Claisen, B. **26**, 2731 (1893); **29**, 1005, 2931 (1896); **31**, 1010, 1019, 1022 (1898); **33**, 3778 (1900); **36**, 3664, 3670 (1903); **40**, 3903 (1907). — Ann. **281**, 312 (1894); **291**, 43 (1896); **297**, 3, 28 (1897). — E. Fischer und Giebe, B. **30**, 3053 (1897); **31**, 545 (1898). — E. Fischer und Haffa, B. **31**, 1989 (1898). — Harries, B. **33**, 857 (1900); **34**, 2987 (1901). — Stollé, B. **34**, 1344 (1901). — Hütz, Diss. Jena (1901), S. 18. — Sachs und Herold, B. **40**, 2727 (1907). — Reitter und Hess, B. **40**, 3020 (1907). — Arbusow, B. **40**, 3301 (1907). — Reitter und Weindel, B. **40**, 3358 (1907). — Arbussow, Russ. **40**, 637 (1908). — E. Fischer, B. **41**, 1021 (1908). — Gerhardt, Diss. Bonn (1910). — Treusch von Buttlar-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910).

[3]) Schmidinger, M. **21**, 36 (1900).

Letztere Methode[1]), als die bequèmere, sei an Beispielen erläutert.

Vorher sind aber einige Bemerkungen von Wichtigkeit.

Die Acetalisierung mittels des freien Orthoameisensäureesters erfordert die Anwendung eines Katalysators, da reiner Ester ganz ohne Einwirkung ist. Ferner ist die Anwendung von Alkohol bei der Reaktion von großem Vorteil.

Die besten Bedingungen sind also, daß man den Aldehyd oder das Keton in 3 Molekülen Alkohol, eventuell auch mehr, auflöst, $1^1/_{10}$ Molekül Orthoameisensäureester zufügt, dann den Katalysator zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längre Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehn läßt. Die Ausbeuten sind oft nahezu theoretisch.

Als Katalysatoren dienen am besten geringe Mengen Mineralsäuren, Salmiak, Eisenchlorid, Monokaliumsulfat. Noch stärker wirken salzsaures Pyridin, Ammoniumsulfat und -nitrat, doch arbeitet man zweckmäßig mit den mittelstarken Katalysatoren.

Um das Maximum an Ausbeute zu erzielen, muß man durch Vorversuche Quantität des Katalysators und Zeitdauer der Einwirkung ermitteln, da die Reaktion sonst rückläufig wird, etwa im Sinn der Gleichung:

$$R \cdot CH(OC_2H_5)_2 = R \cdot CHO + (C_2H_5)_2O.$$

Beispiele:

I. Acetalisierung von Aldehyden.

Benzaldehyd. Eine Mischung von 37.5 g Benzaldehyd, 57 g Orthoameisensäureester und 49 g Alkohol wird nach Zusatz von 0.75 g feingepulvertem Salmiak 10 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung ist folgende: Abdestillieren des Alkohols und entstandenen Ameisensäureesters bis 82° unter Benützung eines guten Fraktionieraufsatzes, Erkaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausäthern, Trocknen des Auszugs über Kaliumcarbonat, Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren. Benzaldehyd ist nicht mehr vorhanden, alles destilliert bis auf einen minimalen Rest bei 217 bis 223°. Ausbeute 97% der Theorie. Wird Salzsäure (0.15 ccm = 0.06 g HCl) benutzt, so steigt die Temperatur von selbst sofort auf 48°. Nach ganz kurzem Aufkochen auf dem Wasserbad wird rasch abgekühlt und, um die weitre Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischem Kali eben alkalisch gemacht. Die weitre Verarbeitung erfolgt wie weiter oben angegeben: Ausbeute 99%.

In dieser Weise, mit Neutralisation der Säure vor dem Abdestillieren des Alkohols, wird in allen Fällen verfahren, wo stark wirkende saure Katalysatoren zur Anwendung kommen. Namentlich bei den so äußerst leicht zersetzlichen Ketonacetalen ist dies notwendig.

II. Acetalisierung von Ketonen.

Aceton[2]). Angewendet 11.6 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung), 32.6 g Orthoester, 27.6 g Alkohol und 1 g Salmiak. Damit von dem letztern sich möglichst viel löse, wird zunächst der Alkohol allein einige Zeit mit dem sehr fein gepulverten Salmiak gekocht; nach dem Erkalten werden dann die andern Bestandteile zugesetzt. Nach achttägigem Stehn wird ziemlich viel Äther und so viel Eiswasser (letzteres mit ein paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht) zugegeben als zur Auflösung des Salmiaks erforderlich ist. Aus der abgehobenen und getrockneten ätherischen Schicht resultieren bei

[1]) Über die Verwendung der Iminoester andrer Säuren siehe D. R. P. 197 804 (1908).

[2]) Siehe hierzu noch Claisen, B. **47**, 317 (1914).

vorsichtiger Destillation (anfangs mit langem Hempelrohr) 21 g rohes und $17^1/_2$ g reines Acetonacetal, entsprechend 80, bzw. 66% der Theorie.

III. Ketonsäureester und 1.3-Diketone.

1. Acetonoxalester. 16 g Ester und 16.3 g Orthoester werden in 23 g Alkohol (5 Moleküle) gelöst und nach Zusatz von 1 g Salmiak eine Woche lang unter gelegentlichem Durchschütteln stehn gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird mit Äther verdünnt, vom Salmiak abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich so oft mit 10proz. Sodalösung ausgeschüttelt, bis die durch etwas unverändert gebliebnen Acetonoxalester verursachte Eisenchloridreaktion nicht mehr zu bemerken ist. Die getrocknete und von Äther und Alkohol befreite Flüssigkeit geht bei der Destillation im Vakuum (11 mm Druck) fast ohne Vor- und Nachlauf bei 127—129° über; die erhaltene Menge beträgt 14 g = 87%.

2. Benzoylaceton. Angewendet 65 g Diketon, 62 g Orthoester, 60 g Alkohol und 2 g Eisenchlorid. Das Kochen darf nur ganz kurze Zeit (5—10 Minuten) fortgesetzt werden; andernfalls wird ein großer Teil des anfangs entstandenen o-Äthylderivats zu Acetophenon (und Essigester?) gespalten. Nach raschem Abkühlen wird, wie oben, aufgearbeitet, nur wird statt mit Sodalösung mit Natronlauge extrahiert. Erhalten werden 45 g o-Äthylbenzoylaceton.

In allen Fällen wird der benützte Alkohol vor den Versuchen durch Destillation mit etwas Natrium von jeder Spur Säure befreit.

### b) Darstellung von Phenylhydrazonen[1]).

Carbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt[2]) zu Hydrazonen der Formel:

$$C_6H_5NHN = CR_1R_2 .$$

Indessen sind nicht alle carbonylhaltigen Substanzen dieser Kondensation fähig: Körper der Formel $R \cdot CO \cdot CN$ reagieren vielmehr[3]) nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2 + R \cdot CO \cdot CN = R \cdot CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5 + HCN .$$

Nach E. Fischers ursprünglicher Vorschrift wird die Substanz in Wasser oder Alkohol gelöst, resp. suspendiert und mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, das mit der anderthalbfachen Menge krystallisiertem essigsaurem Natrium in 8—10 Teilen Wasser gelöst wurde, oder man benutzt eine Mischung aus gleichen Raumteilen der Base und 50proz. Essigsäure, verdünnt mit etwa der dreifachen Menge Wasser. Die Lösung wird für jeden Versuch frisch bereitet.

Da jetzt die reine Base leicht zugänglich ist, wird man im allgemeinen diese benutzen. Bei kleinern Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl Tropfen Base und 50proz. Essigsäure.

---

[1]) E. Fischer, Ann. **190**, 136 (1878). — B. **16**, 661, Anm., 2241 (1883); **17**, 572 (1884); **22**, 90, Anm. (1889); **30**, 1240 (1897).

[2]) Über Additionsprodukte (Phenylhydrazonhydrate?) siehe Baeyer und Kochendörfer, B. **22**, 2190 (1889). — Wislicenus und Scheidt, B. **24**, 3006, 4210 (1891). — Nef, Ann. **270**, 289, 300, 319 (1892). — Sachs und Kempf, B. **35**, 1231 (1902). — Biltz, Maué und Sieden, B. **35**, 2000 (1902). — Auwers und Bondy, B. **37**, 3916 (1904).

[3]) Pechmann und Wehsarg, B. **21**, 2999 (1888). — Hausknecht, B. **22**, 329 (1889). — Wislicenus und Elvert, B. **41**, 4132 (1908). — Wislicenus und Schäfer, B. **41**, 4171 (1908).

Die Reaktion erfolgt nämlich 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 Stehn mit konzentrierter Essigsäure in der Kälte (Overton[1]).

In letzterm Fall kann aber als Nebenprodukt Acetylphenylhydrazin gebildet werden.

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrtümern Anlaß geben[2]). Nach Milrath[3]) bildet es sich schon beim dreistündigen Erhitzen von 7proz. Essigsäure auf dem Wasserbad mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin.

Das Acetylphenylhydrazin schmilzt bei 126—128°.

Speziell für die Darstellung der Osazone empfiehlt E. Fischer[4]), das zuerst angegebene Gemisch von zwei Teilen salzsaurem Phenylhydrazin und drei Teilen wasserhaltigem Natriumacetat anzuwenden.

Das salzsaure Phenylhydrazin muß unbedingt rein sein: gefärbte Präparate müssen daher so lange aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden, bis sie ganz farblos geworden sind. Arbeitet man mit freier Base in verdünnt-essigsaurer Lösung, so ist es angezeigt, der Lösung Kochsalz zuzufügen.

Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen vorher durch Natronlauge oder Soda neutralisiert werden.

Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, die mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andre ölige Produkte erzeugt. Sie muß durch Harnstoff zerstört werden. — Siehe auch S. 883.

Böeseken empfiehlt[5]) die Verwendung einer 10proz. Lösung von Phenylhydrazin in schwefliger Säure. Man bereitet die Lösung, indem man in ein Gemisch der Base mit der zehnfachen Menge Wasser gewaschenes Schwefeldioxyd einleitet. Es bilden sich Krystallblättchen, die sich aber nach einiger Zeit wieder auflösen.

Reinigen des Phenylhydrazins[6]). Man löst die Base in ungefähr dem gleichen Volum reinem Äther, kühlt auf ca. — 10° ab, saugt stark ab und wiederholt das Umkrystallisieren. Das so erhaltene Präparat darf nur ganz schwach gelb gefärbt sein und muß sich in der zehnfachen Menge eines Gemischs von einem Teil 50proz. Essigsäure und 9 Teilen Wasser völlig klar lösen.

Durch Destillation bei 10—20 mm Druck kann das Phenylhydrazin ebenfalls bequem gereinigt werden[7]).

Es ist ratsam, die Base wegen ihrer Luftempfindlichkeit in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufzuheben.

Um Phenylhydrazinlösungen haltbar zu machen, setzt man ihnen eine kleine Menge Alkalibisulfit zu[8]).

---

[1]) B. **26**, 20 (1893). Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls auf seiner Wasserentziehung und der Schwerlöslichkeit der Hydrazone darin.

[2]) Jaffé, Z. physiol. **22**, 536 (1896). — Anderlini, B. **24**, 1993, Anm. (1901). — Meisenheimer, B. **41**, 1010, Anm. (1908). — Siehe Milrath, M. **29**, 339 (1908).

[3]) Öst. Ch. Ztg. **11**, 84 (1908). — Z. physiol. **56**, 132 (1908).

[4]) B. **41**, 77 (1908).

[5]) Chem. Weekblad **7**, 934 (1910). — Siehe auch Pellizzari und Cantoni, Gazz. **41**, I, 21 (1911).

[6]) Overton, B. **26**, 19 (1893). — E. Fischer, B. **41**, 74 (1908). — Siehe dazu Milrath, M. **29**, 343 (1908).

[7]) Zum Nachweis des Phenylhydrazins ist das in Alkohol und Wasser schwerlösliche Oxalat geeignet. Bamberger, B. **45**, 2752 (1912).

[8]) Denigès, Bull. trav. soc. Bordeaux **52**, 513 (1910).

Aldehyde und α-Diketone[1]), sowie Ketonsäuren und Lutidon, nicht aber die einfachen Ketone[2]) reagieren auch mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Besonders empfindliche Hydrazone werden schon durch überschüssiges Phenylhydrazin angegriffen[3]).

Manche Hydrazone müssen auch, vor Licht geschützt, in offnen Gefäßen aufgehoben werden, weil sie sonst der Selbstzersetzung anheimfallen[4]).

Das bei Lichtabschluß dargestellte farblose, gutkrystallisierte Hydrazon der Ketonsäure $C_7H_{12}O_4$ z. B. färbt sich im Tageslicht bald gelb und zerfließt zu einem schmierigen Brei[5]).

Nach einigem Stehn oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuscheiden. In letzterm Fall wird es aus Wasser, Alkohol oder Benzol gereinigt. Für viele Fälle empfiehlt es sich, die Hydrazone (Osazone) zu ihrer Reinigung in Pyridin resp. Alkohol und Pyridin zu lösen und eventuell durch Benzol, Ligroin oder Äther, manchmal auch Wasser zu fällen (Neuberg[6]). Zur Extraktion von Hydrazonen aus komplexen Mischungen ist Essigester sehr empfehlenswert (Tanret[7]).

Manchmal empfiehlt es sich, den zu untersuchenden Körper mit Phenylhydrazinbase ohne Verdünnungsmittel zu erhitzen[8]), selbst unter Druck[9]), wenn keine Gefahr der Hydrazidbildung vorliegt. Dazu ist aber zu bemerken, daß die aromatischen Hydrazine alle beim Erhitzen einer Autoreduktion unterliegen. Phenylhydrazin zerfällt bei 12stündigem Kochen quantitativ nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 = C_6H_5NH_2 + NH_3 + N_2 + C_6H_6\,.$$

Tolylhydrazine und besonders p-Bromphenylhydrazin zerfallen noch leichter[10]).

Man gießt nach Beendigung der Reaktion in Wasser und preßt das ausgeschiedne Hydrazon ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, um das überschüssige Phenylhydrazin zu entfernen, und krystallisiert um.

Oder man wäscht das Reaktionsprodukt mit Glycerin und verdrängt das letztere mit Wasser[11]).

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 Bamberger[12]) als Natriumsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensieren (Elbers[13]).

---

[1]) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901).

[2]) Die Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons wird durch kleine Mengen Salzsäure oder Essigsäure stark herabgedrückt, in reiner Essigsäure verläuft aber diese Reaktion schneller als in Wasser. — Die Reaktionsgeschwindigkeit des Lutidons wird durch Salzsäure erhöht. Schöttle, Russ. **43**, 1190 (1911).

[3]) Knick, B. **35**, 1166 (1902).

[4]) Meister, B. **40**, 3443 (1907).

[5]) Fittig, Ann. **353**, 29 (1907).

[6]) B. **32**, 3384 (1899). — Wohlgemuth, Berl. klin. Wochenschr. 1900. — Bertrand, C. r. **130**, 1332 (1900). — Mayer, Z. physiol. **32**, 538 (1901). — Salkowski, Z. physiol. **34**, 172 (1901). — Fürth, Hofmeisters Beitr. z. ch. Physiol. 1901. — Z. physiol. **35**, 571 (1902). — Bial, Verh. d. Kongr. f. inn. Medizin 1902. — Mayer, Diss. Göttingen (1907), S. 26.

[7]) Bull. (3), **27**, 392 (1902).

[8]) Ciamician und Silber, B. **24**, 2985 (1891). — Baeyer, B. **27**, 813 (1894).

[9]) Hemmelmayr, M. **14**, 395 (1893).

[10]) Chattaway und Aldridge, Soc. **99**, 404 (1911). — Siehe auch S. 879.

[11]) Thoms, B. **29**, 2988 (1896).

[12]) B. **19**, 1430 (1886).

[13]) Ann. **227**, 353 (1885).

Über die Darstellung von Hydrazonen aus Oximen siehe S. 911.

Hydrazonbildung nur durch Anilinverdrängung aus dem Chinophthalonanil: Eibner und Hofmann, B. **37**, 3018 (1904). — Siehe auch Walther, B. **35**, 1656 (1902). — Hydrazonbildung durch Verdrängung des Isoxazolrests: Meyer, Bull. (4) **13**, 1000, 1106 (1913); — Thèse Paris (1913) S. 17, 18, 110. — Dains und Griffin, Am. soc. **35**, 959 (1913).

Auch das Carbonyl mancher Lactone und Säureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagieren[1]), ein Verhalten, das diese Verbindungen gegen Hydroxylamin nicht zeigen[2]).

Dagegen[3]) sind manche Chinone teils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagieren nur mit einem Molekül Phenylhydrazin, wie die Naphthochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydierend auf das Reagens unter Bildung von Kohlenwasserstoff (Benzochinon, Toluchinon, amphi-Naphthochinon[4]) usw.). Auch ortho-disubstituierte Ketone reagieren oft nicht mit Phenylhydrazin (Kehrmann[5]), Baum[6]), V. Meyer[7]).

Manchmal gelingt aber auch hier die Hydrazonbildung auf einem Umweg — ähnlich wie die Oximbildung aus Thioderivaten möglich ist[8]). — Siehe auch S. 718.

Tetramethyldiaminobenzaldehyd gibt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin ein Kondensationsprodukt, liefert aber ein Semicarbazon[9]).

Durch einen eigentümlichen Oxydationsvorgang, wobei aus einem Teil des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehn, werden aus den Oxyketonen und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet (E. Fischer und Tafel[10]).

Auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf halogenhaltige Aldehyde und Ketone kann das Halogen (eventuell unter Osazonbildung) eliminiert werden[11]).

Die Hydrazone ungesättigter Carbonylverbindungen mit $\alpha$-ständiger Doppelbindung lagern sich leicht in Pyrazole um, manchmal spontan, öfters erst beim Erhitzen[12]), namentlich mit Eisessig[13]).

Über die Schmelzpunktsbestimmung von Hydrazonen und Osazonen siehe S. 105.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl läßt sich in diesen Substanzen ausführen, wenn man mit größern Mengen reinem Zinkpulver und

---

[1]) Hemmelmayr, M. **13**, 667 (1892). — R. Meyer und Saul, B. **26**, 1271 (1893). — Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).

[2]) V. Meyer und Münchmeyer, B. **19**, 1706 (1886). — Hötte, J. pr. (2), **33**, 99 (1886).

[3]) Siehe S. 717.

[4]) Willstätter und Parnas, B. **40**, 3971 (1907).

[5]) B. **21**, 3315 (1888); **41**, 4357 (1908). — Siehe auch R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2815 (1909).

[6]) B. **28**, 3209 (1895).

[7]) B. **29**, 830, 836 (1896).

[8]) S. 664. — Hydrazone aus Azinen: Knöpfer, M. **30**, 29 (1909).

[9]) Sachs und Appenzeller, B. **41**, 99 (1908).

[10]) B. **20**, 3386 (1887).

[11]) Hess, Ann. **232**, 234 (1886). — Nastvogel, Ann. **248**, 85 (1888). — R. Meyer und Marx, B. **41**, 2470 (1908).

[12]) Knorr und Blank, B. **18**, 931 (1885). — Knorr, Ann. **238**, 137 (1887). — E. Fischer und Knoevenagel, Ann. **239**, 194 (1887).

[13]) Auwers und Müller, B. **41**, 4230 (1908).

starker Schwefelsäure in der Wärme reduziert und schließlich neben einem Tropfen Quecksilber auch etwas Kaliumpersulfat zusetzt[1]).

Schwer verbrennliche Dihydrazone: Harries und Tank, B. **41**, 1701 (1908).

Wenig krystallisationsfähige Hydrazone führt man in ihre Pikrate über, indem man die Hydrazonbildung bei Gegenwart von etwas überschüssiger Pikrinsäure vor sich gehn läßt. Die Hydrazonbildung erfolgt dann rascher und die Hydrazonpikrate pflegen schwer löslich und (z. B. aus Eisessig) krystallisierbar zu sein[2]).

Reduktion der Phenylhydrazone von Ketonsäuren mit Aluminiumamalgam zu Aminosäuren: E. Fischer und Groh, Ann. **383**, 363 (1911).

Zersetzung von Hydrazonen durch Erhitzen: Arbusow und Frühauf, Russ. **45**, 694 (1913). — Arbusow und Wagner, Russ. **45**, 697 (1913). — Arbusow und Chrutzki, Russ. **45**, 699 (1913).

Phenylhydrazinparasulfosäure[2])

bildet mit aromatischen Aldehyden und Ketonen fast ausschließlich Additionsprodukte. Aliphatische Diketone dagegen reagieren unter Pyrazolbildung[3]).

Über Farbstoffbildung mit Phenylhydrazinsulfosäure und Aldehyden (Kohlenhydraten): Wacker, B. **41**, 266 (1908).

### c) Darstellung substituierter Phenylhydrazone.

In vielen Fällen sind substituierte Hydrazine, die besonders gut krystallisierende Derivate liefern, zum Nachweis der CO-Gruppe empfehlenswert. Es kommen hier hauptsächlich die folgenden Substanzen in Betracht:

Parabromphenylhydrazin,
Ortho-, Meta- und Paranitrophenylhydrazin,
2.4-Dinitrophenylhydrazin,
Methylphenylhydrazin,
Benzylphenylhydrazin,
Diphenylhydrazin,
$\beta$-Naphthylhydrazin.

Parabromphenylhydrazin.

Dieses Reagens ist namentlich zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Ribose, Arabinose) sehr geeignet (E. Fischer[4]).

Von Tiemann und Krüger[5]) ist es speziell zur Darstellung des Ionon- und Ironhydrazons benutzt worden.

Das p-Bromphenylhydrazin wird meist in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gebracht, wobei Temperaturerhöhung durch Kochen zu vermeiden ist, zur Hintanhaltung der Bildung von Acet-p-Bromphenylhydrazid[6]). Auch

---

[1]) Milbauer, Böhm. Ztschr. f. Zuckerind. **28**, 339 (1904).

[2]) Kaufmann, B. **46**, 1829 (1913).

[3]) Claisen und Roosen, Ann. **278**, 296 (1893). — Über die relative Beständigkeit der Phenylhydrazinsulfosäureadditionsprodukte an Aldehyde und Ketone in Rücksicht auf die Anwesenheit acidifizierender Gruppen in der Carbonylverbindung: Biltz, Maué und Sieden, B. **35**, 2000 (1902). — Biltz, B. **35**, 2008 (1902). — Siehe Sachs und Kempf, B. **35**, 1231 (1902).

[4]) B. **24**, 4221, Anm. (1891).

[5]) B. **28**, 1755 (1895).

[6]) Michaelis, B. **26**, 2190 (1893).

in methyl-[1]) oder äthylalkoholischer[2]) Lösung kann es verwendet werden, man kann dann die Lösung am Rückflußkühler kochen. Alkohol und Eisessig verwenden Rupe, Luksch und Steinbach[3]).

Zum Umkrystallisieren der gebildeten Hydrazone wird zweckmäßig schwach verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroin (bei Luftabschluß) verwendet. Die andern Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rotfärbung.

Neuberg[4]) empfiehlt, die ursprüngliche Fischersche Vorschrift der Hydrazonbereitung anzuwenden. Eine p-Bromphenylhydrazinverbindung der Glucuronsäure (Bromphenylosazonglucuronat?) erhielt er folgendermaßen[5]):

Fügt man zu 250 ccm wäßriger Glucuronsäurelösung eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salzsaurem p-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat, so trübt sich die Flüssigkeit, wird aber beim Erwärmen im Wasserbad wieder klar. Nach 5—10 Minuten beginnt die Ausscheidung hellgelber Nadeln. Man entfernt vom Wasserbad und erhält beim Abkühlen reichliche Krystallisation. Man saugt ab, erhitzt das klare Filtrat von neuem im Wasserbad bis zur Krystallabscheidung, läßt erkalten, saugt ab usw. Durch 4—5malige Wiederholung dieser Operation gelingt es in 2—3 Stunden, fast die gesamte Glucuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die verschiednen, 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 Krystallmasse[6]).

Darstellung von Parabromphenylhydrazin[7]) (Michaelis[8]).

20 g Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 eingegossen und das abgeschiedne Salz in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt.

Man kühlt nun auf 0° ab und läßt unter starkem Schütteln in 10—15 Minuten 22.5 g Brom eintropfen. Nach 24stündigem Stehn saugt man ab, wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und zersetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, die mit Äther wiederholt extrahiert und nach dem Verdampfen des letztern aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, zu dessen Reduktion man 60 g Zinnchlorür einträgt. Den entstandnen Niederschlag versetzt man — nach dem Absaugen und Waschen mit starker Säure — mit Wasser und überschüssigem Alkali und reinigt die Base, wie oben angegeben. Ausbeute 80%.

p-Bromphenylhydrazin ist möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gut schließenden, gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft durch Kohlendioxyd oder Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren.

---

[1]) Liebermann und Lindenbaum, B. **41**, 1615 (1908).

[2]) Lotte Weil, M. **29**, 903 (1908). — Winzheimer, Arch. **246**, 352 (1908).

[3]) B. **42**, 2519 (1909).

[4]) B. **32**, 2395 (1899). — Siehe auch Mayer und Neuberg, Z. physiol. **29**, 256 (1900).

[5]) Siehe dazu Goldschmiedt und Zerner, M. **33**, 1217 (1912).

[6]) Andre p-Bromphenylhydrazone: Tiemann, B. **28**, 2191, 2491 (1895). — Giemsa, B. **33**, 2998 (1900). — Mayer und Neuberg, B. **33**, 3229 (1900). — Brunner, Z. physiol. **29**, 260 (1900). — Hanuš, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **3**, 535 (1900). — Levene und Jacobs, B. **43**, 3147 (1910).

[7]) B. **26**, 2190 (1893). — Stiegler, Diss. Rostock (1907), S. 31.

[8]) Darstellung aus p-Bromanilin: Neufeld, Ann. **248**, 94 (1888).

Gut krystallisierte und ausreichend trockne Präparate halten sich jahrelang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisieren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodalösung zuzusetzen.

Reines p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei 107—109°.

Acet-p-Bromphenylhydrazid schmilzt bei 167°.

Zur Spaltung von p-Bromphenylhydrazonen erhitzen Liebermann und Lindenbaum[1]) mit an Salzsäure gesättigtem Eisessig auf 125—130°.

### Metanitrophenylhydrazin[2]).

Darstellung: 10 g m-Nitroanilin werden durch Erwärmen in 100 g konzentrierter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitroanilin teilweise aus. Diese Lösung wird bei niedrer Temperatur mit 5 g Natriumnitrit — gelöst in 35 g Wasser — diazotiert. Die braun gewordene Flüssigkeit läßt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehn, bis das auskrystallisierte salzsaure Nitroanilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 g Zinnchlorür, im gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben; die Temperatur soll dabei nicht über 0° steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Jeder Tropfen 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, gelben Tafeln aus[3]).

Die freie Base gewinnt man aus dem salzsauren m-Nitrophenylhydrazin, indem man es mit Natriumacetat zersetzt. Aus Alkohol oder Benzol krystallisiert, bildet sie feine, kanariengelbe, fasrige Nädelchen vom Schmelzpunkt 93°.

Zur Darstellung von Hydrazonen erwärmt man einige Zeit in alkoholischer Lösung.

Wichtiger als dieses, nur gelegentlich[2]) verwendete Produkt, ist das namentlich von Bamberger empfohlene

### Paranitrophenylhydrazin.

Darstellung[4]): 10 g p-Nitroanilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37%), etwas Eis und 6 g Natriumnitrit in 10 g Wasser diazotiert; die ev. filtrierte Lösung wird, nachdem sie mit gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfitlauge (50 ccm), zu der vorher noch 10 g festes Kaliumcarbonat hinzugefügt werden, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist als-

[1]) B. **40**, 3571 (1907).

[2]) Bischler und Brodsky, B. **22**, 2809 (1889). — Behn, B. **33**, 2595 (1890). — Ekenstein und Blanksma, Rec. **24**, 33 (1905).

[3]) Graff [Diss. Rostock (1908), S. 21] erhielt niemals dieses Zinndoppelsalz, sondern sofort das Chlorhydrat der Base, das in Wasser leicht löslich ist und sich beim Kochen teilweise zersetzt. Auf Zusatz von Natriumacetat aus der wäßrigen Lösung fiel direkt die freie Base als rote voluminöse Masse aus.

[4]) Bamberger und Kraus, B. **29**, 1834 (1896). — Borsche und Reclaire, B. **40**, 3806 (1907).

bald in einen Krystallbrei des Salzes $NO_2 \cdot C_6H_4NSO_3KNHSO_3K$ verwandelt. Es wird scharf abgenutscht, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, filterfeucht in einer Schale mit 40 ccm Salzsäure (37%) + 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedne Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in konz. wäßriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluß mit Natriumacetat versetzt; die ausgeschiedne Hydrazinbase ist ohne weiters rein. Aus der Mutterlauge erhält man durch Neutralisieren noch weitre Mengen Hydrazin.

Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen[1]) mischt man in der Regel die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit der wenn möglich ebenfalls wäßrigen Lösung des Untersuchungsobjekts; ist dieses Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer oder essigsaurer Lösung zur Anwendung.

Man löst[2]) die carbonylhaltige Substanz in wenig Wasser, Eisessig[3]) oder Alkohol und fügt eine kalte, filtrierte Lösung von p-Nitrophenylhydrazin in 30 Teilen 40proz. Essigsäure oder in Eisessig hinzu.

Das Paranitrophenylhydrazin liefert Derivate, die sich nicht nur durch große Beständigkeit und außerordentliches Krystallisationsvermögen, sondern auch durch bequeme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen. Zur Reinigung empfiehlt sich Umkrystallisieren aus Alkohol[2]), Petroläther[4]); oder Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Äther[5]), Wasser oder Toluol[6]).

Es ist auch als mikrochemisches Reagens sehr geeignet[7]).

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 hervor[8]).

Dagegen sind die Phenylhydrazone vieler Oxyaldehyde in Kalilauge unlöslich[9]).

Verhalten gegen Chinonoxime siehe S. 719.

p-Nitrophenylhydrazin und Formaldehyd: Zerner, M. **34**, 957 (1913).

### Orthonitrophenylhydrazin

haben Ekenstein und Blanksma[10]) auch für die Diagnose von Zucker-

[1]) Bamberger und Sternitzki, B. **26**, 1306 (1893). — Bamberger, B. **32**, 1804 (1899). — Hyde, B. **32**, 1810 (1899). — Feist, B. **33**, 2098 (1900). — Wohl und Neuberg, B. **33**, 3095 (1900). — Bamberger und Grob, B. **34**, 546, Anm. (1901). — Ekenstein und Blanksma, Rec. **22**, 434 (1903). — Medwedew, B. **38**, 1646 (1905). — Schoorl und Van Kalmthout, B. **39**, 280 (1906). — Braun, B. **40**, 3945, 3948 (1907). — Auwers und Hessenland, B. **41**, 1826 (1908). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), S. 43. — Schmidt, Retzlaff und Haid, Ann. **390**, 227, 233 (1912). — v. Braun und Kruber, B. **45**, 400, 401 (1912). — Feinberg, Am. **49**, 87 (1913).

[2]) Dakin, Journ. of Biol. Chem. **4**, 235 (1908).

[3]) Schmitt und Widmann, B. **42**, 1884 (1909).

[4]) Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 165 (1910).

[5]) Neuberg, B. **32**, 3385, Anm. (1899).

[6]) Neuberg, B. **41**, 962 (1908). — Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 159 (1910).

[7]) Behrens, Ch. Ztg. **27**, 1105 (1903).

[8]) Bamberger, B. **32**, 1806 (1899). — Bamberger und Djierdjian, B. **33**, 536 (1900). — Blumenthal und Neuberg, Deutsche med. Woch. **1901**, Nr. 1. — Meister, B. **40**, 3445 (1907). — Zerner, M. **34**, 960 (1913).

[9]) Anselmino, B. **35**, 4099 (1902). — Siehe Torrey und Adams, B. **43**, 3227 (1910). — Siehe auch S. 502.

[10]) Rec. **24**, 33 (1905). — Phenylcarbaminsäure-o-nitrophenylhydrazid: Borsche und Reclaire, B. **40**, 3812 (1907). — Zuckerarten: Reclaire, B. **42**, 1424 (1909).

arten empfohlen; ebenso Borsche[1]) für die Überführung von Chinonen in Hydrazone (Oxyazoverbindungen); Busch und Weiß[2]) haben das

p-Di(nitrodibenzyl)hydrazin

auf seine Verwendbarkeit geprüft. Es hat vor den Nitrophenylhydrazinen keine Vorzüge.

2·4-Dinitrophenylhydrazin[3]).

6.5 g Hydrazinsulfat werden mit 25 ccm 20proz. Kalilauge bis zur beendeten Umsetzung zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit 50 ccm Alkohol versetzt und nach einiger Zeit vom abgeschiednen Kaliumsulfat abgesaugt. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 5 g Dinitrobenzol auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei färbt es sich zunächst rot, dann beginnt das Dinitrophenylhydrazin auszukrystallisieren. Seine Menge beträgt nach halbstündigem Erhitzen 3.2 g. Etwa dieselbe Quantität läßt sich aus den Mutterlaugen dieser ersten Krystallisation gewinnen, wenn sie noch einmal etwas längre Zeit mit 4 g Dinitrobenzol und 3.5 g krystallisiertem Natriumacetat als salzsäurebindendem Mittel erwärmt werden. Ausbeute ca. 65%.

Beispiel der Einwirkung auf ein Benzochinon.

1 g Dinitrophenylhydrazin wird mit etwa der berechneten Menge Salzsäure zusammengebracht und in 60 ccm siedendem Alkohol gelöst, 0.5 g Chinon hinzugefügt und dann mit Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Eintreten der Reaktion macht sich durch deutlichen Farbenumschlag nach dunkelrot bemerkbar. Man verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Nunmehr krystallisieren feine, braune Nadeln in großer Menge aus, die, noch einmal in derselben Weise umkrystallisiert, bei 185—186° schmelzen. Spielend leicht löslich in absolutem Alkohol. Sie werden auch von Alkalien leicht mit prachtvoller, blaustichig roter Farbe aufgenommen.

as-Methylphenylhydrazin.

Für die Erkennung und Isolierung der Ketosen, die sonst mangels charakteristischer Reaktionen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, sollen die sekundären asymmetrischen Hydrazine vom Typus:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NH_2$$

speziell das Methylphenylhydrazin nach den Angaben von Neuberg[4]) vorzüglich geeignet sein; es gäben nur die Ketozucker mit dieser Hydrazinbase ein Methylphenylosazon, während die Aldosen und Aminozucker vom Typus des Chitosamins dazu nicht befähigt seien; die beiden letztern lieferten damit ausschließlich farblose Hydrazone, die in allen Fällen leicht von dem intensiv gefärbten Osazon getrennt bzw. unterschieden werden könnten.

Die Osazonbildung, die nach E. Fischer auf einer intermediären Osonbildung beruht, kann nach diesen Beobachtungen nur bei Ketoalkoholen —

[1]) Ann. **357**, 175 (1907).
[2]) Rec. **22**, 439 (1903).
[3]) Siehe Purgotti, Gazz. **24**, 555 (1899). — Borsche, Ann. **357**, 180 (1907).
[4]) B. **35**, 959, 2626 (1902). — E. Fischer, B. **22**, 91 (1889); **35**, 959, 2626 (1902). — Neuberg und Strauß, Z. physiol. **36**, 233 (1902). — Neuberg, B. **37**, 4616 (1904). — Pieraerts, Bull. Ass. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 47 (1908). — Ter Meer, Diss. Berlin (1909), S. 26.

$CO \cdot CH_2OH$, nicht aber bei Aldehydalkoholen $CHOH \cdot CH : O$ stattfinden. Nach Ofner[1]) liefern aber auch Aldosen Methylphenylosazone. Dies ist wahrscheinlich durch eine vorausgehende, durch das Hydrazin bewirkte, Umlagerung des Zuckers zu erklären.

Bei den Zuckern nimmt die Beständigkeit der Osazone mit der Größe des neben der Phenylgruppe im Hydrazin vorhandnen Radikals ab, während nach Lobry de Bruyn und Ekenstein[2]) 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-Fructosemethylphenylosazons 1.8 g Lävulose in 10 ccm Wasser gelöst, 4 g Methylphenylhydrazin und so viel Alkohol zugesetzt, daß klare Lösung entsteht. Nach Zusatz von 4 ccm Essigsäure von 50% färbt sich die Flüssigkeit schnell gelb. Man erwärmt noch 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbad und läßt dann das Osazon auskrystallisieren. Zur Reinigung benutzt man 10proz. Alkohol und dann ein Gemisch von Chloroform und Petroläther.

Unter Umständen kann sich die Darstellung von Methylphenylhydrazonen ohne Lösungsmittel und nur unter schwachem Erwärmen (nicht über 40°) empfehlen (Rhodeose, Rhamnose[3]).

Methylphenylhydrazon des Triacetotriketohexamethylens: Göschke und Tambor, B. **45**, 1238 (1912).

Bestimmung von Raffinose mit α-Methylphenylhydrazin: Ofner, Böhm. Ztschr. f. Zuckerind. **31**, 326 (1907). — Pieraerts a. a. O.

### Darstellung des Methylphenylhydrazins[4]).

Ein Gemisch von 5 Teilen käuflichem Methylphenylnitrosamin 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 sukzessiven Zusatz von 45 Teilen Eis auf 10—20° hält. Nachdem das Gemisch unter öfterm 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 40proz. Schwefelsäure versetzt, auf 0° abgekühlt und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt. Die ausgeschiedne Krystallmasse wird mit Alkohol gewaschen, abgepreßt und aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das so gereinigte Sulfat wird durch konzentrierte Lauge zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base, am besten im Vakuum, destilliert.

Siedepunkt bei 35 mm 131° (korr.), bei Atmosphärendruck 227°.

Äthylphenylhydrazin: Willgerodt und Harter, J. pr. (2), **71**, 411 (1905). — Ofner, M. **27**, 75 (1906).

---

[1]) B. **37**, 3362, 3848, 3854, 4399 (1904). — M. **25**, 592, 1153 (1904); **26**, 1165 (1905); **27**, 75 (1906). — Ost, Z. ang. **18**, 30 (1905).

[2]) Rec. **15**, 225 (1896).

[3]) Votoček, B. **43**, 478, 480 (1910).

[4]) E. Fischer, Ann. **190**, 153 (1877); **236**, 198 (1886).

Benzylphenylhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH_2$.

Dieses Reagens[1][2]) ist namentlich für die Isolierung von Zuckern wertvoll, da es sehr schwer lösliche Hydrazone bildet.

Darstellung[3]): 2 Moleküle Phenylhydrazin und 1 Molekül Benzylchlorid werden ohne Kühlung gemischt und einige Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dabei erhitzt sich die Masse sehr stark. Nach dem Abkühlen wärmt man wieder auf dem Wasserbad an und setzt Wasser zu. Salzsaures Phenylhydrazin geht in Lösung, während $\alpha$-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 der das Chlorhydrat des Benzylphenylhydrazins sich löst, während die Verunreinigungen im Äther bleiben. Die Lösung des Chlorhydrats wird auf dem Wasserbad 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, nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat, bei 38 mm Druck zwischen 216 und 218° unzersetzt destillieren läßt. Die reine Base ist in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich.

Beim Stehn geht[4]) Benzylphenylhydrazin partiell in Benzalbenzylphenylhydrazin (Smp. 111°) über, das in Alkohol schwer löslich ist und zu Täuschungen[5]) Veranlassung geben kann.

Zur Darstellung von Hydrazonen arbeitet man am besten in neutraler alkoholischer Lösung.

So krystallisiert z. B. l-Xylosebenzylphenylhydrazon aus, wenn man 3 g Xylose, in 5 ccm Wasser gelöst, mit der Lösung von 4 g Benzylphenylhydrazin in 20 ccm absolutem 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.

Man spaltet die Benzylphenylhydrazone mit Formaldehyd[6]).

Diphenylhydrazin $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NH_2$

ist hauptsächlich in der Zuckerreihe verwendet worden[7]), kann aber auch mit Vorteil bei Aldehyden benutzt werden[8]).

---

[1]) Minunni, Gazz. **22**, (2), 219 (1892). — Giemsa, B. **33**, 2997 (1900). — Ruff, B. d. d. pharm. Ges. **1900**, 43. — Ofner, B. **37**, 2623 (1904). — M. **25**, 593, 1153 (1904). — Tisza, Diss. Bern (1908), S. 32. — Levene und Jacobs, B. **43**, 3144 (1910).

[2]) Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. **15**, 97, 227 (1896). — Ruff und Ollendorf, B. **32**, 3235 (1899). — Neuberg, B. **35**, 962 (1902). — Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 1843 (1902).

[3]) Milrath, Privatmitteilung.

[4]) Ofner, M. **25**, 593 (1904). — Goldschmiedt, B. **41**, 1862 (1908).

[5]) Minunni, Gazz. **27**, (2), 242 (1897). — Michaelis, B. **41**, 1427 (1908). — Siehe Goldschmiedt a. a. O. und Milrath, B. **41**, 1865 (1908).

[6]) Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 312 (1908).

[7]) Miller, Plöchl und Rohde, B. **25**, 2063 (1892). — Neuberg, B. **33**, 2245 (1900); **37**, 4618 (1904). — Ztschr. Ver. Zuck. **1902**, 247. — Müther und Tollens, B. **37**, 311 (1904). — Tollens und Maurenbrecher, B. **38**, 500 (1905). — Graaff, Pharm. Weekblad **42**, 685 (1905). — Ch. Ztg. **29**, 991 (1905).

[8]) Maurenbrecher, Ztschr. f. Zuckerind. **56**, 1046 (1906). — B. **39**, 3583 (1906). —

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin verbindet sich das weniger basische Diphenylhydrazin in der Kälte erst nach längerm Stehn 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, benutzt man alkoholische Lösungen.

Darstellung[1]: Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen käuflichem Diphenylamin in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1.19) werden allmählich 35 Teile salpetrigsaures Natrium (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 Chlornatrium reichliche Mengen Nitrosamin in blättrigen Krystallen ab. Durch starkes Abkühlen und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wird auch der Rest des letztern 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, die nach Entfernung von beigemengtem Kochsalz durch Waschen mit Wasser, aus fast reinem Nitrosamin besteht.

Zur vollständigen Reinigung des Rohprodukts genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin (Sdp. 70—100°), worin es in der Wärme außerordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Zur Umwandlung in die Hydrazinbase wird die Lösung des Nitrosamins in der fünffachen 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 $^1/_4$ ihres Volums eingedampft und unter Abkühlen und Umrühren allmählich mit einem großen Überschuß rauchender Salzsäure versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedne 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 abgeschiedne Base erstarrt nach mehrtägigem Stehn in der Kälte, oder wird durch Vakuumdestillation in krystallisierbare Form gebracht. (Sdp. gegen 220° bei 40—50 mm.) Die schwach violett gefärbten Krystalle werden mit etwas Ligroin gewaschen und dann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Farblose Tafeln, Smp. 34—35°.

Das käufliche Diphenylhydrazin-Chlorhydrat (Kahlbaum) muß durch Schütteln mit Äther und Natronlauge, Abdestillieren der mit Natriumsulfat entwässerten Ätherschicht und Destillation des Rückstands im Vakuum unter 8—10 mm bei 198—199° (ca. 220° bei 40—50 mm, siehe oben) gereinigt werden. Man läßt das Destillat erstarren, saugt ab und wäscht mit etwas Ligroin[2].

---

Graziani und Bovini, Atti Linc. (5), **22**, I, 793 (1913). — Hier auch Ditoluylhydrazone [vgl. Lehne, B. **13**, 1546 (1880)].

[1]) E. Fischer, Ann. **190**, 174 (1878). — Stahel, Ann. **258**, 242 (1891). — Overton, B. **26**, 19 (1893).

[2]) Tollens und Maurenbrecher, B. **38**, 500 (1905).

$\beta$-Naphthylhydrazin $C_{10}H_7\diagup\!\!\!\!\diagdown\!\!\!\!\diagup N(H)\cdot NH_2$.

Darstellung[1]: 50 g $\beta$-Naphthylamin werden mit der gleichen Menge starker Salzsäure sehr fein verrieben, dann mit 400 g Salzsäure (spez. Gew. 1.1) in eine Flasche gespült, gut abgekühlt und langsam unter energischem Schütteln mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit wird nun sofort unter lebhaftem Rühren in eine kalte salzsaure Lösung von 250 g krystallisiertem Zinnchlorür eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbad, 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 möglichst wenig Wasser um und fällt die freie Base aus der heißen Lösung mit Lauge oder besser Natriumcarbonat oder Bicarbonat, unter Vermeidung großen Überschusses[2]. Aus Wasser erhält man dann das Hydrazin in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 124—125°. Naphthylhydrazin, ebenso wie seine Derivate, ist lichtempfindlich, namentlich in feuchtem Zustand[2]. An der Luft oxydiert es sich langsam unter Rotfärbung. Beständiger sind das Chlorhydrat und das Oxalat. Verunreinigte Präparate des Chlorhydrats (wie jedes Handelsprodukt) wäscht man auf der Saugpumpe mit Äther.

Die $\beta$-Naphthylhydrazone der Zuckerarten[3] [4]) 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) verschiedne Produkte erhalten kann. Wahrscheinlich entstehn Stereoisomere nach den Formeln:

$C_5H_{11}O_5—CH$ (‖ $N\cdot NHC_{10}H_7$) und $C_5H_{11}O_5—CH$ (‖ $C_{10}H_7HN\cdot N$).

Im allgemeinen entstehn in schwach saurer Lösung die Naphthylhydrazone der labilern Form (größre Löslichkeit, niedrigerer Schmelzpunkt, leichtere Zersetzlichkeit durch Licht und höhere Temperatur). Es empfiehlt sich daher gewöhnlich, statt vom salzsauren Salz auszugehn, 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-$\beta$-Naphthylhydrazon ausgearbeiteten Verfahren vorzugehn[3]:

1 g Zucker wird in 1 ccm Wasser unter Erwärmung gelöst, und anderseits 1 g freies $\beta$-Naphthylhydrazin in 20—40 ccm Alkohol von 96%. Beide Lösungen werden warm zusammengegossen, filtriert und in verschloßner Flasche unter zeitweisem Umschütteln bis zur Abscheidung des Hydrazons stehn gelassen. Das Hydrazon wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch für die Darstellung von Kondensationsprodukten mit Aldehyden und Ketonen ist Arbeiten in alkoholischer Lösung von Vorteil.

---

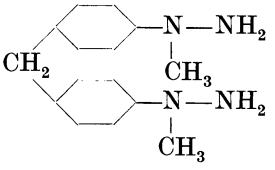
[1]) E. Fischer, Ann **232**, 242 (1886). — Hanuš, Z. Unters. Nahr. Gen. **3**, 351 (1900).
[2]) Rothenfußer, Arch. **245**, 369 (1907).
[3]) Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 1841, Anm. 4444 (1902).
[4]) Van Ekenstein und Lobry de Bruyn, Rec. **15**, 97, 225 (1896). — B. **35**, 3082 (1902).

Beispiel: Citralnaphthylhydrazon. 16 g salzsaures Naphthylhydrazin und 13 g trocknes Natriumacetat werden auf dem Wasserbad in 160 g 96proz. Alkohol gelöst. Man filtriert vom ausgeschiednen Chlornatrium, versetzt mit Soda in geringem Überschuß und saugt die noch heiße Flüssigkeit wieder ab. Dann fügt man 10 g Citral oder entsprechende Mengen einer citralhaltigen Flüssigkeit, z. B. Lemongrasöl hinzu und erwärmt noch kurze Zeit. Beim Abkühlen tritt Krystallisation ein. Nach 12 Stunden wird abgesaugt, mit etwas Petroläther nachgewaschen und aus 96proz. Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Beim Absaugen ist immer darauf zu achten, daß nicht unnütz lange Luft durchgesaugt wird, wodurch Verschmierung eintreten würde. Das Kondensationsprodukt ist weiß, färbt sich aber an der Luft nach und nach gelb bis rot, ebenso am Licht[1]).

Zur Analyse der Naphthylhydrazone dient ihre Spaltbarkeit durch Formaldehyd oder Benzaldehyd.

Man erwärmt z. B. mit Benzaldehyd und Salzsäure und wägt das gebildete Benzaldehydnaphthylhydrazon.

Diphenylmethandimethyldihydrazin[2])



wird von v. Braun speziell als Aldehydreagens, sowie für die Charakterisierung gewisser Zuckerarten empfohlen. Auf cyclische Ketone, welche die Gruppierung $—CH_2—CO—CH_2—$ enthalten (Hexanone), wirkt es unter Bildung tetrahydrierter Dicarbazole der Diphenylmethanreihe, während Verbindungen, in denen eine Methylengruppe substituiert ist, nicht reagieren. Cyclopentanone reagieren in analoger Weise, aber langsamer.

Darstellung von Diphenylmethandimethyldihydrazin:

85,6 g Methylanilin, 12 g Formaldehyd und die 58,4 g Chlorwasserstoff entsprechende Menge wäßriger, nicht zu konzentrierter Salzsäure werden in der Kälte vermischt, 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, alkalisch gemacht und in Äther aufgenommen. Man trocknet, fraktioniert und fängt die bei 10 mm zwischen 230—280° übergehende Flüssigkeit (Dimethyldiaminodiphenylmethan) auf. Beim Abkühlen erstarrt das Produkt und kann durch nochmalige Destillation (Sdp. bei 10 mm um 250°) vollkommen gereinigt werden (Smp. 56°). Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung der Base scheidet sich die Nitrosoverbindung in fester Form ab. Nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig Alkohol hellgelbe Krystalle (Smp. 97—98°). Man kann zur Nitrosierung auch das bei 230—280° siedende Rohprodukt benutzen.

Je 30 g Nitrosoverbindung werden sehr fein gerieben, in einem Gemisch von je 75 ccm Wasser, Alkohol und Eisessig suspendiert und unter Eiskühlung innerhalb einer Stunde 90 g Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur soll dabei nicht über 20° steigen.

[1]) Rothenfußer, Arch. **245**, 370 (1907).

[2]) v. Braun, B. **41**, 2169, 2604 (1908); **43**, 1495 (1910); **46**, 3949 (1913). — v. Braun und Danziger, B. **46**, 108 (1913). — Aron, Monatsh. f. Kinderheilk. **8**, 1913. — Zerner, M. **34**, 961 (1913).

Die farblose, essigsaure Lösung wird abfiltriert und der Zinkschlamm zweimal mit verdünnter Essigsäure extrahiert. Zur weitern Verarbeitung werden mehrere Portionen vereinigt.

Man erwärmt die Lösung bis fast zum Sieden und setzt ebenso vorgewärmte überschüssige Natronlauge zu. Das abgeschiedne Hydrazin sammelt sich als Öl an der Oberfläche und erstarrt beim ruhigen Erkalten zu einem Krystallkuchen, von dem die Lauge abgegossen wird. Man löst in der etwa fünffachen Menge siedendem Alkohol, filtriert durch einen Heißwassertrichter, wäscht mit etwas Alkohol und läßt auf 0° erkalten.

Die auskrystallisierende Masse (50% des Rohprodukts) ist reines Diphenylmethandimethyldihydrazin.

Die Lauge wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und Natriumnitrit zugegeben, worauf wieder Dinitrosoverbindung ausfällt, aus der weitre Mengen Hydrazin erhalten werden können.

Das Diphenylmethandimethyldihydrazin schmilzt bei 102°, ist in heißem Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich, unlöslich in Ligroin. Von verdünnten Säuren wird es, wenn es rein ist, klar aufgenommen. Smp. des Chlorhydrats 190° unt. Zers.

Zersetzte Präparate werden zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, wiederholt ausgeäthert, filtriert und in der oben angegebnen Weise mit Lauge gefällt.

Über Isomerie bei Hydrazonen: Skraup, M. **10**, 406 (1889). — Fehrlin, B. **23**, 1574 (1890). — Krause, B. **23**, 3617 (1890). — Hantzsch, B. **24**, 3511 (1891). — Hantzsch und Kraft, B. **24**, 3525) 1891); **26**, 9 (1893). — Overton, B. **26**, 18 (1893). — Smith und Ransom, Am. **16**, 107 (1894). — Anschütz und Pauly, B. **28**, 64 (1895). — Ingle und Mann, Proc. **11**, 111 (1895) [Osazone]. — E. Fischer, B. **29**, 793 (1896); **30**, 1240 (1897). — Thiele und Pickard, B. **31**, 1249 (1898). — Bamberger und Schmidt, B. **34**, 2001 (1901). — Busch, B. **34**, 1119 (1901); J. pr. (2), **84**, 293 (1911). — Simon, C. r. **135**, 630 (1902). — Lockemann und Liesche, Ann. **342**, 14 (1905). — Forster und Zimmerli, Soc. **97**, 2156 (1910). — Ciusa und Vecchiotti, Atti Linc. (5), **20**, I, 803 (1911). — Laws und Sidgwick, Soc. **99**, 2085 (1911). — Lockemann und Lucius, B. **46**, 1013 (1913). — Busch, Achterfeldt und Seufert, J. pr. (2) **92**, 1 (1915).

Phototropie bei Hydrazonen: Graziani und Bovini, Atti Linc. (5), **22**, I, 793 (1913); **22**, II, 32 (1913).

Über Dibromphenylhydrazin, symm. Tribromphenylhydrazin, Tetrabromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod-, sowie m-Dijodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe Neufeld, Ann. **248**, 93 (1888).

Über Pikrylhydrazone: Purgotti[1]), Gazz. **24** (I), 554 (1894).

Als Lösungsmittel für schwer lösliche Hydrazone und Osazone[2]) haben sich neben Eisessig und Ligroin hauptsächlich Pyridin und Toluol, ferner Mischungen von Methyl- (Amyl-) Alkohol mit Chloroform und Benzol bewährt.

Über den Nachweis einer Ketongruppe auf Grund von Rotfärbung mit Phenylhydrazin: Skraup, M. **21**, 561 (1900). — Pfannl und Wölfel, M. **34**, 972 (1913).

Diese Rotfärbungen dürften auf Oxydation der Hydrazone unter dem Einfluß des Lichts zurückzuführen sein. Siehe Stobbe und Nowak, B. **46**, 2887 (1913).

[1]) Siehe ferner: Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 125 (1910).

[2]) Neuberg, B. **32**, 3384 (1899). — Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 4444 (1902).

Über Spaltung der Hydrazone und Osazone:
Mit Salzsäure: E. Fischer, B. **22**, 3218 (1889).
„ Benzaldehyd: Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, Ann. **288**, 144 (1895). — B. **35**, 2000 (1902). — Siehe S. 728.
„ Formaldehyd: Ruff und Ollendorf, B. **32**, 3234 (1899), vgl. Neuberg, B. **33**, 2245 (1900).
„ 2.4-Dinitrobenzaldehyd: Kaufmann und Vallette, B. **46**, 51 (1913).

Gegenseitige Verdrängung[1]) von Hydrazinresten in Hydrazonen und Osazonen: Votoček und Vondráček, B. **37**, 3848, 3854 (1904).

Gegenseitige Verdrängung von Zuckergruppen in Hydrazonen: Votoček und Vondráček, B. **38**, 1093 (1905).

### d) Darstellung von Oximen.

Zur Bildung von Oximen wird das Hydroxylamin entweder als:
Freie Base, oder als
Chlorhydrat, als
Hydroxylaminmonosulfosaures Kalium oder als
Zinkchloridbihydroxylamin
verwendet.

Zur Darstellung von Aldoximen läßt man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($^1/_2$ Mol.) oder Bicarbonat[2]) in der Kälte einwirken.

Manchmal erweist es sich auch als zweckmäßig, von dem betreffenden Aldehydammoniak auszugehn. So stellt man nach Dunstan und Dymond[3]) Acetaldoxim dar, indem man die der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CHO,\ NH_3 + NH_2OH,\ HCl = NH_4Cl + H_2O + CH_3 \cdot CH : NOH$$

entsprechenden Mengen der Materialien trocken zusammen verreibt. Dabei verflüssigt sich die Masse zum Teil. Man extrahiert das entstandene Oxim mit Äther, trocknet und fraktioniert. Das Destillat erstarrt in der Kälte zu langen, bei 46,5° schmelzenden Nadeln.

Auch aus der Bisulfitverbindung kann man Oxime, ohne den Aldehyd isolieren zu müssen, gewinnen. Man vermischt mit Hydroxylaminchlorhydrat, löst in Wasser und fügt unter Eiskühlung Kalilauge hinzu[4]).

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wäßrig-alkoholischer oder in methylalkoholischer Lösung.

Man läßt 12 Stunden, eventuell länger (bis zu 8 Tagen) stehn, schüttelt mit Äther aus, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

Schmitt und Söll kochen die zusammen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol gelöste Substanz bei Gegenwart von festem Bariumcarbonat am Rückflußkühler[5]).

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximiert man in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Flasche[6]).

---

[1]) Siehe auch Pinkus, B. **31**, 35 (1898). — Neuberg, B. **32**, 3387 (1899). — Ofner, B. **37**, 2624, 3362 (1904).
[2]) Beckmann, Ann. **250**, 330 (1889). — E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 14, 27, 45.
[3]) Soc. **61**, 473 (1892); **65**, 209 (1894).
[4]) Houben und Doescher, B. **40**, 4579 (1907).
[5]) B. **40**, 2455 (1907).
[6]) Petraczek, B. **15**, 2783 (1882).

Bei Darstellung der Oxime der Zuckerarten, die 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 alkoholischer Hydroxylaminlösung aufgelöst. Nach mehrtägigem Stehn krystallisiert das Aldoxim aus[1]).

Die alkoholische Hydroxylaminlösung bereitet man nach Volhard[2]), indem man die berechneten Mengen salzsaures Hydroxylamin und Kaliumhydroxyd einzeln mit wenig Wasser anrührt und mit absolutem Alkohol übergießt, vermischt und 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 Kalilauge mit Natriumalkoholat arbeitet[3]).

Da sich das salzsaure Hydroxylamin in Methylalkohol löst, kann man so eine nahezu kochsalzfreie Lösung erhalten, die aber noch durch geringe Mengen von basisch salzsaurem Hydroxylamin verunreinigt ist, was bei der Darstellung empfindlicher Oxime stören kann. Durch Schütteln mit Bleioxyd wird diesem Übelstand abgeholfen (Wohl[4]).

Durch Abkühlen einer äthylalkoholischen 5—10proz. Hydroxylaminlösung auf —18° erhält man vollkommen reines, festes Hydroxylamin in Form feiner Nadeln oder Blättchen, die mit Alkohol von —18° gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden können (Ehler und Schott[5]).

Mit freiem Hydroxylamin kann man auch in alkoholisch-ätherischer Lösung arbeiten.

In derartiger Lösung unter Kochen am Rückflußkühler wird nach Beckmann und Pleißner[6]) das Pulegonoxim gewonnen, ebenso das Dioxyacetoxim[7]).

Über die Anwendung von destilliertem[8]) Hydroxylamin: Posner, B. **42**, 2527 (1909).

Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht wie Aldoxime.

Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmen, schließt auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr ein und erhitzt 8—10 Stunden auf 160—180°[9]).

Dabei kann man aber statt der Oxime deren Umlagerungsprodukte (Amide) erhalten[10]). Es ist daher besser, bei Zimmertemperatur stehn zu lassen: allerdings kann dann die Beendigung der Umsetzung wochenlang auf sich warten lassen[11]).

---

[1]) Wohl und List, B. **30**, 3103 (1897). — Siehe auch Winterstein, B. **29**, 1393 (1896). — Schröter, B. **31**, 2191 (1898).

[2]) Ann. **253**, 206 (1889).

[3]) B. **24**, 994 (1891). — Siehe auch S. 691.

[4]) B. **33**, 3105 (1900).

[5]) Ch. Ztg. **31**, 742 (1907).

[6]) Ann. **262**, 6 (1891).

[7]) Piloty und Ruff, B. **30**, 1663 (1897). — Siehe auch Haars, Arch. **243**, 172 (1905).

[8]) Uhlenhuth, Ann. **311**, 117 (1900).

[9]) Homolka, B. **19**, 1084 (1886). — Schunck und Marchlewski, B. **27**, 3464 (1894).

[10]) Auwers und Meyenburg, B. **24**, 2386, 2388 (1891). — Smith, B. **24**, 4051 (1891). — Thorp, B. **26**, 1261 (1893).

[11]) Harries und Osa, B. **36**, 2999 (1903).

Leicht der Oximierung zugänglich sind die α-Diketone, die ja überhaupt in ihrem Verhalten den Aldehyden nahe stehn. Die Monoxime dieser Verbindungen werden als Isonitrosoketone, die Dioxime als Glyoxime bezeichnet. Letztere gehn manchmal beim Behandeln mit Alkalien oder mit Wasser unter Druck[1]) in innere Anhydride (Furazane) über.

Die Glyoxime bilden mit Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Platin farbige Komplexverbindungen von großer Beständigkeit[2]).

Über Oximbildung bei β-Diketonen siehe S. 714.

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vorteil, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Carbonylverbindung einwirken zu lassen (Auwers[3]).

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, daß auf 1 Molekül der in Alkohol gelösten Substanz $1^1/_2$—2 Moleküle salzsaure Base und $4^1/_2$—6 Moleküle Ätzkali zur Anwendung kommen. Die Reaktion pflegt dann bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, in wenigen Stunden beendigt zu sein.

Statt durch Soda oder Ätzkali kann man die Neutralisation der Salzsäure auch durch andre Basen bewirken; so mischt Schiff[4]) äquivalente Mengen Acetessigester und Anilin mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Nach Beendigung der Reaktion wird das entstandene Oxim mit Äther vom Anilinchlorhydrat getrennt. Senderens empfiehlt[5]) Natriumaluminat (und 85proz. Alkohol).

Unanwendbar ist die Methode von Auwers bei der Darstellung von Dioximen, die unter dem Einfluß von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehn, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximierung[6]) am Platz sein.

Chinon z. B. wird von alkalischer Hydroxylaminlösung lediglich zu Hydrochinon reduziert, gibt aber in wäßriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Salzsäure das Dioxim (Nietzki und Kehrmann[7]).

Phenylglyoxylsäure hingegen ist sowohl in alkalischer, als auch neutraler und saurer Lösung der Oximierung zugänglich.

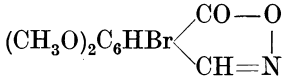
Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bamberger[8]) zur neutralen Alkalisalzlösung der Ketonsäure salzsaures Hydroxylamin; die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, namentlich beim Erwärmen. Ist die betreffende Ketonsäure in Wasser unlöslich, so fügt man noch ein weitres Molekül Lauge hinzu, um das lösliche Alkalisalz zu erhalten (Mylius[9]).

Garelli[10]) empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin, wegen eventueller Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methylester zu oximieren.

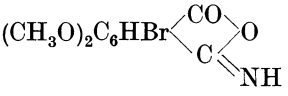
---

[1]) Wolff, B. **28**, 69 (1895).
[2]) Tschugaeff, B. **39**, 2692, 3382 (1906). — Siehe auch S. 711.
[3]) B. **22**, 604 (1889).
[4]) B. **28**, 2731 (1885).
[5]) C. r. **150**, 1336 (1910).
[6]) Siehe auch Harries, Ann. **330**, 191 (1903). — Harries und Majima, B. **41**, 2521 (1908).
[7]) B. **20**, 614 (1887). — Schunck und Marchlewski, B. **27**, 3464 (1904).
[8]) B. **19**, 1430 (1886). — Schimmel & Co., B. **1909**, I, 153.
[9]) B. **19**, 2007 (1886).
[10]) Gazz. **21**, 2, 173 (1891).

Aldoximsäuren (resp. deren Anhydride) können sehr labil sein; so geht das Bromopianoximsäureanhydrid



schon durch Kochen mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Bromhemipinimid



über[1]). Ebenso verhält sich Opiansäure[2]) und ähnlich Phthalaldehydsäure[3]).

Nach Lapworth[4]) beschleunigt sowohl Alkali-, als auch Säurezusatz die Oximbildung; da hier aber ein reversibler Prozeß vorliegt, wird die Wahl der geeigneten Form des Verfahrens von der Stabilität des Oxims abhängen.

Bei der sauren Oximierung erhält man übrigens öfters an Stelle der primär entstandenen Oxime Nitrile oder Imide.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Safranone liefert nicht Oxime, sondern Aminosafranone[5]), falls nicht die Reaktion überhaupt sterisch behindert ist[6]).

Manchmal (Phenanthrenchinon) ist die Verwendung völlig salmiakfreien Hydroxylaminchlorhydrats zur Vermeidung von Chinonimidbildung[7]) notwendig.

Beim Stehn in geschloßnen Gefäßen erleiden die Oxime oftmals Selbstzersetzung[8]), und zwar um so leichter, je reiner sie sind. Dabei entstehn nitrose Gase und salpetrige Säure. Man hebe die gereinigten Oxime daher stets in gut evakuierten Exsiccatoren auf[9]).

Reinigung und Krystallisation eines Oxims über das Natriumsalz: Eppelsheim, B. **36**, 3589 (1903). — Durch das Benzoat: Braun, B. **40**, 3947 (1907). — Mit Essigester: Diels und Abderhalden, B. **37**, 3101 (1904). — Flüssige Oxime können krystallisierbare Chlorhydrate geben: Beckmann, Ann. **250**, 340 (1889). — E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 36.

Zerlegen von Oximen durch Oxalsäure: Rosenbach, Diss. Göttingen (1908), S. 41. Durch Formaldehyd: Perkin, Soc. **101**, 232 (1912). — Braun, B. **46**, 3041 (1913). — Durch schweflige Säure: Gluud, B. **48**, 421 (1915).

Zersetzliche Oxime krystallisiert man bei Gegenwart von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat aus verdünnter Salzsäure um[10]).

Mit hydroxylaminsulfosaurem Kalium, dem „Reduziersalz" der Badischen Anilin- und Sodafabrik, hat Kostanecki[11]) Oximierung in wäßrig-alkalischer Lösung durchgeführt.

---

[1]) Tust, B. **25**, 1998 (1892).

[2]) Liebermann, B. **19**, 2278 (1886).

[3]) Racine, Ann. **239**, 85 (1887).

[4]) Soc. **91**, 1138 (1907). — Acree und Johnson, Am. **38**, 258 (1907). — Banett und Lapworth, Soc. **93**, 85 (1908). — Acree, Am. **39**, 300 (1908).

[5]) Kehrmann und Gottran, B. **38**, 2574 (1905). — Fischer und Hepp, B. **38**, 3435 (1905); **39**, 3807 (1906). — Kehrmann und Prager, B. **40**, 1234 (1907).

[6]) Fischer und Römer, B. **40**, 3406 (1907).

[7]) Schmitt und Söll, B. **40**, 2455 (1907).

[8]) Holleman, Rec. **13**, 429 (1895). — Konowalow und Müller, Russ. **37**, 1125 (1904).

[9]) Angeli und Alessandri, Atti Linc. (5), **22**, I, 735 (1913).

[10]) Fecht, B. **40**, 3899 (1907). — Siehe aber S. 661.

[11]) B. **22**, 1344 (1889).

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im status nascens zur Einwirkung gelangt[1]). Es besitzt übrigens den Vorteil großer Wohlfeilheit.

Von Crismer[2]) wird das Zinkchloridbihydroxylamin ($ZnCl_2 2NH_2OH$), namentlich auch zur Darstellung von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Chlorzink und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert.

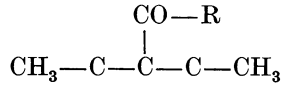
Zur Darstellung dieser Verbindung[3]) wird in eine kochende, alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Teile) Zinkoxyd (5 Teile) eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflußkühlers einige Minuten im Kochen erhalten.

Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Es ist wenig löslich in reinem Wasser und Alkohol, leicht in Flüssigkeiten, die salzsaures Hydroxylamin enthalten.

An Stelle des Crismerschen Salzes kann man auch ein Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Zinkoxyd (in alkoholischer Lösung) verwenden[4]).

Nach Kehrmann[5]), sowie Herzig und Zeisel[6]) wird unter Umständen durch mehrfache Substitution der Orthowasserstoffe durch Halogen oder Alkyl die Ersetzbarkeit des Carbonylwasserstoffs durch den Hydroxylaminrest aufgehoben oder erschwert und zwar nicht bloß bei o- und p-Chinonen[7]), sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form:



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer[8]) und Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig[9]) der Oximierung nicht zugänglich und wo dennoch eine Reaktion erzwungen wird, erhält man an Stelle der Oxime die Produkte der Beckmannschen Umlagerung[10]).

Über einen andern merkwürdigen Fall sterischer Behinderung der Oximbildung siehe Börnstein, B. **34**, 4349 (1901). — Siehe ferner: Rattner, B. **21**, 1317 (1888). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. **20**, 751 (1899). — Bouveault und Locquin, Bull. (3), **35**, 656 (1906). — Mayerhofer, M. **28**, 597 (1907). — Forster und Thornley, Soc. **95**, 942 (1909). — Keller, B. **43**, 1253 (1910). — Auwers und Borsche, B. **48**, 1703 (1915).

Gibt es sonach Carbonylgruppen, die durch Oximierung nicht nachweis-

---

[1]) Raschig, Ann. **241**, 187 (1887).

[2]) Bull. (3), **3**, 114 (1890). — Haller und Bauer, C. r. **148**, 1643 (1909). — Zerner, M. **32**, 681 (1911). — Die nach Crismer dargestellten Oxime enthalten öfters schwer entfernbare Asche.

[3]) Crismer, Bull. (3) **3**, 114 (1890).

[4]) Bouveault und Locquin, Bull. (3), **35**, 656 (1906).

[5]) B. **21**, 3315 (1888).

[6]) B. **21**, 3494 (1888).

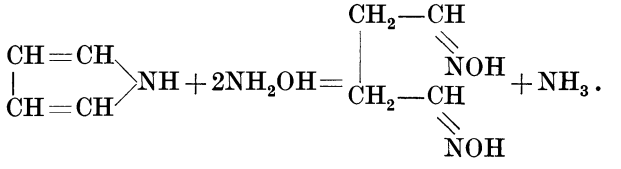
[7]) Vgl. dagegen Kostanecki, B. **22**, 1344 (1889).

[8]) Feit und Davies, B. **24**, 3546 (1891). — Dittrich und V. Meyer, Ann. **264**, 166 (1891). — Claus, J. pr. (2), **45**, 383 (1892). — Biginelli, Gazz. **24**, 1, 437 (1894). — Baum, B. **28**, 3209 (1895). — V. Meyer, B. **29**, 830, 836, 2564 (1896). — Harries und Hübner, Ann. **296**, 301 (1897).

[9]) B. **32**, 1744 (1899).

[10]) Smith, B. **24**, 4058 (1891). — Auwers und Meyenburg, B. **24**, 2370 (1891). — Davies und Feith, B. **24**, 2388 (1891). — Thorp, B. **26**, 1261 (1893).

bar sind, so kann anderseits gelegentlich Carboxylcarbonyl von Säuren[1]), Säureamiden[2]) oder Estern[3]) infolge Bildung von Hydroxamsäuren zu Irrtümern Anlaß geben. Ebenso kann unter Umständen Oxyd- und Lactonsauerstoff reagieren[4]). Auf Pyrrole[5]) wirkt Hydroxylamin so ein, daß unter $NH_3$-Abspaltung Dioxime von $\gamma$-Diketonen entstehn, z. B.:



Eintritt von negativen Radikalen erhöht die Widerstandsfähigkeit des Pyrrolrings.

Bilirubin und Hämin ließen sich nicht aufspalten, Porphyrinogen wurde zu Mesoporphyrin oxydiert[6]).

### Oxime aus Thioverbindungen.

Manche Ketone, die nicht oder schwer direkt mit Hydroxylamin in Reaktion zu bringen sind, liefern leicht Oxime, wenn man sie vorher in ihre Thioverbindungen verwandelt.

So gelangte Tiemann[7]) mit Hilfe des Thiocumarins zum Cumaroxim.

Während Rosindon selbst nicht reagiert, kann man nach dieser Methode[8]) leicht zum Rosindonoxim gelangen.

Graebe und Röder[9]) erhielten ebenfalls das Oxim (und das Phenylhydrazon) des Xanthons im Umweg über das Xanthion.

Dagegen läßt dieses Verfahren bei den N-Alkylpyridonen[10]) im Stich.

Ketonreaktionen des $\gamma$-Lutidons: Petrenko-Kritschenko, J. pr. (2), **64**, 496 (1902).

### Einwirkung der Wärme auf Oxime[11]).

Beim Erhitzen (eventuell in Paraffinlösung unter Zusatz von Kupferoxyd: Acetophenonoxim) auf ca. 180° werden die Oxime allgemein nach der Gleichung:

$$3\,\frac{R_1}{R_2}\!>\!C:NOH = 3\,\frac{R_1}{R_2}\!>\!CO + NH_3 + N_2$$

zersetzt.

Bei höhern Temperaturen oder als Nebenreaktion erfolgt, z. B. nach der Gleichung:

$$C_6H_5C:NOH—CH_2C_6H_5 = C_6H_5CN + C_6H_5CH_2OH\,,$$

Nitrilspaltung.

[1]) Nef, Ann. **258**, 282 (1890).
[2]) Hoffmann, B. **22**, 2854 (1889).
[3]) Jeanrenaud, B. **22**, 1273 (1889). — Tingle, Am. **24**, 52 (1900).
[4]) Posner, B. **42**, 2524 (1909), Cumarin. — Siehe auch Francesconi und Cusmano, Atti Linc. (5), **18**, II, 183 (1909). — Gazz. **39**, I, 189 (1909).
[5]) Ciamician und Zanetti, B. **22**, 1918 (1889); **23**, 1787 (1890).
[6]) H. Fischer und Zimmermann, Z. physiol. **89**, 164 (1914).
[7]) B. **19**, 1662 (1886). — Substituierte Thiocumarine: Clayton und Godden, Soc. **101**, 210 (1912).
[8]) Dilthey, Diss. Erlangen (1900).
[9]) B. **32**, 1688 (1899).
[10]) Gutbier, B. **33**, 3358 (1900).
[11]) Angeli und Alessandri, Atti Linc. (5), **21**, I, 83 (1912); (5), **22**, I, 735 (1913). — Wunstorf, Diss. Göttingen (1913). — Kötz und Wunstorf, J. pr. (2), **88**, 519 (1913).

Acetoxim und Cyclohexanonoxim destillieren unzersetzt bei gewöhnlichem Druck.

In sehr gutem Vakuum sieden fast alle Ketoxime unzersetzt.

### 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 verschiedne Körper (nach Art der Hydrate) entstehn, die dann in Mischung vorliegen.

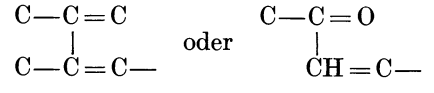
Als solche Substanzen, die Verbindungen mit Ketoximen eingehn, sind zu erwähnen: Wasser (Wallach[1]), Goldschmidt[2]), Knoop und Landmann[3]), Blausäure (Miller[4]), Phenylisocyanat (Goldschmidt[5]), Jodnatrium (Goldschmidt[2]), Alkohol, Benzol (V. Meyer und Auwers[6]), Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig[7])[8])[9]), Glycerin[7])[8]), Äthylenglykol[7])[8]), Tetrachlorkohlenstoff[7]), Chinolin[7]), Malonsäureester[8]), Acetessigester[8]), Äthyläther[7]), Amylalkohol[7]), Valeriansäure[7]), Äthylenbromid[7]), Nitrobenzol[7]), Essigsäure[7])[8]), Anilin[7]), Pyridin[7])[8]), Aceton[7])[8]), Methylalkohol[7]), Chloroform[7]).

Namentlich die Oxime der Tetrahydropyronverbindungen zeigen diese Eigentümlichkeit.

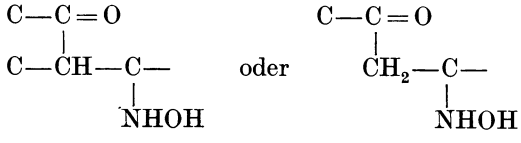
Die Doppelverbindungen der Oxime mit hoch siedenden organischen Lösungsmitteln schmelzen niedriger als die entsprechenden Oxime, die andern zeigen den Schmelzpunkt der reinen Oxime[8]).

### Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin.

$\alpha\beta$-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

---

[1]) Ann. **279**, 386 (1894).
[2]) B. **23**, 2748 (1890); **24**, 2808, 2814 (1891); **25**, 2573 (1892).
[3]) Z. physiol. **89**, 158 (1914).
[4]) B. **26**, 1545 (1893).
[5]) B. **22**, 3101 (1889); **23**, 2163 (1890).
[6]) B. **22**, 540, 710 (1889).
[7]) Petrenko-Kritschenko, B. **33**, 744 (1900).
[8]) Petrenko-Kritschenko und Kasanezky, B. **33**, 854 (1900).
[9]) Petrenko-Kritschenko und Rosenzweig, B. **32**, 1744 (1899).

Bildung der sogenannten Oxaminoxime an[1][2]). Die primär gebildeten Additionsprodukte geben dann oft noch weiter unter Ringschluß cyclische Anhydride (Isoxazole[1]).

Terpenketone, die eine $\alpha\beta$-Doppelbindung in der Seitenkette enthalten, lagern nur 1 Mol. Hydroxylamin an, unter Bildung von Oxaminoketonen. Die aliphatischen $\Delta\alpha\beta$-Ketone (Propenyl- und Vinylketone) bilden mit alkalifreiem Hydroxylamin Oxaminoxime, während die $\Delta\beta\gamma$-Ketone (Allylketone) nur Monoxime liefern[3]). Dieses Verhalten kann zur Erkennung $\alpha\beta$-ungesättigter Verbindungen dienen[4]).

Bei der Oxydation einer wäßrigen Lösung von Oxaminoketonen und Oxaminoximen durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd liefern Substanzen, bei denen sich die Hydroxylamingruppe an ein sekundäres Kohlenstoffatom angelagert hat, farblose Dioxime, während jene, bei welchen Anlagerung an ein tertiäres Kohlenstoffatom eingetreten war, dunkelblaue Lösung liefern. (Bildung eines wahren Nitrosokörpers)[5]).

An dreifache Bindungen findet Addition des Hydroxylamins ganz analog statt, wie bei der Bildung von Amidoximen:

$$\begin{matrix} R\cdot CNH_2 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

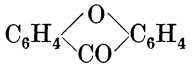
aus Nitrilen:

$$RC\equiv N$$

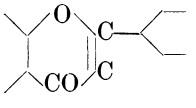
durch Hydroxylamin[6]).

Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin.

Weder das Xanthon:



noch das Euxanthon reagieren mit Hydroxylamin (und Phenylhydrazin[7]), und ebenso verhalten sich die Flavonderivate[8]):



[1]) Tingle, Am. **19**, 408 (1897).

[2]) Wallach, Ann. **277**, 125 (1893). — Tiemann, B. **30**, 251 (1897). — Harries und Lehmann, B. **30**, 231, 2726 (1897). — Minunni, Gazz. **27**, II, 263 (1897). — Harries und Jablonski, B. **31**, 1371 (1898). — Harries und Gley, B. **31**, 1808 (1898). — Harries und Röder, B. **31**, 1809 (1898). — Bredt und Rübel, Ann. **299**, 160 (1898). — Knoevenagel und Goldsmith, B. **31**, 2465 (1898). — Harries, B. **31**, 2896 (1898); **32**, 1315 (1899). — Knoevenagel, Ann. **303**, 224 (1899). — Harries und Mattfus, B. **32**, 1340 (1899). — Tiemann und Tigges, B. **33**, 2960 (1900). — Harries, Ann. **330**, 191 (1903). — Harries und Gollnitz, Ann. **330**, 229 (1903). — B. **37**, 1341, 3102 (1904). — Semmler, B. **37**, 950 (1904). — Minunni und Ciusa, Gazz. **34**, II, 373 (1905). — Atti Linc. (5), **14**, II, 420 (1905); (5), **15**, II, 455 (1906). — Harries und Majima, B. **41**, 2521 (1908). — Ciusa und Terni, Atti Linc. (5), **17**, I, 724 (1908). — Ciusa und Bernardis, Atti Linc. (5), **22**, I, 708 (1913).

[3]) Blaise, C. r. **138**, 1106 (1904). — Blaise und Maire, C. r. **142**, 215 (1906).

[4]) Harries und Röder, B. **32**, 3357 (1899). — Diels und Abderhalden, B. **37**, 3095 (1904).

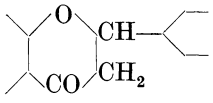
[5]) Harries, Ann. **330**, 207 (1903). — Schimmel & Co., B. **1910**, II, 81.

[6]) Oliveri-Mandalà, Atti Linc. (5), **18**, II, 141 (1909).

[7]) V. Meyer und Spiegler, B. **17**, 808 (1884). — Fosse, C. r. **143**, 749 (1906).

[8]) Kostanecki, B. **33**, 1483 (1900).

Während es nun Graebe gelungen ist, das Xanthon im Umweg über das Xanthion zu oximieren[1]), konnte Kostanecki[2]) zeigen, daß diese merkwürdige Passivität des $\gamma$-Pyronrings aufgehoben wird, sobald der Pyronring in einen Dihydro-$\gamma$-Pyronring übergeht, wie ihn die von Kostanecki, Levi und Tambor[2]) und von Kostanecki und Oderfeld[3]) dargestellten Flavanone:



enthalten. Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung der Flavanone mit salzsaurem Hydroxylamin geht die Oximbildung langsam vonstatten, setzt man noch die molekulare Menge Natriumcarbonat hinzu, so werden die Flavanone bereits nach kurzem Erhitzen quantitativ in ihre Oxime übergeführt; kocht man diese Oxime in alkoholischer Lösung mit konzentrierter Salzsäure, so regenerieren sie die Flavanone[4]).

Auch Xanthydrol reagiert leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid[5]), dagegen reagieren die Thioflavanone nicht[6]).

### e) Darstellung von Semicarbazonen[7]).

Die Darstellung der gut krystallisierenden Semicarbazidderivate leistet namentlich in der Terpenreihe gute Dienste, wo die Phenylhydrazone meist schlecht krystallisieren und leicht zersetzlich sind und auch die Oxime oft nicht in festem Zustand erhalten werden können.

#### Darstellung der Semicarbazidsalze[8]).

1. Semicarbazid-Chlorhydrat $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

a) Aus Hydrazinsulfat.

Zu einer 50—60° warmen Lösung von 130 g Hydrazinsulfat und 54 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser wird eine Lösung von 86 g Kaliumcyanat in 500 ccm Wasser gegeben. Am nächsten Tag werden einige Gramme Hydrazodicarbonamid abfiltriert, das Filtrat mit 120 g Aceton versetzt und vierundzwanzig Stunden unter öfterm Schütteln stehn gelassen. Das abgeschiedne Reaktionsprodukt wird abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbad unter Umrühren zur Trockne gedampft und die gesamte Salzmasse im Soxhletschen oder sonst einem automatischen Extraktionsapparat mit Alkohol, in dem sich Acetonsemicarbazon leichter löst als in Aceton, völlig ausgezogen; dem Alkohol werden einige Kubikzentimeter Aceton beigemischt. Das Acetonsemicarbazon krystallisiert im Siedekolben des Extraktionsapparats aus, wird abfiltriert und schmilzt nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol und Äther bei 186—187°; der Rest krystallisiert aus der eingeengten alkoholischen Mutterlauge auf Zusatz von etwas Äther aus. Die Ausbeute beträgt 80% der berechneten.

---

[1]) Siehe S. 664.
[2]) B. **32**, 330 (1899).
[3]) B. **32**, 1928 (1899).
[4]) Herzig und Pollak, B. **36**, 232 (1903).
[5]) Fosse, Bull. (3), **35**, 1005 (1906).
[6]) Auwers und Arndt, B. **42**, 2709 (1909).
[7]) Baeyer und Thiele, B. **27**, 1918 (1894).
[8]) Thiele und Stange, B. **27**, 32 (1894). — Ann. **283**, 19 (1894). — Biltz und Arnd, Ann. **339**, 250, Anm. (1905).

Die Überführung des Acetonsemicarbazons in das chlorwasserstoffsaure Semicarbazid gelingt quantitativ nach folgender Vorschrift:

Je 11.5 g Acetonsemicarbazon werden mit 10 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure schwach erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei farbloser, gut ausgebildeter Nädelchen. Diese werden abgesaugt und mit einer Spur Alkohol und mit Äther gewaschen. Smp. 173° unter Zersetzung.

Aus der Mutterlauge krystallisiert der Rest nach Zusatz des doppelten Volums Alkohol beim Versetzen mit Äther.

b) Aus Nitroharnstoff (Thiele und Heuser[1]).

225 g roher Nitroharnstoff werden mit 1700 ccm 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 am besten in einem emaillierten Blechtopf vorgenommen, der durch eine Kältemischung gekühlt wird.

Wenn aller Nitroharnstoff eingetragen ist, läßt man noch kurze Zeit stehn, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 g essigsaurem Natrium und gibt schließlich 100 g Aceton zu. Nach mehrstündigem Stehn in Eis oder besser einer Kältemischung scheidet sich das Acetonsemicarbazon-Chlorzink als krystallinischer Niederschlag ab, der mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen wird. Ausbeute 40—55%.

Je 200 g Zinkverbindung werden mit 350 ccm konzentrierter Ammoniaklösung digeriert und nach einigem Stehn das Zink abfiltriert.

Der Rückstand ist Acetonsemicarbazon, das nach der oben gegebnen Vorschrift auf Semicarbazidsalze zu verarbeiten ist.

Das käufliche Semicarbazid enthält häufig salzsaures Hydrazin[2]), das zur Bildung flüssiger Hydrazone Veranlassung gibt, die das Hauptprodukt verunreinigen und am Krystallisieren hindern. Manche Ketone setzen sich übrigens auch mit reinem Semicarbazid-Chlorhydrat wenig glatt um oder geben chlorhaltige Reaktionsprodukte.

In solchen Fällen verwendet man das Sulfat, oder noch zweckmäßiger freies Semicarbazid resp. dessen Acetat.

2. Darstellung des schwefelsauren Semicarbazids (Tiemann und Krüger[3]).

Das nach Thiele dargestellte Filtrat vom Hydrazodicarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskrystallisierende Acetonsemicarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semicarbazid mit Alkohol gewaschen.

### Darstellung von freiem Semicarbazid.

a) Nach Curtius und Heidenreich[4]).

Zur Darstellung des Semicarbazids erhitzt man molekulare Mengen Harnstoff und Hydrazinhydrat während 20 Stunden im Rohr auf 100°. Die

[1]) Ann. **288**, 312 (1895).

[2]) Über einen Fall, wo Semicarbazid ausschließlich wie Hydrazin (unter Hydrazonbildung) einwirkte, siehe Liebermann und Lindenbaum, B. **40**, 3575 (1907).

[3]) B. **28**, 1754 (1895).

[4]) B. **27**, 55 (1894). — J. pr. (2). **52**, 465 (1895).

Röhren zeigen beim Öffnen sehr geringen Druck und enthalten eine Krystallmasse, die dem Harnstoff sehr ähnlich sieht; man spült das Reaktionsprodukt mit Wasser in eine Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad. Den zähflüssigen Rückstand bringt man in einen Exsiccator über Schwefelsäure, wo er bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrt; diese wird zur Entfernung des noch anhaftenden Hydrazinhydrats auf einen Tonteller gebracht und, nachdem sie vollkommen trocken geworden ist, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazodicarbonamid ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Semicarbazid in farblosen sechsseitigen Prismen, die bei 96° schmelzen.

b) Nach Alexander und Wilhelm Herzfeld[1]).

Zur Darstellung des freien Semicarbazids wird gebrannter Marmor zu einem dicken Kalkbrei gelöscht und in geringen Mengen mit der berechneten Menge Semicarbazidsulfat in einer Reibschale so verrührt, daß das letztere anfangs immer im Überschuß zugegen ist, die Paste in einem Kolben längere Zeit mit starkem Alkohol geschüttelt, dann vom Gips abfiltriert und der Alkohol abgedampft[2]).

c) Nach Michael und Wohlgast[3]).

Man versetzt das Chlorhydrat mit überschüssiger konzentrierter Lauge, verdampft das Wasser im Vakuumexsiccator, extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel um.

d) Nach Bouveault und Locquin[4]).

In einem Kolben werden 130 g (1 Mol.) Hydrazinsulfat in 500 g siedendem Wasser suspendiert, auf das kochende Wasserbad gebracht und in kleinen Portionen 69 g ($^1/_2$ Mol.) trocknes, reines, pulverisiertes Kaliumcarbonat eingetragen. Es entweicht Kohlendioxyd, und das Hydrazinsulfat geht in Lösung. Man läßt erkalten und fügt hierauf 81 g (1 Mol.) Kaliumcyanat in mehreren Portionen unter Vermeidung von Temperatursteigerungen zu und läßt 12—15 Stunden stehn. Dann wird durch Zusatz von ca. 300 ccm Alkohol fast die Gesamtmenge des entstandenen Kaliumsulfats gefällt, abgesaugt, der Krystallkuchen mit etwas 80proz. Alkohol gewaschen und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad im Vakuum zur Trockne gedampft. Man kocht nunmehr mit absolutem Alkohol aus, am besten in einem Soxhletschen Extraktionsapparat. Beim Erkalten scheidet sich das Semicarbazid vollkommen rein ab; die Mutterlauge, eingedampft und noch einmal mit absolutem Alkohol behandelt, liefert weitre Mengen davon. Gesamtausbeute ca. 80%. Es empfiehlt sich, möglichst rasch zu arbeiten.

Vor Feuchtigkeit sorgfältig bewahrt, hält sich das Semicarbazid sehr lange unverändert; am besten wird es in kleinen Gefäßen eingeschmolzen aufgehoben.

### Darstellung der Semicarbazone[5]).

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit alkoholischem Kaliumacetat[6]) in entsprechender Menge und dem betreffenden Alde-

[1]) Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1895**, 853.

[2]) Andre Methoden sind von Bräuer, B. **31**, 2199 (1898) und Thiele und Stange, Ann. **283**, 37 (1894) angegeben worden.

[3]) B. **42**, 3176 (1909).

[4]) Bull. (3), **33**, 162 (1905).

[5]) Marchlewski, B. **29**, 1034 (1896). — Bromberger, B. **30**, 132 (1897). — Biltz, Ann. **339**, 243 (1905). — Michael, B. **39**, 2146 (1906). — Michael und Hartmann, B. **40**, 144 (1907).

[6]) Senderens verwendet Natriumaluminat und 85proz. Alkohol. C. r. **150**, 1336 (1910).

hyd oder Keton versetzt und dann acetonfreier Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt[1]).

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen (Baeyer), ja bis zu mehreren Wochen[2]).

Zelinski[3]) empfiehlt (zur Untersuchung cyclischer Ketone) eine Lösung von 1 Teil Semicarbazidchlorhydrat und 1 Teil Kaliumacetat in 3 Teilen Wasser. Dieses Reagens wird in geringem Überschuß angewendet. Beim Schütteln mit dem Keton beginnt alsbald in der Kälte Fällung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone, eventuell leitet man die Abscheidung durch Zufügen einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols ein. — Die erhaltenen Verbindungen werden meist aus Methylalkohol umkrystallisiert.

d-Camphersemicarbazon wird dargestellt[4]), indem man 12 g Semicarbazidchlorhydrat und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser löst und damit die Auflösung von 15 g d-Campher in 20 ccm Eisessig vermischt. Eventuell eintretende Trübung wird durch gelindes Erwärmen oder Zusatz von einigen Tropfen Eisessig beseitigt. Das gebildete Semicarbazon wird mit Wasser gefällt.

Aldehyde[5]) können auch direkt in Eisessiglösung mit Semicarbazid-Chlorhydrat zur Reaktion gebracht werden; Chinone werden mit in wenig Wasser gelöstem Chlorhydrat erwärmt[6]).

Bei Cyclohexanonen und deren Estern tritt Semicarbazonbildung leicht ein, wenn ein Alkyl oder Carboxäthyl am Ring sitzt, oder beide Gruppen am selben C-Atom, oder an den beiden dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen: die Reaktion ist erschwert, wenn sich ein Alkyl und zwei Carboxäthyle neben dem Carbonyl befinden und bleibt ganz aus, wenn Methyl und Isopropyl in Orthostellung zur CO-Gruppe stehn, einerlei, ob sich noch ein Carboxäthyl an demselben C-Atom befindet oder nicht[7]).

Iononsemicarbazon kann nur mit schwefelsaurem Semicarbazid erhalten werden[8]).

Man trägt zu seiner Darstellung gepulvertes Semicarbazidsulfat in Eisessig ein, der die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält.

Man läßt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehn, damit schwefelsaures Semicarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsaurem Semicarbazid umsetzen, fügt sodann die iononhaltige Flüssigkeit hinzu und läßt 3 Tage stehn.

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 Iononsemicarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

In manchen Fällen ist auch Erwärmen auf dem Wasserbad nötig, so

---

[1]) Beim langen Stehnlassen von Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung scheidet sich auch das bei 165° schmelzende Acetylsemicarbazid ab. Siehe Rupe und Hinterlach, B. **40**, 4770 (1907).

[2]) Semmler und Hoffmann, B. **40**, 3525 (1907).

[3]) B. **30**, 1541 (1897). — Curtius und Franzen, Ann. **404**, 126 (1914).

[4]) Tiemann, B. **28**, 2192 (1895).

[5]) Biltz und Stepf, B. **37**, 4025, 4028 (1904).

[6]) Thiele, Ann. **302**, 329 (1898).

[7]) Kötz und Michels, Ann. **350**, 204 (1906).

[8]) Tiemann und Krüger, B. **28**, 1754 (1895).

namentlich bei den Zuckerarten[1]) und Chinonen[2]). In diesen Fällen wird dann auch meist eine alkoholische Lösung von freiem Semicarbazid benutzt.

Mit freiem Semicarbazid ohne Lösungsmittel haben übrigens auch Curtius und Heidenreich[3]) und A. und W. Herzfeld[4]) gearbeitet.

Man kann auch, ohne den Aldehyd isolieren zu müssen, Bisulfitverbindungen durch Erhitzen mit Wasser und salzsaurem Semicarbazid in Carbazone verwandeln[5]).

Semicarbazid und chlorierte Aldehyde: Kling, C. r. **148**, 568 (1909). — Bull. (4), **5**, 412 (1909).

Semicarbaziddinatriumphosphat benutzt Michael[6]).

Zur Darstellung von Semicarbazonen nach Bouveault und Locquin mischt man entweder die essigsauren[7]) Lösungen von Semicarbazid und Aldehyd (Keton), oder man löst das Reagens in möglichst wenig Wasser, säuert mit ein wenig Essigsäure an und versetzt mit einer alkoholischen Lösung oder Suspension des zu kondensierenden Körpers. Die fast immer unter Selbsterwärmung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad beendet.

Fällt das entstandene Semicarbazon nicht nach dem Erkalten oder auf Wasserzusatz aus, was in der Regel der Fall ist, so dampft man im Vakuum zur Trockne und extrahiert mit einem geeigneten Lösungsmittel.

Die Semicarbazone der Zuckerarten[8]) pflegen Krystallwasser zu enthalten und unscharf zu schmelzen. Ketosen scheinen überhaupt nicht mit Semicarbazid zu reagieren[9]).

Leicht zersetzliche Semicarbazone krystallisiert Fecht[10]) bei Gegenwart von überschüssigem Semicarbazid aus verdünnter Salzsäure um.

Sterische Behinderung der Semicarbazonbildung: Bouveault und Locquin, Bull. (3), **35**, 655 (1906). — Kötz, Ann. **350**, 208 (1906). — Michels, Diss. Göttingen (1906), S. 22. — Siehe auch Mannich, B. **40**, 158 (1907). — Auwers und Hessenland, B. **41**, 1792 (1908). — Kárpáti, Diss. Göttingen (1910), S. 43.

Stereoisomerie bei Semicarbazonen: Forster und Zimmerli, Soc. **97**, 2156 (1910). — Heilbron und Wilson, Soc. **101**, 1482 (1912).

Über Charakterisierung von Alkoholen und Säuren durch Überführung in die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester siehe Bouveault, C. r. **138**, 984 (1904). — Von Säuren durch Überführen in die Semicarbazone ihrer Ester mit Oxyaceton $CH_3COCH_2OH$: Locquin, C. r. **138**, 1274 (1904); siehe S. 616.

Semicarbazone aus Oximen durch Verdrängung des Hydroxylaminrests: Biltz, B. **41**, 1884 (1908). — Rupe und Keßler, B. **42**, 4717 (1909). — Semicarbazid und Hydroxamsäuren: Rupe und Fiedler, J. pr. (2),

---

[1]) Herzfeld, Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1897**, 604. — Bräuer, B. **31**, 2199 (1898). — Glucuronsäure: Giemsa, B. **33**, 2997 (1900).

[2]) Thiele und Barlow, Ann. **302**, 329 (1898).

[3]) J. pr. (2), **52**, 465 (1895).

[4]) Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1895**, 853.

[5]) Houben und Doescher, B. **40**, 4579 (1907).

[6]) B. **39**, 2146 (1906). — Siehe S. 673.

[7]) Fest gebundene Krystall-Essigsäure: Biltz und Stepf, B. **37**, 4025 (1904).

[8]) Maquenne und Godwin, Bull. (3), **31**, 1075 (1904).

[9]) Kahl, Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1904**, 1091.

[10]) B. **40**, 3899 (1907).

**84**, 809 (1911). — Fiedler, Diss. Basel (1912). — Semicarbazone und Phenylhydrazin: Knöpfer, M. **31**, 87 (1910).

Beim Kochen mit Anilin gehn die Semicarbazone in Phenylcarbaminsäurehydrazone über. Man wird durch diese Reaktion öfters schlecht krystallisierende Semicarbazone in die schwerer löslichen und leichter krystallisierenden Phenylsemicarbazone verwandeln können[1]).

Phenylsemicarbazid selbst wird auch[2]) verwendet. — Diphenylsemicarbazid: Toschi und Angiolani, Gazz. **45**, I, 205 (1915).

Spalten kann man die Semicarbazone mit Benzaldehyd (Herzfeld), verdünnter Schwefelsäure[3]), Phthalsäureanhydrid[4]) oder wäßriger konzentrierter Oxalsäurelösung[5]).

Bei der Spaltung mit Phthalsäureanhydrid können gelegentlich Zersetzungen eintreten[6]), durch Schwefelsäure können Umlagerungen erfolgen[7]).

Durch Natriumamalgam lassen sich viele Semicarbazone zu Semicarbaziden reduzieren[8]).

Semicarbazid und ungesättigte Ketone: Harries und Kaiser, B. **32**, 1338 (1899). — Harries, Ann. **330**, 208 (1903). — Rupe und Lotz, B. **36**, 2802 (1903). — Rupe und Schlochoff, B. **36**, 4377 (1903). — Rupe und Hinterlach, B. **40**, 4764 (1907). — Ch. Ztg. **32**, 892 (1908). — Keßler, Diss. Basel (1909), S. 83. — Rupe und Keßler, B. **42**, 4503, 4715 (1909). — Steinle, Diss. Heidelberg (1909), S. 21.

Semicarbazid und p-Chinone: Heilbron und Henderson, Soc. **103**, 1404 (1913).

Hinterlach[9]) stellt folgende Regeln auf:

1. Semicarbazid wirkt bei aliphatischen ungesättigten $\alpha$-, $\beta$-Ketonen mit zwei Molekülen unter Wasserabscheidung ein. Es bilden sich Semicarbazid-Semicarbazone.

2. Semicarbazid bildet gleichfalls Semicarbazid-Semicarbazone bei aliphatischen Estern, die eine Ketogruppe in $\alpha$-, $\beta$-Stellung zu einer Doppelbindung haben.

3. Semicarbazid wirkt auf aliphatische ungesättigte $\alpha$-, $\beta$-Ester unter Verseifung des Esters und Anlagerung von je einem Molekül Semicarbazid an die Doppelbindung und an das Carbonyl.

4. Dagegen wirkt auch bei den aromatischen Estern der Phenylrest ebenso störend wie bei den aromatischen Ketonen. Er verhindert auch hier eine Anlagerung und demgemäß auch die Verseifung.

[1]) Borsche, B. **34**, 4299 (1901). — Borsche und Merkwitz, B. **37**, 3177 (1904).

[2]) Braun und Steindorff, B. **38**, 3097 (1905).

[3]) Semmler, B. **35**, 2047 (1902). — Wallach, Ann. **331**, 323 (1904). — Bouveault und Locquin, Bull. (3), **33**, 165 (1905). — Michael und Hartmann, B. **40**, 144 (1907).

[4]) Tiemann und Schmidt, B. **33**, 3721 (1900). — Harries, Ann. **330**, 209 (1903); **336**, 45 (1904). — Monosson, Diss. Berlin (1907), S. 21. — Semmler und Bartelt, B. **40**, 1370 (1907). — Semmler, B. **41**, 869 (1908). — Ciamician und Silber, B. **43**, 1345 (1910). — Semmler und Feldstein, B. **47**, 2688 (1914).

[5]) Wallach, Ann. **353**, 293 (1907); **359**, 270, 278, 310 (1908). — Rupe, Luksch und Steinbach, B. **42**, 2518 (1909).

[6]) Semmler und Hoffmann, B. **40**, 3523 (1907). — E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 34. — Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht immer Phthalsäurehydrazidcarbonamid: Bromberg, Diss. Berlin (1903), S. 32.

[7]) Wallach, Ann. **359**, 270 (1908). — Semmler und Jakubowicz, B. **47**, 1147 (1914).

[8]) Keßler und Rupe, B. **45**, 26 (1912). — Rupe und Oestreicher, B. **45**, 30 (1912).

[9]) Diss. Basel (1907), S. 60.

Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelschen Semicarbazidmethode[1]).

Die neutralen Lösungen des Semicarbazids in Säuren verschiedner Acidität sind nicht nur als vortreffliches Reagens zur qualitativen Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen geeignet, sondern können auch bei passender Wahl der Säuren als ziemlich genau quantitativ wirkende Bestimmungsmittel derselben in Isomerengemischen dienen.

Zum Zweck der Bestimmung z. B. von Hexanon-2 in Gegenwart von Hexanon-3 wurde die Tatsache benutzt, daß ersteres Keton mit saurem Semicarbazidphosphat ein Semicarbazon bildet, was beim Hexanon-3 nicht der Fall ist.

Die Semicarbazidlösung wurde durch Auflösen von 5 g $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$, 2.5 g Phosphorsäure von 89% und 3.6 g Semicarbazidchlorhydrat und Verdünnen des Gemischs bis zu 30 g Gewicht hergestellt. Das Ketongemisch wurde nun 2 Tage lang mit der Reagenslösung unter häufigem Schütteln stehn gelassen, dann der Niederschlag abgesaugt und gewaschen, schließlich im Vakuum getrocknet.

Die Analyse der Semicarbazide und Semicarbazone führt Rimini[2]) im Schultze-Tiemannschen Apparat auf gasometrischem Weg aus. Kocht man nämlich ein Hydrazinsalz mit Sublimatlösung, bis alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist und fügt dann etwas konzentriertes Alkali zu, so zersetzt sich das Hydrazin unter Abgabe seines ganzen Stickstoffs, dessen Menge bestimmt werden kann:

$$N_2H_4H_2SO_4 + 6\,KOH + 2\,HgCl_2 = K_2SO_4 + 4\,KCl + 2\,Hg + N_2 + 6\,H_2O.$$

### f) Darstellung der Thiosemicarbazone[3]).

Die Verbindungen des Thiosemicarbazids 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 Thiosemicarbazone selbst — sie mögen fest oder flüssig sein — 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 Thiosemicarbazone als Silberverbindungen: $RR_1C : N \cdot N : C(SAg)NH_2$ oder $RR_1C : N \cdot (NAg)CSNH_2$.

Da das Thiosemicarbazid selbst mit Schwermetallen Doppelverbindungen eingeht, muß ein Überschuß dieser Substanz vor der Fällung entfernt werden.

---

[1]) J. pr. (2), **60**, 350 (1899); **72**, 543, Anm. (1905). — B. **34**, 4038 (1901); **39**, 2144 (1906); **40**, 144 (1907).

[2]) Atti Linc. (5), **12**, II, 376 (1903). — Über die Bestimmung von Semicarbazid und Semioxamazid siehe auch Maselli, Gazz. **35**, I, 267 (1905).

[3]) Schander, Diss. Berlin (1894), S. 38. — Freund und Hempel, B. **28**, 74, 948 (1895). — Freund und Irmgart, B. **28**, 306 (1895). — Neuberg, B. **33**, 3318 (1900). — Neuberg und Neimann, B. **35**, 2049 (1902). — Freund und Schander, B. **35**, 2602 (1902). — Neuberg und Blumenthal, Beiträge zur chem. Physiol. und Pathol. **2**, Heft 5 (1902). — Kling, Anzeig. Akad. d. Wiss. Krakau **1907**, 448. — Tingle und Bates, Am. soc. **32**, 1499 (1910). — Lugner, M. **36**, 166 (1915).

Dies gelingt leicht, da das Reagens in Alkohol schwer und in andern organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist, während die Thiosemicarbazone von diesen Solvenzien meist leicht aufgenommen werden. Je nach der Löslichkeit der Thiosemicarbazone 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 Schmelzen[1]), oder durch Titration nach Volhard erfolgen; in letzterm Fall muß die Substanz im Erlenmeyer-Kölbchen mit etwas rauchender Salpetersäure bis zur Lösung erhitzt werden. Entfernen von etwa ungelöstem Schwefel ist überflüssig.

Die Abscheidung der Thiosemicarbazone führt man aus, indem man das Silbersalz in wäßriger, alkoholischer oder ätherischer Suspension (je nach der Löslichkeit des freien Thiosemicarbazons) mit Schwefelwasserstoff zerlegt oder mit einer nach der Volhardschen Titration berechneten Menge Salzsäure schüttelt und das Filtrat eindampft.

Die Rückverwandlung in Aldehyde resp. Ketone erfolgt durch Spaltung der Thiosemicarbazone oder direkt ihrer Silbersalze mit Mineralsäuren. Bei mit Wasserdampf flüchtigen Substanzen verwendet man zweckmäßig Phthalsäureanhydrid zur Zerlegung[2]).

Die Silbersalzmethode ist allgemeinster Anwendung fähig, nur die Zuckerarten geben keine schwerlöslichen Salze, bilden aber dafür oftmals sehr schön krystallisierende Thiosemicarbazone.

### Darstellung des Thiosemicarbazids[3]).

50 g käufliches Hydrazinsulfat $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ (1 Mol.) werden mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und dazu 27 g ($^1/_2$ Mol.) festes calciniertes Kaliumcarbonat gegeben. Unter Entweichen von Kohlendioxyd entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat $(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ und schwefelsaures Kalium. Man fügt jetzt 40 g (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt dann zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskrystallisierten Kaliumsulfats 200—300 ccm heißen Alkohol hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offner Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren sehr stark eingekocht, bis die sirupöse Masse lebhaft Blasen zu werfen 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 Thiosemicarbazids. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt und das Filtrat, in dem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanats vorhanden sind, wiederum zum Sirup eingekocht. Durch 5—6malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrats gelingt es, ca. 25 g rohes Thiosemicarbazid, d. h. 70% der theoretischen Ausbeute, zu erhalten.

Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist die Base vollkommen rein. Smp. 183°.

---

[1]) Siehe S. 307.

[2]) Siehe S. 672.

[3]) Freund und Schander, B. **29**, 2500 (1896). — Schander, Diss. Berlin (1896), S. 17.

Beispiel der Darstellung eines Thiosemicarbazons.

3 g Valeraldehyd werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 3.3 g Thiosemicarbazid versetzt. Engt man nach 24stündigem Stehn auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich das gesuchte Produkt in dem Maß, wie der Alkohol verdampft, krystallinisch ab. Es wird aus 50proz. Alkohol oder aus Äther umkrystallisiert.

Das Silbersalz wird dann aus der alkoholischen Lösung des Thiosemicarbazons 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.

### g) Darstellung von Aminoguanidinderivaten[1]).

Salzsaures Aminoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung notwendige Menge 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 wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, die das Pikrat als körnig-krystallinischen Niederschlag abscheidet.

Dieser Niederschlag wird je nach seiner Löslichkeit aus konzentriertem oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Auch die Nitrate der Aminoguanidinverbindungen sind meist schwerlöslich und gut krystallisiert[2]).

Über Verbindungen von Aminoguanidin mit Zuckerarten siehe Wolff und Herzfeld[3]) und Wolff[4]); mit Chinonen siehe Thiele[5]).

Darstellung von Aminoguanidinsalzen (Thiele[6]).

208 g Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 g Zinkstaub und so viel Wasser und Eis vermischt, daß ein dicker Brei entsteht.

In diesen trägt man unter Umrühren 124 g 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 gelbe Farbe an, die von einem Zwischenprodukt herrührt.

Man erhält bei 40—45°, bis eine filtrierte Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge keine Rotfärbung mehr zeigt. Zum Schluß tritt gewöhnlich Gasentwicklung ein und großblasiger Schaum steigt an die Oberfläche.

Man filtriert ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit hinreichend Salzsäure, um die Essigsäure auszutreiben und dampft auf dem Wasserbad auf $^1/_2$ l ein.

---

[1]) Mannich berichtet über einen Fall, wo weder Oxim noch Semicarbazon darstellbar war, aber ein schön krystallisierendes Pikrat der Aminoguanidinverbindung. B. **40**, 158 (1907).

[2]) Baeyer, B. **27**, 1919 (1894). — Thiele und Bihan, Ann. **302**, 302 (1898).

[3]) Z. f. Rübenz.-Ind. **1895**, 743.

[4]) B. **27**, 971 (1894); **28**, 2613 (1895).

[5]) Ann. **302**, 312 (1898).

[6]) Ann. **270**, 23 (1892); **302**, 332 (1898).

In die schwach essigsaure Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten eine konzentrierte Bicarbonatlösung, der man etwas Chlorammonium zugesetzt hat.

Man läßt 24 Stunden stehn und wäscht das ausgeschiedne Aminoguanidincarbonat $CN_4H_6 \cdot H_2CO_3$ mit kaltem Wasser.

Aus diesem Salz sind leicht alle andern darzustellen.

Schmelzpunkt des Bicarbonats: 172° unter Zersetzung, Smp. des Chlorhydrats: 163°.

### h) Benzhydrazid und seine Derivate.

Diese, von Curtius und seinen Schülern[1]) dargestellten Verbindungen geben mit Aldehyden und (etwas weniger leicht) mit Ketonen gut krystallisierende, schwer lösliche Kondensationsprodukte, die sich namentlich zur Abscheidung der Aldehyde (Ketone) aus großen Flüssigkeitsmengen eignen. Sie leisten auch in der Zuckergruppe gute Dienste[2]) und können nach Kahl als Reagens auf Aldehydzucker verwendet werden[3]).

#### Darstellung von Benzhydrazid[4]).

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 erhalten[5]), indem man zu den Estern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat fügt und die Mischung am Rückflußkühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedne Krystallbrei auf Tontellern getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert.

Orthonitrobenzhydrazid Smp. 123°. — Metanitrobenzhydrazid[6]) Smp. 152°. — Paranitrobenzhydrazid Smp. 210°.

Benzhydrazid und die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Aldehyden schon beim Schütteln der wäßrigen oder alkoholischen Lösungen in der Kälte. Ketone reagieren meist erst in der Wärme, manchmal (Diketone) erst unter Druck. Am besten arbeitet man in Eisessiglösung. $\alpha$-Ketonsäuren reagieren sehr energisch, während die Resultate mit $\beta$- und $\gamma$-Ketonsäuren nicht befriedigend sind.

Ketosen und Biosen reagieren überhaupt nicht. (Kahl.)

#### Weitre Benzhydrazide.

p-Brombenzhydrazid: 10 g Brombenzoesäureäthylester werden mit 8.2 g 50 proz. wäßriger Hydrazinlösung und 12 ccm 90 proz. Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Smp. 164°. Das analog dargestellte p-Chlorbenzhydrazid schmilzt bei 163°.

---

[1]) J. pr. (2), **50**, 275 (1894); **51**, 165, 353 (1895). — B. **28**, 522 (1895).

[2]) Radenhausen, Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. **1894**, 768. — Wolff, B. **28**, 161 (1895). — Kendall und Sherman, Am. soc. **30**, 1451 (1908).

[3]) Z. Ver. f. Rübenz.-Ind. **1904**, 1091.

[4]) Struve, Diss. Kiel (1891). — J. pr. (2), **50**, 295 (1894).

[5]) Trachmann, Diss. Kiel (1893). — J. pr. (2), **51**, 165 (1895).

[6]) Kyriačou, Diss. Heidelberg (1908), S. 43.

$\beta$-Naphthylhydrazid. Smp. 137—139°. Aus Naphthalinsulfochlorid und 50 proz. Hydrazinlösung mit wäßrigem Alkali. Liefert sehr schwer lösliche Derivate, die besonders zur Charakterisierung der Aldehydzucker empfohlen werden.

Über quantitative Fällung von Vanillin mit m-Nitrobenzhydrazid: Hanuš, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **10**, 585 (1906).

Die Verbindungen mit Benzhydraziden werden durch Kochen mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung gespalten.

### i) Semioxamazid $NH_2 - CO - CO - NH - NH_2$

wird von Kerp und Unger[1]) für Identifizierungen — namentlich von Aldehyden — empfohlen, wo infolge der Bildung stereoisomerer Semicarbazone[2]) Unsicherheit eintreten könnte.

Mit den Aldehyden reagiert das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semicarbazid. Die entstehenden Kondensationsprodukte sind in Wasser meist unlöslich[3]) und werden bereitet, indem man die Aldehyde zu einer etwa 30° warmen, gesättigten Lösung des Hydrazids in äquimolekularer Menge hinzufügt und schüttelt. Der Aldehyd verschwindet binnen weniger Minuten und das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus.

Über Verwendung des Semioxamazids zur Pentosanbestimmung siehe S. 735.

Quantitative Fällung von Zimtaldehyd: Hanuš, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **6**, 817 (1903).

Darstellung des Semioxamazids.

Man bereitet sich zunächst eine wäßrig-alkoholische Hydrazinlösung, indem man zu 9 g Ätzkali und 100 g Wasser 10 g feingepulvertes Hydrazinsulfat und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volumen Alkohol fügt. Das Filtrat vom ausgeschiednen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamäthan versetzt und so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis das Oxamäthan in Lösung gegangen ist (ca. 1 Stunde). Man läßt dann erkalten und krystallisiert das ausgeschiedne 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) Paraaminodimethylanilin[4])

haben Calm[5]), Nuth[6]) und Naar[7]) mit Aldehyden kondensiert.

Um die Reaktion auszuführen, mischt man Aldehyd und Aminobase 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.

---

[1]) B. **30**, 585 (1897). — Schäfer, Diss. Halle (1909). — Erdmann, B. **43**, 2393, 2396 (1910). — Erdmann und Schäfer, B. **43**, 2404 (1910). — Philips, Pharm. Journ. (4) **39**, 129 (1914).

[2]) Wallach, B. **28**, 1955 (1895).

[3]) Das Oxymethylfurfurol gibt ein aus heißem Wasser krystallisierbares Semioxamazon.

[4]) Darstellung der freien Base aus dem Chlorhydrat, Haars, S. 678, Anm. 2.

[5]) B. **17**, 2938 (1884).

[6]) B. **18**, 573 (1885).

[7]) B. **25**, 635 (1892).

Diese Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden geben mit einem Molekül Salzsäure intensiv rote, mit zwei Molekülen Salzsäure schwach gelbe Salze, die heller sind als die freie Base[1]).

Vogtherr[2]) hat diese Reaktion bei Ketonen studiert und auch hier Kondensationen ausführen können. Indessen findet hier nur Einwirkung 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) p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole.

$$R \cdot C = (S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 .$$

p-Nitrobenzylmercaptan eignet sich nach Schaeffer[3]) als qualitatives Reagens auf Aldehyde und Ketone und zur Abscheidung dieser Stoffe, namentlich auch zur Abscheidung und Identifizierung von hydroaromatischen Ketonen.

Das Reagens selbst hat nur schwachen Geruch, ist beständig, krystallisiert und liefert gut krystallisierende Mercaptale und Mercaptole.

Im allgemeinen wird man nicht das freie Mercaptan, sondern p-Nitrobenzylzinkmercaptid verwenden, das man in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol löst, und dem man die berechnete Menge des carbonylhaltigen Körpers zusetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich meist sofort, sonst nach einigem Stehn im Eisschrank ab.

Zur Reinigung krystallisiert man 2—3 mal aus absolutem Alkohol um.

Da Furfurol Salzsäure nicht verträgt, mußte zu dessen Kondensation freies Nitrobenzylmercaptan verwendet werden, das aus dem Zinkmercaptid durch Zersetzen mit konzentrierter Salzsäure und Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Smp. 52—53° erhalten werden kann[2]).

Das Furfurylidenmercaptal wird daraus durch einstündiges Kochen der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhalten.

#### Darstellung von p-Nitrobenzylzinkmercaptid[4]).

In die konzentrierte Lösung von p-Nitrobenzylrhodanid in 96 proz. Alkohol wird unter Eiskühlung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet.

Man läßt die Lösung 8 Tage bei niedriger Temperatur, am besten im Eisschrank stehn, gießt dann in viel Eiswasser und krystallisiert den ausfallenden Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester bis zur Konstanz des Schmelzpunkts (142—143°) um.

Die alkoholische Lösung des Esters wird etwa eine Stunde lang mit Zinkacetat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, zunächst mit warmem Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit wenig Äther gewaschen.

Das so erhaltene p-Nitrobenzylzinkmercaptid bildet ein gelblichweißes, geruchloses Pulver.

---

[1]) Moore und Gale, Am. soc. **30**, 394 (1908).

[2]) B. **24**, 244 (1891). — Dehydrocorydalin reagiert dagegen schon ohne Zusätze in ätherischer Lösung. Haars, Arch. **243**, 173 (1905).

[3]) Diss. München (1896). — Schaeffer und Murúa, B. **40**, 2007 (1907).

[4]) Waters, Diss. München (1905), S. 20, 29, 32.

### m) Aminoazobenzol[1])

gibt ebenfalls mit aromatischen Aldehyden gut krystallisierende Kondensationsprodukte. Zu einer heiß gesättigten Lösung von reinem Aminoazobenzol fügt man die nach der Gleichung:

$$R \cdot CHO + H_2N \cdot C_6H_4N : NC_6H_5 = R \cdot CH : NC_6H_4 \cdot N : NC_6H_5 + H_2O$$

berechnete Menge Aldehyd. Beim Abkühlen scheiden sich dann Krystalle ab, die nur abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert zu werden brauchen, um rein zu sein.

### n) Farbenreaktionen der Carbonylverbindungen.

1. Nitroprussidnatrium (Reagens von Legal).

Fügt man zu einer Aldehyd- oder Ketonlösung 0.5—1 ccm frisch bereitete 0.3—0.5 proz. Nitroprussidnatriumlösung und macht dann mit wenig Kalilauge vom spez. Gew. 1.14 schwach alkalisch, so nimmt die Lösung intensive Färbung an, die aber beim längern Stehn oder Ansäuern schwächer wird und schließlich verschwindet, besser gesagt vergilbt[2]).

Die auftretenden Färbungen sind bei den Ketonen gewöhnlich charakteristischer und lebhafter als bei den Aldehyden; sie werden beim Ansäuern mit den starken Mineralsäuren schwächer, bis sie schließlich verschwinden, während beim Ansäuern mit organischen, zur Fett- oder aromatischen Reihe gehörigen Säuren, oder mit Metaphosphorsäure Farbenumschlag, z. B. von intensivem Rot in indigoblau oder von blauviolett in blaugrün usf., eintritt.

Auch Ketonsäuren und deren Abkömmlinge geben die Reaktion, jedoch bei weitem nicht so deutlich wie die Ketone.

Als Lösungsmittel benutzt man, wo es nur irgend angeht, destilliertes Wasser, sonst aber absoluten Alkohol oder Äther. Es ist wohl zu bemerken, daß man letztere vor dem Gebrauch reinigen muß, da sie in dem Zustand, 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 Reagenzien; die ätherische Lösung bleibt ungefärbt. Da man aber nach der Vorschrift nicht mehr als $^1/_2$—1 ccm Nitroprussidnatriumlösung zu nehmen hat, so ist es gut, noch so viel destilliertes Wasser hinzuzufügen, daß die ganze wäßrige Schicht 3—4 ccm beträgt, um dadurch die Reaktion deutlicher zu machen.

Die Reaktion[3]) 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 kann ihrerseits, ohne daß dies der Reaktion Eintrag tun würde, wieder an ein substituiertes Kohlenwasserstoffradikal gebunden sein.

Ist mit aromatischen Radikalen keine andre Gruppe als CHO oder CO verbunden, so tritt keine Reaktion ein. Wenn aber auch noch andre, der Fettreihe angehörige Kohlenwasserstoffradikale vorhanden sind, so fällt die Reaktion positiv aus (z. B. $C_3H_7C_6H_4COH$). Orthoaldehydsäuren (Opiansäure[4]) zeigen dagegen keine Färbung. Diese tritt aber ein, wenn mit dem aromatischen

[1]) Motto und Pelletier, Bull. de l'Ass. des anciens élèves de l'école de Chimie de Lyon **1902**. — Roure-Bertrand Fils, Ber. I, **6**, 52 (1902). — Lugner, M. **36**, 164 (1915).

[2]) v. Bittó, Ann. **267**, 372 (1892); **269**, 377 (1892). — Denigès, Bull. (3), **15**, 1058 (1896); (3), **17**, 381 (1897).

[3]) Siehe auch Giral y Pereira und López, Ch. Ztg. **33**, 872 (1909).

[4]) Wegscheider, M. **17**, 111 (1896).

Radikal eine längere, die CHO- oder CO-Gruppe enthaltende Seitenkette verbunden ist (z. B.: $C_6H_5—CH = CH—CHO$), wobei Substitution in der mit CHO oder CO unmittelbar verbundenen Kohlenwasserstoffgruppe bezüglich des Ausfalls der Reaktion dieselbe Rolle spielt, wie bei den einfachen, der Fettreihe angehörigen Substanzen[1]).

In manchen Fällen läßt sich das Ätzkali bei der Bittóschen Reaktion durch Dimethylamin[2]), Diaethylamin[3]) oder überhaupt sekundäre aliphatische Amine oder durch Piperidin[4]) ersetzen.

2. Reaktion mit Metadiaminen[5]).

Man stellt sich eine am besten 0.5—1.0 proz. wäßrige oder alkoholische Lösung eines beliebigen salzsauren Meta-Diamins her und gießt einige Kubikzentimeter dieser Lösung zur alkoholischen resp. wäßrigen Lösung der zu prüfenden Substanz.

In einigen Minuten tritt die mit intensiver, grünlicher Fluorescenz verbundene Reaktion ein und erreicht in höchstens 2 Stunden den Höhepunkt ihrer Intensität. Bei allen 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 Metadiamine zu benutzen, was keine Schwierigkeiten bietet, da diese geringe Menge Wasser nie ausreicht, um etwa die Aldehyde oder Ketone aus der alkoholischen Lösung auszuscheiden. Die erhaltene Farbenreaktion erlischt beim Alkalisieren und die Flüssigkeit wird farblos. Durch Zufügen von Säuren tritt indes die Reaktion abermals auf. Zusatz von starken Mineralsäuren schwächt die Farbenreaktion ab, während Metaphosphorsäure sie nicht beeinflußt.

Die Reaktion tritt mit den Salzen der Metadiamine immer ein, wenn die Formyl- resp. Carbonylgruppe nicht mit einer vollständig substituierten Alkylgruppe verbunden ist. 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 Vermittlung eines Alphyls an einen Benzolrest gebunden ist —, immer ein. Die gemischten Ketone und Ketonsäuren reagieren hingegen überhaupt nicht.

Dem salzsauren Metaphenylendiamin ähnlich verhalten sich das salzsaure Metatoluylendiamin, sowie andre Diamine analoger Konstitution.

Hingegen tritt bei Anwendung von o- oder p-Diaminen bloß Färbung ein, ohne Fluorescenz.

3. Bildung von Bromnitrosokörpern[6]).

Um die Bildung der Bromnitrosoverbindung als Reaktion auf Ketone zu

---

[1]) Auch andre Nitrokörper (m-Dinitrobenzol, m-Dinitrotoluol, $\alpha$- und $\beta$-Dinitronaphthalin) zeigen ähnliche, aber weniger charakteristische Reaktionen. — Anderseits geben auch andre Verbindungen, welche die Gruppe $CO—CH_2$ enthalten (Hydantoin, Thiohydantoin, Methylhydantoin, Kreatinin) mit Nitroprussidnatrium ähnliche Färbung. Weyl, B. **11**, 2155 (1878). — Guareschi, Annali di Chimica (5), **4**, 1887 (1892). — Über die Indolreaktion: v. Bittó, Ann. **269**, 382 (1892). — Z. anal. **36**, 369 (1897).

[2]) Rimini, Annali Farmacoterap. e. Chim. **1898**, 249. — Simon, C. r. **125**, 1105 (1897).

[3]) Neuberg und Kerb, Bioch. **47**, 409, 415, 420 (1912).

[4]) Lewin, B. **32**, 3388 (1899).

[5]) Windisch, Z. anal. **27**, 514 (1888). — v. Bittó, Z. anal. **36**, 370 (1897).

[6]) Stock, Diss. Berlin (1899). — Blumenthal und Neuberg, Deutsche med. Woch. **1901**, Nr. 1. — Piloty, B. **35**, 3099 (1902).

verwenden, versetzt man die zu prüfende Lösung, die möglichst neutral sein soll, im Reagensglas mit je einem Tropfen ca. 10proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung und ca. 5 proz. Natronlauge. Nach Zugabe eines größern Tropfens Pyridin und Überlagerung einer dünnen Ätherschicht wird langsam unter Umschütteln so lange Bromwasser zugegeben, bis sich der Äther deutlich gelb, bzw. grün gefärbt hat. Man fügt nunmehr 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, welche beim Schütteln die gelben Brom-Pyridinverbindungen sofort zerstört, die Nitrosokörper aber in keiner Weise beeinflußt. Bleibende Blaufärbung des Äthers zeigt also an, daß Bildung einer Bromnitrosoverbindung stattgefunden hat und daß die geprüfte Lösung ein Keton oder eine andre, die Ketongruppe enthaltende Verbindung enthielt.

Acetessigester und Oxalessigester geben die Reaktion, während sie bei Acetophenon und Campher ausbleibt.

Über den Einfluß von Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Aldehyde und Ketone: Posner, B. **35**, 2343 (1912).

Über die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure siehe S. 682.

## 2. Reaktionen, die speziell den Aldehyden eigentümlich sind.

### I. Reduktionswirkungen.

Die Aldehyde sind sehr leicht oxydable Substanzen und üben daher verschiedne Reduktionswirkungen aus, durch die sie charakterisiert werden können.

a) Über Sauerstoffaktivierung durch Aldehyde[1]) siehe Radziszewski, B. **10**, 321 (1887). — Ludwig, B. **29**, 1454 (1896).

b) Silberspiegelreaktion[2]). Darstellung des Reagens[3]). Man löst 3 g salpetersaures Silber in 30 g Wasser und anderseits 3 g Ätznatron in 30 g Wasser. Diese Lösungen hebt man gesondert auf, die Silberlösung in einer Glasstöpselflasche und im Dunkeln. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumina der Flüssigkeiten in einer sorgfältig gereinigten Eprouvette und tropft langsam Ammoniak vom spez. Gew. 0.923 hinzu, bis das Silberoxyd eben gelöst ist.

Es ist dringend davor zu warnen, Silberlösung, Natronlauge und Ammoniak ad libitum zu mischen, oder das Reagens eindunsten zu lassen, weil sonst infolge von Knallsilberbildung ohne äußre Veranlassung Explosionen eintreten können, wie dies mehrfach beobachtet wurde[4]).

Setzt man zu mäßig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen des Tollensschen Reagens, so entsteht ein mehr oder weniger schöner Silberspiegel, dessen Bildung man durch sehr gelindes Erwärmen beschleunigen kann[5]). Besser ist es aber, die Silberabscheidung allmählich in der Kälte vor sich gehn zu lassen. Wesentlich für das gute Gelingen der Reaktion ist die vollständige Sauberkeit der benutzten Eprouvetten.

Übrigens geben nicht nur Aldehyde die Silberspiegelreaktion, sondern auch

---

[1]) Über Autoxydation der Aldehyde: Bach, Mon. sc. **1897**, 485. — Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig (1904), 89. — Speithel, Diss. Karlsruhe (1911). — Hene, Diplomarbeit Karlsruhe (1911). — Prodrom, Diss. Zürich (1913). — Wieland, B. **46**, 3327 (1913). — Staudinger, B. **46**, 3530 (1913).

[2]) Liebig, Ann. **98**, 132 (1856). — Dingl. **140**, 199 (1856).

[3]) Tollens, B. **14**, 1950 (1881); **15**, 1635, 1828 (1882). — Eine andre Vorschrift: Einhorn, B. **26**, 454 (1893).

[4]) Salkowski, B. **15**, 1738 (1882). — Matignon, Ch. Ztg. **32**, 607 (1908). — Bull. (4), **3**, 618 (1908).

[5]) Immerhin läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen.

manche aromatische Amine, Alkaloide und mehrwertige Phenole[1]), α-Diketone[2]), Cyclohexenone[3]), Trioxypicolin[4]), Phenylaminomalonsäureester[5]) usw. siehe auch S. 760 (Alkylenoxyde).

Wenn man die Reaktion dazu benutzen will, die Oxydation der Aldehyde zu den betreffenden Säuren auszuführen, gibt man[6]) direkt in die wäßrige, ev. wäßrig-alkoholische Lösung des Aldehyds Silbernitrat und trägt in die Flüssigkeit unter ständigem Rühren innerhalb zweier Stunden in Zwischenräumen von 5—10 Minuten in gleichen Mengen so viel $^1/_3$n-Alkali — am besten Bariumhydroxyd — ein, daß nicht nur das Silberoxyd freigemacht, sondern auch die gebildete Säure neutralisiert wird. Nach 12 stündigem Stehn wird das Reaktionsprodukt aufgearbeitet:

$$2\,RCHO + 3\,Ag_2O = 2\,RCOOAg + 4\,Ag + H_2O$$
$$RCOOAg + RCHO + 2\,NaOH = 2\,RCOONa + Ag + H_2O + H\,.$$

Überschuß von Silbernitrat verzögert die Zersetzung des organischen Silbersalzes.

c) Reduktion der Fehlingschen Lösung. Die Aldehyde der Fettreihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde[7]) reduzieren alkalische Kupferlösungen sehr lebhaft.

## II. Farbenreaktionen.

a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure[8]).

Eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von reinem Rosanilin wird durch Aldehyde intensiv rot bis rotviolett gefärbt[9]).

Nach Schiff bereitet man sich das Reagens durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine 0,025 proz. Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. In verschloßnen Flaschen läßt sich das Reagens lange unverändert aufbewahren. Es ist um so empfindlicher, je geringer der Überschuß an schwefliger Säure ist.

Guyon[10]) gibt das folgende Rezept für ein sehr empfindliches Reagens:

20 ccm Natriumbisulfitlösung von 30° Bé werden in einen Liter $^1/_{10}$ proz. Fuchsinlösung gegossen und nach einer Stunde, wenn die Entfärbung nahezu vollendet ist, 10 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Man läßt die Lösung vor dem Gebrauch einige Tage in verschloßner Flasche stehn, wobei die Empfindlichkeit noch zunimmt.

Wenige Tropfen Aldehyd werden mit 1—2 ccm dieser Lösung in ver-

---

[1]) Tombeck, Ann. Chim. Phys. (7), **21**, 383 (1900). — Morgan und Micklethwait, Soc. Ind. **21**, 1373 (1902). — Kauffmann und Pay, B. **39**, 324 (1906).

[2]) Locquin, Bull. (3), **31**, 1173 (1904).

[3]) Blumann und Zeitschel, B. **46**, 1179 (1913).

[4]) Lapworth und Collie, Soc. **71**, 845 (1897).

[5]) Curtius, Am. **19**, 694 (1897).

[6]) Delépine und Bonnet, C. r. **149**, 39 (1909). — Bull. (4), **5**, 879 (1909). — Masson, C. r. **149**, 795 (1909).

[7]) Tollens, B. **15**, 1950 (1882).

[8]) Über die Reaktion, die aromatische Äthylenoxyde mit fuchsinschwefliger Säure zeigen, siehe S. 757.

[9]) Schiff, Ann. **140**, 131 (1866). — C. r. **64**, 482 (1867). — Caro und V. Meyer, B. **13**, 2343, Anm. (1880). — Schmidt, B. **14**, 1848 (1881). — Müller, Z. ang. **3**, 634 (1890). — Villiers und Fayolle, C. r. **119**, 75 (1894). — Bull. (3), **11**, 691 (1894). — Urbain, Bull. (3), **15**, 455 (1896). — Cazeneuve, Bull. (3), **15**, 723 (1896); (3), **17**, 196 (1897). — Lefèvre, Bull. (3), **15**, 1169 (1896); **17**, 535 (1897). — Paul, Z. anal. **35**, 647 (1896). — McKay Chace, Am. **28**, 1472 (1906).

[10]) C. r. **105**, 1182 (1887).

schloßner Eprouvette geschüttelt, feste Substanzen fein gepulvert damit übergossen[1]). Die Reaktion tritt in kurzer Zeit ein.

Über Ausnahmen siehe Bittó, Z. anal. **36**, 375 (1897).

Ob reine Ketone nicht auch die Reaktion zeigen können, erscheint nicht ganz sicher gestellt.

Nach Villiers und Fayolle[2]) reagiert reines Aceton ebensowenig wie die andern Ketone (vgl. dagegen Bittó, a. a. O., wonach Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon und Methylnonylketon reagieren).

Nach Harries[3]) reagieren namentlich auch ungesättigte Ketone, wie Mesityloxyd und Carvon sehr bald. Die Ursache scheint hier in geringen Spuren von Peroxyden zu liegen, die durch Autoxydation entstehn. Ganz sorgfältig im Vakuum rektifizierte Ketone reagieren meistens nicht.

Nach Faktor[4]) kann die Reaktion auch mit einer durch Magnesium entfärbten Fuchsinlösung ausgeführt werden.

Es ist auch mit Erfolg[5]) versucht worden, diese Reaktion zu quantitativen Bestimmungen zu verwerten.

McKay Chace[6]) geht z. B. zur Citralbestimmung folgendermaßen vor, wobei er annimmt, daß die Intensität der Färbung der Aldehydmenge direkt proportional sei.

Man löst 0.5 g Fuchsin in 100 ccm Wasser, fügt eine Lösung schwefliger Säure hinzu, die 16 g $SO_2$ enthält, läßt das Gemisch bis zur Entfärbung stehn und verdünnt es dann durch Hinzufügen von Wasser bis auf einen Liter. Eine solche Lösung kann nur 2 oder 3 Tage unverändert aufbewahrt werden.

Ferner stellt man sich 95 proz., völlig aldehydfreien Alkohol her.

Schließlich bereitet man sich noch eine 0.1 proz. Lösung von Citral in 50 grädigem Alkohol.

Diese verschiednen Lösungen werden sämtlich bei 15° hergestellt und auch alle Bestimmungen unter genau gleichen Bedingungen durchgeführt. Ferner empfiehlt es sich besonders, auch während der Versuche irgendwie erhebliches Ansteigenlassen der Temperatur zu vermeiden.

Für die Ausführung der Bestimmung verdünnt man 2 g des zu untersuchenden ätherischen Öls mit dem gereinigten Alkohol auf 100 ccm. Dann bringt man 4 ccm einer jeden Lösung in Gefäße von gleicher Beschaffenheit, fügt 20 ccm aldehydfreien Alkohol sowie 20 ccm fuchsinschweflige Säure hinzu und füllt schließlich mit Alkohol auf 50 ccm auf. Nachdem nunmehr das Ganze gut durchgemischt worden ist, bringt man die Lösungen für 10 Minuten in ein 15° warmes Wasserbad und vergleicht die Intensität ihrer Färbungen dann entweder direkt oder mit Hilfe eines Colorimeters.

b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure (E. Fischer und Penzoldt[7]).

Man löst reine, krystallisierte Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte

[1]) E. Fischer und Penzoldt, B. **16**, 657 (1883). — Neuberg, B. **32**, 2397 (1899).

[2]) C. r. **119**, 75 (1894). — Bull. (3), **11**, 691 (1894).

[3]) Ann. **330**, 190, 218 (1903).

[4]) Pharm. Post. **38**, 153 (1905).

[5]) Siehe übrigens Schimmel u. Co., Bericht 1907, S. 123. — Berichte von Roure-Bertrand Fils, Grasse 1907, S. 85.

[6]) Am. soc. **28**, 1472 (1906).

[7]) B. **16**, 657 (1883). — Petri, Z. physiol. **8**, 291 (1884). — Mann, Diss. Gießen (1907), S. 26. — H. Fischer und Bartholomäus, B. **45**, 466 (1912). — Die Reaktion versagt bei vielen Oxyaldehyden: Trensch von Buttlar-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910), S. 14.

Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und läßt die Lösung ruhig stehn. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten rotviolette, der reinen Fuchsins ähnliche Färbung. Beim Bittermandelöl ist sie noch in der Verdünnung 1 : 3000 mit voller Sicherheit zu erkennen.

Die Probe ist viel empfindlicher als die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Sie trifft bei allen Aldehyden, die in alkalischen Lösungen beständig sind, ein.

Aceton und Acetessigester liefern unter den gleichen Bedingungen dunkelrote Färbung, ohne den charakteristischen violetten Ton.

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, daß sie nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, Azofarbstoffe zu bilden.

Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebne Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsinschwefligsäure indifferent ist.

c) Alkoholische Pyrrollösung ist nach Ihl[1]) bei Gegenwart von Salzsäure ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, die meist schon in der Kälte, sicher beim Erwärmen, intensive Rotfärbung liefern.

## III. Additionsreaktionen der Aldehyde.

### 1. Verhalten gegen Sulfite[2]).

Mit sauren schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden vereinigen sich die Aldehyde nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} R \\ (R')H \end{matrix}\!\!>\!C=O + SO\!<\!\begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ (R')H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ O \cdot SO \cdot ONA \end{matrix}$$

zu krystallinischen Salzen von sauren Schwefligsäure-O-Estern der zweiwertigen Alkohole:

$$\begin{matrix} R \\ (R')H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$ [3])

die 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 wieder gespalten[4]).

Hochmolekulare Aldehyde reagieren nur langsam und erfordern großen Überschuß an Bisulfitlösung[5]).

Phenyldimethylacetaldehyd, Diphenylmethyl- und Diphenyläthylacetaldehyd verbinden sich nicht mit Bisulfit[6]).

In gleicher Weise addieren Aldehyde die Bisulfite von Ammonium, primären Basen und Aminosäuren.

---

[1]) Ch. Ztg. **14**, 1571 (1890). — Mann, Diss. Gießen (1907), S. 27.

[2]) Siehe auch Bucherer und Schwalbe, B. **39**, 2814 (1906).

[3]) Knoevenagel, B. **37**, 4039, 4060 (1904).

[4]) Redtenbacher, Ann. **65**, 40 (1848). — Bertagnini, Ann. **85**, 179, 268 (1853). — Grimm, Ann. **157**, 262 (1871). — Bunte, Ann. **170**, 311 (1873). — Spaltung durch Natriumnitrit: Freundler und Bunel, C. r. **132**, 1338 (1901).

[5]) Berg, Diss. Heidelberg (1905), S. 14.

[6]) Tiffeneau und Dorlencourt, Ann. chim. phys. (8), **16**, 237 (1909).

Anderseits zeigen auch Ketone, die ein an die Carbonylgruppe gebundenes Methyl besitzen, diese Additionsfähigkeit[1]).

Diese Eigenschaft ist namentlich auch bei den α-Diketonen[2]), beim Alloxan[3]) und bei einzelnen cyclischen Ketonen[4]) konstatiert worden, ebenso bei ungesättigten Ketonen[5]), die aber an die Doppelbindung addieren. — Das Pulegon zeigt normale Ketonreaktion[6]).

Auch manche andre Substanzen, die überhaupt keine Aldehydeigenschaften besitzen, können sich mit Alkalibisulfit vereinigen, so namentlich ungesättigte Verbindungen, doch sind die so entstehenden Hydrosulfosäuren nur zum Teil wieder so leicht spaltbar wie die entsprechenden Additionsprodukte der Aldehyde[7]). Auch Indol gibt eine Natriumbisulfitverbindung[8]) und ebenso die Azoverbindungen. Siehe S. 876.

Über die Bisulfitreaktion aromatischer Äthylenoxyde siehe S. 757.

Zur Ausführung der Reaktion wird die betreffende Carbonylverbindung entweder direkt, oder in wenig Alkohol gelöst, mit konzentrierter Bisulfitlösung (spez. Gew. 1.33) geschüttelt[9]), wobei gewöhnlich Erwärmung eintritt. Die Bisulfitlösung soll möglichst wenig freie schweflige Säure enthalten, in der sich die meisten Bisulfitverbindungen leicht lösen[10]).

Vielfach noch geeigneter als Bisulfit- sind neutrale Natriumsulfitlösungen[11]).

Verhalten der ungesättigten Aldehyde gegen Bisulfit und neutrales Sulfit: Müller, B. **6**, 1442 (1873). — Haubner, M. **12**, 546 (1891). — Heusler, B. **24**, 1805 (1891). — Tiemann und Semmler B. **26**, 2710 (1893). — Tiemann, B. **31**, 3304 (1898); **32**, 816 (1899). — Sommelet, Ann. chim. phys. (8) **9**, 566 (1906).

Natriumbisulfit und ungesättigte Ketone: Pinner, B. **15**, 592 (1882). — Harries, B. **32**, 1326 (1899). — Labbé, Bull. (3) **23**, 250 (1900). — Tiemann, B. **33**, 561 (1900). — Knoevenagel, B. **37**, 4038 (1904).

Über den Nachweis von Aldehyden (und Ketonen) auf Grund der Beschleunigung, welche die Entwicklung des Bilds einer belichteten photographischen Platte nach Zusatz der Carbonylverbindung zu dem aus wäßriger

[1]) Bei den Ketonen ist diese Fähigkeit indessen nicht allgemein. Siehe Limpricht, Ann. **94**, 246 (1856). — Grimm, Ann. **157**, 262 (1871). — Popoff, Ann. **186**, 286 (1877). — Schramm, B. **16**, 1683 (1883). — Stewart, Proc. **21**, 13, 78, 84 (1905). — Soc. **87**, 185 (1905). — Jolles, B. **39**, 1306 (1906).

[2]) Locquin, Bull. (3), **31**, 1173 (1904).

[3]) Pellizari, Ann. **248**, 147 (1888). — Piloty und Finkh, Ann. **333**, 97 (1904).

[4]) Petrenko-Kritschenko und Kestner, Russ. **35**, 406 (1903). — Petrenko-Kritschenko, Ann. **341**, 163 (1905).

[5]) Pinner, B. **15**, 592 (1882). — Kerp, Ann. **290**, 123 (1896). — Knoevenagel, Ann. **297**, 142 (1897). — Harries, B. **32**, 1326 (1899). — Ann. **330**, 188 (1903). — Labbé, Bull. (3), **23**, 280 (1900). — Ciamician und Silber, B. **41**, 1932 (1908).

[6]) Baeyer und Henrich. B, **28**, 652 (1895).

[7]) Credener, Diss. Tübingen (1869). — Valet, Ann. **154**, 63 (1870). — Messel, Ann. **157**, 15 (1871). — Wieland, Ann. **157**, 34 (1871). — Müller, B. **6**, 1442 (1873). — Hofmann, Ann. **201**, 81 (1880). — Pinner, B. **15**, 592 (1882). — Looft, B. **15**, 1538 (1882). — Rosenthal, Ann. **233**, 37 (1886). — Haymann, M. **9**, 1055 (1888). — Haubner, M. **12**, 1053 (1891). — Looft, Ann. **271**, 377 (1892). — Marckwald und Frahne, B. **31**, 1864 (1898). — Tiemann, B. **31**, 842, 851, 3297 (1898). — Labbé, Bull. (3), **21**, 756 (1899).

[8]) Hesse, B. **32**, 2612 (1899). — Weisgerber, B. **43**, 3527 (1910).

[9]) Limpricht, Ann. **93**, 238 (1856).

[10]) Coppock, Ch. News **96**, 225 (1907).

[11]) Siehe „Methode von Tiemann", S. 687.

Bisulfit-Pyrogallol-(Hydrochinon-)Lösung bestehenden Entwickler erfährt, siehe Lumière und Seyewetz, Bull. (3), **19**, 134 (1898).

Über das Isolieren von aromatischen Aldehyden mit freier schwefliger Säure siehe D. R. P. 154 499 (1904).

### Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper[1]).

Auf das Verhalten der Aldehyde gegen Alkalibisulfit hat Ripper eine Methode zu ihrer maßanalytischen Bestimmung gegründet.

Versetzt man nämlich eine wäßrige Aldehydlösung mit überschüssiger Alkalibisulfitlösung, deren Gehalt an schwefliger Säure vorher durch Jod ermittelt worden ist, so wird nach kurzer Zeit aller vorhandner Aldehyd an das Alkalibisulfit gebunden sein.

Dieses angelagerte saure, schwefligsaure 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 Alkalibisulfitlösung enthaltenen und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des zu bestimmenden Aldehyds.

Von der zu untersuchenden Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprozentige, womöglich wäßrige Lösung hergestellt, 25 ccm davon werden in einem ca. 150 ccm fassenden Kölbchen zu 50 ccm der Lösung des sauren, schwefligsauren Kaliums, die 12 g $KHSO_3$ im Liter enthält, fließen gelassen. Das Kölbchen stellt man dann für ca. $^1/_4$ Stunde gut verkorkt beiseite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 ccm der Alkalibisulfitlösung mit Hilfe einer $^1/_{10}$ n-Jodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $^1/_{10}$ n-Jodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an Jod im ersten und zweiten Fall ergibt den Gehalt an gebundener schwefliger Säure resp. den Gehalt an Aldehyd in 25 ccm 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 Kubikzentimeter 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 Kaliumbisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil die in größrer Menge gebildete Jodwasserstoffsäure bei der Titration mit Jod 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 Proz.) die Jodstärkereaktion ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $^1/_2$ Proz. Aldehyd enthaltend, zur Anwendung

---

[1]) M. **21**, 1079 (1900). — Petrenko-Kritschenko, Ann. **341**, 163 (1905). — Jerusalem, Bioch. **12**, 368 (1908). — Rosario, Philippine J. Sci. **5**, 29 (1910). — In gleicher Weise kann man Aceton bestimmen: Sy, Am. soc. **29**, 786 (1907).

gelangen dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatz auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird am zweckmäßigsten mit Kaliumbijodat vorgenommen, das den Vorzug besitzt, daß seine Lösungen jahrelang unverändert ihren Titer bewahren. Ebenso benützt man zur Titration nur Jodlösungen, die große Mengen Jodkalium enthalten, indem zu einer $^1/_{10}$ n-Jodlösung auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet werden.

Ein ganz ähnliches Verfahren gibt Rocques[1]) an.

Methode von Tiemann[2]).

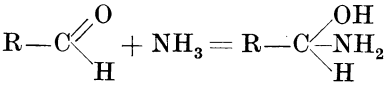
Viele Aldehyde lassen sich quantitativ durch Titration nach der Gleichung:

$$2Na_2SO_3 + 2R \cdot CHO + H_2SO_4 = 2(NaHSO_3 + R \cdot CHO) + Na_2SO_4$$

bestimmen. Als Indicator kann Phenolphthalein oder Rosolsäure ev. auch Lackmus dienen.

2. Bildung von Aldehydammoniak[3]).

Wenn man Aldehyde der Fettreihe, deren COH-Gruppe an ein primäres Alkoholradikal gebunden ist, in ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak 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 Molekülen $NH_3$ mit 3 Molekülen Aldehyd unter Austritt von 3 Molekülen Wasser die sog. Hydramide.

Ammoniak und Ketone: Sokoloff und Latschinoff, B. **7**, 1384 (1874). — E. Fischer, B. **17**, 1788 (1884). — Tomae, Arch. **243**, 291, 294, 393, 395 (1905); **244**, 641, 643 (1906); **246**, 373 (1908). — Tomae und Lehr, Arch. **244**, 653, 664 (1906). — Traube, B. **41**, 777 (1908); **42**, 246, 666, 3298 (1909).

Abscheidung von Aldehyden in Form der schwerlöslichen Verbindungen mit naphthionsaurem Natrium oder Barium: Erdmann, Ann. **247**, 325 (1888). — D. R. P. 124 229 (1901).

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. (6), **8**, 9 (1900). — Ch. News **79**, 119 (1900). — Siehe auch Kerp, Arb. Kais. Gesundh. **21**, 180 (1904). — Mathieu, Rev. intern. falsif. **17**, 43 (1904). — Stewart, Proc. **21**, 13 (1905). — Bucherer und Schwalbe, B. **39**, 2814 (1906).

[2]) B. **31**, 3315 (1898); **32**, 412 (1899). — Kleber, Pharm. Review. **22**, 94 (1904). — Burgers, Analyst **29**, 78 (1904). — Sadtler, Am. Journ. Pharm. **76**, 84 (1904). — Soc. Ind. **23**, 303 (1904). — Roure-Bertrand Fils, B. (1), **10**, 68 (1904); (2), **1**, 70 (1905). — Seyewetz und Gibello, Bull. (3), **31**, 691 (1905). — Seyewetz und Bardin, Bull. (3), **33**, 1000 (1905). — Rothmund, M. **26**, 1548 (1905). — Berg und Sherman, Am. soc. **27**, 132 (1905). — Berté, Ch. Ztg. **29**, 805 (1905). — Schimmel, Bericht f. 1905, S. 51.

[3]) Liebig, Ann. **14**, 133 (1835). — Strecker, Ann. **130**, 218 (1864). — Wurtz, C. r. **74**, 1361 (1872). — Erlenmeyer und Siegel, Ann. **176**, 343 (1875). — Lipp, Ann. **205**, 1 (1880); **211**, 357 (1882). — Waage, M. **4**, 709 (1883).

### 3. Aldolkondensation[1]).

Nach Lieben kann man die Aldehyde in drei Gruppen teilen:

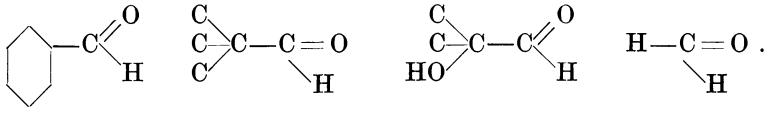
1. Solche, in denen die $C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ Gruppe an einen primären Rest gebunden ist:

$$CH_3—C\overset{O}{\underset{H}{<}} \quad \text{und} \quad R—CH_2—C\overset{O}{\underset{H}{<}} ;$$

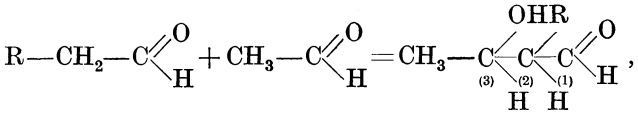
2. Sekundäre Aldehyde:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH—C\overset{O}{\underset{H}{<}} ;$$

3. Aldehyde, welche die COH-Gruppe entweder an tertiären Kohlenstoff, oder an C und OH, oder an Wasserstoff gebunden enthalten:



Die Aldehyde der ersten Gruppe geben Aldole (mit Aldehyden aller Gruppen) und bei energischerer Einwirkung des Kondensationsmittels meist ungesättigte Aldehyde:



indem sich das in (2) befindliche H mit dem in 3 befindlichen OH als Wasser abspaltet.

Damit diese Reaktion möglich ist, muß das Aldol also in (2) ein H-Atom tragen: Die Aldole aus Aldehyden der ersten Gruppen mit solchen derselben, oder der dritten Gruppe, genügen diesen Bedingungen stets, die Aldole, die mit Aldehyden der zweiten Gruppe entstehn, nur selten (Propion- mit Isobutyraldehyd) und geben daher meist keine ungesättigten Aldehyde.

Die Aldehyde der zweiten Gruppe besitzen in (2) nur einen Wasserstoff; sie können untereinander wohl Aldole, aber keine ungesättigten Aldehyde bilden.

Die Aldehyde der dritten Gruppe können untereinander weder Aldole noch ungesättigte Aldehyde bilden, wohl aber mit Aldehyden der beiden andern Gruppen Aldole und mit Aldehyden der ersten Gruppe auch ungesättigte Aldehyde, wobei sie stets nur mit ihrem Aldehydsauerstoff an der Kondensation beteiligt sind (Perkinsche Reaktion).

Für diese Gruppe charakteristisch ist die Reaktion von Cannizzaro[2]) (siehe weiter unten).

---

[1]) Lieben, M. **4**, 11 (1883); **22**, 289 (1901). — Franke und Kohn, M. **19**, 354 (1898). — Franke, M. **21**, 1122 (1900). — Nef, Ann. **318**, 160 (1901). — Rosinger, M. **22**, 545 (1901). — Ann. **322**, 131 (1902). — Neustädter, M. **27**, 879 (1906). — Ann. **351**, 294 (1907). — Mc Leod, Am. **37**, 20 (1907).

[2]) Nach Lieben, M. **22**, 398, Anm. (1901), sind übrigens wahrscheinlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch die andern Gruppen von Aldehyden der Reaktion von Cannizzaro zugänglich.

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 kondensierendes Agens für die Aldolbildung (bei 8—15°) verwendet man Kaliumcarbonatlösung; für die Bildung der ungesättigten Aldehyde entweder auch Kaliumcarbonat, das bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur dauernd 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 Natriumverbindungen[1]).

Reaktion von Cannizzaro[2]). Aldehyde, die in direkter Bindung keinen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff besitzen (Gruppe 3 nach der Liebenschen Einteilung), werden durch Alkalien derart angegriffen, daß gleiche Mengen Alkohol und Säure gebildet werden.

Aromatische Aldehyde schüttelt man mit einer Lösung von 3 Teilen Kaliumhydroxyd in 2 Teilen Wasser und läßt diese Emulsion mehrere Stunden stehn. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure krystallisiert aus, der Alkohol wird ausgeäthert oder mit Wasserdampf übergetrieben und von anhaftendem Aldehyd mit Bisulfitlösung[3]) befreit.

Bei den Aldehyden der Fettreihe usw. ist im allgemeinen (Formaldehyd, Furaldehyd[4]) und Bromisobutyraldehyd[5]), Formisobutyraldol[6]) usw.) der Reaktionsverlauf der gleiche. Einzelne Aldehyde indes (Isobutyraldehyd[7]) liefern neben der entsprechenden Säure den Alkohol des zugehörigen Aldols, also ein Glykol[8]). — 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).

Über die Einwirkung von Aluminiumalkoholaten auf aliphatische Aldehyde siehe Tschitschenko, C. **1906**, II, 1309, 1552.

---

[1]) Michael und Kopp, Am. **5**, 182 (1884). — Hans Meyer und Beer, M. **34**, 649 (1913).

[2]) Wöhler und Liebig, Ann. **3**, 249 (1832); **22**, 1 (1837). — Cannizzaro, Ann. **88**, 129 (1853). — Kraut, Ann. **92**, 67 (1854). — R. Meyer, B. **14**, 2394 (1881). — Claisen, B. **20**, 646 (1887). — Franke, M. **21**, 1122 (1900). — Lieben, M. **22**, 302, 308 (1901). — Auerbach, B. **38**, 2833 (1905). — H. und A. Euler, B. **38**, 2551 (1905); **39**, 36 (1906). — Neustädter, Ann. **351**, 295 (1907). — Tischtschenko, Woelz und Rabzewitsch-Lubkowsky, Russ. **44**, 138 (1912). — J. pr. (2), **86**, 322 (1912).

[3]) Siehe hierzu Meisenheimer, B. **41**, 1420 (1908).

[4]) Wessely, M. **21**, 216 (1900); **22**, 66 (1901).

[5]) Schiff, Ann. **239**, 374 (1887); **261**, 254 (1891). — Wissel und Tollens, Ann. **272**, 291 (1893).

[6]) Franke, M. **21**, 1122 (1900).

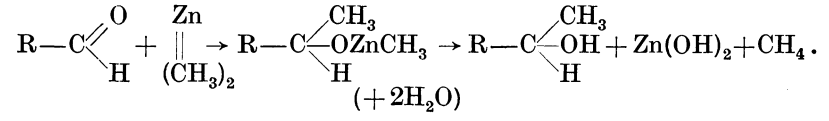
[7]) Übrigens gibt nach Lederer, M. **22**, 536 (1901) der Isobutyraldehyd beim Erwärmen mit wäßriger Barytlösung unter Druck quantitativ die Cannizzarosche Reaktion.

Anderseits zeigen die drei Oxybenzaldehyde die Reaktion nicht, und bei den Nitrobenzaldehyden ist der Reaktionsverlauf ein anormaler. Maier, B. **34**, 4132 (1901). — Raikow und Raschtanow, Öst. Ch. Ztg. **5**, 169 (1902).

[8]) Fossek, M. **4**, 663 (1883).

### 4. Verhalten gegen Zinkalkyl[1] [2]).

Mit Zinkmethyl und Zinkäthyl reagieren alle Aldehyde derart, daß 1 Molekül Zinkalkyl addiert wird. Auf Zusatz von Wasser entstehn daraus sekundäre Alkohole:



Die höhern Zinkalkyle bewirken Reduktion der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen[2]). Bei den chlorierten Aldehyden erfolgt diese Reduktion schon durch Zinkäthyl[3]).

Das Verhalten zu den Zinkalkylen ist ganz besonders charakteristisch, denn es ist eine für alle Aldehyde ganz allgemeine eigentümliche Reaktion, die weder den isomeren Oxyden der zweiwertigen Radikale[4]) noch den Ketonen zukommt (Wagner).

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, im Verlauf von Tagen, selbst Wochen, so daß man gut tut, den Vorgang durch geeignetes Anwärmen zu beschleunigen.

Zur Ausführung der Reaktion kann man nach Granichstädten und Werner[5]) 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 Kohlendioxyd, das vorher mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird, füllen zu können. Zur Eintragung des Zinkäthyls, das in Röhrchen eingeschmolzen gewogen wird, dient ein Vorstoß, in den das Röhrchen mittels eines Korks luftdicht eingesetzt wird. Die vorher angefeilte Rohrspitze reicht in eine Drahtschlinge, die durch einen seitlichen Rohransatz geführt wird. Durch Anziehen des herausragenden Drahtendes gelingt es, die Spitze abzubrechen und so das Zinkäthyl in den geschloßnen und mit Kohlendioxyd gefüllten Apparat einzuführen. Der Kork mit der entleerten Röhre wird rasch durch einen andern mit gebogenem Tropftrichter ersetzt, durch den man zuerst die in Reaktion zu bringende Flüssigkeit und später das zur Zersetzung des additionellen Zwischenprodukts 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, doch ist es besser, den Kolben noch einige Zeit lang nach dem Eintreten dieses Moments stehn zu lassen und dann erst die Zersetzung vorzunehmen. Zu dem durch kaltes Wasser abzukühlenden Reaktionsprodukt muß entweder viel Wasser mit einem Mal zugesetzt werden, oder das Reaktionsprodukt muß allmählich in kaltes Wasser gegossen werden. Letzteres ist zu empfehlen, wenn das Reaktionsprodukt nicht ganz dickflüssig ist.

---

[1]) Wagner, Ann. **181**, 261 (1876). — B. **10**, 714 (1877); **14**, 2556 (1881).

[2]) Wagner, Russ. **16**, 283 (1884).

[3]) Garzarolli-Thurnlackh, Ann. **210**, 63 (1881). — B. **14**, 2759 (1881); **15**, 2619 (1882). — Ann. **213**, 369 (1882); **223**, 149, 166 (1883).

[4]) Siehe S. 761.

[5]) M. **22**, 316 (1901).

5. Reaktion von Angeli und Rimini[1]). (Nitroxylreaktion.)

Die Salze der sog. Nitrohydroxylaminsäure zerfallen leicht in salpetrige Säure und den Rest :NOH (Nitroxyl[2]):

$$\begin{matrix} NOOH \\ \| \\ NOH \end{matrix} = NOOH + :NOH ,$$

der von Aldehyden und Dialdehyden (Glyoxal[3]) unter Bildung einer Hydroxamsäure addiert wird (Angeli):

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + :NOH = R \cdot C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NOH \end{matrix} .$$

Die Reaktion verläuft quantitativ und die entstandenen Hydroxamsäuren sind leicht mit der Eisenreaktion nachzuweisen, aber die gleichzeitig entstehende salpetrige Säure wirkt in saurer Lösung zerstörend auf die Reaktionsprodukte.

Man verwendet daher zweckmäßig zur Ausführung der Nitroxylreaktion die von Piloty[4]) entdeckte Benzsulfhydroxamsäure, die in derselben Weise auf Aldehyde einwirkt, indem sie nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2—NHOH \quad = \quad C_6H_5SO_2H + :NOH$$

in Nitroxyl und Benzolsulfinsäure zerfällt (Rimini).

Darstellung der Benzsulfhydroxamsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz bereitet man sich eine Hydroxylaminlösung, nach der Vorschrift von Wohl[5]), indem man 130 g Hydroxylaminchlorhydrat in 45 ccm heißem Wasser löst und dazu eine noch warme Lösung von 42.5 g Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol in so langsamem Strom einfließen läßt, daß kein Aufkochen eintritt, und nach dem Erkalten vom ausgeschiednen Chlornatrium filtriert. Diese Lösung verdünnt man mit weitern 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfochlorid ein, wobei geringe Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiednes Hydroxylaminchlorhydrat wird der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt. Außer salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzolsulfosaures Hydroxylamin und Benzsulfhydroxamsäure. Zur Isolierung der letztern wird der weiße Krystallbrei dreimal mit je 200 ccm absolutem Äther durchgerührt und filtriert. Nach dem

---

[1]) Angeli, Gazz. **26**, II, 17 (1896). — Ch. Ztg. **20**, 176 (1896). — Atti Linc. (5), **5**, 120 (1896). — B. **29**, 1884 (1896). — Gazz. **27**, II, 357 (1897). — Angeli und Angelico, Gazz. **30**, I, 593 (1900). — Atti Linc. (5), **9**, II, 44 (1900); **10**, I, 164 (1901). — Angelico und Fanara, Gazz. **31**, II, 15 (1901). — Rimini, Gazz. **31**, II, 84 (1901). — Angeli, Angelico und Scurti, Atti Linc. (5), **11**, I, 555 (1902). — Angeli und Angelico, Gazz. **33**, II, 239 (1903). — Velardi, Soc. chim. di Roma 24. April (1904). — Gazz. **34**, 2, 66 (1904). — Angeli, Mem. Acc. Linc. **5**, 107 (1905). — Ciamician und Silber, B. **40**, 2422 (1907). — Ciusa, Atti Linc. (5), **16**, II, 199 (1907). — Paolini, Gazz. **37**, II, 87 (1907). — Ciamician, B. **41**, 1073 (1908). — Ciamician und Silber, B. **41**, 1930, 1932 (1908); **43**, 1342 (1910). — Rimini, R. J. Lomb. Rend. **47**, 110 (1914).

[2]) NOH kann als Anhydrid des Dioxyammoniaks betrachtet werden.

[3]) Mit Nitrosoprodukten entstehn Nitrosohydroxylamine, mit sekundären Aminen Tetrazone. Angeli und Angelico, Gazz. **33**, (II), 239 (1903).

[4]) B. **29**, 1559 (1896).

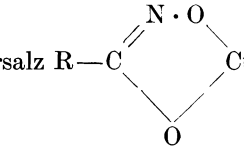
[5]) B. **26**, 730 (1893). — Siehe auch S. 660.

Verjagen des Äthers bleibt eine farblose, blättrig-krystallinische Masse zurück, der meist ein scharfer Geruch anhaftet. Diesen verdankt die Substanz geringen Mengen einer Verunreinigung, von der sie leicht durch Waschen mit Chloroform auf dem Tonteller befreit werden kann. Einmal aus Wasser umkrystallisiert ist das Produkt völlig rein. Die Ausbeute beträgt auf Benzolsulfochlorid bezogen ca. 75 Proz. der Theorie.

Die Säure krystallisiert aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind, oder in kompakten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Beim Stehn der wäßrigen Lösung tritt unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulfhydroxamsäure Zersetzung ein, während die trockne Substanz völlig haltbar ist. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, leicht auch in warmem, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Toluol, Benzol, Chloroform usw. Ihr Geruch ist recht schwach und erinnert an den der aromatischen Mercaptane. Sie schmilzt nicht scharf gegen 126° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

### Ausführung der Reaktion[1]).

Man löst in einem Kochkölbchen 1 Molekül Aldehyd in wenig reinem Alkohol, fügt 2 Moleküle Kalilauge (doppelt normal) hinzu und trägt unter Schütteln 1 Molekül Pilotysche Säure ein. Es darf dabei keine Gasentwicklung stattfinden. Wenn klare Lösung eingetreten ist, fügt man noch 1 Molekül Kalilauge hinzu. Man läßt $^1/_2$ Stunde stehn, destilliert den Alkohol ab, läßt erkalten und neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, filtriert und fällt die gebildete Hydroxamsäure mit Kupferacetat.

Das blaue oder grüne Kupfersalz  wird gut mit Wasser

und Aceton oder Äther gewaschen, in wenig Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis es 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 die Hydroxamsäure, ohne das Kupfersalz abscheiden zu müssen, aus dem Reaktionsprodukt durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure (Indicator: Methylorange) nahezu rein ausfällen.

Die Hydroxamsäuren werden in saurer und neutraler Lösung durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt.

Kocht man die Hydroxamsäuren mehrere Stunden mit 20proz. Schwefelsäure, so werden sie hydrolysiert und man erhält die dem Aldehyd entsprechende Säure[2]).

Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonal zeigen die Nitroxylreaktion nicht[3]), ebensowenig Salicylaldehyd, Helicin, Amino-

[1]) Siehe auch Ciamician und Silber, B. **40**, 2422 (1907).

[2]) Angeli, Mem. Acc. Linc. **5**, 107 (1905). — Ciamician, B. **41**, 1075 (1908).

[3]) Angeli, Privatmitteilung an Ciamician und Silber, B. **35**, 1996 (1902). — Plancher und Ponti, Atti Linc. (5), **16**, I, 130 (1907). — Angeli und Marchetti, Atti Linc. (5), **17**, II, 360 (1908).

valerianaldehyd, Formylacetophenon, Lävulinaldehyd, Glucoson, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Glucose, Lactose, Opiansäure und Pyrrol-, Indol- und Methylindolaldehyd[1]).

Die Angelische Reaktion hat sich in vielen Fällen, wesentlich auch zum Isolieren und Bestimmen von Aldehyden neben Ketonen sehr bewährt.

Zur quantitativen Bestimmung des Aldehyds wird das gut gewaschene Kupfersalz der Hydroxamsäure gewogen. Ciamician, B. **41**, 1079 (1908).

Unter Umständen zeigen allerdings auch gewisse Ketone[2]) die Reaktion[3]). In solchen Fällen ist Überschuß von Alkali zu vermeiden und die Reaktion am besten mit dem Natriumsalz der Pilotyschen Säure auszuführen[4]).

Die Flüssigkeit soll deutlich, aber nicht stark alkalisch sein.

Nach Lebedew[5]) versagt die Reaktion bei Gegenwart von Ammoniak.

## IV. Kondensationsreaktionen.

### a) Die Doebnersche Reaktion[6]).

Wenn irgend ein Aldehyd (1 Mol.) mit Benztraubensäure (1 Mol.) und $\beta$-Naphthylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammentrifft, so findet Bildung von $\alpha$-Alkyl-$\beta$-naphthocinchoninsäure statt, entsprechend der Gleichung:

$$R\cdot CHO + CH_3\cdot CO\cdot COOH + C_{10}H_7NH_2 = C_{10}H_6\begin{cases} N{:}CR \\ | \\ C{:}CH \\ | \\ COOH \end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Die Reaktion geht, besonders in ätherischer Lösung, schon in der Kälte 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 Überschuß des letztern — bzw. eine hinreichende Menge des auf Aldehyd zu prüfenden Öls — werden in mindestens 90proz. Alkohol[7]) gelöst, zu der Mischung wird $\beta$-Naphthylamin (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 $\alpha$-Alkyl-$\beta$-naphthocinchoninsäure, die das in dem Aldehyd R · CHO vorhandene Radikal enthält, in krystallinischem Zustand 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.

---

[1]) Angeli und Angelico, Gazz. **33**, II, 245 (1903). — Ciusa, Gazz. **37**, II, 538 (1907).

[2]) Die durch überschüssiges Alkali leicht Benzaldehyd od. dgl. geben, z. B. Benzoin oder Benzil.

[3]) Balbiano, Atti Linc. (5), **20**, II, 245 (1911); (5), **22**, I, 575 (1913).

[4]) Angeli, Atti Linc. (5), **20**, II, 445 (1911); **21**, I, 622, 851 (1912).

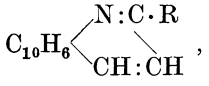
[5]) B. **47**, 672 (1914).

[6]) B. **27**, 352 (1894). — Borsche, B. **41**, 3884 (1908). — v. Buttlar-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910), S. 12. — Über den Mechanismus dieser Reaktion siehe Simon und Mauguin, C. r. **144**, 1275 (1907). — Ciusa, Atti Linc. (5), **23**, II, 262 (1914).

[7]) Methylalkohol verbessert die Ausbeute: Boehm u. Bournot, B. **48**, 1571 (1915).

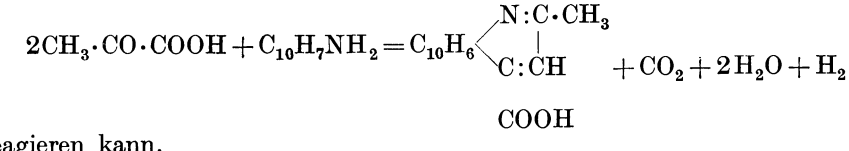
Die α-Alkyl-β-naphthocinchoninsäuren sind in Wasser, absolutem Alkohol und Äther sehr schwer löslich, leichter in heißem Weingeist, und lassen sich daraus leicht umkrystallisieren. Besonders gut krystallisieren sie aus einer heißen Mischung von Alkohol und konzentrierter Salzsäure als salzsaure Salze aus; letztere besitzen meist 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-naphthocinchoninsäuren liegen meist zwischen 200 und 300° und sind für die einzelnen Aldehyde charakteristisch. Ein weitres Kennzeichen bilden die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstehenden α-Alkyl-β-naphthochinoline:



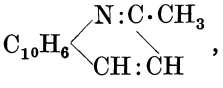
die größtenteils gut krystallisieren und durch die Bildung gelbroter Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen ölige Beschaffenheit.

Bei Ausführung der erwähnten Reaktion ist zu berücksichtigen, daß bei Abwesenheit von Aldehyden die Brenztraubensäure allein unter partieller Spaltung in Acetaldehyd und Kohlendioxyd mit dem β-Naphthylamin unter Bildung der α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure:



reagieren kann.

Letztere Säure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser[1]), das schon bei längerm Stehn im Exsiccator abgegeben wird, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 310° und geht beim Erhitzen in β-Naphthochinaldin:



Smp. 82°, über.

Sind aber andre Aldehyde als Acetaldehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl-β-naphthocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehn dann nur die Säuren, welche das in dem betreffenden Aldehyd vorhandene Alkoholradikal in α-Stellung enthalten.

Die genannte Reaktion ist ausschließlich den Aldehyden eigentümlich, und tritt nicht bei den andern Körperklassen, die ebenfalls die Carbonylgruppe enthalten — den Ketonen, Lactonen und den Aldehyden zweibasischer Säuren — ein. Wird z. B. ein Keton mit Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in Reaktion gebracht, so wirken allein die beiden letztern Reagenzien unter Bildung der α-Methyl-β-naphthocinchoninsäure aufeinander ein[1])[2]). — Es reagieren auch manche Aldehyde (Pyrrolaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd), welche die Reaktion von Angeli nicht zeigen[3]).

---

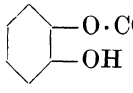
[1]) Wegscheider, M. **17**, 114 (1896).

[2]) Anderseits kann es vorkommen, daß eine sehr reaktive Aldehydsäure direkt und ausschließlich mit dem β-Naphthylamin reagiert: Liebermann, B. **29**, 174 (1896).

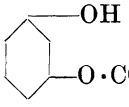
[3]) Ciusi, Atti Linc. (5), **16**, II, 199 (1907).

b) Die Reaktion von Einhorn[1]).

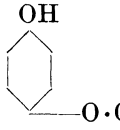
Brenzcatechinkohlensäurehydrazid:



Smp. 164—165°, Resorcinkohlensäurehydrazid:



Smp. 160°, und Hydrochinonkohlensäurehydrazid:



Smp. 174°, sind nach Einhorn spezifische Aldehydreagenzien, die gegenüber ähnlichen Verbindungen die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien zu lösen und mit Säuren wieder unzersetzt auszufallen.

Darstellung der Kohlensäurehydrazide.

$\alpha$) Brenzcatechinkohlensäurehydrazid. Man schüttelt eine gut gekühlte, wäßrige Lösung von 73.8 g Brenzcatechin und 53.3 g Ätznatron mit einer 66 g Phosgen enthaltenden, etwa 20 proz. Phosgen-Toluollösung durch, wobei sich sofort etwa 47 g Brenzcatechincarbonat abscheiden, die man abfiltriert, während beim Destillieren der Toluollösung noch weitre 25 g gewonnen werden.

Zu einer alkoholischen Lösung von je 5 g Carbonat fügt man die 1.9 g Base entsprechende Menge der nach Curtius und Schultz[2]) erhältlichen, bei 105—117° destillierenden wäßrigen Hydrazinlösung, nach dem Versetzen mit Alkohol, unter Kühlen 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°.

$\beta$) Resorcinkohlensäurehydrazid. In eine mit Eis gekühlte Lösung von 30 g Resorcin in 250 g Pyridin trägt man unter häufigem Umschütteln 25 g gelöstes Phosgen ein, wobei sich eine gelatinöse gelb-rötliche Masse abscheidet, die man nach etwa $^1/_2$ Stunde in Wasser schüttet. So erhält man das Resorcincarbonat als amorphes, feines, weißes Pulver, das man abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure und Wasser wäscht und dann auf Ton trocknet.

10 Teile gut getrocknetes und gepulvertes Carbonat suspendiert man in absolutem Alkohol und fügt unter Eiskühlung eine konzentrierte alkoholische Lösung von 4 Teilen Hydrazinhydrat hinzu. Die anfangs heftige Reaktion wird auf dem Wasserbad zu Ende geführt und die Masse, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, schnell unter Eiskühlung zur Krystallisation

[1]) Ann. **300**, 135 (1898); **317**, 190 (1901).
[2]) J. pr. (2), **42**, 522 (1890).

gebracht. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge erhält man weitre Mengen Hydrazid. Weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol) Smp. 160°.

γ) Hydrochinonkohlensäurehydrazid. Das Carbonat wird, genau so, wie beim Resorcin angegeben, bereitet, als unlösliches rot-gelbes Pulver erhalten. Je 5 g werden mit Benzol durchtränkt, mit einer alkoholischen Lösung von 2 g Hydrazin versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Dann kocht man die Reaktionsmasse mit viel Alkohol aus, der unangegriffenes Carbonat ungelöst läßt, und erhält so das Hydrazid als krystallinisches, weißes Pulver vom Smp. 168°.

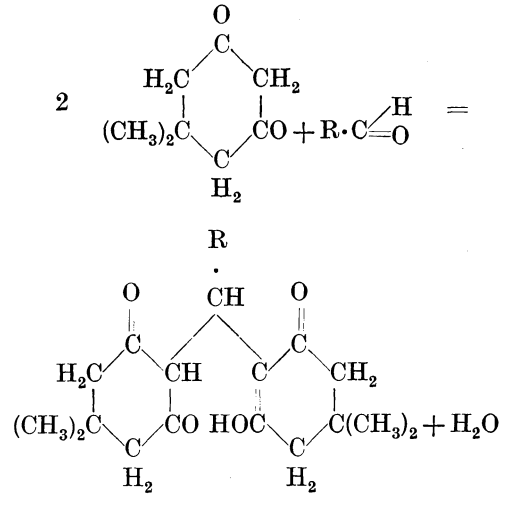
Darstellung der Kondensationsprodukte mit Aldehyden.

Diese werden leicht erhalten, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Hydrazidlösung die molekulare Menge Aldehyd gibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, oder, falls 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 Reaktion erzwingen.

c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin.

Bei dieser von Vorländer[1]) aufgefundenen Reaktion verbindet sich 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. Dimethylhydroresorcin unter Austritt eines Moleküls Wasser:



Die Reaktion verläuft ohne Anwendung eines Kondensationsmittels in der wäßrigen oder alkoholischen Lösung schon bei Zimmertemperatur außerordentlich glatt. Gelindes Erwärmen beschleunigt im allgemeinen die Abscheidung des Kondensationsprodukts. Es entstehn gut krystallisierende Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden, die Alkylidenbisdimethylhydroresorcine.

[1]) Ann. **294**, 252 (1897). — Kalkow, Diss. Halle (1897). — B. **30**, 1801 (1897). — Strauß, Diss. Halle (1899). — Volkholz, Diss. Halle (1902). — Neumann, Diss. Leipzig (1906).

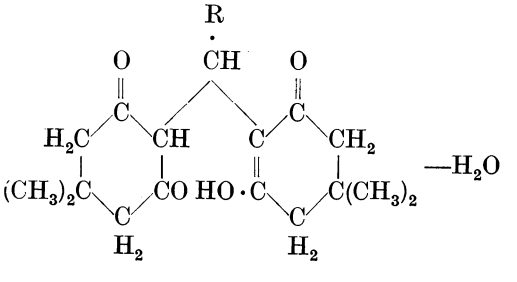
Von den Hydroresorcinen eignet sich das Dimethylhydroresorcin besonders als Aldehydreagens, weil es leicht und in guter Ausbeute aus Mesityloxyd und Malonsäureester dargestellt werden kann und, im Gegensatz zum Hydroresorcin selbst, auch bei langem Aufbewahren vollständig unverändert bleibt. Es ist ferner im Gegensatz zu den übrigen Hydroresorcinen gegen Säuren und Alkalien beständig, eine Eigenschaft, die sich auch den Alkylidenderivaten mitteilt.

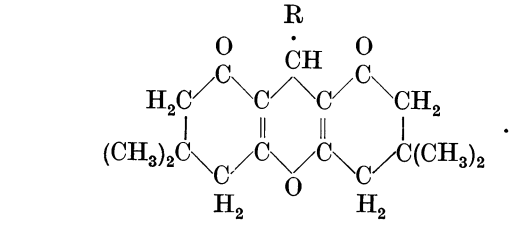
Die Alkylidenbisdimethylhydroresorcine sind Säuren; sie kennzeichnen sich durch ihre Löslichkeit in Soda und durch die Färbungen, die ihre alkoholischen Lösungen als Ketoenole mit Eisenchlorid hervorrufen. Ihre Schmelzpunkte sind oft nicht ganz scharf, da die Verbindungen beim Erhitzen teilweise in Anhydride übergehn.

Diese Umwandlung in Anhydride vollzieht sich mit verschiedner Leichtigkeit bei Behandlung der Säuren mit wasserentziehenden Mitteln. Während einige Kondensationsprodukte schon bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol oder Schwefelsäure und Alkohol anhydrisiert werden, wie die Acet-, Propion- und Benzaldehydverbindungen, erfolgt bei andern dieser Übergang erst durch Erhitzen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Auch durch Einwirkung von Dimethylhydroresorcin auf den Aldehyd bei Gegenwart von Eisessig oder auch von verdünnten Mineralsäuren gelangt man direkt zu dem Anhydrid.

Salicylaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd geben direkt Anhydride.

Die Anhydrisierung erfolgt am Enol-Hydroxyl:




Von den Säureverbindungen unterscheiden sich die Anhydride durch ihre Unlöslichkeit in Soda und ihr indifferentes Verhalten gegen Eisenchlorid. Ihre Schmelzpunkte liegen teils höher, teils tiefer als die der Säureverbindungen.

Vor den meisten andern bisher bekannten Aldehydreagenzien hat das Dimethylhydroresorcin den Vorzug, daß es mit Ketonen im allgemeinen keine Kondensationsprodukte liefert.

Diacetyl und Isatin geben indessen ebenfalls Kondensationsprodukte, wenn man die Komponenten unter Eisessigzusatz erhitzt[1]).

[1]) Neumann, Diss. Leipzig (1906), S. 53.

Darstellung von Dimethylhydroresorcin[1]).

Man löst 23 g metallisches Natrium in 375 ccm absolutem Alkohol, gibt zu der Lösung 170 g Malonsäureester und 100 g rektifiziertes Mesityloxyd und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. Das Gemenge versetzt man sodann mit 700 g 18 proz. Kalilauge (spez. Gew. 1.157) und kocht weitre 6 Stunden.

Zu der noch warmen Masse fügt man verdünnte Salzsäure (spez. Gew. 1.055) bis zur Reaktion auf Lackmus und destilliert den Alkohol ab, wobei sich zuweilen unter Kohlendioxydentwicklung etwas Harz abscheidet, besonders wenn das Mesityloxyd nicht frisch destilliert ist. Die dunkelbraune, jetzt wieder alkalisch reagierende Flüssigkeit wird sodann zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt. Setzt man nun, unter weiterm Erhitzen, wiederum verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Methylorange hinzu, so fällt Dimethylhydroresorcin aus. Man läßt bis zum völligen Erkalten stehn. Beim Aufkochen des Filtrats scheidet sich noch ein Teil des Reaktionsprodukts ab. Ausbeute etwa 120 g.

d) Weitre Aldehydreaktionen.

Einwirkung von Phosphortrichlorid (Bildung von Oxyphosphinsäuren) siehe Fossek, B. **17**, 204 (1884). — M. **5**, 627 (1884); **7**, 20 (1886).

Reaktion mit Resorcin (Michael und Ryder[2]). Einige Tropfen der flüssigen Substanz oder eine konzentrierte alkoholische Lösung werden mit einer alkoholischen Resorcinlösung und einer Spur Salzsäure versetzt und eine 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 1 Teil Resorcin und 2 Teilen absolutem Alkohol bestehn, denen man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure zufügt.

Oftmals tritt die Reaktion schon beim Stehn in der Kälte ein und es scheidet sich auch ohne Wasserzusatz ein Harz aus.

Bei der Opiansäure[3]) versagt die Reaktion.

Reaktion mit Dithiocarbazinsäureestern (Thiobiazolbildung): Busch, J. pr. (2), **60**, 25 (1899).

Spektroskopische Unterscheidung von Aldehyden und Ketonen auf Grund der Reaktion mit Hämoglobin: Bruylants, Bull. Ac. roy. Belg. **1907**, 217.

Zweiter Abschnitt.

## Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe.

### 1. Methode von Strache[4]).

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 siedender Fehlingscher Lösung, die allen Stickstoff, auch aus etwa mit gebildeten Hydraziden, freimacht, das entstandene Hydrazon aber nicht angreift:

$$C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O\,.$$

[1]) Volkholz, Diss. Halle (1902), S. 12.

[2]) Am. **9**, 134 (1887). — Vgl. Baeyer, B. **5**, 338 (1872); **19**, 1389 (1881). — Michael, Am. **5**, 338 (1883). — Michael und Comey, Am. **5**, 349 (1883).

[3]) Wegscheider, M. **17**, 113 (1896).

[4]) M. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892). — Jolles, Öst. Apoth.-Ztg. **30**, 198 (1892). — Benedikt und Strache, M. **14**, 270 (1893). — Kitt, Ch. Ztg. **22**, 338 (1898).

Die Fehlingsche Lösung wird durch Mischen gleicher Volumina einer Kupfervitriollösung, die 70 g krystallisiertes Kupfersulfat im Liter enthält, mit alkalischer Seignettesalzlösung (350 g Seignettesalz und 260 g Kaliumhydroxyd im Liter) hergestellt.

Man hält außerdem eine 10 proz. Lösung von essigsaurem Natrium und eine ca. 5 proz. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorrätig.

### Ausführung der Carbonylbestimmung.

Die zu untersuchende Substanz (0.1—0.5 g) wird in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben mit einer genau abgemeßnen Menge Hydrazinlösung und deren $1^1/_2$facher Menge essigsaurem Natrium und Wasser auf etwa 50 ccm gebracht und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 ccm heraus und bringt sie in den Hahntrichter des weiter unten beschriebnen Apparats.

Die Menge des Hydrazinsalzes, das man in einer Bürette abmißt, ist womöglich so zu wählen, daß 15—30 ccm Stickstoff entwickelt werden.

200 ccm Fehlingsche Lösung werden in einem etwa $^3/_4$ bis 1 Liter fassenden Kolben *A* (Fig. 252) zum Sieden erhitzt und aus dem Kolben *B* ein heftiger Strom Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte, lästige Stoßen zu vermeiden.

Sobald dem Rohr *R* ein starker Dampfstrom entweicht, wird es unter Wasser in die Wanne *W* gebracht. Das umgebogne Ende *E* ist mit einem Kautschukschlauch überzogen.

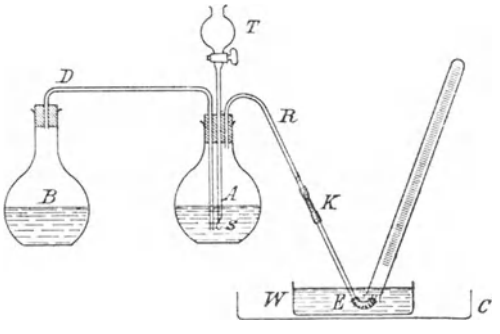


Fig. 252. Apparat von Strache.

Man setzt das Kochen fort, bis alle Luft aus dem Apparat durch Wasserdampf verdrängt ist.

Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre *D* und *R* nicht weiter als bis zum Rand 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 gefundnen Wert statt des theoretischen der Rechnung zugrunde.

### Titerstellung der Phenylhydrazinlösung.

Da 1 g salzsaures Phenylhydrazin rund 155 ccm Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 ccm der 5 proz. Lösung, die auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlösung versetzt werden usw., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde.

Nach dem Aufsetzen des Meßrohrs kann die Phenylhydrazinlösung durch den Tropftrichter *T*, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparats mit Wasser gefüllt worden ist, eingelassen werden.

Das Trichterrohr ist am untern Ende *S* ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen zu vermeiden.

War die einfließende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst das Sperrwasser durch die plötzliche Abkühlung 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 2—3 Minuten beansprucht.

Das Meßrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne, die sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, nehmen zu können, verdrängt man den Inhalt der Wanne nach dem Herausheben des Rohrs *R* durch kaltes Wasser. Die flache Tasse *C* nimmt das Überlaufende auf.

### Ausführung des Versuchs.

Nach Beendigung der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, eventuell noch ein zweiter und dritter, durchgeführt.

200 ccm Fehlingscher Lösung reichen vollständig aus, um 150 ccm Stickstoff freizumachen, also bequem für drei bis vier Carbonylbestimmungen.

In dem Meßrohr, auf dessen Wassersäule ein Tröpfchen des durch die Reaktion gebildeten Benzols schwimmt, läßt man nun noch mit einer unten umgebognen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und liest nach einiger Zeit in üblicher Weise ab.

Die Reduktion des Volumens auf 0° und 760 mm geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfs, vermehrt um die Tension des Wasserdampfs, entsprechend folgender Tabelle:

| Temperatur C° | Tension Benzol + Wasser mm | Temperatur C° | Tension Benzol + Wasser mm |
|---|---|---|---|
| 15 | 72.7 | 21 | 98.8 |
| 16 | 76.8 | 22 | 103.9 |
| 17 | 80.9 | 23 | 109.1 |
| 18 | 85.2 | 24 | 114.3 |
| 19 | 89.3 | 25 | 119.7 |
| 20 | 93.7 | | |

Wegen der hohen Tension des Benzoldampfs und der immerhin nicht absoluten Genauigkeit obiger zum Teil durch Interpolation aus den Regnaultschen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache[1]), das Benzol vor der Messung zu eliminieren. Man bringt zu diesem Zweck in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Zylinder (siehe Fig. 253), der nahezu die Höhe des Meßrohrs hat, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebognes U-Rohr, dessen kürzerer Schenkel zu einer Spitze ausgezogen ist, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohrs auf dem Boden aufsteht, einige Zentimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offne Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist mit einem Stückchen dickwandigem Kautschukschlauch mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Meßröhre, die den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzern Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man läßt nun

[1]) M. **14**, 273 (1893).

etwa 200 ccm Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzern Schenkels in kräftigem Strahl herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Meßrohr verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 ccm Wasser und hebt das Meßrohr aus dem engen Zylinder in einen weitern, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in dem dann die Ablesung erfolgt.

Aus dem auf 0° und 760 mm reduzierten Volumen $V_0$ berechnet sich der Gehalt an Carbonylsauerstoff nach der Gleichung:

$$O = (g \cdot V - 2V_0) \cdot 0{,}0012562 \cdot \frac{16}{28.02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g \cdot V - 2V_0) \cdot \frac{0{,}0718}{s} \%,$$

wenn

g das Gewicht des Hydrazinsalzes,
V das Volum des von 1 g dieses Salzes entwickelten Stickstoffs (theoretisch 154,63 ccm) und
s das Gewicht der Substanz bedeutet.

Wenn das entstandene Hydrazon in Wasser oder verdünntem Alkohol unlöslich ist, muß man, wo Gefahr vorliegt, daß sich ein Teil des Phenylhydrazins als Hydrazid usw. 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 mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens ein gebognes Glasröhrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschhahn trägt, und bläst, während man den Glashahn vorsichtig öffnet, ein wenig Flüssigkeit in den Kolben. Da der nun plötzlich entstehende Alkoholdampf zum Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, ev. selbst zu einer Explosion Anlaß geben kann, wenn man das Zufließenlassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, anderseits 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 Siedepunkt bildet (Hans Meyer[1]).

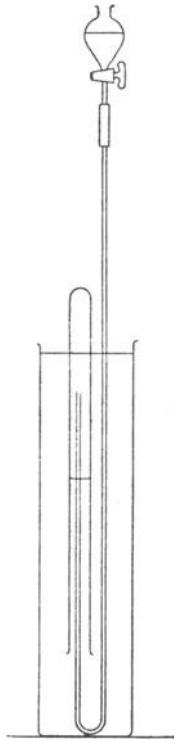


Fig. 253. Apparat nach Benedikt und Strache.

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angegeben, mit Äthylalkohol und Wasser zu entfernen.

Nach Riegler[2]) kann man bei Zimmertemperatur arbeiten, wenn man an Stelle der Fehlingschen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15proz. Kupfersulfatlösung und 15proz. Natronlauge verwendet.

Man nimmt alsdann die Bestimmung im Knop-Wagnerschen Azotometer[3]) vor.

---

[1]) Siehe S. 889.
[2]) Z. anal. **40**, 94 (1901).
[3]) Siehe S. 602.

### Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kaufler und Smith[1]).

Die wesentlichen Abänderungen der Stracheschen Vorschrift bei diesem Verfahren beziehen sich auf das Auffangen und die Messung des Stickstoffs. Sie bestehn in folgendem:

1. An Stelle von Dampf wird ein Kohlendioxydstrom zum Austreiben des Stickstoffs benutzt. Um zu verhüten, daß das Kohlendioxyd von der Fehlingschen Lösung absorbiert wird, ist eine Zwischenschicht von Paraffinöl vorgesehen, die auf der Reaktionsflüssigkeit aufschwimmt.
2. Das bei der Reaktion gebildete Benzol wird durch Salpeterschwefelsäure absorbiert, so daß die Berücksichtigung seiner Dampfspannung unnötig wird.
3. Der Stickstoff wird in einem gewöhnlichen Schiffschen Azotometer aufgefangen.

#### Ausführung der Bestimmung.

Ein gut gewaschner Kohlendioxydstrom wird aus dem Kippschen Apparat in die Flasche *B*, welche 750—1000 ccm faßt, geleitet. In *B* befinden

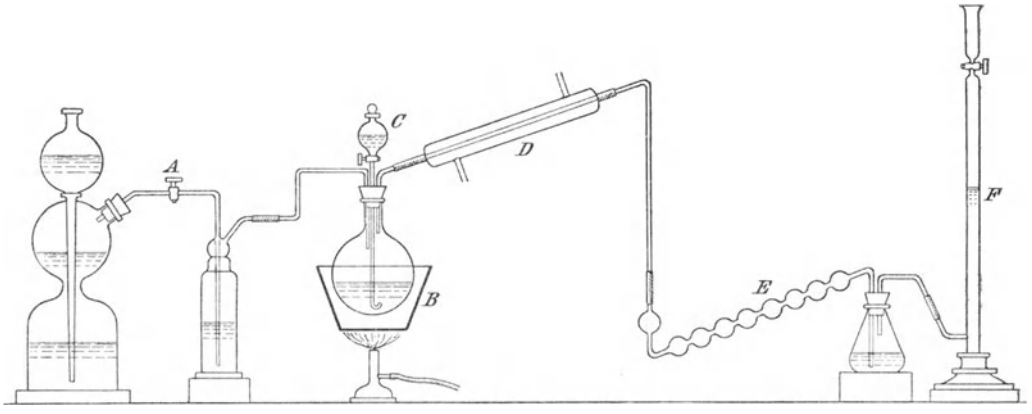



Fig. 254. Verfahren nach Kaufler und Smith.

sich 200 ccm Fehlingsche Lösung, auf der eine dünne Schicht Paraffinöl schwimmt. Das Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen.

*B* wird erhitzt und so lange Kohlendioxyd durchgeleitet, bis die im Schiffschen Apparat aufsteigenden Bläschen so gut wie vollständig absorbiert werden.

Nunmehr wird ein blinder Versuch mit 5proz. Phenylhydrazinlösung gemacht, um den individuellen Wirkungswert des Apparats zu ermitteln.

Hierzu werden 10 ccm genau abgemeßne Phenylhydrazinlösung mit 15 ccm Natriumacetatlösung gemischt und auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm Mischung werden in den Tropftrichter *C*, dessen capillar ausgezognes Ende sich unterhalb der Flüssigkeit befindet und aufwärts gebogen ist, hineinpipettiert. Der Stiel des Tropftrichters ist natürlich schon vor Beginn des Versuchs mit Wasser gefüllt worden.

Man läßt nun den Inhalt des Tropftrichters einfließen und spült zweimal mit heißem Wasser nach.

[1]) Ch. News **93**, 83 (1906).

Der Rückflußkühler *D* verhindert das Überdestillieren irgendwelcher Flüssigkeiten, nur der entwickelte Stickstoff und der Benzoldampf werden vom Kohlendioxyd in den Absorptionsapparat *E* getrieben. Hier wird alles Benzol durch ein Gemisch gleicher Moleküle Schwefelsäure und konz. Salpetersäure zurückgehalten [1]) und in einer folgenden Flasche der Stickstoff nochmals mit Wasser gewaschen.

Dann erfolgt Auffangen und Messen des Gases in der beim Verfahren nach Dumas üblichen Weise. Sofort nach dieser Titerstellung des Phenylhydrazins folgt die eigentliche Bestimmung.

Beispiel für die Berechnung.

1 ccm Phenylhydrazinlösung entwickelte 12.08 ccm Stickstoff bei 760 mm und 0°.

0.2686 g Substanz (Oxybenzaldehyd) wurden mit 10 ccm Phenylhydrazinlösung und 15 ccm Natriumacetatlösung erwärmt und auf 100 ccm aufgefüllt.

50 ccm der Mischung, entsprechend 0.1343 g Substanz, entwickelten 39.46 ccm Stickstoff (0°, 760 mm).

$(5 \times 12.08) = 60.40 - 39.46$ ccm $= 20.94$ ccm Stickstoff werden demnach durch den Aldehyd verbraucht.

1 ccm N ist 0.001252 g CO äquivalent.

20.94 ccm N entsprechen 0.02622 g CO, oder in Prozenten:

$$CO = \frac{0.02622 \times 100}{0.1343} = 19.52 .$$

### 2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze [2]).

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 etwa 50 proz. Alkohollösung von ungefähr $^1/_{100}$ normaler Konzentration erhalten wird.

Als Indikator dient Methylorange.

### 3. Jodometrische Methode von E. v. Meyer [3]).

Diese bequeme Methode (siehe S. 888) läßt sich nicht anwenden, wenn die Hydrazone nach der meist geübten Weise unter Benutzung von essigsaurem Natrium dargestellt wurden (Strache [4]), ist aber gut ausführbar, wenn man

---

[1]) Siehe dazu auch S. 879.

[2]) B. **34**, 1702 (1901). — Walther, Ph. C.-H. **41**, 613 (1900). — Roure-Bertrand Fils, Ber. (1), **3**, 60 (1901). — Grimaldi, Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 738 (1902). — Über quantitative Bestimmung der Oximbildung siehe auch Hans Meyer, M. **20**, 354 (1899). — Stewart, Proc. **21**, 84 (1905). — Soc. **87**, 410 (1905). — Petrenko-Kritschenko und Kantschew, Russ. **38**, 773 (1906). — B. **39**, 1452 (1906). — Grassi, Gazz. **38**, II, 32 (1908). — Acree, Am. **39**, 300 (1908). — Bennett, Analyst **34**, 14 (1909).

[3]) J. pr. (2), **36**, 115 (1887).

[4]) M. **12**, 526 (1891).

neben dem Hydrazon nur freies oder salzsaures Phenylhydrazin in Lösung hat[1]).

Rother[2]) geht bei dieser Bestimmung folgendermaßen vor: Etwas mehr als 5 g Phenylhydrazin werden abgewogen und in ungefähr 250 ccm warmem Wasser gelöst. Diese Lösung filtriert man behufs Entfernung von Verunreinigungen in ein 500-ccm-Kölbchen und füllt dann mit destilliertem, zuvor durch Kochen luftfrei gemachtem Wasser bis zum Eichstrich auf. Aber auch das so gewonnene Reagens ist nicht sehr haltbar und muß deshalb in gut verschloßnem Gefäß und vor Zutritt des Lichts geschützt aufbewahrt werden. Den Titer der Lösung ermittelt man in folgender Weise: In einen Liter-Kolben bringt man 300 ccm Wasser und gibt dann genau 40 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzu; anderseits läßt man mit Hilfe einer Bürette 10 ccm Phenylhydrazinlösung in ein kleines Kölbchen einfließen, das ungefähr 50 ccm Wasser enthält. Dann schüttet man letztere Lösung in kleinen Anteilen in den Literkolben, den man hierbei in lebhafter rotierender Bewegung erhält. Nach ungefähr einer Minute kann man das unverbrauchte Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumhyposulfitlösung zurückmessen: 0.1 g Phenylhydrazin entsprechen 37 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Für die nun folgende eigentliche Aldehyd- bzw. Ketonbestimmung wägt man 0.5—1 g Substanz ab und fügt sofort einige Kubikzentimeter Alkohol hinzu, damit jegliche Oxydation verhütet wird. Die Lösung wird in ein 250-ccm-Kölbchen gegossen und dann das Gefäß, in dem die Wägung vorgenommen wurde, mit 30 ccm Alkohol nachgewaschen. Hierauf gibt man titrierte Phenylhydrazinlösung in solcher Menge hinzu, daß man sicher ist, auf 1 Mol. Aldehyd oder Keton mindestens 1 Mol. Hydrazin in der Lösung zu haben; dann schüttelt man energisch und überläßt das vor Licht geschützte Gemisch etwa 15 Stunden sich selbst, wobei man jedoch für wiederholtes Durchschütteln Sorge trägt. Schließlich verdünnt man mit Wasser und filtriert unter rotierender Bewegung des Kolbens; sollte die Flüssigkeit trüb sein, so gibt man etwas Gips hinzu.

Das Filtrat fängt man in einem Literkolben auf, der ungefähr 500 ccm Wasser und — je nach der Menge des angewendeten Phenylhydrazins — 10 bis 20 ccm $^1/_{10}$ n-Jodlösung enthält; das Filtrat wäscht man mit Wasser nach und titriert mit $^1/_{10}$ n-Hyposulfitlösung zurück, unter Benützung von Stärke als Indicator.

Ist n die Zahl der dem Hydrazon entsprechenden Kubikzentimeter Jodlösung, M das Molekulargewicht der Substanz und G das angewendete Gewicht derselben, so ist der gefundene Prozentgehalt an Aldehyd (Keton):

$$P = \frac{n \cdot M}{100\,G}.$$

### 4. Verfahren von Hanuš[3]).

Dieses Verfahren, das speziell für die Bestimmung von Vanillin ausgearbeitet wurde, beruht auf der quantitativen Fällung der carbonylhaltigen Substanz mit $\beta$-Naphthylhydrazin oder p-Bromphenylhydrazin.

---

[1]) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901). — Petrenko-Kritschenko und Dolgopolow, Russ. **35**, 146, 406 (1903); **36**, 1505 (1904). — Konschin, Russ. **35**, 404 (1903). — Kediaschwili, Russ. **35**, 515 (1903). — Petrenko-Kritschenko, Ann. **341**, 15, 150 (1905).

[2]) Diss. Dresden (1907). — Roure-Bertrand Fils, B. (2), **7**, 48 (1908).

[3]) Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **3**, 531 (1900).

Auf 1 Teil Substanz werden 2—3 Teile Hydrazin genommen, die Fällung bei etwa 50° ausgeführt, nach 4—5 Stunden auf einen Goochtiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 90 bis 100° getrocknet.

Für derartige quantitative Fällungen eignen sich auch m-Nitrobenzhydrazid[1]) und Semioxamazid[2]).

Über Titration von Aldehyden durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd siehe Blank und Finkenbeiner, B. **31**, 2979 (1898).

Über weitre Bestimmungsmethoden von Oximen und Hydrazonen siehe S. 703.

Dritter Abschnitt.

# Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methylen-(Methyl-)Gruppen[3]).

Verbindungen der Formeln: $-CH_2-CO-CH_2-$
$R \cdot CO-CH_2-$
$R \cdot CO-CH_3$ .

## 1. Reaktion mit Benzaldehyd[4]).

Bei der Kondensation von Ketonen mit Benzaldehyd (mit verdünnter Lauge, Natriumäthylat oder Salzsäure) können nur in solche Methyl-

[1]) Curtius und Reinke, B. d. d. botan. Ges. **15**, 201 (1897). — Hanuš, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **10**, 585 (1906).

[2]) Hanuš, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **6**, 817 (1903). — Roure-Bertrand Fils, B. (1), **10**, 68 (1904).

[3]) Sowie „saurer" Methylengruppen überhaupt. — Ebenso verhalten sich auch die Verbindungen:

$$C_6H_5-CH_2-CN \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{matrix}CH_2-CN\\CH_2-CN\end{matrix}.$$

V. Meyer, Ann. **250**, 125 (1889). — Hinsberg, B. **43**, 1360 (1910). — Nitrophenylessigester: Borsche, B. **42**, 3596 (1909). — Cyclopentadien, Inden, Fluoren: Marckwald, B. **28**, 1501 (1895). — Thiele, B. **33**, 666, 851, 3395 (1900). — Wislicenus, B. **33**, 771 (1900). — Wislicenus und Deusch, B. **35**, 759 (1902). — Thiele und Bühner, Ann. **347**, 249 (1906). — Thiele und Henle, Ann. **347**, 290 (1906). — Wislicenus und Waldmüller, B. **41**, 3334 (1908); **42**, 785 (1909). — Wislicenus und Russ, B. **43**, 2719 (1910). — 2.3-Oxynaphthoesäureester: Friedl, M. **31**, 917 (1910). — Roslav, M. **34**, 1503 (1913). — Rebek, M. **34**, 1519 (1913). — Weishut, M. **34**, 1547 (1913). — Lammer, M. **35**, 171 (1914). — Über die Reaktionsfähigkeit $\alpha$- und $\gamma$-ständigen Methyls in Pyridin- und Chinolinderivaten siehe S. 975.

[4]) Claisen, B. **14**, 345, 2468 (1881). — Claisen und Claparède, B. **14**, 349, 2460, 2472 (1881). — Schmidt, B. **14**, 1460 (1881). — Baeyer und Drewson, B. **15**, 2856 (1882). — Claisen, Ann. **218**, 121, 129, 145, 170 (1883); **223**, 137 (1884). — Japp und Klingemann, B. **21**, 2934 (1888). — Miller und Rohde, B. **23**, 1070 (1890). — Rügheimer, B. **24**, 2186 (1891). — Haller, C. r. **113**, 22 (1891). — B. **25**, 2421 (1892). — Knoevenagel und Weißgerber, B. **26**, 436, 441 (1893). — Klages und Knoevenagel, B. **26**, 447 (1893). — Ann. **280**, 36 (1894). — Rügheimer und Kronthal, B. **28**, 1321 (1895). — Scholtz, B. **28**, 1730 (1895). — Petrenko-Kritschenko und Stanischewsky, B. **29**, 994 (1896). — Kostanecki und Roßbach, B. **29**, 1488, 1495, 1893 (1896). — Vorländer und Hobohm, B. **29**, 1836 (1896). — Petrenko-Kritschenko und Arzibascheff, B. **29**, 2051 (1896). — Wallach, B. **29**, 1600, 2955 (1896). — Willstätter, B. **30**, 731, 2681 (1897). — Vorländer, B. **30**, 2261 (1897). — Petrenko-Kritschenko und Plotnikoff, B. **30**, 2801 (1897). — Hobohm, Diss. Halle (1897). — Sorge, B. **35**, 1065 (1902). — Klages und Tetzner, B. **35**, 3970 (1902). — Knorr und Hörlein, B. **40**, 335 (1907). — Winzheimer, Arch. **246**, 352 (1908). — Siehe auch Anm. 3 auf S. 706.

und Methylengruppen, die mit dem Carbonyl direkt verbunden sind, Aldehydreste eintreten; die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradikale entspricht daher der Zahl der an Carbonyl gebundenen $CH_3$- und $CH_2$-Gruppen. Diese Regel gilt sowohl für Ketone mit offner Kette als auch für cyclische Ketone und für ungesättigte Verbindungen.

Die Reaktionsprodukte sind entweder reine Benzylidenderivate, bzw. Dibenzylidenverbindungen, oder es tritt Ringschluß zu Hydropyronen ein. Es können auch beiderlei Produkte nebeneinander entstehn.

Bei diesen Kondensationen können sich sterische Hinderungen geltend machen; so verläuft die Reaktion beim Dipropylketon sehr träge[1]).

Auch die cyclischen Ketone der hydroaromatischen Reihe lassen sich mit 1 oder 2 Mol. Aldehyd (am besten Zimtaldehyd) kondensieren[2]). Zur Carbonylgruppe orthoständiges Methyl, Hydroxyl und Methoxyl verhindert die Kondensierbarkeit.

In Ketonen der Formel $R—CH_2—CO—CH_3$ ist bei der Kondensation mit Kalilauge die $CH_3$-Gruppe reaktionsfähiger als die Methylengruppe und addiert daher das erste zur Reaktion kommende Benzaldehydmolekül; wenn dann die $CH_3$-Gruppe substituiert ist, wird auch die $CH_2$-Gruppe der Umsetzung mit Aldehyd fähig[3]).

Bei der Kondensation mit gasförmiger Salzsäure liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: es reagiert zuerst die dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe. Doch scheint alsdann der Eintritt eines weitern Benzylidenrests (in die Methylgruppe) nicht mehr ausführbar[4]).

### 2. Reaktion mit Furfurol[5]).

Diese erfolgt nach denselben Regeln wie für die Kondensation mit Benzaldehyd angegeben. Als wasserentziehendes Mittel wird am besten Natriumäthylat verwendet, die Reaktion gelingt aber auch öfters mit 50 proz. wäßriger Lauge.

So überschichtet Willstätter 4.9 g alkoholfreies Natriumäthylat (2 Moleküle) mit 50 ccm wasserfreiem Äther und fügt unter sorgfältigem Kühlen und Umschütteln langsam die Lösung von 5 g Tropinon (1 Molekül) und 7 g Furfurol (2 Moleküle) in 50 ccm Äther hinzu. Alsbald findet Einwirkung statt; am Boden der anfänglich rötlich, dann braun und schließlich grün gefärbten Flüssigkeit setzt sich ein dunkles, krystallinisches Reaktionsprodukt ab. Zur Isolierung fügt man Wasser hinzu und hebt die braungelbe, ätherische Schicht ab, die einen kleinen Teil der entstandenen Verbindung gelöst enthält. Die Hauptmenge befindet sich ungelöst in der tiefvioletten, wäßrig-alkalischen Flüssigkeit. Ausbeute 7.5 g Difuraltropinon.

---

[1]) Hobohm, Diss. Halle (1897), S. 9 und 11.

[2]) Wallach, Terpene und Campher, S. 103 (1908). — Kötz, Blendermann, Rosenbusch und Sirringhaus, Ann. **400**, 60 (1913).

[3]) Goldschmiedt und Knöpfer, M. **18**, 437 (1897); **19**, 406 (1898); **20**, 734 (1899). — Willstätter, B. **31**, 1588 (1898). — Goldschmiedt und Krzmař, M. **22**, 659 (1901). — Harries und Müller, B. **35**, 966 (1902). — Harries und Bromberger, B. **35**, 3088 (1902). — Goldschmiedt und Spitzauer, M. **24**, 720 (1903). — Albrecht, M. **35**, 1493 (1914).

[4]) Hertzka, M. **26**, 227 (1905). — Beim Phenoxyaceton verläuft die Reaktion sowohl beim Kondensieren mit Alkalien als auch mit Säuren unter Bildung der Verbindung

$$C_6H_5O \cdot C(:CHC_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3.$$

Stoermer und Wehle, B. **35**, 3549 (1902).

[5]) Claisen und Ponder, Ann. **223**, 136 (1884). — Vorländer und Hobohm, B. **29**, 1836 (1896). — Willstätter, B. **30**, 2785 (1897).

### 3. Reaktion mit Oxalsäureester[1]).

Die Natriumalkylat-Additionsprodukte von Säureestern wirken nur auf Ketone der Formel: $R \cdot CO \cdot CH_3$ und $R \cdot CO \cdot CH_2R$ und niemals auf solche der Formel:

$$R \cdot CO \cdot CH\langle \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

ein, und zwar tritt in eine Methyl- (Methylen-) Gruppe nur je ein Säureradikal. Unerläßlich zum guten Gelingen der Kondensation ist vollständige Trockenheit der Reagenzien. Die Einführung des zweiten Oxalsäurerests in ein Keton mit zwei $CH_2$-Gruppen erfolgt weit schwieriger als die erstmalige Kondensation.

Einwirkung von Oxalsäureester auf Pyrazolone: Wislicenus, Elvert und Kurtz, B. **46**, 3395 (1913).

Negativ substituierte $CH_3$-Gruppen in aromatischen Verbindungen (Nitrotoluol, Nitrokresoläther, Nitroxylol) lassen sich auch mit Oxalester kondensieren: Reissert, B. **30**, 1030 (1897). — Reissert und Schenk, B. **31**, 388, 397 (1898).

### 4. Ameisensäureester

tritt mit Ketonen der Formel $R—CO—CH_2—R$, auch Ringketonen, zu Formylketonen:

$$R \cdot CO—\underset{\diagdown\!\!\diagup}{CH}—R$$
$$OH$$

zusammen[2]).

Die so erhaltnen Formylketone sind durch die charakteristische Färbung, die sie mit Eisenchlorid geben, leicht nachzuweisen.

Wenige Tropfen des betreffenden Ketons werden in 2—3 ccm Äther gelöst und mit etwas Ameisensäureester (am besten Amylformiat) und einigen feingeschnittnen Natriumschnitzeln zusammengebracht. Unter öfterm Schütteln, damit die entstehende Rinde sich vom Natrium ablöst, läßt man $^1/_2$—1 Stunde stehn, erwärmt schließlich gelinde und zerstört dann noch etwa vorhandenes Natrium durch Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol.

Hierauf säuert man mit Eisessig an, fügt Wasser hinzu und trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen; die erstere verdünnt man mit Alkohol und prüft, ob durch Eisenchlorid Rotfärbung (dunkelgelbrot, blutrot oder violettrot, seltner blauviolett) bewirkt wird.

Über Formylierung mit Orthoameisensäureester: Claisen, Ann. **297**, 1 (1897). — Bellemont, Bull. (3) **25**, 18 (1901).

---

[1]) Claisen und Stylos, B. **20**, 2188 (1887); **21**, 114 (1888). — Tingle, Diss. München (1889). — Claisen, B. **24**, 111 (1891). — Claisen und Ewan, B. **27**, 1353 (1894). — Ann. **284**, 245 (1895). — Willstätter, B. **30**, 2684 (1897). — Thiele, B. **33**, 66 (1900). — Wislicenus, B. **33**, 771 (1900). — Bieber, Diss. Göttingen (1905), S. 40. — Kötz und Schüler, Ann. **342**, 314 (1905); **348**, 91, 111 (1906); **350**, 212 (1906); **357**, 192 (1907). — Kárpáti, Diss. Göttingen (1910), S. 53. — Ruhemann, Soc. **101**, 1729 (1912). — Sirringhaus, Diss. Göttingen (1912), S. 41. — Kötz, Ann. **400**, 61 (1913); J. pr. (2), **88**, 257, 261 (1913).

[2]) Claisen, Ann. **281**, 306 (1894). — Wallach, Terpene und Campher, S. 107 (1908). — Kötz, Ann. **400**, 60 (1913).

### 5. Einwirkung von salpetriger Säure[1])

führt nur zur Bildung von Isonitroso- bzw. Diisonitrosoverbindungen:

$$-\overset{\overset{\|}{\text{NOH}}}{\text{C}}-\text{CO}-\text{R} \quad \text{und} \quad -\overset{\overset{\|}{\text{NOH}}}{\text{C}}-\text{CO}-\overset{\overset{\|}{\text{NOH}}}{\text{C}}- .$$

Diese Oxime pflegen leicht krystallisierende Benzoylderivate zu geben.

Am besten erhält man im allgemeinen die Isonitrosoverbindungen, indem man das Keton mit Amylnitrit (und Eisessig) vermischt und gasförmige Salzsäure, Natriumalkoholat oder trocknes Natriumäthylat einwirken läßt.

So gehn z. B. Knorr und Hörlein[2]) folgendermaßen vor:

Zur Emulsion von 3 g Pseudokodeinon in einem Gemisch von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Amylnitrit wurden unter guter Kühlung 20 ccm eiskalt gesättigter Eisessig-Chlorwasserstoff gegeben. Das Pseudokodeinon ging beim Umschütteln in Lösung. Beim Stehn über Nacht war das Keton völlig in das Isonitrosoderivat verwandelt worden, denn nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser und Eingießen in verdünnte Natronlauge zeigte es sich, daß alles alkalilöslich geworden war. Nach dem Ausschütteln überschüssigen Amylnitrits mit Äther wurde die Isonitrosoverbindung durch Einleiten von Kohlendioxyd in Form gelber Flocken ausgefällt. Die mit Wasser gut ausgewaschne Substanz wurde nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert, und der Chloroformrückstand mit Äther angerieben. Es resultierte ein gelbes Pulver, das sich allmählich von ca. 200° an unter Schwarzfärbung zersetzte.

### 6. Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen.

(Reaktion von Ehrlich und Sachs.[3])

Mit Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Substanzen (auch den Monoalphylanilinen) geben Substanzen mit saurer Methylengruppe Azomethine:

$$(\text{Alph})_2\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO} + \text{R}_1\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}_2 = (\text{Alph})_2\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N:CR}_1\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

wobei $R_1$ und $R_2$ verschiedne oder gleiche, negative Radikale bedeuten.

Zu der heißen alkoholischen Lösung der Komponenten wird eine möglichst konzentrierte Lösung (einige Kubikzentimeter) von Soda, Trinatriumphosphat, Cyankalium oder Pyridin gegeben und kurze Zeit erhitzt. Sind $R_1$ und $R_2$ stark negativierende Gruppen, so tritt auch ohne Zusatz eines alkalisch reagierenden Salzes Reaktion ein. Die Reihenfolge der Stärke der Radikale ist:

Cyan- und Nitrogruppe (am stärksten),
Acetyl-, Benzoyl- und —C:C— Gruppe,
Phenyl-, Carboxalkyl-, Carbamidrest.

---

[1]) Pechmann und Wehsarg, B. **19**, 2465 (1886); **21**, 2990 (1888). — Claisen und Manasse, B. **20**, 656, 2194 (1887); **22**, 526 (1889). — Ann. **274**, 71 (1893). — Willstätter, B. **30**, 2701 (1897). — Ponzio, Gazz. **29**, I, 276 (1897). — Ponzio und de Gaspari, J. pr. (2), **58**, 392 (1898). — Über die Einwirkung von Amylnitrit auf negativ substituierte Methylgruppen aromatischer Verbindungen: D. R. P. 107 095 (1900).

[2]) B. **40**, 3353 (1907).

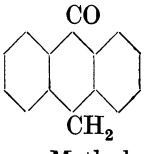
[3]) B. **32**, 2341 (1899). — Sachs, B. **33**, 959 (1900). — Sachs und Bry, B. **34**, 118 (1901). — Sachs, B. **34**, 494 (1901). — Sachs und Barschall, B. **34**, 3047 (1901); **35**, 1437 (1902). — Sachs und Appenzeller, B. **41**, 112 (1908). — Houben, Brassert und Ettinger, B. **42**, 2745 (1909). — Widman und Virgin, B. **42**, 2797 (1909).

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Azomethine in Keton und Dialphylphenylendiamin gespalten:

$$(Alph)_2:N\cdot C_6H_4\cdot N:CR_1R_2 + H_2O = (Alph)_2:N\cdot C_6H_4NH_2 + R_1\cdot CO\cdot R_2.$$

Mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht beim Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung neben Dialphylphenylendiamin das Oxim des betreffenden Ketons.

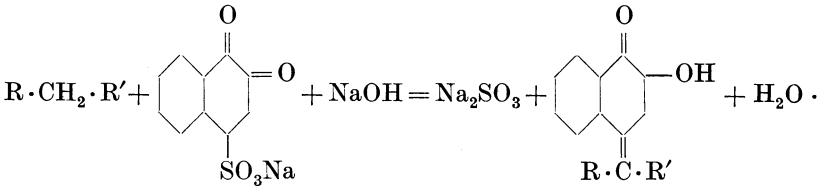
In ähnlicher Weise wie die genannten Methylenverbindungen reagiert[1]) Anthranol:



ebenso Substanzen mit stark sauren Methylgruppen (2 · 4-Dinitrotoluol[2]) und Nitromethan).

### 7. Kondensationen mit 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure[3]).

Nach Ehrlich und Herter kondensiert sich das naphthochinonsulfosaure Natrium (Kalium[4]), wie mit andern Substanzen[5]) auch mit Körpern, die eine saure Methylen- oder Methylgruppe tragen, unter Abspaltung des Schwefelsäurerests und Eintritt des organischen Radikals an dessen Stelle in den Naphthalinkern, wobei aus je einem Molekül des Reagens, der Methylenverbindung und einem Molekül Alkali glatt je ein Molekül Natriumsulfit und intensiv gefärbtes Kondensationsprodukt gebildet werden:



Zum Beispiel werden 2.6 g naphthochinonsulfosaures Natrium in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1.2 g Benzylcyanid in 50 ccm Alkohol in der Hitze vermischt. Der letztern Lösung hat man kurz zuvor ein Molekül Natronlauge zugesetzt.

Beim Umschütteln entsteht rasch dunkelviolette Färbung. Man läßt abkühlen und versetzt mit einem Molekül verdünnter Schwefelsäure, wodurch sofort ein hellgelber Niederschlag entsteht, während sich der Geruch von Schwefeldioxyd bemerkbar macht.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man gelbe Nadeln, die bei 201° schmelzen und sich auch in Äther, Essigsäureester und Benzol in der Wärme leicht lösen, in Aceton und Chloroform aber schon in der Kälte. Die Ausbeute beträgt 2.4 g. Das Produkt gibt in Alkohol mit Natronlauge schöne rote Färbung, die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelviolett.

[1]) Suchannek, Diss. Zürich (1907), S. 11. — Kaufler und Suchannek, **B. 40**, 519 (1907).

[2]) Sachs und Kempf, B. **35**, 1224 (1902).

[3]) Ehrlich und Herter, Z. physiol. **41**, 379 (1904). — Herter, Journ. of experim. Medecine **7**, 1 (1905). — Sachs und Craveri, B. **38**, 3685 (1905). — Craveri, Diss. Berlin (1906). — Zaar, Diss. Berlin (1907). — Berthold, Diss. Berlin (1907). — Sachs, Z. f. Farb. **1907**, Heft 5, 6, 8. — Sachs und Öholm, B. **47**, 955 (1914).

[4]) Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.

[5]) Siehe S. 779.

### 8. Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid.

Willstätter, B. **30**, 2688 (1897), woselbst auch weitre Literaturangaben. — M. u. J. 2, 328 ff.

Schneider, Diss. Jena (1906). — Knorr und Hörlein, B. **40**, 3353 (1907).

Nach Bülow[1]) zeigt das Methylen in der Atomgruppierung:

$$\begin{array}{l} R' \cdot C = N \cdot NHCOR'' \\ \quad | \\ CH_2 \cdot COOR \end{array}$$

gegen Diazoniumchlorid dieselbe Reaktionsfähigkeit wie in aliphatischen 1.3-Ketonsäureestern oder 1.3-dialkylsubstituierten Pyrazolonen.

Vierter Abschnitt.

## Verhalten der Diketone.

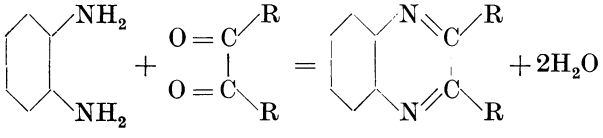
Die Diketone zeigen in vielen Fällen verschiedne Reaktionen, je nach der relativen Lage der beiden CO-Gruppen und je nachdem, ob die Carbonylgruppen einer offnen Kette oder einem Ring angehören.

### 1. Verhalten der α-Diketone oder 1.2-Diketone.

Die α-Diketone nehmen eine Zwischenstellung zwischen Aldehyden und Monoketonen ein, welch letztern sie an Reaktionsfähigkeit sehr überlegen sind[2]).

a) Chinoxalinbildung.

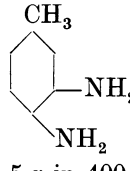
Die α-Diketone verbinden sich mit o-Phenylendiaminen (o-Naphthylendiaminen) nach der Gleichung:



zu Chinoxalinen (Hinsberg[3]).

Man verwendet als Reagens am besten das leicht zugängliche m-p-Diaminotoluol. Die Chinoxalinbasen sind meist schwer löslich und haben sehr charakteristische Eigenschaften: Bildung gelber bis roter Salze, Sublimierbarkeit usw.

Die Reaktion erfolgt in (wäßriger, alkoholischer oder essigsaurer) Lösung unter 100°, sehr oft schon bei Zimmertemperatur.

Darstellung des m-p-Toluylendiamins  .

100 g Paraacettoluid werden in Portionen von 1—1.5 g in 400 g Salpetersäure (1.45) eingetragen, wobei man die Temperatur durch Kühlen auf 30—40°

[1]) **B. 40**, 3787 (1907).

[2]) Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901). — Siehe auch S. 641.

[3]) Ann. **237**, 327 (1887). — Körner, B. **17**, R. 519 (1884). — M. u. J. I, 859, 956, 966, II, 330. — Orthochinon: Willstätter und Pfannenstiel, B. **37**, 4744 (1904). — Triketone: Sachs und Herold, B. **40**, 2721 (1907).

hält. Die rotbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, das in Form gelber Flocken ausgeschiedne m-Nitro-p-Acettoluid einmal aus Wasser umkrystallisiert (Smp. 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, Smp. 116°[1]).

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 Verbrennungsrohr erhitzt. Man erwärmt zunächst nur schwach, um das meiste Wasser auszutreiben, und dann stärker, so daß die Base überdestilliert. Das erhaltne Toluylendiamin bildet weiße Schuppen, Smp. 88.5°, Sdp. 265°. Die völlig trockne Base ist recht beständig.

### b) Glyoxalinbildung[2]).

Mit Aldehyden und Ammoniak, und ähnlich[3]) 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, die ebenfalls farblos sind, geben auch farblose Alkalisalze[4]).

Über Salze der Glyoxime mit Schwermetallen siehe Tschugaeff, Z. an. **46**, 144 (1905). — B. **39**, 3382 (1906). — Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 67 ff. — B. **41**, 1678, 2226 (1908). — Tschugaeff und Spiro, B. **41**, 2219 (1908). — Siehe auch S. 910.

Reduktion der Isonitrosoketone: Treadwell, B. **14**, 1461 (1881). — Braune, B. **22**, 559 (1889).

Spaltung der Isonitrosoketone in Diketone und Hydroxylamin.

α) Durch Kochen mit 15proz. 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 Iminosulfosäuren mit verdünnten Säuren:
v. Pechmann, B. **20**, 3163 (1887).

Spektroskopisches Verhalten: Baly, Tuck, Marsden und Gazdar, Proc. **23**, 194 (1907). — Soc. **91**, 1572 (1907).

### d) Einwirkung von Phenylhydrazin.

Während salzsaures Phenylhydrazin nur mit Aldehyden, nicht mit Monoketonen reagiert, liefern die α-Diketone damit leicht Mono- und Dihydrazone.

---

[1]) Gattermann, B. **18**, 1483 (1885).
[2]) Radziszewski, B. **15**, 2706 (1882). — Pechmann, B. **21**, 1415 (1888).
[3]) Japp und Davidson, Soc. **67**, 32 (1895).
[4]) Schramm, B. **16**, 150 (1883). — Scholl, B. **23**, 3498 (1890).

Die Dihydrazone der α-Diketone werden als Osazone bezeichnet.

Nach v. Pechmann[1]) verfährt man zum Nachweis eines α-Diketons mittels 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 er bei Gegenwart eines Osazons rote bis braunrote Färbung an. (Osotetrazonbildung.) Siehe S. 886.

Nur die von rein aliphatischen oder gemischten fettaromatischen Diketonen abgeleiteten Osazone geben die Reaktion. Dagegen versagt sie beim Benzilosazon, beim Tartrazin, bei der Osazonacetylglyoxylsäure 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.

Phenanthrenchinone werden durch freies oder essigsaures Phenylhydrazin zu Hydrochinonen reduziert, geben aber mit salzsaurem Phenylhydrazin Monohydrazone[2]).

e) Verhalten gegen Semicarbazid:

Thiele, Ann. **283**, 37 (1894). — Posner, B. **34**, 3973 (1901). — Biltz und Arnd, B. **35**, 344 (1902). — Diels, B. **35**, 347 (1902). — Biltz, Ann. **339**, 243 (1905). — Schmidt, Schairer und Glatz, B. **44**, 276 (1911).

f) Verhalten gegen Aminoguanidin:

Thiele und Bihan, Ann. **302**, 299 (1898). — Glatz, Diss. Stuttgart (1912), S. 15, 40.

g) Einwirkung von Alkalien

auf α-Diketone, die mit der Diketongruppe verbundene Methylengruppen enthalten (Chinonbildung):

v. Pechmann, B. **21**, 1417 (1888); **22**, 1522, 2115 (1889).
v. Pechmann und Wedekind, B. **28**, 1845 (1895).

Einwirkung auf aromatische α-Diketone. Nach Bamberger[3]) zeigen die aromatischen Orthodiketone mit Kalilauge eine charakteristische Farbenreaktion. Man löst eine Spur der zu untersuchenden Substanz in Alkohol und fügt zu der heißen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man Luftzutritt möglichst zu hindern sucht; es tritt dunkelrote bis violettschwarze Färbung auf, die bei den Ringketonen (Phenanthrenchinon, Retenchinon, Dibromretenchinon, Chrysochinon usw.) beim Schütteln mit Luft verschwindet, beim Erwärmen nach Zusatz frischen Alkalis wieder erscheint.

Die für das Benzil selbst schon von Laurent[4]) aufgefundene Reaktion beruht wahrscheinlich auf Bildung von Benzilaldol[5]).

Sicherer gelingt die Reaktion, wenn man entweder dem betr. Diketon von Anfang an eine Spur Benzoin zufügt, oder nach Liebermann und Homeyer[6])

[1]) B. **21**, 2752 (1888). — Wislicenus und Schwanhäuser, Ann. **297**, 110 (1897). — Mann, Diss. Gießen (1907), S. 25. — Halberkann, Diss. Rostock (1908), S. 69. — Diels und Farkaš, B. **43**, 1962 (1910).

[2]) Schmidt und Kämpf, B. **35**, 3123 (1902).

[3]) B. **18**, 865 (1885). — Scholl, B. **32**, 1809 (1899).

[4]) Ann. **17**, 91 (1836).

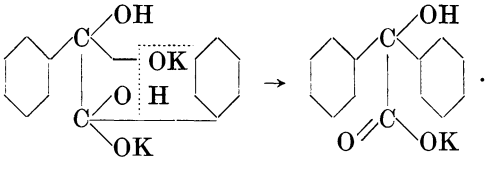
[5]) Hantzsch, B. **40**, 1519 (1907).

[6]) B. **12**, 1975 (1879). — Bamberger, B. **17**, 455 (1884). — Graebe und Jouillard, B. **21**, 2003 (1888).

die Substanz in überschüssigem absolutem Alkohol löst, $^1/_4$ 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 Carbonyle zersetzt werden kann (Bamberger[1]).

Durch weitre Einwirkung des Alkalis gehn die o-Diketone in substituierte Glykolsäuren über[2]), nach dem Schema:



Weitre Erklärungsversuche dieser Reaktion: Nef, Ann. **298**, 372 (1897). — Montagne, Rec. **21**. 9 (1902).

h) Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd.

Nach Holleman[3]) spaltet Wasserstoffsuperoxyd α-Diketone und 1.2-Chinone nach dem Schema:

$$R \cdot CO \cdot CO \cdot R_1 + H_2O_2 = R \cdot COOH + R_1COOH.$$

## 2. Verhalten der β-Diketone oder 1.3-Diketone[4]).

a) Bildung von Metallverbindungen[5])[6]).

Durch die Nachbarschaft der beiden CO-Gruppen erlangt die „entocarbonyle" Methylengruppe gesättigter 1.3-Diketone die Fähigkeit, Metallverbindungen zu bilden, unter denen besonders die schwerlöslichen Kupfersalze charakteristisch sind und sich namentlich auch durch ihre konstanten Schmelzpunkte (die mit steigendem Molekulargewicht immer niedriger werden) auszeichnen.

Diese Salze werden durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Bei jenen 1.3-Diketonen, in welchen die entocarbonyle Methylengruppe durch einen Alkylrest substituiert ist, zeigt sich die Säurenatur so weit herabgesetzt, daß die Substanzen nicht mehr imstande sind, Kupferacetat zu zersetzen. Indessen geben sie gewöhnlich noch mit ammoniakalischem Kupferoxyd eine Fällung[6]).

---

[1]) B. **18**, 866 (1885).

[2]) Liebig, Ann. **25**, 25 (1838). — Liebermann und Homeyer, B. **12**, 1975 (1879). — Boesler, B. **14**, 327 (1881). — Bredt und Jagelki, Richter-Anschütz, 2, 345. — Graebe und Jouillard, B. **21**, 2000 (1888). — Ann. **247**, 214 (1888). — Hoogewerff und van Dorp, Rec. **9**, 225 (1890). — Klimont, Diss. Heidelberg (1891). — Marx, Ann. **263**, 255 (1891).

[3]) Rec. **23**, 170 (1904). — Böeseken, Rec. **30**, 142 (1911).

[4]) Siehe auch S. 705ff.

[5]) 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). — Fette, Diss. München (1894). — Urbain, Bull. (3), **15**, 349 (1896). — Urbain und Debierne, C. r. **129**, 302 (1899). — Gach, M. **21**, 99 (1900).

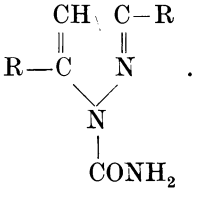
[6]) Claisen und Ehrhardt, B. **22**, 1015 (1889). — Claisen, Ann. **277**, 170 (1893).

Eintritt von Schwefel in die Methylengruppe läßt die Vertretbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms durch Metalle fortbestehn (Vaillant[1]).

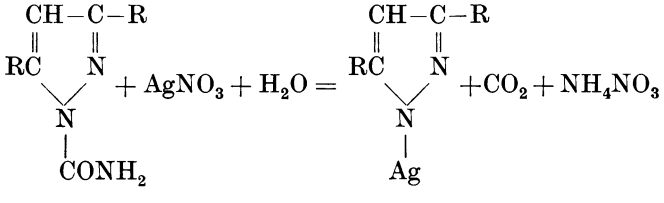
Ringförmige $\beta$-Diketone (hydrierte Resorcine): Vorländer, Ann. **294**, 253 (1897). — Leitfähigkeit von Acetylaceton: Schilling und Vorländer, Ann. **308**, 199 (1899).

### b) Verhalten gegen Semicarbazid[2]).

Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen der $\beta$-Diketone mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat bilden sich Kondensationsprodukte vom Typus:



Diese Produkte geben, in siedendem Wasser gelöst und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, nach der Gleichung:

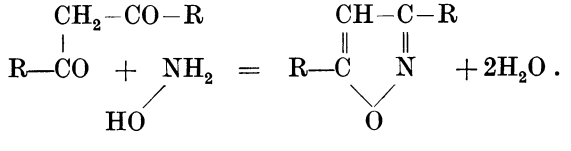


die Silbersalze durch Abspaltung der $CONH_2$-Gruppe entstandener Pyrazole.

Fettaromatische und aromatische $\beta$-Diketone reagieren mit Semicarbazid erst in der Wärme. Aus Benzoylacetophenon entsteht dabei direkt das entsprechende Pyrazol.

### c) Verhalten gegen Hydroxylamin[3]).

Die gesättigten $\beta$-Diketone liefern mit einem Molekül Hydroxylamin Oximanhydride, die sog. Isoxazole, nach dem Schema:



Nur von den cyclischen $\beta$-Diketonen sind sowohl Mono- als auch Dioxime erhältlich[4]).

---

[1]) Bull. (3), **15**, 514 (1896); **19**, 246 (1898).

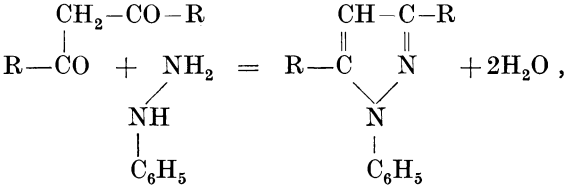
[2]) Posner, B. **34**, 3975 (1901).

[3]) Zedel, B. **21**, 2178 (1888). — Combes, Bull. (2), **50**, 145 (1888). — Claisen, B. **24**, 3900 (1891). — Dunstan und Dymond, Soc. **59**, 428 (1891).

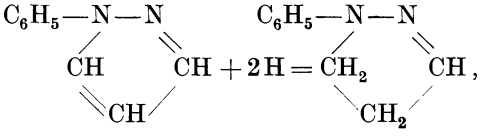
[4]) Vorländer, Ann. **294**, 192 (1897).

d) Verhalten gegen Phenylhydrazin[1]).

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 zu ihrer Erkennung.

Ausführung der Pyrazolinreaktion[2]).

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagierglas 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 Spur[3]) der Base wird in ziemlich viel starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Bichromatlösung zugefügt, worauf fuchsinrote bis blaue Färbung auftritt.

Über das Verhalten der $\beta$-Diketone gegen Benzaldehyd, Oxalessigester, Diazobenzol usw. siehe S. 705 ff. und Vorländer, Ann. **294**, 192 (1897); gegen Diphenylmethandimethyldihydrazin: S. 657.

Kondensation mit Phenolen zu Benzopyranolderivaten: Bülow und Wagner, B. **34**, 1189 (1901). — Bülow und Deseniss, B. **39**, 3664 (1906).

Einwirkung von nitrosen Gasen: Wieland und Bloch, B. **37**, 1524 (1904).

Einwirkung von Acylierungsmitteln: Claisen und Haase, B. **36**, 3674 (1903).

### 3. Verhalten der $\gamma$-Diketone oder 1.4-Diketone.

Die 1.4-Diketone sind durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furans, Pyrrols[4]) und Thiophens[5]) übergehn, charakterisiert[6]).

---

[1]) Knorr, B. **18**, 311, 2259 (1885); **20**, 1104 (1887). — Ann. **238**, 37 (1887). — Combes, Bull. **50**, 145 (1888). — Kohlrausch, Ann. **253**, 15 (1889). — Posner, B. **34**, 3973 (1901).

[2]) Knorr, B. **26**, 101 (1893). — Gläsel, Diss. Jena (1909).

[3]) Oxydiert man die Pyrazoline in konzentriertern Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Aussehen.

[4]) Zum Mechanismus der Reaktion: Knorr und Rabe, B. **33**, 3801 (1900). — Siehe ferner Borsche und Fels, B. **39**, 3877 (1906). — Schmidt und Schall, B. **40**, 3002 (1907).

[5]) Holleman, Rec. **6**, 73 (1887).

[6]) Knorr, B. **17**, 2756 (1884); **18**, 300, 1558 (1885). — Lederer und Paal, B. **18**, 2591 (1885). — Paal, B. **18**, 58, 367, 994, 2251 (1885); **19**, 551 (1886). — Paal und Schneider, B. **19**, 558 (1886). — Kapf und Paal, B. **21**, 1486, 3055 (1888).

Am einfachsten gestaltet sich demnach der Nachweis von 1.4-Diketonen auf folgende Weise[1]):

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 $^1/_2$ Minute lang, fügt dann verdünnte Schwefelsäure zu und kocht nochmals auf, während man einen Fichtenspan einführt. Intensive Rötung des Spans zeigt die Anwesenheit eines 1.4-Diketons in der Lösung an[2]).

Verhalten der 1.4-Diketone gegen Phenylhydrazin: Combes, Bull. (2) **50**, 145 (1888). — Dunstan und Dymond, Soc. **59**, 428 (1891). — Posner, B. **34**, 3973 (1901). — Gray, Soc. **79**, 682 (1901). — Smith und McCoy, B. **35**, 2102 (1902).

Ungesättigte $\gamma$-Diketone: Paal und Schulze, B. **33**, 3796 (1900). — Japp und Wood, Proc. **21**, 154 (1905). — Soc. **87**, 107 (1905).

Isatinreaktion: V. Meyer, B. **16**, 2974 (1883).

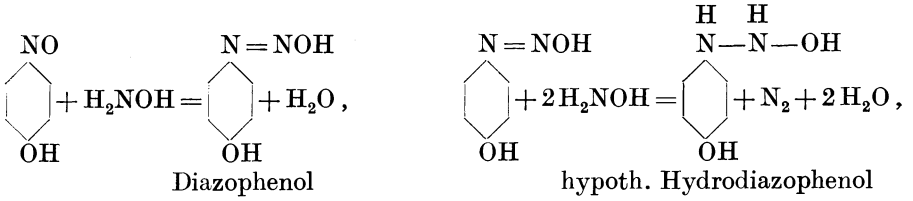
### 4. Verhalten der 1.4-Chinone[3]).

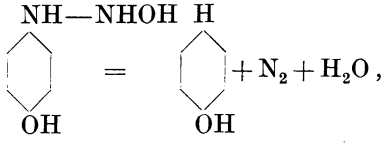
Die cyclischen 1.4-Diketone der Benzolreihe (Parachinone) zeigen in einigen Punkten gegenüber den gesättigten 1.4-Diketonen der Fettreihe usf. abweichendes Verhalten.

#### a) Verhalten gegen Hydroxylamin.

In alkalischer Lösung reduziert Hydroxylamin die Chinone glatt zu Hydrochinonen[4]), während mit salzsaurem Hydroxylamin Monoxime[4]) erhalten werden, die durch weitres Oximieren in saurer Lösung in Dioxime[5]) übergeführt werden können.

Gegen alkalische Hydroxylaminlösung reagieren die Parachinonmonoxime als wahre Nitrosophenole, die nach dem Schema:




in der Hauptsache Phenole und Stickstoff liefern[6]).

[1]) Knorr, B. **18**, 299 (1885); **19**, 46 (1886). — Ann. **236**, 295 (1886).

[2]) Über die Pyrrolreaktion siehe ferner Neuberg, Festschrift für Salkowski, 71 (1904). — Über Pyrrol- (und Indol-) Nachweis mit Nitroprussidnatrium: Herzfeld, Bioch. **56**, 82 (1913).

[3]) Über die Konstitution der Chinone: Haakh, J. pr. (2), **82**, 546 (1910).

[4]) H. Goldschmidt, B. **17**, 213 (1884). — H. Goldschmidt und Schmid, B. **17**, 2060 (1884); **18**, 568 (1885). — Kehrmann, B. **22**, 3266 (1889). — Bridge, Ann. **277**, 90, 95 (1893).

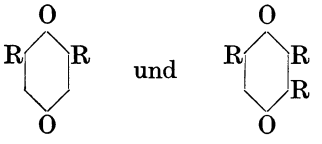
[5]) Nietzki und Kehrmann, B. **20**, 613 (1887). — Nietzki und Guiterman, B. **21**, 428 (1888). — O. Fischer und Hepp, B. **21**, 685 (1888).

[6]) Kehrmann und Messinger, B. **23**, 2820 (1890).

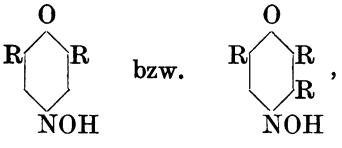
Die Chinondioxime werden in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium zu p-Dinitrosokörpern[1]) oxydiert, ebenso durch Salpetersäure, die indes oft auch bis zu p-Dinitrokörpern[2]) führt. Letztere lassen sich durch Kochen mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat wieder zu Chinondioximen reduzieren.

Sterische Behinderung der Oximierung von Chinonen[3]).

Chinone der Formeln:



geben nur Monoxime:

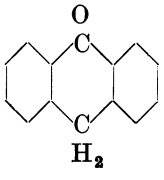


aber keine Dioxime; tetrasubstituierte Chinone reagieren überhaupt nicht mit Hydroxylamin.

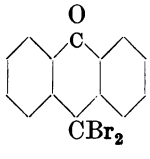
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin[4]).

Die p-Chinone der Benzolreihe wirken oxydierend auf Phenylhydrazin, das in Benzol verwandelt wird[5]), dagegen geben die Naphthochinone Monophenylhydrazone[6]), während Anthrachinon sich gegen Phenylhydrazin indifferent verhält (sterische Behinderung).

Auf dem Umweg über das Anthron (Anthranol):



oder das Mesodibromanthron



läßt sich aber auch das Antrachinonmonophenylhydrazon gewinnen[7]).

Darstellung: 1. Aus Anthranol. 4.7 g Anilinchlorhydrat in ca. 100 ccm Wasser werden mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure und etwa 3 g Natriumnitrit diazotiert und die Lösung mit Wasser von 0° auf ca. 600 ccm verdünnt.

---

[1]) Ilinski, B. **19**, 349 (1886). — Nietzki und Kehrmann, B. **20**, 615 (1887). — Mehne, B. **21**, 734 (1888).

[2]) Kehrmann, B. **21**, 3319 (1888).

[3]) Kehrmann, B. **21**, 3315 (1888); **23**, 3557 (1890). — J. pr. (2), **39**, 319, 592 (1889); **40**, 457 (1889); **42**, 134 (1890). — B. **27**, 217 (1894). — Nietzki und Schneider, B. **27**, 1431 (1894).

[4]) Auffassung der Chinonoxime als Pseudosäuren: Farmer und Hantzsch, B. **32**, 3101 (1899);
„ „ Chinonhydrazone als Pseudosäuren: Farmer und Hantzsch, B. **32**, 3089 (1899).

[5]) Zincke, B. **18**, 786, Anm. (1885). — Sekundäre aromatische Hydrazine werden zu Tetrazonen oxydiert. Mc Pherson, B. **28**, 2415 (1895). — Siehe ferner: Mc Pherson, Am. **22**, 364 (1899). — Mc Pherson und Gote, Am. **25**, 485 (1901). — Mc Pherson und Dubois, Am. soc. **30**, 816 (1908). — Siehe S. 719.

[6]) Zincke und Bindewald, B. **17**, 3026 (1884).

[7]) Suchannek, Diss. Zürich (1907), S. 18.

8 g Anthranol werden in heißem Alkohol gelöst, 6 g reines Ätzkali in konzentrierter. wäßriger Lösung zugegeben und das Ganze erwärmt, bis das teilweise ausgeschiedne, gelbe Kaliumsalz des Anthranols mit braungelber Farbe fast gänzlich in Lösung geht. Man gießt nun die heiße Lösung auf gewaschenes, zerkleinertes Eis, wobei ein Teil des Anthranolkaliums sich in feinen, hellgelben Flocken ausscheidet.

Nun gießt man die verdünnte, kalte Diazolösung allmählich und unter beständigem Rühren zu und sorgt dafür, daß das Reaktionsgemisch sich nicht erwärmt und stets Alkali im Überschuß vorhanden ist. Im ersten Augenblick des Zusammengebens beider Kupplungskomponenten tritt grüne Färbung auf, der jedoch sofort sattes Gelb folgt, während sich gelbe Flocken abscheiden. Diese Farbe behält das Reaktionsgemisch längere Zeit bei.

Läßt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehn, so ist am nächsten Morgen der gelbe Körper völlig in einen intensiv roten Farbstoff übergegangen, die Kupplung tritt also hier sehr langsam ein.

Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und das nahezu trockne Produkt noch im Dampftrockenschrank völlig von Wasser befreit. — Es wurden so 11.4 g dunkelzinnoberrotes Rohprodukt erhalten, d. i. 93 Proz. der Theorie. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

2. Aus Mesodibromanthron. Nach Goldmann[1]) stellt man das Mesodibromanthron durch Einwirkung von etwas mehr als 2 Mol. Brom auf Anthranol in Schwefelkohlenstofflösung und Verdunsten des Lösungsmittels dar. Suchanneck erhielt auf diese Weise aus 5 g Anthranol in 300—400 ccm Schwefelkohlenstoff und 9 g Brom nach völligem Abdunsten des Lösungsmittels ziemlich große gelbe Krystalle, die, zur völligen Befreiung von anhaftendem Lösungsmittel und Brom, fein verrieben in den Vakuumexsiccator gestellt wurden und nun 6.5 g eines fast weißen, schweren Pulvers bildeten. Da dieses Rohprodukt bereits fast völlig rein war und durch Umkrystallisieren leicht Zersetzung eintrat, wurde es direkt zur folgenden Synthese verwendet.

4 g Mesodibromanthron wurden in 80—100 ccm kaltem Benzol gelöst und dazu unter Rühren 4 g reine Phenylhydrazinbase (= theoretische Menge + 2 Mol., um die frei werdende Bromwasserstoffsäure zu binden, + kleinem Überschuß), mit etwas Benzol verdünnt, gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich gelb, orange und schließlich rot. Man ließ über Nacht stehn, worauf man den dicken, hellen Niederschlag (von Phenylhydrazinbromhydrat und Anthrachinon) abfiltrierte, mit Benzol wusch und das Filtrat im Vakuum über Paraffin eindunsten ließ. Der Rückstand wurde wiederholt mit Äther digeriert um Phenylhydrazin zu entfernen und dann auf Ton gepreßt. Gewicht 1 g.

Dieses Produkt enthielt außer dem Anthrachinonphenylhydrazon noch viel Anthrachinon und das Gemisch war sehr schwer zu trennen, da die Löslichkeitsverhältnisse beider Bestandteile sehr ähnlich sind.

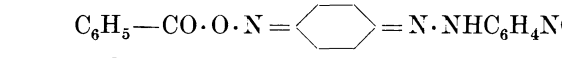
Durch wiederholtes Ausziehen des Produkts mit warmem Alkohol ließ sich die Hauptmenge des Kondensationsprodukts in Lösung bringen, während der größte Teil des Anthrachinons zurückblieb. Aus den roten, alkoholischen Filtraten fielen nach einigem Stehn 0.25 g nadelige, rote Krystalle aus, die bei 164° schmolzen. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigerte den Schmelzpunkt auf 173—175°.

---

[1]) B. **20**, 2436 (1887).

Auf weitre Reinigung des Körpers mußte einerseits wegen der geringen Substanzmenge, anderseits wegen der merkbaren Zersetzlichkeit, die er bei häufigem Umkrystallisieren erleidet (die sich durch Sinken des Schmelzpunkts zu erkennen gibt), verzichtet werden. — Aber auch ohne Analyse stellen die Eigenschaften des nach obigem Verfahren erhaltenen Kondensationsprodukts seine Identität mit dem auf dem andern Weg dargestellten tautomeren Azofarbstoff, dem Benzolazoanthranol, ganz außer Zweifel.

Acetyl- und Benzoyl-phenylhydrazin reagieren mit den p-Chinonen der Benzolreihe unter Bildung von Monohydrazonen[1]) und ebenso mit den Chinonoximen[2]). Letztere lassen sich auch, namentlich in Form ihrer Benzoylverbindungen, aber auch in freier Form, mit o- und p-Nitrophenylhydrazin zu Hydrazonen, wie z. B.:



kondensieren, noch leichter mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin, nicht aber mit m-Nitrophenylhydrazin und 2.4.6-Trinitrophenylhydrazin[3]).

c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink:

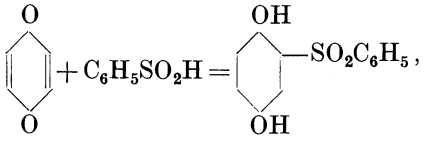
Knoevenagel und Bückel, B. **34**, 3993 (1901).

d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid[4]).

Durch diese Reagenzien werden sowohl Mono- als auch Diderivate erhalten. $\alpha$-Naphthochinon gibt indes nur schwierig das Bisaminoguanidinderivat und verbindet sich nur mit 1 Mol. Semicarbazid.

e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure[5]).

Benzolsulfinsäure wirkt auf Substanzen von parachinoider Struktur nach dem Schema:



d. h. es findet Reduktion statt und gleichzeitig tritt die Gruppe $C_6H_5SO_2$ in den aromatischen Kern. Die Reaktion ist allgemein und läßt sich auf alle Benzochinone, deren Wasserstoff nicht ganz substituiert ist, anwenden.

Die entstehenden Dioxydiphenylsulfone geben gut krystallisierende Benzoylderivate.

f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs.

Siehe hierüber S. 925.

Über die Konstitution der Chinhydrone siehe Jackson und Oenslager, B. **28**, 1614 (1895). — Valeur, Thèse, Paris 1900; Ann. chim. phys. (7) **21**, 546 (1900). — Posner, Ann. **336**, 85 (1904). — Torrey und Hardenbergh, Am. **33**, 167 (1905). — Urban, M. **28**, 299 (1907). — Parnas, Diss. München

[1]) McPherson, B. **28**, 2414 (1895). — Am. **22**, 364 (1899). — Am. soc. **22**, 141 (1900). **30**, 816 (1908).

[2]) Kühl, Diss. Göttingen (1904).

[3]) Reclaire, Diss. Göttingen (1907). — Borsche, Ann. **343**, 176 (1905); **357**, 171 (1907).

[4]) Thiele und Barlow, Ann. **303**, 311 (1898).

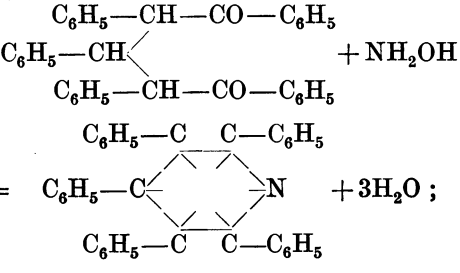
[5]) Hinsberg, B. **27**, 3259 (1894); **28**, 1315 (1895). — Hinsberg und Himmelschein, B. **29**, 2019 (1896).

(1907), S. 38. — Willstätter und Piccard, B. **41**, 1463 (1908). — Kehrmann, B. **41**, 2340 (1908). — Richter, B. **43**, 3603 (1910).

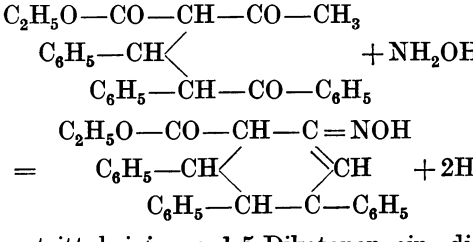
### 5. Verhalten der 1.5-Diketone[1]).

Über die Reaktionen dieser Körperklasse siehe namentlich die zitierten Arbeiten von Knoevenagel, Stobbe und Rabe. 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):

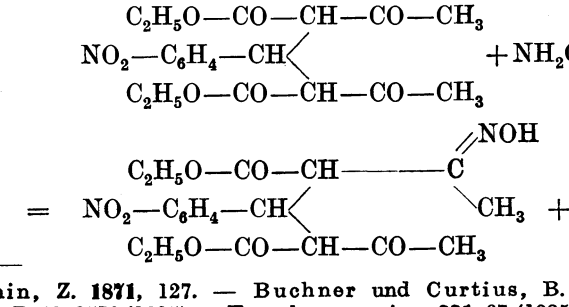


b) Ein Molekül Hydroxylamin wirkt auf ein Molekül Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und Ringschluß (Typus: Desoxybenzoinbenzalacetessigester):



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-, Cuminyliden-, Methylsalicyliden-, Piperonyliden- und Furfurylidenbisacetessigester.

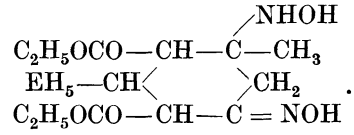
c) Ein Molekül Hydroxylamin wirkt auf ein Molekül Keton unter Austritt von einem Molekül Wasser und Bildung eines normalen Oxims (m- und p-Nitrobenzylidenbisacetessigester):



[1]) Zinin, Z. **1871**, 127. — Buchner und Curtius, B. **18**, 2371 (1885). — Hantzsch, B. **18**, 2579 (1885). — Engelmann, Ann. **231**, 67 (1885). — Paal und Knes, B. **19**, 3144 (1886). — Japp und Klingemann, B. **21**, 2934 (1888). — Knoevenagel

d) Zwei Moleküle Hydroxylamin wirken auf ein Molekül Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und unter Bildung ringförmiger Gebilde, die einerseits die Isonitrosogruppe, anderseits die Gruppe NHOH enthalten (Benzyliden- und Anisyliden bisacetessigester).

Zum Beispiel erhält das Produkt aus Benzylidenbisacetessigester die Formel:



Umlagerung von 1·5-Diketonen in 1·5-Cyclohexanolone: Rabe, Ann. **360**, 266 (1908).

### 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 Carboxylgruppe in den Ketonsäuren bedingt verschiedenartiges Verhalten der einzelnen Klassen dieser Verbindungen.

### 1. α-Ketonsäuren R · CO · COOH.

a) Die α-Ketonsäuren sind in freiem Zustand ziemlich beständige, nahezu unzersetzt siedende Substanzen, die leicht verseifbare Ester liefern. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 150° werden sie in Aldehyd und Kohlendioxyd gespalten[1]):

$$R \cdot CO \cdot COOH = R \cdot COH + CO_2,$$

während sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (auf 80—130°) Kohlenoxyd abspalten und die um ein C-Atom ärmere Säure liefern[2]).

b) Ebenso verhalten sie sich bei der Perkinschen Reaktion wie Aldehyde, indem sie beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in die um ein Kohlenstoffatom reichere αβ-ungesättigte Säure übergehn[3]):

$$R \cdot COCOOH + CH_3COOH = CO_2 + H_2O + RCH = CHCOOH.$$

---

und Weißgerber, B. **21**, 1357 (1888); **26**, 437 (1893). — Paal und Hoermann, B. **22**, 3225 (1889). — Klingemann, B. **26**, 818 (1893). — Ann. **275**, 50 (1893). — Knoevenagel, B. **26**, 440, 1085 (1893). — Ann. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1895); **297**, 113 (1897); **303**, 223 (1898). — Stobbe, B. **35**, 1445 (1902). — Rabe, Ann. **323**, 83 (1902); **332**, 1 (1904); **360**, 265 (1908).

[1]) Beilstein und Wiegand, B. **17**, 841 (1884). — Auch abgesehen von den Reaktionen, bei denen die α-Ketonsäuren Aldehyd abspalten, verhalten sie sich den Aldehyden ähnlich, sowohl was ihre leichte Polymerisierbarkeit [Wolff, Ann. **305**, 154 (1899); **317**, 15 (1901)], Kondensationsfähigkeit mit aromatischen Kohlenwasserstoffen [Böttinger, B. **14**, 1595 (1881)] und Phenolen [Böttinger, B. **16**, 2071 (1883)] als auch was die Bildung von Schiffschen Basen [Simon, Bull. (3) **13**, 334 (1895)] anbelangt. — Siehe dazu Staudinger und Bereza, B. **42**, 4910 (1909).

[2]) Z. B. Dimroth und Goldschmidt, Ann. **399**, 87 (1913).

[3]) Homolka, B. **18**, 987 (1885); **19**, 1089 (1886).

c) Mit Dimethylanilin und Chlorzink tritt infolge derselben Aldehydbildung Kondensation zu Leukobasen der Malachitgrünreihe ein[1][2]).

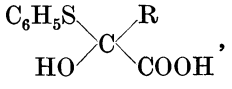
Erwärmt man z. B. Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink unter Zusatz von etwas Wasser, so entsteht Tetramethyldiaminotriphenylmethan und analog wird aus Thienylglyoxylsäure Thiophengrün erhalten. Diese Reaktion (Bildung eines grünen Farbstoffs mit Chlorzink und Dimethylanilin) ist indessen auch vielen Anhydriden, Lactonen und Dicarbonsäuren mit orthoständigen Carboxylgruppen eigentümlich[3]).

Erwärmt man Phenylglyoxylsäure mit Phenol und Schwefelsäure auf 120°, so tritt unter Rotfärbung der Masse stürmische Kohlendioxydentwicklung ein. Durch Wasser wird aus der erkalteten Masse Benzaurin gefällt.

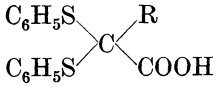
Ganz analog verhalten sich Brenztraubensäure und Isatin.

d) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Brenztraubensäure und ihre aliphatischen Derivate (Di- und Tribrom-, sowie Trimethylbrenztraubensäure) vollkommen indifferent, während Benzoylameisensäure in Benzoylchlorid und Phthalonsäure in Phthalsäureanhydrid verwandelt werden (Hans Meyer).

e) Mit Phenylmercaptan[4]) wie mit Mercaptanen überhaupt[5]) entstehn unter starker Erwärmung Additionsprodukte:



die leicht zersetzlich sind und durch Einwirkung von trockner Salzsäure[6]) oder auch durch mehrstündiges Erhitzen in die gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständigen $\alpha$-Dithiophenylpropionsäuren:



übergehn.

f) Wasserstoffsuperoxyd[7]) oxydiert nahezu quantitativ nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot COOH + H_2O_2 = R \cdot COOH + CO_2 + H_2O\,.$$

g) Die Lösung der aromatischen Säure oder des Esters in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehn dunkelrote Färbung[8]), die beim Verdünnen mit Wasser in die Benzolschicht übergeht.

## 2. $\beta$-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2COOH$.

a) Diese sind in freiem Zustand[9]) äußerst unbeständig, bilden aber sehr stabile Ester.

---

[1]) Homolka, B. **18**, 987 (1885); **19**, 1089 (1886).
[2]) Peter, B. **18**, 539 (1885).
[3]) Bamberger und Philip, B. **19**, 1998 (1886). — Hans Meyer, M. **18**, 401 (1897).
[4]) Escales und Baumann, B. **19**, 1787 (1886).
[5]) Baumann, B. **18**, 262 (1885).
[6]) Baumann, B. **18**, 883 (1885).
[7]) Holleman, Rec. **23**, 169 (1904).
[8]) Claisen, B. **12**, 1505 (1879). — Feyerabend, Diss. Kiel (1906), S. 42. — Wislicenus und Elvert, B. **41**, 4133 (1908).
[9]) Eine im Ring befindliche $\beta$-Ketongruppe scheint größere Stabilität des Carboxyls zu bedingen: Komppa, B. **44**, 1536 (1911). — Houben und Willfroth, B. **46**, 2287 (1913). — Aschan, Ann. **410**, 243 (1915).

Die β-Ketonsäureester werden durch Säuren und Alkalien nach zwei verschiedenen Richtungen gespalten[1]):

1. Säurespaltung:

$$R \cdot CO \cdot CH_2COOCH_3 + 2KOH = R \cdot COOK + CH_3COOK + CH_3OH .$$

2. Ketonspaltung:

$$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOCH_3 + H_2O = R \cdot COCH_3 + CO_2 + CH_3OH .$$

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.

Über Ketonspaltung durch Wasser bei 200—250°: Meerwein, Ann. **398**, 242 (1913).

Oxalessigester und seine Homologen und übrigen Derivate sind noch einer dritten Spaltung, der Kohlenoxydspaltung fähig[2]). Bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur spalten diese Derivate Kohlenoxyd ab und gehn in die betreffenden Malonsäureester über:

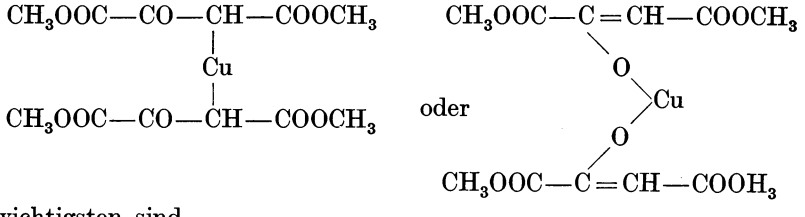
$$COOC_2H_5 \cdot COCH(R)COOC_2H_5 = CO + COOC_2H_5CH(R)COOC_2H_5 .$$

Wenn auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe substituiert ist, bleibt die Reaktion aus.

In den meisten Fällen ist die CO-Abspaltung quantitativ, so daß man diese Reaktion zur Analyse der betreffenden manchmal schwer zu reinigenden Ester verwerten kann. Die Substanz wird im Kohlendioxydstrom auf 200° erhitzt und ein Azotometer, mit Kalilauge beschickt, vorgelegt. Das entwickelte Kohlenoxydgas wird von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert und durch Erwärmen wieder aus letzterer entwickelt. Siehe S. 590.

Aus dem geschilderten Verhalten des Oxalessigesters geht hervor, daß man zu seiner Destillation ein derartiges Vakuum verwenden muß, daß der Siedepunkt stark unter 200° 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 usw.) gut zu krystallisieren. Über Analyse derselben siehe S. 285.

c) Über die Reaktionen der Methylengruppe der β-Ketonsäuren siehe S. 705 ff.

[1]) Wislicenus, Ann. **190**, 257 (1877); **246**, 326 (1888).

[2]) Wislicenus, B. **27**, 792, 1091 (1894); **28**, 811 (1895); **31**, 194 (1898); **35**, 906, (1902). — Ann. **297**, 111 (1897).

d) Mit Phenylmercaptan entstehn[1]) keine Additionsprodukte.

Mischt man einen $\beta$-Ketonsäureester mit 2 Molekülen Phenylmercaptan und leitet trockne Salzsäure ein, so entsteht unter Wasseraustritt ein $\beta$-Dithiophenylbuttersäureester, der gegen Säuren beständig ist, von Alkalien aber leicht unter Abspaltung eines Mercaptanmoleküls zerlegt wird.

e) Über die Pyrazolinreaktion siehe S. 715.

### 3. $\gamma$-Ketonsäuren $R \cdot CO \cdot CH_2CH_2COOH$.

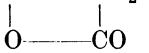
$\alpha$) Die $\gamma$-Ketonsäuren sind im freien Zustand beständig und unzersetzt destillierbar. Ihre Ester sind in Wasser löslich. Längre Zeit zum Sieden erhitzt gehn sie unter Wasserabspaltung in ungesättigte Lactone über[2]):

$$CH_3 \cdot COCH_2CH_2COOH = CH_2 : COHCH_2CH_2COOH = H_2O + CH_2 : C \cdot CH_2 \cdot CH_2$$

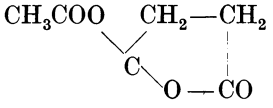


und:

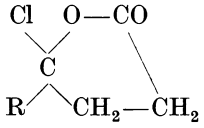
$$CH_3 \cdot COCH_2CH_2COOH = CH_3COH : CHCH_2COOH = H_2O + CH_3 \cdot C : CH \cdot CH_2 .$$



$\beta$) Durch Essigsäureanhydrid werden die $\gamma$-Ketonsäuren in gut krystallisierende Acetylderivate übergeführt, denen wahrscheinlich die Konstitution:



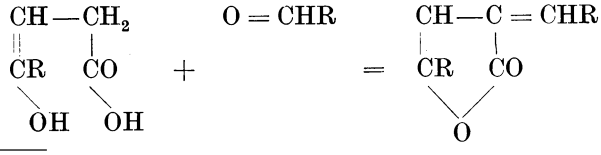
von Oxylactonderivaten zukommt[3]). Mit Acetylchlorid entstehn die Chloride:



$\gamma$) Gegen Phenylmercaptan verhalten sie sich ähnlich wie die $\beta$-Ketonsäuren; die betreffenden Mercaptolverbindungen sind indessen gegen Alkalien beständig, während sie durch Säuren in ihre Komponenten gespalten werden können[4]).

$\delta$) Über die Pyrrolreaktion siehe S. 716.

$\varepsilon$) Mit Essigsäureanhydrid und aromatischen Aldehyden reagieren sie[5]) (am besten als Na-Salze) nach der Gleichung:



[1]) Escales und Baumann, B. **19**, 1787 (1886). — Bongartz, Diss. Erlangen (1887). — B. **21**, 478 (1888).

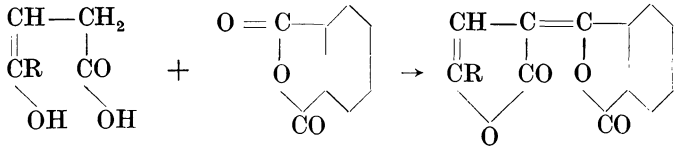
[2]) Wolff, Ann. **229**, 249 (1885). — Thorne, B. **18**, 2263 (1885). — Bischoff, B. **23**, 621 (1890). — Die gleiche Reaktion erfolgt durch Essigsäureanhydrid und konzentrierte Schwefelsäure: Thiele, Ann. **319**, 205 (1901).

[3]) Bredt, Ann. **236**, 225 (1886); **256**, 314 (1890). — Authenrieth, B. **20**, 3191 (1887). — Magnanini, B. **21**, 1523 (1888).

[4]) Escales und Baumann, B. **19**, 1796 (1886).

[5]) Borsche, B. **47**, 1108 (1914).

mit Phthalsäureanhydrid[1]) nach dem Schema:

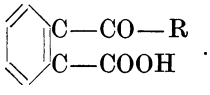


in der Enolform.

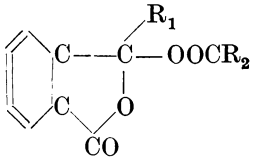
### 4. Über $\delta$-Ketonsäuren

siehe Guareschi, Atti Accad. di Torino **41**, 1315 (1906).

### 5. Aromatische o-Ketonsäuren:



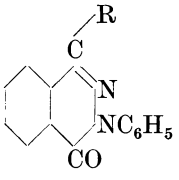
$\alpha$) Die aromatischen o-Ketonsäuren verhalten sich wie ungesättigte $\gamma$-Ketonsäuren, indem sie vielfach als Oxylactone reagieren. So liefern sie mit Säureanhydriden Acylderivate, denen die Formel:



zugeschrieben wird[2]).

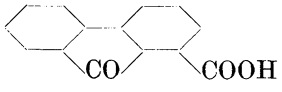
$\beta$) Mit der Oxylactonformel steht in Übereinstimmung, daß sie sich, wenn überhaupt, nur in alkalischer Lösung oximieren lassen[3]).

An Stelle der Oxime werden Oximanhydride[4]), an Stelle der Hydrazone[5]) Phenyllactazame:



erhalten.

Die Fluorenonmethylsäure (1):



bildet indes[6]) ein normales Oxim und Hydrazon und zwar ersteres auch in saurer Lösung. Offenbar ist hierfür sterische Behinderung der Ringbildung ausschlaggebend.

$\gamma$) Über Esterbildung mittels Thionylchlorid siehe S. 610.

---

[1]) Borsche, B. **47**, 2709 (1914).

[2]) Guyot, Bull. (2), **17**, 939 (1872). — Pechmann, B. **14**, 1865 (1881). — Gabriel, B. **14**, 921 (1881); **29**, 1437 (1896). — Anschütz, Ann. **254**, 152 (1889). — Haller und Guyot, C. r. **119**, 139 (1894). — Hans Meyer, M. **20**, 346 (1899).

[3]) Thorp, B. **26**, 1261 (1893). — Hantzsch und Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Hans Meyer, M. **20**, 353 (1899).

[4]) Hantzsch und Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Thorp, B. **26**, 1795 (1893).

[5]) Roser, B. **18**, 802 (1885).

[6]) Goldschmiedt, M. **23**, 890 (1902).

Sechster Abschnitt.

# Reaktionen der Zuckerarten und Kohlenhydrate.

## 1. Allgemeine Reaktionen.

### a) Verhalten gegen polarisiertes Licht.

E. Fischer, B. **23**, 371 (1890).
Brown, Morris und Millar, Soc. **71**, 84 (1897).
Landolt, Opt. Drehvermögen, 2. Aufl. 229 ff. (1898).
Lowry, Soc. **75**, 212 (1899).

### b) Verhalten gegen verdünnte Säuren[1]).

Bei andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (spez. Gew. 1.1) werden die Zuckerarten und Kohlenhydrate (mit Ausnahme von Inosit, Isosaccharin, Methylenitan und Carminzucker) unter Bildung von Lävulinsäure zersetzt. Dieser Zersetzung geht bei Polyosen eine Hydrolyse zu Monosen voran.

In der Thymonucleinsäure kann der Kohlenhydratrest nur durch Überführen in Lävulinsäure und durch die Farbenreaktion mit Orcin nachgewiesen werden[2]).

Die Prüfung auf Lävulinsäure hat nach Wehmer und Tollens[3]) folgendermaßen zu erfolgen.

Die Substanz wird mit der 3—4fachen Menge 20proz. Salzsäure (spez. Gew. 1.1) 20 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt (Kautschukstopfen!) und das Filtrat von Huminsubstanzen mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird durch ein trocknes Filter gegossen und abgedampft, der Rückstand $^1/_2$—1 Stunde bei mäßiger Wärme stehn gelassen, so daß er nicht mehr stark sauer riecht und in einer Probe die Jodoformreaktion[4]) gemacht.

Beim positiven Ausfall der letztern löst man die Hauptmenge in Wasser, filtriert und digeriert einige Stunden in mäßiger Wärme mit etwas überschüssigem Zinkoxyd.

Man filtriert, schüttelt das Filtrat mit Tierkohle und dampft ab, wobei das Zinksalz der Lävulinsäure auskrystallisiert. Es wird mit etwas Äther-Alkohol zerrieben, abgepreßt und in konzentrierter wäßriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Das lävulinsaure Silber wird aus Wasser und etwas Ammoniak unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Man filtriert, preßt ab und trocknet über Schwefelsäure. Das Salz enthält 48.4 Proz. Silber.

### c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure.

Bildung von Salpetersäureestern beim Behandeln der Zucker mit Nitriersäure bei 0°:

Will und Lenze, B. **31**, 68 (1898).

Im allgemeinen werden beim Übergießen von 1 Teil Zucker mit 4 Teilen

---

[1]) Wehmer und Tollens, Ann. **243**, 333 (1888). — Berthelot und André, Ann. chim. phys. (7), **11**, 150 (1897).
[2]) Levene und Mandel, B. **41**, 1906 (1908).
[3]) Ann. **243**, 314 (1888).
[4]) Siehe S. 401.

roher Salpetersäure[1]) entweder Zuckersäure oder Schleimsäure gebildet. Im erstern Fall bleibt die Flüssigkeit klar, während die schwerlösliche, bei 216° schmelzende Schleimsäure sich als sandiges Pulver abscheidet. Auf jeden Fall impfe man mit einer Spur Schleimsäure[2]). Es geben:

| | Schleimsäure: | |
|---|---|---|
| Milchzucker | Dulcit | Gummi arabicum |
| Galaktose | Melitose | Pflanzenschleim. |
| | Zuckersäure: | |
| Milchzucker | Glucuronsäure | Dextrin |
| Rohrzucker | Raffinose | Stärke |
| Glucose | Trehalose | Cellulose. |

Milchzucker liefert beide Säuren.

Zur quantitativen Bestimmung der Schleimsäure[3]) dampft man 5 g Zucker mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.15) auf dem Wasserbad auf ein Drittel des Volums ein, rührt den Rückstand mit 10 ccm Wasser an, läßt 24 Stunden stehn, filtriert auf ein gewognes Filter und wäscht mit 25 ccm Wasser nach.

Die Zuckersäure wird als saures zuckersaures Kalium oder als neutrales Silbersalz gewogen. Das Silbersalz enthält 50.9 Proz. Silber[4]).

d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure.

Lorin, Bull. (2), **25**, 398, 517 (1876); **27**, 548 (1877). — B. **27**, 2030 (1894). — Willstätter und Zechmeister, B. **46**, 2401 (1913).

e) Verhalten gegen Fehlingsche Lösung.

Eine große Anzahl von Zuckerarten vermag Fehlingsche Lösung unter Abscheidung von Kupferoxydul zu reduzieren und man kann die betreffenden Monosaccharide auf Grund konventioneller Bestimmungsmethoden mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen.

Nähere Angaben über diese Reaktion siehe Vaubel, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen, **2**, 422 ff. (1902), und Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 2. Aufl. 583 (1904). — Willcke, Diss., München (1900). — Munson und Walker, Am. soc. **28**, 663 (1906). — Kinoshita, Bioch. **9**, 208 (1908). — Walker, Am. soc. **29**, 541 (1907). — Zerban und Naquin, Am. soc. **30**, 1456 (1908). — Peters, Am. soc. **34**, 928 (1912).

f) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten.

α) Verhalten gegen Phenylhydrazin[5]).

Das Hauptsächlichste über Hydrazon- und Osazonbildung ist schon S. 644 ff. gesagt worden.

[1]) Tollens, Ann. **227**, 221 (1886); **232**, 186 (1886). — Sohst, Gans und Tollens, Ann. **245**, 1 (1888); **249**, 215 (1889). — Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate **2**, S. 52. — Votoček, Z. Zuck. Böhm. **24**, 248 (1901). — Tollens, B. **39**, 2192 (1906).

[2]) Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 290 (1908).

[3]) Meigen und Spreng, Z. physiol. **55**, 66 (1908). — Siehe auch Jolles, M. **32**, 628 (1911).

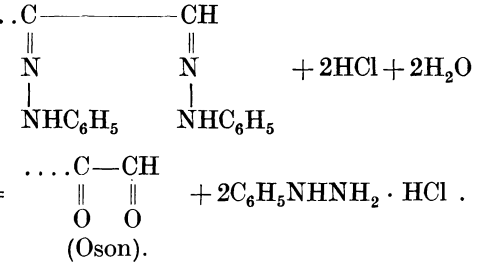
[4]) Siehe auch Fernau, Z. physiol. **60**, 284 (1909).

[5]) E. Fischer, B. **17**, 579 (1884); **20**, 833 (1887). — Laves, Arch. **231**, 366 (1893). — Jaffé, Z. physiol. **22**, 532 (1896). — Lintner und Kröber, Z. ges. Brauwesen **18**, 153 (1896). — Neumann, Arch. Anat. Phys. Physiol. Abt. Suppl. **1899**, 549. — Bourquelot und Hérissey, C. r. **129**, 339 (1899). — Neuberg, Z. physiol. **29**, 274 (1900). — Salkowski, Arbeit. a. d. Pathol. Inst. Berlin 1906. — Hofmann und Behrend, Ann. **366**, 277 (1909). — Reclaire, B. **41**, 3605 (1908); **42**, 1424 (1909).

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Isolierung des Zuckers aus komplexen Gemischen möglich macht.

Zur Darstellung der Osazone in kleinstem Maßstab mischt de Graaff[1]) einen Tropfen Phenylhydrazin mit zwei Tropfen Eisessig und einigen Milligrammen Zucker und kocht zwei Minuten lang. Man fällt durch tropfenweisen Zusatz von Wasser und beobachtet unter dem Mikroskop.

Um die Osazone wieder in Zuckerarten zurückzuverwandeln, führt man die Derivate der Monosaccharide durch ganz kurzes, gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Osone[2]) — hydroxylierte Ketoaldehyde — über:



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 Chinoxalinderivaten[3]).

Die Osazone der Disaccharide werden weit besser mit Benzaldehyd gespalten[4]), der sich ja auch zur Spaltung der Hydrazone[5]) besonders bewährt hat.

Beispielsweise wird 1 Teil Phenylmaltosazon in 80—100 Teilen kochendem Wasser gelöst und mit 0.8 Teilen reinem Benzaldehyd versetzt, wobei man durch kräftiges Schütteln, bei größern Substanzmengen durch einen Rührer, für Emulsionierung sorgt. Je nach dem Grad der Verteilung dauert die Operation bei Quantitäten bis zu 20 g 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 Sirupdicke eingedampft.

Die Methode ist auch bei in Wasser oder wäßrigem Alkohol löslichen Osazonen von Monosen (Arabinose, Xylose usw.) anwendbar.

Umwandlung der Osazone in Osamine und Überführung der letztern in Ketone:

E. Fischer, B. **19**, 1920 (1886); **23**, 2120 (1890).

E. Fischer und Tafel, B. **20**, 2566 (1887).

Maquenne[6]) hat zur Charakterisierung der wichtigsten Zuckerarten vorgeschlagen, die Osazonbildung unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen. Man erhält alsdann — wenn man 1 g Zucker eine Stunde lang mit 100 ccm

[1]) Pharm. Weekblad **1905**, 346.
[2]) E. Fischer, B. **21**, 2631 (1888); **22**, 87 (1889); B. **23**, 2119 (1890).
[3]) E. Fischer, B. **23**, 2121 (1890). — Siehe S. 710.
[4]) E. Fischer und Armstrong, B. **35**, 3141 (1902).
[5]) Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, Ann. **288**, 144 (1895). — Siehe S. 659.
[6]) C. r. **112**, 799 (1891).

Wasser und 5 ccm einer Lösung, die 40 g Phenylhydrazin und 40 g Eisessig in 100 ccm enthält, auf 100° erhitzt — an bei 110° getrocknetem Hydrazon:

| | | Bemerkungen: |
|---|---|---|
| Aus Sorbose . . . . . | 0.82 g | Nach 12 Minuten Trübung. |
| „ Lävulose . . . . . | 0.70 „ | Niederschlag nach 5 Minuten. |
| „ Xylose . . . . . | 0.40 „ | „ „ 13 „ |
| „ Glucose (wasserfrei) . . . . | 0.30 „ | „ „ 8 „ |
| „ Arabinose . . . . . | 0.27 „ | Trübung nach 30 „ |
| „ Galaktose . . . . . | 0.23 „ | Niederschlag nach 30 „ |
| „ Rhamnose . . . . . | 0.15 „ | „ „ 25 „ |
| „ Lactose . . . . . | 0.11 „ | Fällt erst nach dem Erkalten. |
| „ Maltose . . . . . | 0.11 „ | „ „ „ „ „ |

Zur Untersuchung der Polysaccharide vergleicht man das Gewicht der Osazone, welche aus den Spaltungsprodukten der Polyose resultieren, mit dem Gewicht der Osazone aus den entsprechenden Monosen. So liefert z. B. 1 g Saccharose nach der Inversion 0.71 g und anderseits ein Gemisch der entsprechenden Mengen (0.526 g) Glucose und Lävulose 0.73 g Osazone.

Über die Osazonreaktion von Pechmann siehe S. 712.

Bromphenylosazone von Pentosen: Rewald B. **42**, 3135 (1909).

$\beta$) Die Ketohexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trocknem Äther innerhalb höchstens einer Stunde intensive Purpurfärbung, die von der Bildung von $\omega$-Brommethyl-Furol herrührt.

Aldohexosen geben erst bei längerm Stehn eine (weit weniger intensive) Rotfärbung[1]).

$\gamma$) Flüssiges Brom oxydiert Aldosen in kurzer Zeit zu Oxysäuren, die das intakte Kohlenstoffskelett der Substanz besitzen. Ketosen werden sehr viel langsamer und dann unter völliger Zertrümmerung des Moleküls angegriffen (Kiliani[2]).

Beispielsweise wird eine Lösung von 1 Teil Zucker aus m-Saccharinsäure in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom versetzt und andauernd umgeschwenkt. In 16—20 Minuten ist das flüssige Brom verschwunden, wobei fühlbare Erwärmung auftritt.

Nach Beseitigung des Broms durch Silbercarbonat — besser als durch Silberoxyd, weil durch das entweichende Kohlendioxyd die Austreibung des Broms ohne Erwärmen wesentlich befördert wird — wird die filtrierte Lösung zum Sirup verdampft, ev. wieder gebildeter Bromwasserstoff als Bromsilber beseitigt und 1 Teil absoluten Alkohols und 0.8 Teile Phenylhydrazin zugefügt. Nach 36 Stunden wird die massenhaft abgeschiedne Krystallisation abgesaugt und gereinigt. Die Krystalle erweisen sich als Pentantriolsäurephenylhydrazid. — Auch sonst (z. B. Digitoxonsäure[3]) sind die Phenylhydrazide zur Charakterisierung der so entstehenden Säuren sehr geeignet.

Über die Einwirkung von Brom auf Aldosen und Ketosen siehe auch Berg, Bull. (3), **31**, 1216 (1904).

Nach Nef[4]) läßt sich ein Gemisch von Aldosen und Ketosen scharf durch

[1]) Fenton und Gostling, Soc. **73**, 556 (1898); **75**, 423 (1899).

[2]) Ann. **205**, 180 (1880). — B. **17**, 1298 (1884); **19**, 3029 (1886). — Will und Peters, B. **21**, 1813 (1888). — Rayman, B. **21**, 2048 (1888). — Kiliani, B. **38**, 4041 (1905); **41**, 122 (1908). — Kiliani und Schnelle, Ann. **271**, 74 (1892). — E. Fischer und Hirschberger, B. **23**, 370 (1890). — E. Fischer und Meyer, B. **22**, 361, 1941 (1889).

[3]) Kiliani, B. **41**, 656 (1908).

[4]) Ann. **403**, 209 (1914).

siebentägiges Stehnlassen in kalter, 12proz. wäßriger Lösung mit Brom trennen; die Aldosen werden hierbei, in der Form von Methylenenolen, bis zu 85% glatt zu den entsprechenden Aldonsäuren oxydiert, die dann weiter, mittels Alkaloiden usw. voneinander getrennt werden können. Die Ketosen werden höchstens spurenweise angegriffen. Eine zweite Behandlung mit Brom entfernt den Rest der Aldosen.

δ) Reaktion von Seliwanoff[1]).

Ketosen und Zuckerarten, die Ketosen abzuspalten vermögen, geben beim Erwärmen mit der halben Gewichtsmenge Resorcin, etwas Wasser und konzentrierter Salzsäure tiefrote Färbung; weiter Fällung eines braunroten Farbstoffs, der sich in Alkohol wieder mit tiefroter Farbe löst.

Zur Ausführung der Reaktion löst man nach Ofner[2]) eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz mit wenig Resorcin in 3—4 ccm zwölfprozentiger Salzsäure und kocht nicht länger als 20 Sekunden. Bei Gegenwart von Ketose tritt sofort tiefrote Färbung und starke Trübung ein.

Wenn man länger erhitzt, oder die Konzentration der Salzsäure überschreitet, stellt sich auch bei Aldosen die Reaktion in intensiver Weise ein.

ε) Reaktion von Molisch[3]).

Wird eine Zucker-, Kohlenhydrat- oder Glucosidlösung ($^1/_2$—1 ccm) mit 2 Tropfen alkoholischer, 15 bis 20proz. α-Naphthollösung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt, so entsteht beim Schütteln entweder sofort oder (bei Polyosen) nach kurzem Erwärmen tiefviolette Färbung[4]), beim nachherigen Hinzufügen von Wasser ein blauvioletter Niederschlag, der sich in Alkalien, Alkohol und Äther mit gelber Farbe auflöst. Es ist zu beachten, daß manche Substanzen (Eugenol, Anethol, Wintergreenöl) mit Schwefelsäure allein ähnliche Färbung zeigen.

Verwendet man an Stelle von α-Naphthol Thymol, so entsteht zinnoberrubin-carminrote Färbung und bei darauffolgender Verdünnung mit Wasser ein carminroter, flockiger Niederschlag.

Neitzel[5]) empfiehlt, an Stelle des α-Naphthols Campher zu verwenden, der den Vorteil hat, gegen kleine Nitritmengen unempfindlich zu sein. Leuken[6]) hat an Stelle von Thymol mit Vorteil Menthol verwendet.

Neuberg[7]) hat die Vorschrift von Molisch für die Untersuchung von Monosacchariden und Biosen etwas modifiziert.

$^1/_2$ ccm der verdünnten wäßrigen Kohlenhydratlösung wird mit einem Tropfen kalt gesättigter alkoholischer α-Naphthollösung versetzt und vorsichtig mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet; an der Berührungsstelle 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 roten bis blauvioletten

---

[1]) B. **20**, 181 (1887). — C. **1891**, I, 55. — Tollens, Landw. V.-St. **39**, 421 (1891). — Conrady, Apoth.-Ztg. **9**, 984 (1894). — Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. **14**, 205 (1895). — Miura, Z. Biol. **32**, 262 (1895). — Neuberg, Z. physiol. **31**, 565 (1901); **36**, 228 (1902). — R. und O. Adler, Pflüg. **106**, 323 (1905). — Pieraerts, Bull. Ass. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 560 (1909). — Bull. (4), **5**, 248 (1909). — Koenigsfeld, Bioch. **38**, 310 (1912). — Jolles, Bioch. **41**, 331 (1912).

[2]) M. **25**, 614 (1904).

[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]) Apoth.-Ztg. **1**, 246 (1886).

[7]) Z. physiol. **31**, 565 (1901).

Farbenton an und zeigt vor dem Spektroskop Totalabsorption des blauen und violetten Teils, sowie einen schmalen Streifen zwischen den Frauenhoferschen Linien D und E, der sehr bald verschwindet.

Zu mikrochemischen Untersuchungen, speziell zur Unterscheidung von in Pflanzenteilen fertig gebildetem Zucker von andern Kohlenhydraten, bringt Molisch auf das betreffende Präparat 1 Tropfen der alkoholischen $\alpha$-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 andern Kohlenhydrate sich nur langsam vollzieht. Wenn Zucker neben in Wasser unlöslichen Kohlenhydraten vorhanden ist, läßt sich eine Unterscheidung in der Weise bewirken, daß man ein Präparat direkt und eines nach dem Behandeln mit Wasser mit den Reagenzien zusammenbringt.

Weitre 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).
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, Diss. Jena (1888).
Udránsky und Baumann, B. **21**, 2744 (1888).
Reinbold, Pflüg. **103**, 581 (1904).
Pinnow, B. **38**, 3308 (1905).
Schorl und Van Kalmthout, B. **39**, 280 (1906).

Zum Nachweis von Aldosen oder Aldose liefernden Zuckerarten versetzt man nach E. Fischer und Jennings[1]) 2 ccm der verdünnten wäßrigen Lösung mit 0.2 g Resorcin und leitet unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit einigen Tropfen Fehlingscher Lösung, wobei charakteristische rotviolette Färbung auftritt.

Nach Alberda van Ekenstein und Blanksma[2]) beruht eine Anzahl der Farbreaktionen der Zuckerarten, und zwar namentlich auch die Seliwanoffsche, die von Molisch-Udránsky sowie eine Anzahl weniger wichtiger Reaktionen[3]) auf der Bildung von Oxymethylfurfurol aus den Hexosen durch Säuren.

Da die Ketohexosen viel leichter und schneller Oxymethylfurol bilden als die Aldosen, tritt z. B. die Seliwanoffsche Reaktion mit ersteren viel rascher und stärker auf.

$\zeta$) Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn[4]).

Diese Methode basiert auf der von demselben Autor gemachten Beobachtung[5]), daß die Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung zur quantitativen Bestimmung mancher Aldehyde verwendet werden kann.

[1]) B. **27**, 1360 (1894).
[2]) B. **43**, 2355 (1910).
[3]) Baudouinsche Sesamölprobe [Z. f. d. ch. Großgew. (1878) S. 771]; Reaktion von Fritsch [Z. anal. **49**, 94 (1910)]; Liebermannsche Reaktion [Cohnheim, Ch. d. Eiweißk., 2. Aufl., **5** (1904)]; Reaktion von Ihl und Pechmann [Ch. Ztg. **9**, 451 (1885); Jolles, B. d. Pharm. Ges. **1909**, 484] usw.
[4]) Z. anal. **36**, 349 (1897).
[5]) Z. anal. **36**, 19 (1897).

Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Oxydation der Aldosen nach der Gleichung:

$$R \cdot CHO + 2\,J + 3\,NaOH = R \cdot COONa + 2\,NaJ + 2\,H_2O\,.$$

An Stelle von freiem Alkali verwendet man indessen besser ein basisch reagierendes Salz, am besten Borax.

Darstellung der Boraxjodlösung.

Diese soll so stark sein, daß in 25 ccm 1 g Borax und so viel Jod enthalten ist, daß nach dem Ansäuern 30—33 ccm $^1/_{10}$n-Thiosulfat zur Entfärbung benötigt werden. Man löst zuerst den Borax in einem Teil 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 Versuchs.

Ca. 0.15 g Aldose in 75 ccm Wasser gelöst werden mit 25 ccm Boraxjodlösung in eine enghalsige Flasche, die einen hohen Glasstopfen und umgelegten, nach innen geneigten Rand besitzt, hineinpipettiert. Der Stopfen wird mit Kupferdrähten fest aufgedrückt, in die Rinne zwecks bessern Verschlusses Wasser gebracht und das Ganze 18 Stunden lang im Thermostaten auf 25° erhalten. Dann wird die Flasche herausgenommen und nach Zusatz von 1.5 ccm Salzsäure von 1.126 sp. Gew. der Rest des Jods bestimmt.

Für jeden Kubikzentimeter $^1/_{10}$ n-Jodlösung, der nach dem Versuch weniger gefunden wird, hat man 9 mg Glucose in Rechnung zu bringen.

Ketosen erleiden unter gleichen Bedingungen nur sehr geringe Oxydation (2—5 Proz.). Man kann daher auch in Mischungen von Aldosen und Ketosen die ersteren bestimmen.

### 2. Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren.

a) Phloroglucinprobe[1]). Zu einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure fügt man so viel verdünnte, wäßrige Zuckerlösung, daß der Salzsäuregehalt der Flüssigkeit ungefähr gleich dem einer 18proz. Säure ist und setzt so viel Phloroglucin zu, daß in der Wärme etwas ungelöst bleibt. Beim Erhitzen tritt bald kirschrote Färbung auf und allmählich scheidet sich ein dunkler Farbstoff ab. Nach dem Erkalten schüttelt man diesen am besten mit Amylalkohol aus; die rote amylalkoholische Lösung zeigt vor dem Spektroskop einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E.

b) Orcinprobe von B. Tollens[2]). Beim Erwärmen der Zuckerlösung mit etwas Orcin und so viel Salzsäure, daß deren Gehalt in der Flüssigkeit ungefähr 18 Proz. beträgt, treten nacheinander erst Rot-, dann Violett- und schließlich Blaugrünfärbung auf und bald beginnt die Abscheidung blaugrüner Flocken, die sich in Amylalkohol zu einer blaugrünen Flüssigkeit lösen, die einen Absorptionsstreifen zwischen C und D zeigt, derart, daß ein Teil des Gelb noch sichtbar bleibt. Ketosen stören die Reaktion.

---

[1]) Tollens und seine Schüler, B. **22**, 1046 (1889); **29**, 1202 (1896). — Ann. **254**, 329 (1889); **260**, 304 (1890). — Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. **1892**, Nr. 32. — Neuberg, Z. physiol. **31**, 565 (1901). — Pinnow, B. **38**, 766 (1905).

[2]) Ann. **260**, 395 (1890). — Neuberg, Z. physiol. **31**, 566 (1901). — Levene und Mandel, B. **41**, 1907 Anm. (1908). — Pieraerts, Bull. Ass. Chim. Sucr. **26**, 47 (1908).

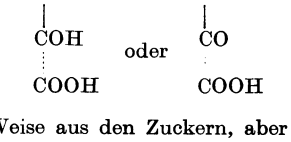
Über das Verhalten der gepaarten Glucuronsäuren des Harns bei der Orcin- und Phloroglucinprobe siehe: Salkowski, Z. physiol. **27**, 514, 517 (1899). — Blumenthal, Z. klin. Med. **37**, Heft 5 und 7 (1899). — P. Mayer, Berl. klin. Wochenschr. **1900**, Nr. 1. — Mayer und Neuberg, Z. physiol. **29**, 265 (1900).

c) Naphthoresorcinprobe[1]). Viele Zucker reagieren auch mit Naphthoresorcin und Salzsäure und geben hierbei in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Niederschläge: 1. Arabinose und Xylose: Alkoholische Lösung des Bodensatzes rotbraun, stark grün fluorescierend, schwaches Band bei 12—13 im Grün; auf Ammoniakzusatz gelbbraun, ockergelbe Fluorescenz, scharfe Linie bei 11, schwächere dicht nebenan, gegen Blau zu (analog wirkt Ammoniak bei allen Zuckern). — 2. Rhamnose und Fucose: Alkoholische Lösung des Niederschlags violettblau, starke, schön grüne Fluorescenz, Band bei D und im Grün. — 3. Glucose und Mannose: Schwache Rotfärbung, alkoholische Lösung des Bodensatzes rötlich, schwach grüne Fluorescenz, unscharfes Band bei 12—13 im Grün. — 4. Galaktose, nur bei 2—3 Min. Kochen mit Wasser, und mit weniger als 1 T. Naphthoresorcin: Alkoholische Lösung des Niederschlags lila, schwaches Band bei 12—13 und bei D; Fructose wirkt hindernd und muß durch Kochen mit Salzsäure zerstört werden. — 5. Fructose und Sorbinose: Schon bei schwachem Erwärmen sehr schöne violett- bis purpurrote Färbung; alkoholische Lösung des Bodensatzes gelbbraun, schwache, grüne Fluorescenz, schwaches Band bei 13. — Analog wirken alle entsprechenden Polysaccharide.

Glucuronsäure (und ihre Derivate) geben bläulich-rötliche Färbung, die alkoholische Lösung des Niederschlags ist sehr schön blau, schwach rötlich fluorescierend und zeigt ein Band ganz nahe der D-Linie, gegen Grün zu. Der blaue Farbstoff ist in Äther löslich und dies ermöglicht sichere Erkennung von Glucuronsäure neben Pentosen: In ein 16—20 mm weites Reagensglas bringt man ein Körnchen Substanz, 5—6 ccm Wasser, 0.5—1 ccm 1 proz. alkoholische Naphthoresorcinlösung und dann 1 Vol. Salzsäure (spez. Gew. 1.19), kocht sehr vorsichtig 1 Min., läßt 4 Minuten stehn, kühlt unter Wasser völlig ab, schüttelt mit 1 Vol. Äther, läßt absitzen (ev. unter Zugabe von mehr Äther oder einigen Tropfen Alkohol) und beobachtet den obern Teil des Gläschens vor dem Spektralapparat. Noch 3—5 mg Glucuronsäure in 5 ccm Wasser geben ein sehr starkes Band und in Gegenwart von Arabinose, Glucose, Harn usw., immer noch ein starkes.

---

[1]) B. Tollens und Rorive, B. **41**, 1783 (1908). — B. Tollens, B. **41**, 1788 (1908). — Z. Zuck.-Ind. **58**, 521 (1908). — Ch.-Ztg. Rep. **32**, 318 (1908). — C. Tollens, Z. physiol. **56**, 115 (1908); **61**, 109 (1909). — Tschirch und Gauchmann, Arch. **246**, 551 (1908). — Mandel und Neuberg, Bioch. **13**, 148 (1908). — Gauchmann, Diss. Bern (1909), S. 32. — Jolles, B. d. pharm. Ges. **1909**. — Neuburg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 159 (1910). — Neuberg, Bioch. **24**, 436 (1910). — Nach Neuberg ist die Reaktion eine solche der Carbonylsäuren, d. h. von Substanzen, welche die Atomgruppierungen




enthalten und in einfacher Weise aus den Zuckern, aber auch andern wichtigen Naturstoffen hervorgehn.

### 3. Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane[1]).

Pentosen und Pentosane, das sind komplexe Kohlenhydrate, die bei der Hydrolyse Pentosen liefern, ebenso Glucuronsäure, Euxanthinsäure usw. können durch Destillation mit Salzsäure in Furol übergeführt werden[2]), das durch Phenylhydrazin[3]), Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid oder Barbitursäure gebunden oder jodometrisch bestimmt wird.

Methylpentosane[4]) liefern in gleicher Weise Methylfurfurol[5]).

Übrigens scheinen auch Hexosane und Hexosen bei der Destillation mit 12 proz. Salzsäure kleine Mengen Furol zu liefern[6]).

Die bewährteste Vorschrift (von Flint und Tollens) für die Furfuroldarstellung ist folgende: In einen Kolben von 250—350 ccm Inhalt bringt man meist 5 g Substanz, bei an Pentosen sehr reichen Substanzen entsprechend weniger. Man übergießt mit 100 g 12 proz. Salzsäure (spez. Gew. 1.06) und erhitzt auf einem Dreifuß in einem emaillierten eisernen Schälchen in einem Bad aus Roses Metall. Der Kolben trägt einen Gummistöpsel, durch den 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 Liebigschen Kühler[7]).

Das zuweilen störende Stoßen läßt sich durch Einlegen einiger Kupferstücke[8]) oder einfach von Tonstückchen (W. Mayer, a. a. O.) mäßigen.

Man erhitzt das Metallbad so, daß in 10—15 Minuten 30 ccm überdestillieren, was der Fall ist, wenn es etwa 160° warm ist. Das Destillat wird in kleinen Zylindern mit Marke bei 30 ccm aufgefangen. Sobald der Zylinder bis zur Marke gefüllt ist, wird er in ein Becherglas mit Marke bei 400 ccm entleert, durch die

---

[1]) Allen und Tollens, Ann. **260**, 289 (1890). — B. **23**, 137 (1890). — Stone, Am. **13**, 74 (1891). — B. **24**, 3019 (1891). — Günther und Tollens, B. **24**, 3577 (1891). — Z. anal. **30**, 520 (1891). — Flint und Tollens, Landw. V.-St. **42**, 381 (1893). — 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 und Zeisel, M. **16**, 283 (1895). — Tollens und Krüger, Z. an. **9**, 40 (1896). — Tollens und Mann, Z. an. **9**, 34, 93 (1896). — Stift, Öst.-ung. Ztschr. f. Zuckerind. **27**, 20 (1898). — Salkowski, Z. physiol. **27**, 514 (1899). — Kröber, Journ. Landw. **48**, 357 (1900). — Grünhut, Z. anal. **40**, 542 (1901). — Grund, Z. physiol. **35**, 113 (1902). — Neuberg und Brahm, Bioch. **5**, 438 (1907). — Mayer und Tollens, Z. Ver. Zuck.-Ind. **1907**, 620. — Böddener und Tollens, Journ. f. Landw. **58**, 232 (1910). — Wichers und Tollens, Journ. f. Landw. **58**, 238 (1910). — Haarst und Olivier, Ch. Weekblad **11**, 918 (1914).

[2]) Apiose ($\beta$-Oxymethylerythrose) liefert kein Furfurol und gibt auch nicht die Phloroglucinreaktion. Vongerichten, Ann. **321**, 71 (1902). — Siehe auch Tisza, Diss. Bern (1908), S. 31.

[3]) p-Nitrophenylhydrazin: Neuberg, Bioch. **20**, 526 (1909).

[4]) Votoček, B. **32**, 1195 (1899). — Z. Zuck. Böhm. **23**, 229 (1899). — Widtsoe und Tollens, B. **33**, 132, 143 (1900). — Waliaschko, Arch. **242**, 245 (1904). — Ellett, Diss. Göttingen (1904). — Journ. Landw. **1905**, 16. — W. Mayer, Diss. Göttingen (1907), S. 52.

[5]) Das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Methylfurol ist zinnoberrot und in wäßrigem Alkali sowie in Alkohol [Ellett und Tollens, B. **38**, 493 (1905), Votoček, a. a. O.] löslich, das Produkt aus Furol schwarz und unlöslich. — Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 304 (1908). — Über den Nachweis von Methylpentosen neben Pentosen siehe Rosenthaler, Z. anal. **48**, 165 (1909).

[6]) De Chalmot, Am. **15**, 21 (1893). — Warnier, Rec. **17**, 377 (1897). — Stoklasa, Z. Zuck. Böhm. **23**, 29 (1899). — Weiser, Landw. V.-St. **52**, 219 (1899). — Windisch, Ch. Ztg. **24**, Rep. 7 (1900). — Meigen und Spreng, Z. physiol. **55**, 58 (1908). — Siehe dagegen: Unger und Jäger, B. **36**, 1228 (1903).

[7]) Destillieraufsatz zur Pentosenbestimmung: Tischtschenko, C. **1910**, I, 471.

[8]) Lefèvre und Tollens, B. **40**, 4515 (1907).

Hahnpipette 30 ccm frische Salzsäure in den Kolben gebracht und weiter destilliert, bis ein Tropfen des Destillats, das man auf mit einem Tropfen einer Lösung von Anilin in wenig 50 proz. Essigsäure befeuchtetes Papier fallen läßt, keine Rotfärbung mehr gibt. Den im Becherglas vereinigten Destillaten setzt man die doppelte Menge des erwarteten Furfurols an diresorcinfreiem Phloroglucin zu, das man zuvor in etwas Salzsäure vom spez. Gew. 1.06 gelöst hat. Dann gibt man so viel Salzsäure zu, bis das Volumen 400 ccm beträgt, rührt gut um und läßt bis zum folgenden Tag stehn, filtriert dann durch ein gewognes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, trocknet 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt im Filterwägeglas[1]).

Die Berechnung des gewognen Phloroglucids auf Furfurol geschieht mittels 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, bzw. auf deren Muttersubstanzen, Araban und Xylan. Sonst führt man die Berechnung mit einem mittlern Faktor aus und gibt das Resultat als „Pentose" bzw. „Pentosan" an. Die entsprechende Pentosenmenge verhält sich zur Pentosanmenge wie 1 : 0.88, entsprechend den Formeln $C_5H_{10}O_5$ bzw. $C_5H_8O_4$.

$$\text{Furfurol} \times 1.64 = \text{Xylan},$$
$$\text{Furfurol} \times 2.02 = \text{Araban},$$
$$\text{Furfurol} \times 1.84 = \text{Pentosan}.$$

Der Umstand[2]), daß das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Furfurol — eine schwarze, harzige Masse[3]) — weder einladende äußere Eigenschaften besitzt, noch völlig unlöslich ist, weshalb die oben angeführten empirisch ermittelten Korrekturen angebracht werden müssen, läßt die Auffindung eines geeignetern Fällungsmittels für das Furfurol wünschenswert erscheinen.

Als solches dürfte sich das Semioxamazid empfehlen, das Kerp und Unger[4]) 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 Kondensationsprodukts einige Stunden stehn; die Substanz wird auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknet. Die alkoholischen und ätherischen Filtrate werden für sich in einer gewognen Platinschale zur Trockne eingedunstet, der Rückstand ebenso wie die auf dem Filter

[1]) Über Fällen in der Wärme und ein darauf aufgebautes Verfahren der Furfurolbestimmung: Böddener, Diss. Göttingen (1910), S. 61. — Böddener und Tollens, Journ. Landw. **58**, 232 (1910). — Bei Gegenwart von Methylpentosan ist Fällen in der Kälte besser.

[2]) Siehe auch Fraps, Am. **25**, 201 (1901).

[3]) Über diese Kondensationsprodukte siehe Votoček und Krauz, Z. Zuck. Böhm. **34**, 20 (1909). — Wenzel und Lazar, M. **34**, 1915 (1913).

[4]) Siehe S. 677.

befindliche Hauptmenge bis zur Gewichtskonstanz (etwa 20 Minuten) bei 110° getrocknet[1]) und alles zusammen gewogen.

Ebenso ist auch für diesen Zweck das von Conrad und Reinbach[2]) dargestellte Kondensationsprodukt von Furfurol und Barbitursäure:

$$C_4H_3O \cdot CH : C\begin{matrix}\diagup CO \cdot NH \diagdown \\ \diagdown CO \cdot NH \diagup\end{matrix}CO,$$

ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver, besonders geeignet (Unger und Jäger)[3]).

Man benutzt als Reagens eine, eventuell filtrierte, Lösung von 2 g Barbitursäure in 100 ccm 12 proz. Salzsäure[4]).

Die angewendete Barbitursäure muß das 6—8fache der zu erwartenden Furfurolmenge betragen. Ferner ist es angezeigt, die Reaktionsflüssigkeit besonders in den ersten Stunden nach dem Zusatz der Säure fleißig umzurühren und sie erst nach 24stündigem Stehn zu filtrieren. Letztere Operation wird im Gooch-Tiegel vorgenommen, dann gewaschen und bei 105° getrocknet.

Man setzt die Destillation so lange fort, als noch Furfurolreaktion wahrnehmbar ist und berücksichtigt bei der Berechnung den Löslichkeitskoeffizienten von 1.22 mg für 100 ccm 12 proz. Salzsäure.

Der Umrechnungsfaktor von Furfurolbarbitursäure auf Furfurol beträgt:

$$F = 0.4659;\ \lg F = 66\,827\,.$$

Der Prozentgehalt des Niederschlags entspricht daher:

$$\lg F + \lg N + (1 - \lg S)$$

N = Niederschlag, S = Substanz.

Substanzen, die neben Pentosen Hexosane enthalten, sind von letztern durch kurzes Aufkochen mit 1 proz. Salzsäure zu befreien.

Jolles[5]) titriert das überdestillierte Furfurol nach dem Behandeln mit Bisulfit mit Jod.

Die Bariumverbindungen der Pentosen sind, im Gegensatz zu jenen der Methylpentosen, in Alkohol unlöslich[6]). Jolles hat diese Beobachtung zu einer quantitativen Trennung von Pentosen und Methylpentosen ausgearbeitet. Ann. **351**, 41 (1907).

Cormack[7]) bestimmt das Furfurol, indem er es mit ammoniakalischer Silberlösung in Brenzschleimsäure überführt:

$$C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_5H_4O_3 + 2\,Ag\,.$$

Das abgeschiedne Silber wird durch Titration bestimmt.

Flohil bestimmt das durch Furfurol aus Fehlingscher Lösung abgeschiedne Kupferoxydul, oder das noch vorhandene Cuprisalz jodometrisch[8]).

[1]) Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da die Substanz schon bei der angegebnen Temperatur zu sublimieren beginnt.

[2]) B. **34**, 1339 (1901).

[3]) B. **35**, 4443 (1902); **36**, 1222 (1903). — Fromherz, Z. physiol. **50**, 24 (1907). — Fallada, Stein und Ravnikar, Oest. Ztschr. f. Zuck. **43**, 425 (1914).

[4]) In der Originalarbeit von Unger und Jäger, B. **36**, 1223 (1903), Z. 4 v. u. ist, offenbar infolge eines Schreibfehlers, eine Lösung in 12proz. Alkohol vorgeschrieben.

[5]) B. **39**, 96 (1906). — M. **27**, 81 (1906).

[6]) Bergell und Suleiman Bey, Z. f. kl. Med. **39**, Heft 3 und 4 (1900). — Bergell und Blumenthal, Arch. Anat. Phys. **1900**, 155.

[7]) Z. anal. **43**, 256 (1904).

[8]) Chem. Weekbl. **7**, 1057 (1910). — Siehe dazu Eynon und Lane, Analyst. **37**, 41 (1912).

## 4. Biochemischer Nachweis von Rohrzucker und Glucosiden nach Bourquelot[1]).

### a) Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin.

Durch Invertin werden von allen Polysacchariden nur Rohrzucker, Raffinose, Gentianose und Stachyose hydrolytisch gespalten; durch die Untersuchung der optischen Eigenschaften kann zwischen dem Rohrzucker und den andern in Betracht kommenden Stoffen mit Sicherheit unterschieden werden.

Darstellung des Invertins. Frische[2]), käufliche Oberhefe (Bäckerhefe) wird mit wenig sterilisiertem Wasser angeteigt, rasch abgesogen und mit dem 8—10 fachen Gewicht Alkohol von 95 Proz. angerührt. Man läßt das Gemisch 12—15 Stunden absitzen, saugt dann ab, wäscht zuerst mit 95proz. Alkohol, dann mit Äther und trocknet schließlich bei 30—35°. — Das getrocknete Produkt hält sich, vor Feuchtigkeit in einer gut verschloßnen Flasche bewahrt, lange Zeit.

1 g des Präparats wird mit 100 ccm Thymolwasser angerieben. Nach dem Filtrieren erhält man eine klare, sehr wirksame Invertinlösung, die sich über eine Woche lang hält. Man kann ebensogut das trockne Produkt selbst der auf Rohrzucker zu prüfenden, natürlich vorher mit einem geeigneten Antisepticum versetzten Flüssigkeit zusetzen.

#### Ausführung der Versuche.

Man teilt die zu prüfende Lösung in zwei Teile: den einen A von 50 ccm, der als Vergleichsobjekt dient, den andern B von 200 ccm.

Die Flüssigkeiten werden in fest verschloßnen kleinen Flaschen in einem Trockenschrank zwei Tage lang auf 25—30° erhitzt, nachdem man zuvor in B 1 g Hefepulver gegeben hat.

Dann entnimmt man jeder Flasche 20 ccm Flüssigkeit, klärt mit 4 ccm Bleiessiglösung, filtriert und prüft im Polarimeter (im 2-Dezimeterrohr).

Wenn Rohrzucker vorhanden ist, wird er in B hydrolytisch gespalten sein, infolgedessen wird das Polarimeter, im Vergleich zu A, einen Umschlag nach links anzeigen.

### b) Nachweis von Glucosiden mit Emulsin.

Eine große Reihe von Glucosiden ist durch Emulsin hydrolysierbar: alle sind linksdrehend und leiten sich von der Dextrose ab.

Polarisiert man ein derartiges Glucosid vor und nach der Hydrolyse, so wird man aus der Drehungsänderung (von links nach rechts) und aus der Bildung eines reduzierend wirkenden Zuckers qualitativ und quantitativ verwertbare Schlüsse ziehen können.

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. (6), **14**, 481 (1901); (6), **23**, 369 (1906); (7), **2**, 241 (1910). — Bourquelot und Hérissey, C. r. **134**, 1441 (1902); **144**, 575 (1907). — Champenois, Thèse Paris (1902). — Bourquelot und Danjon, C. r. soc. Biol. **59**, 18 (1905); **60**, 81 (1906). — Lefèvre, C. r. soc. Biol. **60**, 513 (1906). — Bourquelot, C. r. soc. Biol. **60**, 510 (1906). — Vintilesco, Thèse Paris (1906). — Arch. **245**, 183 (1907). — Danjon, Thèse Paris (1906). — Arch. **245**, 200 (1907). — Remeaud, C. r. soc. Biol. **61**, 400 (1906). — Bourquelot, Arch. **245**, 164, 172 (1907). — Laurent, Journ. Pharm. Chim. (6), **25**, 225 (1907). — Bourdier, Arch. **246**, 83 (1908). — Rosenthaler und Meyer, Arch. **247**, 32 (1909). — Bourquelot und Hérissey, Arch. **247**, 56 (1909). — Lesueur, Journ. Pharm. Chim. (6), **30**, 49 (1909). — Fichtenholz, Journ. Pharm. Chim. (7), **4**, 441 (1911). — Bourquelot und Bridel, C. r. **154**, 1259 (1912). — Matthes und Streicher, Arch. **251**, 441 (1913).

[2]) Vor allem auch keine an der Luft getrocknete Hefe.

### Darstellung des Emulsins[1]).

100 g süße Mandeln werden ungefähr eine Minute lang in kochendes Wasser eingetaucht, abgetropft und sorgfältig geschält. Hierauf zerstößt man sie in einem Marmormörser so fein wie möglich und maceriert das erhaltene Produkt mit einem Gemisch von je 100 ccm destilliertem Wasser und gesättigtem Chloroformwasser. Nach 24 Stunden preßt man durch ein angefeuchtetes Tuch, setzt zu dem Filtrat 10 Tropfen Eisessig, um das Casein zu fällen und filtriert durch ein angefeuchtetes Filter. Das klare Filtrat (120 bis 130 ccm) fügt man zu 500 ccm 95 proz. Alkohol, filtriert den Niederschlag auf ein glattes Filter und wäscht mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Äther. Man trocknet im Vakuum über Schwefelsäure und erhält so hornartige, durchscheinende Plättchen, die beim Zerreiben ein fast weißes Pulver liefern.

Trocken aufbewahrt, hält sich dieses Emulsinpräparat sehr lange wirksam.

Käufliche Emulsinpräparate reinigt man folgendermaßen. 10 g Emulsin werden mit 100—200 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Toluol zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann läßt man 24—36 Stunden stehn und filtriert nach dieser Zeit. Die klare Lösung versetzt man mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols, sammelt die flockige Ausscheidung nach einer halben Stunde auf einem Filter und wäscht sie mit Alkohol und Äther aus.

Ähnlich bestimmt Desmoulière das Glucogen durch Ermittlung des Gehalts an durch Pepsin abspaltbarer Glucose.

Spaltung der Raffinose in d-Galaktose und Rohrzucker durch Emulsin: Neuberg, Bioch. **3**, 523 (1907). — Neuberg und Marx, Bioch. **3**, 535 (1907). — Z. Ver. d. Zuck. **57**, 453 (1907). — Lefebvre, Arch. **245**, 485 (1907).

Einwirkung von Emulsin, Hefenmaltase und Kefirlactase auf Stachyose: Neuberg und Lachmann. Bioch. **24**. 171 (1910).

Über synthetische Wirkung des Emulsins in alkoholischen Flüssigkeiten: Bourquelot und Bridel, C. r. **154**, 1737 (1912); **155**, 86 (1912). — Ann. Chim. Phys. (8), **28**, 145 (1913). — Bridel, Journ. Pharm. et Chim. (7), **8**, 241 (1913).

[1]) Hérissey, Thèse Paris (1899), S. 44. — Bourquelot, Arch. **245**, 173 (1907). — Neuberg und Marx, Bioch. **3**, 538 (1907).

Viertes Kapitel.

# Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Höhere Alkoxyle. — Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt.

## Methoxyl- und Äthoxylgruppe.

### 1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und der Äthoxylgruppe.

Da es bei der allgemein angewendeten quantitativen Bestimmungsmethode der Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach Zeisel[1]) unentschieden bleibt, ob die vorliegende Substanz Methyl oder Äthyl enthält, ist es häufig notwendig, eine qualitative Untersuchung vorzunehmen.

Nach Beckmann[2]) erhitzt man zu diesem Zweck die Substanz mit der molekularen Menge Phenylisocyanat im Rohr einige Stunden auf 150° und destilliert das Reaktionsprodukt im Wasserdampfstrom. Das übergehende Öl erstarrt zu einer bei 47° schmelzenden Substanz, dem Methylphenylurethan, oder zu dem bei 51° schmelzenden Äthylphenylurethan.

Das Produkt wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther gereinigt und durch die Analyse identifiziert.

$C_8H_9O_2N$....C = 63.6, H = 5.9 Proz.
$C_9H_{11}O_2N$....C = 65.5, H = 6.6 „

Schwer zerlegbare Äther werden indes nach diesem Verfahren nicht gespalten.

Feist[3]) legt bei der Bestimmung im Zeiselschen Apparat alkoholische Dimethylanilinlösung statt Silbernitrat vor und konstatiert, wenn Methyl abgespalten wurde, die Bildung des bei 211—212° schmelzenden Trimethylphenyliumjodids. Jodäthyl reagiert mit 10proz. alkoholischer Dimethylanilinlösung zu langsam. Will man auf diese Art Jodäthyl nachweisen, so muß man unverdünntes Dimethylanilin anwenden[4]).

Besser ist es, das Dimethylanilin durch alkoholisches Trimethylamin[5]) zu

---

[1]) S. 740.

[2]) Ann. **292**, 9, 13 (1896).

[3]) B. **33**, 2094 (1900). — Schüler, Arch. **245**, 264 (1907). — Willstätter, Ann. **371**, 27 (1910). — Hofmann und Brugge berühren zum Nachweis der Methoxylgruppe im Eisenmethylat die Substanz mit einer glühenden Kupferspirale und weisen gebildeten Formaldehyd nach. B. **40**, 3765 (1907).

[4]) Willstätter und Utzinger, Ann. **378**, 23 (1911); **382**, 148 (1911). Das Dimethyläthylphenyliumjodid schmilzt bei 136° und bildet rhombische Tafeln.

[5]) Zu beziehen von Dr. K. H. Schmitz, Breslau, Höfchenstr. 50.

ersetzen, dessen Jodmethylat und Jodäthylat rasch und quantitativ entstehn, und sich gegebenenfalls gut trennen lassen[1]).

Bestimmung von Jodmethyl und Jodäthyl nebeneinander[2]).

1. Bei Anwendung von Dimethylanilin kann man die Trennung der Jodide auf die verschiedne Reaktionsgeschwindigkeit der Alphyljodide gründen, oder auf die verschiedne Löslichkeit der quaternären Jodide in Chloroform, in dem Trimethylphenylammoniumjodid sehr schwer, Dimethyläthylphenylammoniumjodid spielend löslich ist.

2. Mit Trimethylamin ist die Trennung schärfer und leichter auf Grund folgender Löslichkeitsbestimmungen auszuführen:

| | Tetramethylammoniumjodid | Trimethyläthylammoniumjodid |
|---|---|---|
| Wasser . . . . . | schwer löslich | äußerst leicht löslich |
| Aceton . . . . . | spurenweise löslich | beträchtlich löslich |
| Chloroform . . . . . | spurenweise löslich | kalt ziemlich leicht löslich |
| Absoluter Alkohol . . . . . | sehr schwer löslich heiß 1 g in 1060 g | kalt leicht löslich, heiß 1 g in 1.23 g |

Besonders geeignet ist absoluter Alkohol für die quantitative Trennung.

Über die Methode von Kirpal und Bühn siehe S. 750.

Man kann auch, falls größere Substanzmengen zur Verfügung stehn, das Jodalkyl in Substanz isolieren, indem man beim Zeiselschen Apparat ein gut gekühltes Fraktionierkölbchen vorlegt und den Siedepunkt des in geeigneter Weise getrockneten Produkts bestimmt[3]).

Jodmethyl siedet bei 42—43°, Jodäthyl bei 72°. —

Gewöhnlich lassen sich übrigens Äther oder Ester mit Alkali oder Schwefelsäure verseifen und der entstandene Alkohol mit der Liebenschen Jodoformreaktion[4]) prüfen.

V. Meyer empfiehlt[5]), die betreffenden Jodalkyle in die Nitrolsäuren überzuführen. Methylnitrolsäure: Smp. 64°, Äthylnitrolsäure: Smp. 81—82°.

Siehe auch noch Decker, B. **35**, 3073 (1902). — Hofmann, B. **39**, 3188 (1906); **41**, 1626 (1908).

## 2. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe.

### a) Methode von Zeisel[6]).

Diese überaus elegante und unbedingt zuverlässige Methode beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der $CH_3O$-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat, bzw. dem daraus mit Wasser entstehenden Jodsilber.

Sie liefert immer quantitativ richtige Ergebnisse (Fehlergrenze etwa $\pm$ 0.5 Proz. des Gesamtmethoxylgehalts), wenn nicht die Substanz durch Um-

[1]) Willstätter und Stoll, Ann. **378**, 23 (1911). — Willstätter und Utzinger, Ann. **378**, 149 (1911).

[2]) Willstätter und Stoll, Ann. **378**, 23, 32 (1911). — Willstätter und Utzinger, Ann. **382**, 148 (1911).

[3]) Z. B. Fromm und Emster, B. **35**, 4355 (1902).

[4]) S. 401. — Siehe Winzheimer, Arch. **246**, 355 (1908).

[5]) M. u. J. 2. Aufl., **1**, 407 (1907).

[6]) M. **6**, 989 (1885); **7**, 406 (1886). — Bericht über den III. intern. Kongreß f. angew. Chemie **2**, 63 (1898).

lagerung unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure während der Reaktion selbst teilweise in eine C-methylierte Verbindung übergeht[1]) oder einer andern anormalen Reaktion unterliegt[2]) und wenn es gelingt, die Substanz wenigstens partiell in Lösung zu bringen[3]).

Auch Oximäther lassen sich nach diesem Verfahren analysieren[4]).

In manchen seltnen Fällen wird auch an Stickstoff gebundenes Alkyl schon durch siedende Jodwasserstoffsäure mehr oder weniger weitgehend abgespalten, anderseits kann bei stickstoffhaltigen Substanzen während der Reaktion Alkyl an den Stickstoff wandern und kann dann nur nach der Herzig-Meyerschen Methode bestimmt werden. Siehe hierüber S. 839.

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen jetzt kaum mehr benutzten Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa 40—50° gespeisten Rückflußkühler *K* (Fig. 255), an dem ein Kölbchen *A* von 30—35 ccm Inhalt mit Korkstopfen befestigt ist, an dessen Hals in der aus der Figur ersichtlichen Weise ein knapp vor der Lötstelle verengtes Seitenrohr zum Zuleiten von Kohlendioxyd angesetzt ist.

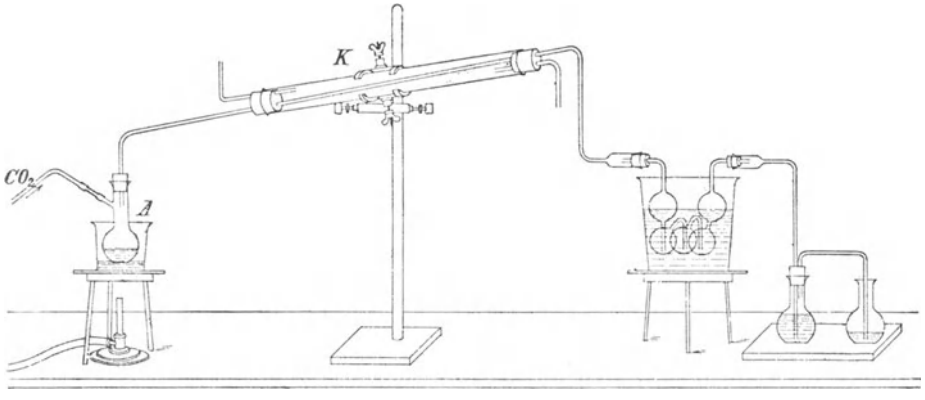



Fig. 255. Methode von Zeisel.

Das obere Ende des Kühlrohrs ist erweitert, um einen Geißlerschen Kaliapparat anfügen zu lassen, der mit Wasser, in dem $^1/_4$ bis $^1/_2$ g amorpher roter Phosphor suspendiert wird, gefüllt ist. Er steht während des Versuchs in einem auf ca. 50—60° zu haltenden Wasserbad und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyldampf von mitgerißner Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist ein rechtwinklig gebognes Glasrohr angesetzt.

Dieses leitet den Dampf des Jodmethyls bis an den Boden eines ca. 80 ccm fassenden Kölbchens, in dem 50 ccm alkoholische Silbernitratlösung enthalten sind, und geht durch die eine Bohrung eines in den Kolben eingesetzten Korks, in dessen zweiter ein doppelt rechtwinklig gebognes Glasrohr ein-

[1]) Goldschmiedt und Hemmelmayr, M. **15**, 325 (1894). — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Herzig und Hauser, M. **21**, 872 (1900). — Vgl. Moldauer, M. **17**, 470 (1896). — Kirpal, B. **41**, 819 (1908).

[2]) Hesse, B. **30**, 1985 (1897). — Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3140 (1902). — v. Schmidt, M. **25**, 295 (1904).

[3]) Siehe S. 746.

[4]) Kaufler. B. **35**. 753 (1902).

gefügt ist. Der kürzere Schenkel mündet unterhalb des Korks, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleinern Kölbchens mit 25 ccm Silbernitratlösung.

Man kann auch einfacher ein Destillierkölbchen nehmen, dessen abgebognes Ansatzrohr in das zweite taucht. In der Regel braucht man übrigens das letztere gar nicht.

Ein Siedegefäß, das die direkte Einwirkung der heißen Jodwasserstoffsäure auf den Kork verhindert, haben Benedikt[1]) und Bamberger[2]) beschrieben (Fig. 256).

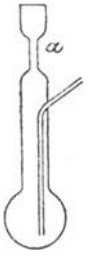



Fig. 256. Siedegefäß von Bamberger.

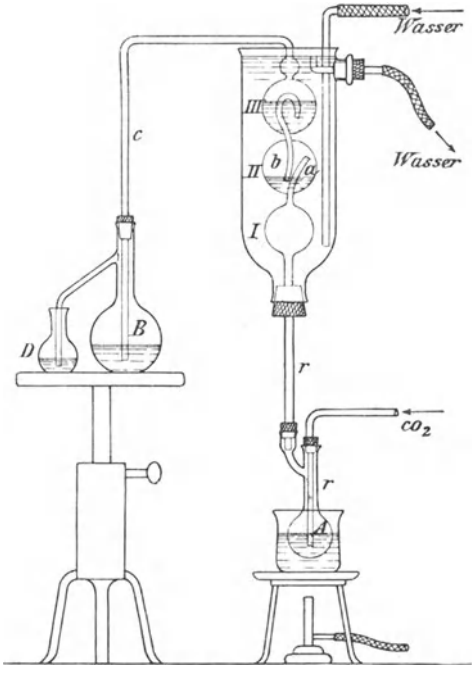



Fig. 257. Apparat von Benedikt und Grüßner.

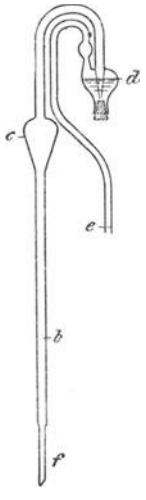



Fig. 258. Apparat von Hans Meyer.

Modifikationen des Apparats[3]) haben Benedikt und Grüßner[1]) (Fig. 257) angegeben, die einen Kugelapparat verwenden, der zugleich als Rückflußkühler und Waschapparat dient, sowie Ehmann[4]), Perkin[5]), Hesse[6]), Decker[7]), Stritar[8]), Hewitt und Moore[9]).

---

[1]) Ch. Ztg. **13**, 872 (1889).
[2]) M. **15**, 509 (1894).
[3]) Siehe auch Ann. **272**, 290, Anm. (1893). In manchen Fällen kann man nur mit dem Apparat von Herzig und Hans Meyer (S. 839) auskommen. Moldauer, M. **17**, 466 (1896). — Weidel und Pollak, M. **21**, 25 (1900). — Hertzka, M. **26**, 234, Anm. (1905).
[4]) Ch. Ztg. **14**, 1767 (1890); **15**, 221 (1891).
[5]) Soc. **83**, 1367 (1903).
[6]) B. **39**, 1142 (1906).
[7]) B. **36**, 2895 (1903).
[8]) Z. anal. **42**, 579 (1903).
[9]) Soc. **81**, 318 (1902).

Der einfachste und zweckmäßigste Apparat ist der von Hans Meyer[1]) angegebne. (Fig. 258.)

Bei *f* wird das an dieser Stelle ausgezogne Rohr *b* in das Bambergersche Kochkölbchen eingesetzt[2]). *b* dient als Luftkühler und trägt zur Sicherheit eine kegelförmige Erweiterung *c*. In *d*, das von unten durch einen Korkstopfen verschlossen wird, füllt man nach dem Umkehren des Apparats etwas Wasser und einige Milligramme roten Phosphor ein. Bei *e* taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung.

Die Länge von *b* bis zur Biegung beträgt 50 cm, der Durchmesser 10 mm, der Inhalt von *d* 15 ccm.

Der Apparat ist leicht und billig herstellbar, wenig zerbrechlich und leicht zu reinigen. Er kann mit gleich gutem Erfolg auch für die Bestimmung von Alkyl am Stickstoff benutzt werden.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist die Zeiselsche Methode nicht ohne weitres anwendbar[3]) und ebensowenig darf die Jodwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff bereitet sein, da sie dann nicht gut von flüchtigen Schwefelverbindungen zu befreien ist, die Anlaß zur Bildung von Mercaptan und Schwefelsilber geben würden[4]).

Hat eine Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7—1.72) bei der blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkölbchen ergeben, so muß man sie durch Destillation reinigen[5]), wobei man das erste und letzte Viertel des Destillats verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt.

Säure vom spez. Gew. 1.9 wird in solche von 1.7 verwandelt, wenn man auf je 15 ccm der erstern 5 ccm Wasser zusetzt.

Die Silbernitratlösung wird durch Lösen von je 2 g Salz in je 5 ccm Wasser und Zusatz von je 45 ccm absolutem Alkohol bereitet. Man bewahrt die Lösung im Dunkeln auf, gießt vor dem Versuch die nötige Menge durch ein Filter in das Kölbchen und setzt ihr schließlich einen Tropfen reine Salpetersäure zu[6]).

### 1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen.

Zur Ausführung des Versuchs wird der vollständig zusammengestellte Apparat auf dichten Schluß geprüft, die Silberlösung eingefüllt, das Kochkölbchen mit 0.2—0.3 g Substanz und 10 ccm Jodwasserstoffsäure beschickt, wieder an den Apparat angefügt und durch einen Mikrobrenner bis zum Sieden des Inhalts erhitzt, während gewaschenes Kohlendioxyd — etwa 3 Blasen in 2 Sekunden — durch den Apparat streicht[7]).

---

[1]) M. **25**, 1213 (1904). — Zu beziehen von F. Hugershoff, Leipzig, und von S. Grünwald, Prag, Krankenhausgasse.

[2]) Die Verengung des Rohrs ist so zu bemessen, daß es ziemlich genau in die Verengung *a* des Kochkölbchens paßt. Dadurch wird vermieden, daß Jodwasserstoffsäure zum Korkstopfen gelangt.

[3]) Über die Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S. 749.

[4]) Eine brauchbare „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen" wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht.

[5]) Kochen am Rückflußkühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrtägigem Erhitzen nicht zum Ziel. — Die flüchtige Substanz, welche bei Blindversuchen einen Niederschlag veranlaßt, ist wahrscheinlich Jodcyan. Roser und Howard, B. **19**, 1596 (1896).

[6]) Zeisel, Ber. üb. d. III. intern. Kongreß f. ang. Chemie, Wien **1898**.

[7]) In die Waschflasche des Kohlensäureapparats gibt man verdünnte wäßrige Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalt des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören.

In das Kochkölbchen bringt man auch, falls man nicht die Bambergersche Modifikation benützt, zur Vermeidung von Siedeverzug einige erbsengroße Tonstückchen.

Nach etwa 10—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 methoxylreichen Substanzen und raschem Gang des Kohlendioxydstroms — wobei es auch (durch mitdestilliertes Wasser) zu Gelbfärbung im ersten Kölbchen kommen kann — zeigt sich manchmal eine schwache Trübung.

Das Ende des Versuchs ist fast immer sehr scharf daran zu erkennen, daß die Flüssigkeit sich vollkommen über dem nunmehr krystallinischen Niederschlag klärt.

Wenn aber die Methylabspaltung sehr langsam erfolgt, kann die Beendigung des Versuchs nicht auf diese Weise erkannt werden. Es empfiehlt sich daher stets[1]), nach dem Absetzen des Niederschlags, das Vorlegekölbchen gegen ein solches mit frischer Lösung — es genügt dann eine viel kleinere Silbermenge — auszutauschen, oder rasch durch Dekantation die klare Lösung vom Niederschlag in ein andres Kölbchen zu leeren und letzteres vorzulegen. Man erhitzt dann noch $^1/_2$ Stunde weiter, während deren kein neuerlicher Niederschlag auftreten darf, widrigenfalls man nach Klärung desselben nochmals in der geschilderten Weise vorzugehn hat.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt im allgemeinen 1 bis höchstens 2 Stunden.

Nun werden die beiden Vorlegekölbchen samt Zuleitungsrohr vom Apparat abgenommen, der Inhalt des zweiten mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt und, falls nach mehreren Minuten keine Trübung entsteht, nicht weiter berücksichtigt, sonst mit dem Inhalt des ersten Kölbchens vereinigt und auf etwa 500 ccm mit Wasser verdünnt.

Von den Glasröhren wird der anhaftende Niederschlag mit Federfahne und Spritzflasche entfernt und in das Becherglas gespült.

Dieser Teil des Niederschlags ist gewöhnlich (durch Phosphorsilber?) dunkel gefärbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluß ist.

Der Inhalt des Becherglases wird nun auf dem Wasserbad auf die Hälfte eingedampft, mit Wasser und wenigen Tropfen Salpetersäure wieder aufgefüllt, bis zum völligen Absitzen des gelben Jodsilberniederschlags digeriert und dann in üblicher Weise das Jodsilber bestimmt, wobei man den S. 44 beschriebnen Apparat benützt.

Perkin zieht es vor[2]), die alkoholische Silberlösung langsam in kochendes, mit Salpetersäure versetztes Wasser einzutragen und noch bis zum Vertreiben der Hauptmenge des Alkohols einzudampfen.

### 2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen.

Hat man flüchtige Substanzen zu analysieren, so gelangt man auch gewöhnlich zum Ziel, wenn man zu Beginn des Versuchs kaltes Wasser durch den Rückflußkühler schickt[3]) und den Kohlendioxydstrom langsam gehn läßt.

---

[1]) Siehe auch Perkin, Soc. **83**, 1370 (1903).

[2]) a. a. O.

[3]) Ein solcher läßt sich leicht über das Rohr *b* (Fig. 258) ziehen.

Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel[1]) folgendes Verfahren angegeben: 0.1—0.3 g 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 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 durch 2stündiges Erhitzen auf 130° bewirkt wird.

Die Röhre soll 30—35 cm lang und 1.2—1.5 cm weit sein. Das eine Ende geht in einen durch Anschmelzen eines zylindrischen Glasrohrs hergestellten Fortsatz von 10 cm Länge und 1—2 mm innerer Weite aus, das andre ist derart capillar verengt, 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 das Glaskügelchen durch Schütteln des Rohrs zerbrochen und danach wie angegeben erhitzt hat, wird das Rohr beiderseits angefeilt und mit dem angeschmolzenen Ende in einen 3fach durchbohrten Kork eingesetzt, der ein weithalsiges Kölbchen mit dem Rückflußkühler verbindet.

In der dritten Bohrung dieses Korks steckt ein 2fach gebogner, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form (⌐), durch dessen Drehung die über seinen untern, horizontalen Arm hinwegragende Spitze des eingesetzten Einschmelzrohrs 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 obern Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darüber gezogen, der zu dem bereits in richtigem Gang befindlichen Kohlensäureapparat führt.

Nun wird die obere Spitze innerhalb des Schlauchs abgebrochen.

Die Flüssigkeit, von der schon beim Öffnen der untern 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.

### 3. Bemerkungen zur Zeiselschen Methode.

Die Methode ist auch bei chlor-[2]) (Zeisel) und bromhaltigen (Pum[3]) sowie Nitroverbindungen anwendbar; unter geeigneten Bedingungen auch bei schwefelhaltigen[4]).

Bei der Analyse von Nitrokörpern[6]) und überhaupt bei Substanzen, die aus der Lösung viel Jod abscheiden, empfiehlt es sich, auch in das Siedekölbchen etwas roten Phosphor zu geben (Benedikt und Bamberger[5]).

Der Wasch-Apparat muß nach je 4—5 Bestimmungen frisch gefüllt werden.

Da manche Substanzen unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethyl-

---

[1]) M. **7**, 406 (1886).

[2]) Manchmal liefern stark chlorhaltige Substanzen unbefriedigende Resultate. Decker und Solonina, B. **35**, 3223 (1902). — Siehe übrigens S. 746, Anm. 8.

[3]) M. **14**, 498 (1893).

[4]) Siehe S. 749.

[5]) M. **12**, 1 (1891). — Reinigen des Phosphors: Stritar, Z. anal. **42**, 586 (1903).

[6]) Nitroverbindungen geben leicht etwas zu niedrige Zahlen. Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2129, 2131 (1911).

abspaltung verzögert oder teilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich unter allen Umständen, der Jodwasserstoffsäure 6—8 Volumprozente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzig[1]) beim Methyl- und Acetyläthylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte.

In manchen Fällen ist auch viel größrer Essigsäureanhydridzusatz von Vorteil. So hat Wolf im Prager deutschen Univ.-Labor. gefunden, daß der Brassidinsäuremethylester, der nach dem üblichen Verfahren bloß ungefähr die Hälfte (4.5 Proz.) des theoretischen Methoxylgehalts finden läßt, recht befriedigende Resultate liefert, wenn man zur Verseifung eine Mischung gleicher Mengen (je 10 ccm) Jodwasserstoffsäure und Anhydrid verwendet. Ähnliche Erfahrungen machten Goldschmiedt und Knöpfer[2]) bei einem aus Chlorbenzyldibenzylketon erhaltenen Ester $C_{22}H_{19}O(OCH_3)$.

Man mischt die Reagenzien in einem besondern Gefäß unter Abkühlen[3]).

Jodwasserstoffsäure 1.85 und Anhydrid: Eder, Arch. **253**, 21 (1915).

Baeyer und Villiger empfehlen einen Zusatz von Eisessig[4]). — Noch viel besser wirkt Phenol[5]), von dem man 2—3 ccm auf 10 ccm Jodwasserstoffsäure verwendet. Man gibt in das Kölbchen zuerst die Substanz, dann das geschmolzene Phenol und endlich die Säure.

Die Behauptung von Manning und Nierenstein (B. **46**, 3983 [1913]), daß Essigsäureanhydrid oder Phenolzusatz zu Fehlern Anlaß gebe, ist vollkommen falsch. — Siehe Goldschmiedt, B. **47**, 389 (1914).

Der Zusatz der Essigsäure, resp. des Anhydrids oder Phenols, bewirkt in solchen Fällen eine Vergrößerung der Löslichkeit der Substanz. Zum Gelingen der Operation ist ja, was eigentlich selbstverständlich ist, die an die Lösung geknüpfte innige Berührung der Substanz mit der Jodwasserstoffsäure unerläßlich. So haben Boyd und Pitman gezeigt[6]), daß Trichloranisol und Tribromanisol ohne Zusatz eines Lösungsmittels zur Jodwasserstoffsäure völlig unbefriedigende Zahlen liefern, während sie, mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Jodwasserstoffsäure 1.7 und Eisessig gekocht, quantitativ zerlegt werden.

Ebenso konnte Hans Meyer die falschen Resultate[7]) von R. Meyer und Marx bei der Untersuchung der Bromphenolphthaleinester in diesem Sinn rektifizieren[8]).

Es gibt aber immerhin Fälle, in denen die Jodsilberabscheidung, sei es infolge ungenügender Löslichkeit der Substanz, sei es wegen allzu großer Stabilität

[1]) M. **9**, 544 (1898). — Siehe auch Pomeranz, M. **12**, 383 (1891). — Hewitt und Moore, Soc. **81**, 321 (1902). — Perkin, Soc. **83**, 1370 (1903). — Oesterle, Arch. **243**, 440 (1905). — Tisza, Diss. Bern (1908), S. 42. — Finnemore, Soc. **93**, 1516 (1908). — Orndorff und Black, Am. **41**, 376 (1909). — Dimroth, B. **43**, 1394 (1910).

[2]) M. **20**, 743, Anm. (1899). — Siehe auch Grafe, M. **25**, 1019 (1904).

[3]) Siehe dazu Kirpal, B. **47**, 1087 (1914). — Die $\psi$-Ester von o-Dicarbonsäuren reagieren mit Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Abspaltung von Jodalkyl: In solchen Fällen muß die Substanz mit eisgekühlter Säure übergossen und das Siedekölbchen rasch anmontiert werden: Kirpal, M. **35**, 687 (1914). — Siehe auch S. 755.

[4]) B. **35**, 1199 (1902). — Tröger und Müller, Arch. **248**, 7 (1910).

[5]) Weishut, M. **33**, 1165 (1912); **34**, 1549 (1913). — Roslav, M. **34**, 1510, 1511 (1913). — Hans Meyer und Brod, M. **34**, 1152 (1913). — Rebek, M. **34**, 1520 (1913). — Seib, M. **34**, 1569 (1913).

[6]) Soc. **87**, 1255 (1905).

[7]) B. **40**, 1437 (1907).

[8]) B. **40**, 2432 (1907). — R. Meyer und Marx, B. **41**, 2447 (1908). — Ebenso werden sich wohl die ungenügenden Resultate von Decker und Solonina (Anm. 2 S. 745) erklären lassen.

derselben[1]), unter den normalen Versuchsbedingungen (1—2stündiges Erhitzen, Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7) nicht vollständig ist[2]).

In solchen Fällen ist der Versuch nach 2 Stunden zu unterbrechen, neue Silberlösung vorzulegen und nach Zusatz von 2—3 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.96 wieder mehrere Stunden zu kochen. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Silberlösung auch nach mehrstündigem Erhitzen klar bleibt. Bei der Methoxylbestimmung solcher resistenter Substanzen pflegt sich der Beginn der Jodsilberabscheidung nicht durch milchige Trübung, sondern durch das Ausfallen glänzender Krystallflitter anzuzeigen. — Über den umgekehrten Fall: allzu leichte Abspaltung von Stickstoff-Alkyl, die das Vorhandensein einer Methoxylgruppe vortäuscht, siehe S. 843.

In manchen Fällen ist auch Zusatz von amorphem Phosphor anzuraten, oder ausschließlich Anwendung von Säure vom spez. Gew. 1.96.

Substanzen, die unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure verharzen, geben leicht zur Verstopfung des Kohlendioxyd-Zuleitungsrohrs Anlaß.

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol[3]) kann nach der Zeiselschen Methode mit befriedigendem Resultat erfolgen.

Goldschmiedt schlägt zu diesem Zweck folgende Versuchsanordnung vor[4]). Ein U-förmig gebognes Röhrchen, zur Aufnahme der gewognen Substanz, wird an ein Bambergersches Glaskölbchen derart angeschmolzen, daß das in das Kölbchen geleitete Kohlendioxyd zuerst durch das Röhrchen streichen muß, das in einem Flüssigkeitsbad 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 Aufsatz, wie ihn Herzig und Hans Meyer für die Bestimmung des Methyls am Stickstoff empfohlen haben[5]) 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 Aufsatz in das Kölbchen zurückfließen, erhitzt wiederum und so noch ein drittes Mal.

### b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor[6]).

Gregor verwendet nach einem Vorschlag von Glücksmann zum Füllen des Waschapparats statt Phosphor kaliumcarbonathaltige Arsenigsäurelösung (je 1 Teil Kaliumcarbonat 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.

---

[1]) Siehe auch unter „Äthoxylgruppe". Angeblich nicht entalkylierbar sind: p-Methoxystilben und der Methylenäther des 3.4-Dioxy-4′-Methoxystilbens: Funk, Diss. Bern (1904). — Sulser, Diss. Bern (1905), S. 36. — Ebenso das Dibromanetholdibromid: Hoering, B. **37**, 1559 (1904).

[2]) Decker und Solonina, B. **36**, 2896 (1903). — Goldschmiedt, M. **26**, 1147 (1905). — Hans Meyer, M. **27**, 262 (1906). — Herzig und Polak, M. **29**, 267 (1908). — Herzig und Kohn, M. **29**, 296 (1908). — Weishut, M. **33**, 1166 (1912). — Klemenc, B. **47**, 1412 (1914).

[3]) Herzig und Hans Meyer, M. **17**, 437 (1896). — Chloralalkoholat: Schmidinger, M. **21**, 36 (1900).

[4]) M. **19**, 325 (1898).

[5]) M. **15**, 613 (1894). — Siehe S. 839.

[6]) M. **19**, 116 (1898).

Übrigens fand Moll van Charante[1]), der die Gregorsche Methode nachprüfte, daß man mit Kaliumcarbonat und Arsenigsäure immer ein Defizit an Methoxyl erhält (bis zu 30 Proz. des Methoxylgehalts), das sich durch Zersetzung des Jodmethyls durch das Kaliumarsenit erklärt, was nach den Arbeiten von Klinger und Kreutz[2]), beziehungsweise Rüdorf[3]) erklärlich ist. — Dagegen erhält man nach Přibram[4]) richtige Zahlen, wenn man die Arsenitlösung verdünnter anwendet als der Gregorschen Vorschrift entspricht.

Die zweite Modifikation besteht in der Verwendung salpetersaurer Silbernitratlösung und Titration des nicht gefällten Silbers nach Volhard.

17 g Silbernitrat werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol auf einen Liter verdünnt. Diese Lösung wird mit $^1/_{10}$n-Rhodankalium gestellt. Für jede Analyse werden von der Silberlösung 50 ccm in das erste und 25 ccm in das zweite Kölbchen gebracht und mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Inhalt beider Kölbchen in einen 250 ccm fassenden Meßkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, kräftig umgeschüttelt und durch ein trocknes Faltenfilter in ein trocknes Gefäß abfiltriert.

Je 50 oder 100 ccm werden dann mit reiner Salpetersäure und Ferrisulfatlösung versetzt und nach Volhard[5]) titriert.

Dieses Verfahren verdient nur dann bevorzugt zu werden, wenn man viele Bestimmungen auszuführen hat, da die erforderlichen Normallösungen nur beschränkte Haltbarkeit besitzen[6]).

c) Methoxylbestimmung durch Maßanalyse:

Klemenc, M. **34**, 901 (1913).

Berechnung[7]) 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 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 132 | 264 | 396 | 528 | 660 | 792 | 924 | 1056 | 1188 |

$CH_3$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 638 | 1276 | 1914 | 2552 | 3190 | 3828 | 4466 | 5104 | 5742 |

[1]) Rec. **21**, 38 (1902).
[2]) Ann. **249**, 147 (1888).
[3]) B. **20**, 2668 (1887).
[4]) Privatmitteilung. — Kropatschek, M. **25**, 583 (1904).
[5]) J. pr. (2), **9**, 217 (1874). — Ann. **190**, 1 (1877). — Orndorff und Black, Am. **41**, 377 (1909).
[6]) Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe, Halle **1908**, S. 19.
[7]) Unter „Jodsilberzahl" verstehn Willstätter und Stoll [Ann. **378**, 32 (1910)] den Quotienten $100 \cdot \frac{\text{gefundenes Jodsilber}}{\text{angewendete Substanz}}$.

### 3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe.

Die Bestimmung wird nach Zeisel[1]) genau so vorgenommen, wie oben beim Methoxyl angegeben wurde.

In einzelnen Fällen haben sich die Äthylderivate so viel stabiler erwiesen als die zugehörigen Methyläther, daß die Äthoxylbestimmung in Frage gestellt ist, während die Methoxylbestimmung anstandslos verläuft.

Derartige Verhältnisse zeigen die Äther des Kynurins[2]) und des p-Oxychinaldins[3]).

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

19.21 Gewichtsteilen $C_2H_5O$ oder
12.34 „ $C_2H_5$.

Faktorentabelle.

$C_2H_5O$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1921 | 3842 | 5763 | 7684 | 9605 | 11526 | 13447 | 15368 | 17289 |

$C_2H_5$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1234 | 2468 | 3702 | 4936 | 6320 | 7404 | 8638 | 9872 | 11106 |

### 4. Methoxyl-(Äthoxyl-)Bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen.

Die Zeiselsche Methode ist für schwefelhaltige Substanzen nicht direkt anwendbar, weil der durch die reduzierende Wirkung der Jodwasserstoffsäure entstehende Schwefelwasserstoff zur Bildung von Schwefelsilber Veranlassung gibt. Man kann indes die Methode durch geeignete Vorkehrungen auch diesem Umstand anpassen.

So hat Kaufler[4]) für Carbonsäureester schwefelhaltiger Substanzen und für Sulfosäureester, überhaupt für Substanzen, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge abspaltbar sind, eine passende Modifikation des Zeiselschen Verfahrens angegeben.

Methoxylbestimmung nach Kaufler.

Der Apparat besteht aus einem kleinen, ca. 15 ccm fassenden Fraktionierkölbchen (Verseifungskölbchen) mit rechtwinklig gebognem Ansatzrohr. In dieses Kölbchen kommt die Substanz und die zur Verseifung dienende Lauge. Das Ansatzrohr ragt in ein U-Rohr, das mit ausgeglühten, mit Kupfersulfat getränkten Bimssteinstücken beschickt ist. An das U-Rohr schließt sich das Absorptionsgefäß an, wozu eine Winklersche Schlange gewählt werden kann, die einen senkrechten, breiten und hohen Ansatz trägt, der so dimensioniert sein soll, daß er mehr als das Doppelte der Jodwasserstoffsäure faßt, die in den Windungen des Apparats enthalten ist. Diese Vorrichtung wird mit dem Zeiselschen Apparat verbunden.

---

[1]) M. **7**, 406 (1886).
[2]) Hans Meyer, M. **27**, 255 (1906).
[3]) Hans Meyer, M. **27**, 992 (1906).
[4]) M. **22**, 1105 (1901).

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlendioxydstrom ausführen. Der Apparat wird vielmehr an die Pumpe angeschaltet und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt; aus diesem Grund dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fraktionierkolben, dessen Rohr in einen kleinern, ebenfalls mit Silbernitratlösung gefüllten Fraktionierkolben taucht, der mit seinem Ansatzrohr an die Pumpe angeschlossen wird. Selbstverständlich muß die durchzusaugende 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 Apparats ein gleichmäßiger Luftstrom geht, wird die Substanz in den Verseifungskolben gebracht und 3—6 ccm wäßrige Kalilauge (spez. Gew. 1.27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) gefüllte Winklerapparat durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, während das U-Rohr mit den Kupfersulfatbimssteinen durch ein Wasserbad auf 80—90° erwärmt wird. Der Verseifungskolben wird in einem Öl- oder Glycerinbad langsam erhitzt, so daß schwaches Sieden stattfindet, und dies so lange fortgesetzt, bis der Kolbeninhalt dickflüssig oder fest ist. Hierauf nimmt man das Ölbad ab, läßt unter fortdauerndem Durchsaugen von Luft erkalten und füllt nun wieder etwas Lauge nach, die auf gleiche Weise eingedampft wird. Sobald dies eingetreten ist, wird die Kältemischung fortgenommen, der Winklerapparat abgetrocknet und einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur belassen (ca. $^1/_2$ Stunde). Nachdem nunmehr angenommen werden kann, daß sämtlicher Alkohol durch den kontinuierlichen Luftstrom hinübertransportiert ist, beginnt man das Erhitzen der Jodwasserstoffsäure. Um zu heftiges Stoßen und Spritzen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bloß die unterste Windung des Winklerapparats in das Bad eintauchen zu lassen, das langsam auf 140 bis 150° erwärmt wird. Um Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstroms etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl hinüberdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbad des Winklerapparats ab und läßt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure den Luftstrom noch eine Zeitlang 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 Zeitpunkt dauert die Bestimmung 3—4 Stunden; das weitre Verfahren ist dasselbe wie bei einer gewöhnlichen Methoxylbestimmung. Die Jodwasserstoffsäure kann mehrere Male hintereinander gebraucht werden.

Die Methode steht an Genauigkeit nicht viel hinter der Zeiselschen zurück.

Auch sei bemerkt, daß man imstande ist, nach diesem Verfahren in Kombination mit der Methoxylbestimmung von Zeisel Methyl am Carboxyl von Methyl in ätherischer Bindung zu differenzieren, was bei der Untersuchung von Ätherestern Anwendung finden kann.

### Methode von Kirpal und Bühn[1]).

Entgegen den bestimmten Angaben von Zeisel[2]), Benedikt und Bamberger[3]) haben Kirpal und Bühn konstatiert, daß man auch von schwefel-

[1]) B. **47**, 1084 (1914). — Siehe auch S. 1018.
[2]) M. **7**, 409 (1886).
[3]) M. **12**, 1 (1891).

haltigen Substanzen richtige Methoxylzahlen erhält, wenn man das abgespaltne Jodmethyl durch zwei Waschflaschen mit schwach schwefelsaurer Cadmiumsulfatlösung[1]) streichen läßt. Der durch Mercaptanbildung verursachte Verlust ist minimal und kommt für das Resultat der Analyse nicht in Betracht.

Die Methoxylbestimmung läßt sich übrigens nach Kirpal und Bühn von der Silberlösung als Reagens vollständig unabhängig machen.

Kirpal hat nämlich konstatiert, daß sich Pyridin-Jodmethylat bei Abwesenheit von Pyridin und dessen Salzen mit Silberlösung unter Anwendung von Natriumchromat als Indicator glatt titrieren läßt, sowie, daß Pyridin aus stark verdünnten Gasgemischen Jodmethyl quantitativ unter Bildung von Jodmethylat zu absorbieren vermag.

Bei der Ausführung der Versuche werden die für Methoxylbestimmungen geltenden Vorschriften befolgt. Die Vorlage besteht aus zwei dickwandigen Reagensgläsern mit seitlichem, rechtwinklig gebognem Ansatzrohr, die mit je 3—4 ccm Pyridin beschickt werden und denen sich noch ein kleines Kölbchen mit etwas Wasser anschließt, um die übelriechenden Pyridindämpfe möglichst zurückzuhalten. Jod konnte in der wäßrigen Lösung der dritten Vorlage nach dem Versuch nur in Spuren nachgewiesen werden.

Bald nach Beginn der Operation wird Gelbfärbung der Flüssigkeit in der ersten Vorlage bemerkbar, die später auch auf die zweite übergreift; von dem Zeitpunkt der ersten Färbung angefangen wird gewöhnlich noch eine Stunde erhitzt und dann im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Der Inhalt der Vorlagen wird hierauf in eine Glasschale gebracht, alle Bestandteile der Gefäße sorgfältig mit Wasser nachgespült und die wäßrige Pyridinlösung auf dem Wasserbad völlig eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt der Schale strahlenförmig; er wird in Wasser gelöst und unter Zusatz von Natriumchromat mit $^1/_{10}$n-Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretne Rotfärbung aus leicht begreiflichen Gründen bald wieder, es muß daher bis zur bleibenden Färbung titriert werden. Will man scharfen Farbenumschlag erzielen, so verwendet man zweckmäßig einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessne Menge $^1/_{10}$n-Kochsalzlösung zu und titriert nach eingetretner Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Die Berechnung der Analyse gestaltet sich überaus einfach, 1 ccm $^1/_{10}$n-Silberlösung entspricht 0,0031 g $OCH_3$.

Für Äthoxylbestimmungen ist das Verfahren nicht anwendbar.

### 5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde.

Wie Nencki und Zaleski[2]) bei der Analyse des Acethäminmonoamyläthers gezeigt haben, läßt sich selbst die Bestimmung des Amyljodids im Zeiselschen Apparat durchführen.

Für die Bestimmung des (Iso-) Propylrests haben Zeisel und Fanto[3]) einen eignen Apparat konstruiert.

---

[1]) Dagegen wurden mit dem von den frühern Autoren angewendeten Cadmiumjodid ebenfalls schlechte Resultate erzielt. — Siehe übrigens Lindsey und Tollens, Ann. **267**, 359 (1892). — Herzig und Landsteiner, Bioch. **61**, 460 (1914). — Die Cadmiumsalzlösung darf nicht erwärmt werden. (Siehe S. 1018.)

[2]) Z. physiol. **30**, 408 (1900).

[3]) Ztschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **1902**, 729.

Man wird aber auch hier in jedem Fall mit dem Apparat von Hans Meyer auskommen, wenn man das Rohr *b* mit einem oben offnen Kühler versieht, durch den 60—80° warmes Wasser geschickt wird, und auch das Waschgefäß in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas eintauchen läßt.

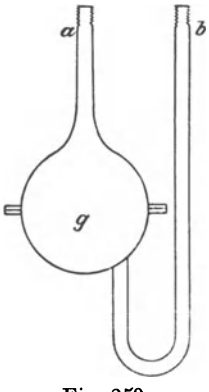


Fig. 259. Ehmannscher Heizkörper.

Zum Erzeugen des Warmwasserstroms ist der Ehmannsche Heizkörper[1]) (Fig. 259) sehr geeignet.

Der aus verzinktem Kupfer bestehende Kessel *g* wird auf einen Dreifuß gesetzt, der Kühler des Methoxylapparats durch Kautschukschläuche mit der Heizvorrichtung so verbunden, daß *a* mit dem obern, *b* mit dem untern Ansatzrohr korrespondiert, dann wird von oben so viel Wasser eingegossen, daß auch der obere Ablauf des Kühlers davon bedeckt ist. Nun sind auch der Heizkörper und dessen Verbindungen mit dem Kühler mit Wasser gefüllt. Für die richtige Zirkulation des aus dem Heizgefäß 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 $70° \pm 10°$ zeigt. Eine zweite Flamme bringt man unter einem mit Wasser gefüllten Becherglas an, in dem sich der Waschapparat befindet. Das Wasser soll hier ungefähr die gleiche Temperatur annehmen wie das im Kühler zirkulierende[2]).

Zweiter Abschnitt.

# Methylenoxydgruppe.

## 1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe $CH_2\langle^{O}_{O}$.

1. Methylenäther werden durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure unter Kohleabscheidung zersetzt[3]), ihre Gegenwart ist daher bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ohne Einfluß[4]). Bei der Reduktion von ungesättigten Methylenäthern (durch Natriumamalgam) kann Ersatz der $CH_2\langle^{O}_{O}$-Gruppe durch OH eintreten, wenn die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung zum Kern steht. Das zurückbleibende Hydroxyl steht dann in m-Stellung zur Seitenkette[5]).

2. Löst man einen aromatischen Methylenäther in konzentrierter Schwefelsäure und fügt einige Tropfen 5proz. alkoholische Gallussäurelösung hinzu, so entsteht smaragdgrüne Färbung und die Lösung zeigt einen Absorptionsstreifen in der Mitte des Rot[6]).

---

[1]) Benedikt und Bamberger, Ch. Ztg. **15**, 221 (1891). — Zu beziehen von W. J. Rohrbecks Nachf., Wien.

[2]) Bei der Verwendung des Hans Meyerschen Apparats hat sich das Erwärmen des Phosphors für Propylbestimmungen als unnötig herausgestellt.

[3]) Ebenso wirken andre starke Säuren.

[4]) Ciamician und Silber, B. **21**, 2132 (1888); **24**, 2984 (1891); **25**, 1470 (1892). — Semmler, B. **24**, 3819 (1891). — Vgl. Pomeranz, M. **8**, 467 (1887).

[5]) Ciamician und Silber, B. **23**, 1162 (1890). — Thoms, B. **36**, 3449 (1903). — Salway, Soc. **97**, 2413 (1910).

[6]) Labat, Bull. (4), **5**, 745 (1909). — Pictet und Kramers, B. **43**, 1334 (1910).

3. Alkalien verseifen im allgemeinen die Oxymethylengruppe leichter als die Methoxylgruppe. So erhält man nach Ciamician und Silber[1]) durch 4—5stündiges Erhitzen von Apiolsäure mit der dreifachen Menge Kalilauge und der vierfachen Menge Alkohol auf 180° Dimethylapionol. Piperonylsäure liefert Protocatechusäure.

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:

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O\end{cases}CH_2 + CH_3OK = C_6H_3\begin{cases}OK\\OCH_2-OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$$

ein methoxylhaltiges Phenol.

4. In den von Descudé dargestellten[2]) Methylenverbindungen der Form:

$$\begin{matrix}R_1COO\\R_2COO\end{matrix}\!\!>CH_2$$

(Methylenestern) läßt sich die Anwesenheit der Methylengruppe leicht dadurch konstatieren, daß man einige Zentigramme der Substanz mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und hierauf mit einem Tropfen Wasser versetzt, worauf lebhafte Entwicklung von Formaldehyd zu konstatieren ist.

5. Die von Weber und Tollens aufgefundene[3]), ebenfalls auf Formaldehydabspaltung beruhende, von Tollens und Clowes ausgearbeitete Phloroglucin-Reaktion, die als quantitative angeführt ist (siehe weiter unten), haben die Entdecker hauptsächlich für die Methylenderivate der Zuckergruppe ausgearbeitet. Sie versagt in dieser Ausführungsweise bei den Methylenäthern aus Zuckersäure und Weinsäure (siehe S. 754).

Dagegen ist sie für aromatische Methylenester (Alkaloide) anwendbar.

Die Reaktion ist folgendermaßen auszuführen[4]): 0.02 g Alkaloid werden in 5 ccm Phloroglucin-Schwefelsäure durch einmaliges schwaches Aufkochen in einer Eprouvette gelöst. Zu der noch heißen Lösung fügt man 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, schwenkt um und stellt für $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde in ein siedendes Wasserbad.

Es erfolgt Rotfärbung und dann dicker, flockiger Niederschlag von Phloroglucid.

Die Phloroglucin-Schwefelsäure wird dargestellt, indem man 1.5 g Phloroglucin (ein Diresorcingehalt ist sogar günstig) in einer Mischung von 75 g Wasser und 50 g konzentrierter Schwefelsäure durch Erwärmen löst. Man läßt erkalten und filtriert nach mehrstündigem Stehn.

## 2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe.

### A. Methode von Clowes und Tollens[5]).

Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß der durch Mineralsäuren aus dem betreffenden Methylenäther abgespaltene Formaldehyd mit gleich-

[1]) B. **22**, 2482 (1889); **25**, 1473 (1902). — D. R. P. 122 701 (1901); 123 051 (1901).
[2]) C. r. **134**, 718 (1902).
[3]) Ann. **299**, 318 (1898).
[4]) Gaebel, Arch. **248**, 225 (1910). — Pictet und Kramers, B. **43**, 1334 (1910). — Dankworth, Arch. **250**, 617 (1912).
[5]) B. **32**, 2841 (1899). — Weber und Tollens, Ann. **299**, 316 (1898). — Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec. **20**, 331 (1901); **21**, 310 (1902).

zeitig vorhandenem Phloroglucin nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + CH_2O = C_7H_6O_3 + H_2O$$

Formaldehyd-Phloroglucid bildet, das nach der Proportion:

$$C_7H_6O_3 : CH_2 = 9.85 : 1$$

auf Methylen umgerechnet wird.

a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen.

Darstellung der Phloroglucinlösung. 10 g diresorcinfreies Phloroglucin werden mit 450 ccm Wasser und 450 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.19) erwärmt und nach dem Erkalten von etwaigen Verunreinigungen abgesaugt.

Die zu untersuchende Substanz (0.1—0.2 g) wird in einem mit Kork und Steigrohr versehenen Kölbchen mit 5 ccm Wasser und 30 ccm Phloroglucinlösung 2 Stunden lang auf 70—80° erwärmt. Tritt nicht schon nach wenigen Minuten Trübung ein, so wird die Reaktion, die dann jedenfalls auf dem Wasserbad vollendet wird, durch kurzes Kochen über freier Flamme eingeleitet. Nach 12stündigem Stehn wird das ausgeschiedne gelbe Phloroglucid in einem mit Asbest versehenen, bei 100° getrockneten und gewognen Goochtiegel abgesaugt, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, 4 Stunden bei 100° getrocknet und nach einer Stunde im verschloßnen Wägegläschen gewogen.

Division durch 4.6 gibt die Menge an Formaldehyd $CH_2O$,

Division durch 9.85 das Methylen $CH_2$.

Das Filtrat vom ausgeschiednen 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 Methylenderivats nicht ausreichend stark gewesen. In derartigen Fällen wendet man das

b) Verfahren für resistentere Methylenäther

an.

3 g Phloroglucin werden mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 bis 150 g Wasser erwärmt. Das nach einstündigem Stehn 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 weitrer Zusatz von Schwefelsäure (10 ccm) erfolgen.

Nach dem Wägen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht, wodurch das Phloroglucid verbrannt wird. Man läßt im Exsiccator erkalten und wägt im Wägeglas.

Prüfung des Phloroglucins auf Diresorcingehalt. Nach Herzig und Zeisel[1]) werden einige Milligramme Probe mit ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, 1—2 ccm Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5 bis 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Reines Phloroglucin zeigt unter diesen Umständen gelbe bis gelbbraune Färbung: der geringste Diresorcingehalt hingegen gibt sich durch das Auftreten von Violettfärbung zu erkennen, die auf Zusatz von Alkali (oder sehr viel Wasser) verschwindet.

Bei den Methylenderivaten der Zuckersäure und Weinsäure versagt diese Reaktion, die quantitative Methylenoxydbestimmung gelingt aber beim Ersatz des Phloroglucins durch Resorcin[2]). Man dampft den Methylen-

[1]) M. **11**, 422 (1890). — Zeisel, Z. anal. **40**, 554 (1901).

[2]) Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec. **21**, 314 (1902).

äther mit geringem Überschuß von in konzentrierter Salzsäure gelöstem Resorcin zur Trockne. Das unlösliche Formalresorcin wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

### B. Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach Votoček und Veselý[1]).

Votoček[2]) hatte gefunden, daß Carbazol mit Verbindungen, die auch sonst leicht Formaldehyd abspalten, in diesem Sinn unter Entstehung eines weißen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Anilin fast unlöslichen Produkts reagiert. Diese Reaktion haben die Verfasser zum qualitativen Nachweis solcher Methylenverbindungen, welche die Methylengruppe leicht als Formaldehyd abspalten, ausgenützt. Es stellte sich heraus, daß eine an zwei Sauerstoffatome gebundene Methylengruppe, wenn sie sich nicht in einem fünfgliedrigen aromatischen Ring befindet, leicht abgespalten wird; so z. B. haben alle Methylenderivate der Zuckerarten labile Methylengruppen; im Gegensatz hierzu ist aber im Safrol, Piperonal u. a. die Methylengruppe fest gebunden. Eine an Stickstoff gebundene Methylengruppe ist immer labil, eine an Kohlenstoff sitzende ist in allen Fällen fest gebunden. Mit Hilfe dieser Reaktion kann man sich über die Konstitution solcher Verbindungen orientieren, bei denen es schwierig wäre, über die Bindung der Methylengruppe zu entscheiden.

Das aus diesen Methylenverbindungen resultierende Kondensationsprodukt entspricht der Formel $CH_2(C_{12}H_8N)_2$.

Beispiel: 1 g Dimethylengluconsäure wird in heißer 50proz. Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 2.5 g Carbazol in 12 g Eisessig und einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt und etwa 10 Minuten gekocht. Das ausgeschiedne, in feinen farblosen Nadeln krystallisierte Kondensationsprodukt wird abgesaugt und aus Anilin umkrystallisiert (Smp. über 280°). Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure grünstichig-gelb.

## Dritter Abschnitt.

## Brückensauerstoff $\begin{matrix} C \\ C \end{matrix}\!\!>\!O$.

Substanzen, die zwei organische, durch Sauerstoff verbundene Reste enthalten (Äther, Alkylenoxyde usw.), können als Anhydride von Glykolen oder von zwei Molekülen einwertiger Alkohole betrachtet werden.

Dementsprechend gehn sie mehr oder weniger leicht durch Aufspaltung in die ihnen zugrunde liegenden hydroxylhaltigen Substanzen über und zeigen in ihren Additionsreaktionen nur Verkettungen, die durch Sauerstoff- (und ev. Stickstoff-), nicht aber durch Kohlenstoffbindungen, erfolgen[3]).

### 1. Aufspaltung der acyclischen Äther.

a) Durch Jodwasserstoffsäure werden die Äther mit acyclischen Radikalen zum Teil schon bei 0° in ein Molekül Alkohol und ein Molekül Jodid gespalten (Silva[4]), Lippert[5]). Wird ein gemischter Äther durch

[1]) B. **40**, 410 (1907).
[2]) Ch. Ztg. **20**, R. 190 (1896).
[3]) Roithner, M. **15**, 665 (1894).
[4]) Ann. chim. phys. (5), **7**, 429 (1878).
[5]) Ann. **276**, 148 (1892).

Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleinern von beiden Radikalen[1]).

Bei den zwei- und dreiwertigen Äthern findet die Spaltung in dem Sinn statt, daß das Halogen sich stets mit den einwertigen Radikalen verbindet.

Die Zersetzung der Äther ist dann eine leichte und quantitative, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Radikalen gering ist, in dem Maß aber, wie sie zunimmt, wird auch die Zersetzung schwerer und unvollkommener. Auch bei den zweiwertigen Äthern kann deutlich die mit dem Anwachsen der Radikale zunehmende Unvollkommenheit der Zersetzung wahrgenommen werden.

Die dreibasischen Orthoameisensäureester werden leichter zersetzt als die Glykoläther. Der dreibasische Triäthylglycerinäther dagegen wird durch Jodwasserstoff nur schwer zerlegt.

Wirkt Jodwasserstoff auf einen gemischten Äther ein, dessen Radikale einander isomer sind, so verbindet sich das Halogen mit dem Radikal, das sich vom normalen Kohlenwasserstoff ableiten läßt. Lassen sich beide Radikale von demselben Kohlenwasserstoff ableiten, so geht, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, das Halogen an jenes, das primäre Struktur besitzt.

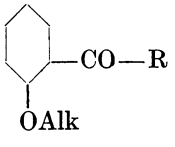
Der Propylisopropyläther macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen nicht an das primäre Radikal Propyl, sondern an das sekundäre Isopropyl tritt.

Fettaromatische Oxyde sind die Phenoläther, die von siedender Jodwasserstoffsäure (127°) gespalten werden. Der rein aromatische Phenyläther $C_6H_5—O—C_6H_5$ dagegen wird auch bei 250° nicht angegriffen.

b) Aufspaltung durch Schwefelsäure[2]). Durch konzentrierte Schwefelsäure werden die acyclischen Äther in Alkylschwefelsäuren verwandelt. Von sehr verdünnter (1—2proz.) Schwefelsäure werden gesättigte Äther mit primären Radikalen bei 150° nicht angegriffen, die sekundären, tertiären und ungesättigten Äther aber in Alkohole gespalten (Eltekow[3]). Bei höherer Temperatur (180°) werden indessen alle aliphatischen Äther gespalten[4]). Aus fettaromatischen und aromatischen Äthern entstehn mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren, verdünnte Säure wirkt nicht ein.

c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid[5]). Bei einer zwischen 60 und 200° gelegenen Reaktionstemperatur werden die meisten fettaromatischen Äther gespalten.

Die Äther der aromatischen Orthooxyketone:




werden dabei leichter zerlegt als die analogen m- und p-Verbindungen.

d) Aufspaltung durch Alkali siehe S. 499f.

---

[1]) Hoffmeister, B. **3**, 747 (1870). — Ann. **159**, 201 (1871).

[2]) Siehe S. 499.

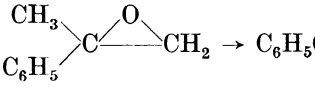
[3]) B. **10**, 1902 (1877).

[4]) Erlenmeyer und Tscheppe, Z. f. Ch. **1868**, 343.

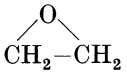
[5]) Hartmann und Gattermann, B. **25**, 3531 (1892). — Graebe und Ullmann, B. **29**, 824 (1896). — Behn, Diss. Rostock (1897), S. 16. — Ullmann und Goldberg, B. **35**, 2811 (1902). — Kauffmann, Ann. **344**, 46 (1905). — B. **40**, 3516. Anm. (1907). — Auwers und Rietz, B. **40**, 3514 (1907). — Mudrovčič, M. **34**, 1428 (1913). — Siehe auch S. 499.

## 2. Verhalten der cyclischen Äther (Alkylenoxyde usw.[1]).

Fuchsinschweflige Säure, sowie Bisulfitlösung führen bei aromatischen Oxyden zu den Reaktionen des durch Umlagerung entstehenden Aldehyds:



Die größere oder geringere Stabilität des Rings der cyclischen Äther ist in erster Linie von der Spannung abhängig. Dementsprechend werden die Derivate des Äthylenoxyds:



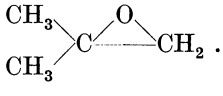
außerordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser aufgespalten. Ebenso werden Säuren direkt addiert[2]) und es entstehn Ester der Glykole, z. B.:



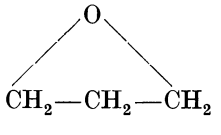
Dabei geht im wesentlichen die Hydroxylgruppe an den weniger hydrogenisierten Kohlenstoff.

Daneben bilden die Alkylenoxyde durch Polymerisation Polyglykole und deren Ester. Verdünnte Schwefelsäure führt schon in der Kälte, oft unter Wärmeabgabe, sogar mit explosionsartiger Heftigkeit, Glykolbildung herbei.

Besonders leicht verbinden sich jene Alkylenoxyde schon in der Kälte mit Wasser, die ein tertiär gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, z. B. Isobutylenoxyd[3]):



Die Derivate des normalen Propylenoxyds:



sind viel beständiger gegen Wasser und Säuren[4]). So ist das $\beta$-Epichlorhydrin im Gegensatz zum $\alpha$-Epichlorhydrin gegen angesäuertes kochendes Wasser beständig[5]).

---

[1]) Siehe auch Klages und Keßler, B. **38**, 1969 (1905); **39**, 1753 (1906). — Tiffeneau und Fourneau, C. r. **140**, 1458 (1905); **141**, 662 (1906). — Paal und Weidenkaff, B. **39**, 2062 (1906). — Störmer und Riebel, B. **39**, 2290 (1906). — Ullmann und Brittner, B. **42**, 2545 (1909).

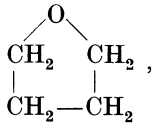
[2]) Wurtz, Ann. **116**, 249 (1860). — Markownikow, Russ. **8**, 23 (1875). — C. r. **81**, 729 (1875). — Kablukow, B. **21**, R. 179 (1888). — Krassusky, Bull. (3), **24**, 869 (1900). — Michael, J. pr. (2), **64**, 105 (1901). — B. **39**, 2569, 2785 (1906). — Hoering, B. **38**, 3477 (1905). — Michael und Leighton, B. **39**, 2789 (1906). — Henry, C. r. **142**, 493 (1906). — B. **39**, 3678 (1906). — Krassusky, J. pr. (2), **75**, 239 (1907).

[3]) Eltekow, Russ. **14**, 368 (1882). — Weidenkaff, Diss. Erlangen (1907), S. 10.

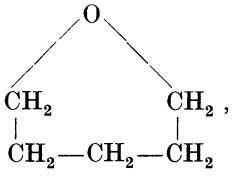
[4]) Franke, M. **17**, 89 (1896). — Pogorzelsky, Russ. **30**, 977 (1898).

[5]) Bigot, Ann. chim. phys. (6), **22**, 468 (1891).

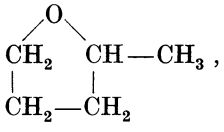
Noch resistenter sind Tetramethylenoxyd[1]):



das sich bei 150° noch nicht mit Wasser verbindet und sogar aus seinem Glykol durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zurückgebildet wird[2]), Tetramethyloxeton[3]) und Pentamethylenoxyd[4]):

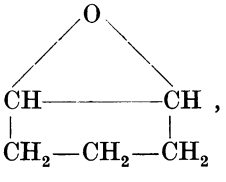


sowie $\gamma$-Pentylenoxyd[5]):



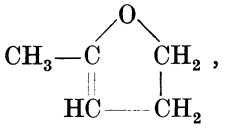
die bei 200° gegen Wasser beständig sind.

Durch Brom- und Jodwasserstoff werden in diesen 4—6gliedrigen Ringen durch Substitution an Stelle des Sauerstoffs zwei Halogenatome eingeführt[5])[6]). Dagegen addiert Cyclopentenoxyd[7]):



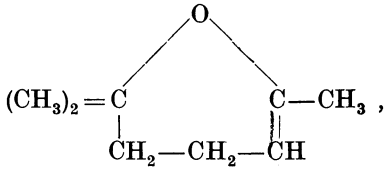
das die Kombination eines Dreier- und eines Sechserrings enthält, mit größter Leichtigkeit Salzsäure und Wasser.

Ähnlich wie Cyclopentenoxyd verhalten sich die partiell hydrierten Alkylenoxyde, wie Dihydromethylfuran[8]):



[1]) Demjanow, Russ. **24**, 349 (1892).
[2]) Keßler, Diss. Heidelberg (1906), S. 10. — Klages und Keßler, B. **39**, 1754 (1906). — Henry, C. r. **144**, 1404 (1907).
[3]) Ström, J. pr. (2), **48**, 216 (1893).
[4]) Demjanow, Russ. **22**, 389 (1890).
[5]) Lipp, B. **22**, 2571 (1889).
[6]) Wassiliew, Russ. **30**, 977 (1898).
[7]) Meiser, B. **32**, 2052 (1899).
[8]) Lipp, B. **22**, 1196 (1889).

das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser vereint, und Trimethyldehydrohexon[1]):



das sich mit verdünnter Salzsäure zu 2-Chlor-2-Methylheptanon-6 verbindet.

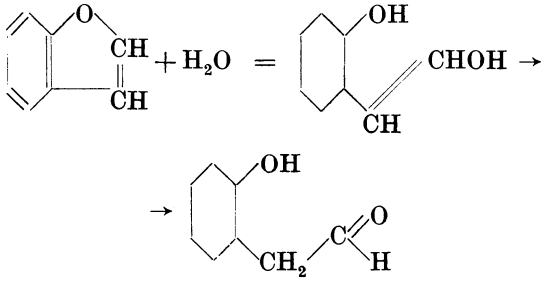
Ebenso leicht werden auch die substituierten Furane, wie Dimethylfuran[2]), Sylvan[3]), Furacrylsäure[4]) und deren Derivate[5]), z. B. Furalaceton[6]), durch wäßrige oder besser durch alkoholische Salzsäure gespalten.

Übrigens kann durch methylalkoholische Salzsäure auch Furan selbst zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds gespalten werden[7]). (Harries.)

Diphenylenoxyd dagegen wird selbst von Jodwasserstoffsäure bei 250° nicht angegriffen[8]). Ebensowenig gelingt es, Cumaron durch Säuren zu spalten.

Während so die verschiednen Gruppen cyclischer Äther durch saure Agenzien mehr oder weniger leicht in die entsprechenden Glykole gespalten werden — die dann ihrerseits sich in Ketonalkohole, Aldehydalkohole oder Dialdehyde umlagern können —, zeigen sie gegen Alkalien zum Teil durchaus verschiednes 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 1-Chlorcumaron[9]), nach Störmer und Kahlert das Cumaron selbst[10]), durch alkoholisches Kali nach dem Schema:



gespalten. Der durch Umlagerung entstehende Aldehyd erleidet die Reaktion

[1]) Verley, Bull. (3), **17**, 188 (1897).

[2]) Paal und Dietrich, B. **20**, 1085 (1887). — E. Fischer und Laycock, B. **22**, 101 (1889). — Laycock, Ann. **258**, 230 (1890).

[3]) Harries, B. **31**, 39 (1898).

[4]) Marckwald, B. **20**, 2811 (1887); **21**, 1398 (1888).

[5]) Kehrer und Hofacker, Ann. **294**, 165 (1897). — Kehrer, B. **34**, 1263 (1901).

[6]) Kehrer und Igler, B. **32**, 1176 (1899).

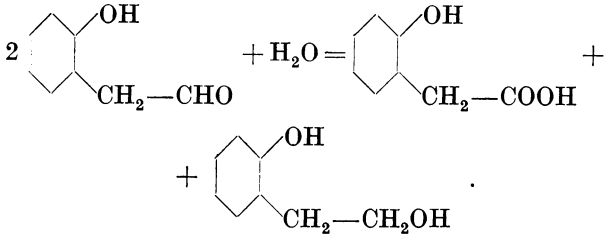
[7]) Ch. Ztg. **24**, 857 (1900). — Vgl. B. **31**, 46 (1898).

[8]) Hoffmeister, Ann. **159**, 212 (1871). — Aufspaltung von Cumaranen durch Jodwasserstoff: Marschalk, B. **43**, 1696 (1910).

[9]) Ann. **313**, 79 (1900).

[10]) B. **34**, 1806 (1901). — Stoermer und Kippe, B. **36**, 3992 (1903).

von Cannizzaro:



Tetrahydrobiphenylenoxyd wird durch schmelzendes Kali in o-Oxybiphenyl verwandelt[1]), Biphenylenoxyd selbst nach Krämer und Weißgerber, allerdings nicht leicht, zu o-o-Biphenol aufgespalten[2]).

Man vermischt das Biphenylenoxyd zu diesem Zweck mit der 5fachen Menge Phenanthren und erhitzt mit der $2^1/_2$fachen Menge Ätzkali auf 280—300°.

### 3. Additionsreaktionen der Alkylenoxyde.

Diese sind teils durch die Fähigkeit des Brückensauerstoffs, vierwertig aufzutreten, bedingt: diese Reaktionen bieten vom analytischen Standpunkt 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 (siehe S. 757) zu verbinden, Ammoniak, Blausäure und Phenylhydrazin anzulagern usw. Auch sind sie zum Teil (durch Kalilauge) leicht polymerisierbar und reduzieren die Tollenssche Silberlösung, geben Acetale usw.

Ammoniak wird an asymmetrische $\alpha$-Oxyde in der Regel so addiert, daß sich die Hydroxylgruppe vornehmlich an dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom bildet[3]). —

Ausbleiben der Blausäurereaktion: Balbiano, B. **30**, 1907 (1897).

### 4. Zur Unterscheidung dieser Oxyde von den Aldehyden

dienen folgende Reaktionen:

a) Verhalten gegen Nitroparaffine. Mit Aldehyden reagieren die Nitroparaffine unter Bildung von Alkoholen mit der Kohlenstoffkette $NO_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH$ (Henry[4]). Äthylenoxyde reagieren dagegen nicht mit Nitroparaffinen[5]).

b) Gegen Hydroxylamin sind sie ebenfalls indifferent[6]) und auch Phenylhydrazin wird nur addiert[7]), aber es tritt keine Kondensation unter Wasserabspaltung ein.

---

[1]) Hönigschmid, M. **22**, 561 (1901).
[2]) B. **34**, 1662 (1901).
[3]) Krassusky, Ch. Ztg. **31**, 704 (1907). — C. r. **146**, 236 (1908).
[4]) Bull. Ac. roy. Belg. (3), **29**, 834 (1895); **33**, 117 (1897).
[5]) Henry, Bull. Ac. roy. Belg. (3), **33**, 412 (1897).
[6]) Demjanow, Russ. **22**, 389 (1890). — Löwy und Winterstein, M. **22**, 406 (1901). — D. R. P. 174 279 (1904).
[7]) Roithner, M. **15**, 665 (1894). — Japp und Michie, Soc. **83**, 283 (1903). — Japp und Maitland, Soc. **85**, 1490 (1904). — p-Bromphenylhydrazin: Balbiano, B. **30**, 1907 (1897).

c) Zinkäthyl[1]) reagiert mit den Alkylenoxyden durchaus nicht[2]). Man wird etwa ähnlich wie Löwy und Winterstein verfahren[3]), die einen negativen Versuch folgendermaßen beschreiben:

2 g Substanz wurden in eine Röhre gebracht und hierauf in einem trocknen Kohlendioxydstrom rasch 3 g Zinkäthyl hinzugefügt. Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlendioxyd gefüllten Rückflußkühler geschaltet, der seinerseits durch ein gebognes Glasrohr, das in Quecksilber tauchte, gegen die äußere Luft abgesperrt war. Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerm Stehn in Zimmertemperatur weder Erwärmung, noch sonst irgendeine Veränderung. Es wurde hierauf im Wasserbad durch 2 Stunden und, da auch jetzt keine Reaktion eintrat, im Ölbad durch weitre 2 Stunden auf 180° erhitzt, ohne daß sichtbare Veränderung bemerkbar wurde. Um sich von dem Ausbleiben einer Reaktion zu überzeugen, entfernte man den Quecksilberverschluß und befestigte am obern Ende des Kühlers einen doppelt gebohrten Kautschukstöpsel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebognen Glasrohr anderseits. 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. Unter starker Erwärmung und Zinkhydroxydabscheidung fand heftige Entwicklung von Äthan statt, das, im Volumeter unter Wasser aufgefangen, 2150 ccm füllte, was unter Berücksichtigung des Barometerstands sowie der Temperatur und Tension des Wasserdampfs fast quantitativ dem verwendeten Zinkäthyl entspricht, das somit nicht in Reaktion getreten war. Der Inhalt des Rohrs wurde 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 Magnesiumchlorid[4]).

Die Alkylenoxyde kann man als Pseudobasen betrachten. An sich neutral, gehn 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:

$$2\begin{cases}\mathrm{R{-}CH_2}\\ \mathrm{R{-}CH_2}\end{cases}\!\!>\mathrm{O} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{MgCl_2} = 2\begin{cases}\mathrm{R{-}CH_2{-}Cl}\\ \mathrm{R{-}CH_2{-}OH}\end{cases} + \mathrm{Mg(OH)_2}\,.$$

Wird ein Äthylenoxyd im Wasserbad mit Eisenchloridlösung erwärmt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Unter denselben Umständen fällt Tonerde aus Alaunlösung und basisch-schwefelsaures Kupfer aus Kupfervitriollösung.

---

[1]) Dagegen reagiert Äthylmagnesiumbromid: Grignard, C. r. **136**, 1260 (1903). — Henry, C. r. **145**, 154 (1907). — Schottmüller, Diss. Berlin (1908), S. 23.

[2]) Kaschirsky und Pawlinoff, B. **17**, 1968 (1884). — Fischer und Winter, M. **21**, 311 (1900). — Granichstädten und Werner, M. **22**, 315 (1901).

[3]) M. **22**, 406 (1901). — D. R. P. 174279 (1904).

[4]) Wurtz, C. r. **50**, 1195 (1860). — Ann. **116**, 249 (1860). — Eltekow, Russ. **14**, 394 (1882). — Przibytek, 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. — Isonitrilgruppe. — An den Stickstoff gebundenes Alkyl. — Betaingruppe. — Säureamide. — Säureimide.

## Erster Abschnitt.

## Primäre Amingruppe $C-NH_2$.

### A. Qualitative Reaktionen.

#### 1. Isonitril-(Carbylamin-)Reaktion[1].

Einige Zentigramme der Base werden in Alkohol gelöst, die Lösung in einer Eprouvette 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:

$$R \cdot NH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH = R \cdot NC + 3\,KCl + 3\,H_2O\,.$$

Die Reaktion wird nur von primären Aminen geliefert und scheint sehr allgemeine Geltung zu besitzen. Viele Naphthylamine (namentlich $\alpha$-Naphthylamine) und die Anthramine zeigen aber die Reaktion nur schwer oder gar nicht[2]). Aromatische Säureamide zeigen dagegen, wenn auch viel schwächer, dieselbe Reaktion[3]), ja angeblich selbst nach Stas gereinigter Salmiak[4]).

#### 2. Senfölreaktion[5]).

Schwefelkohlenstoff[6]) reagiert mit primären und sekundären Aminen der

---

[1]) Hofmann, B. **3**, 767 (1870).

[2]) Bollert, B. **16**, 1639 (1883). — Liebermann, B. **16**, 1640 (1883). — Pissovschi, Diss. Berlin (1909), S. 14. — Siehe ferner Freund, M. **17**, 397 (1896). — Auch gewisse Aminophenole zeigen die Reaktion nicht, wie ja überhaupt zum Zustandekommen einer Geruchsreaktion Flüchtigkeit der Substanz Vorbedingung ist.

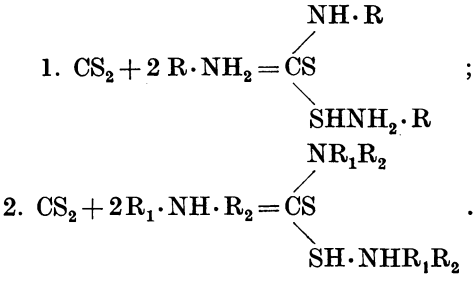
[3]) O. Fischer und Schmidt, B. **27**, 2789 (1894). — Pinnow und Müller, B. **28**, 158 (1895).

[4]) Bonz, Z. phys. **2**, 878 (1888).

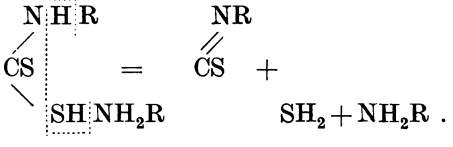
[5]) Hofmann, B. **1**, 171 (1868); **3**, 767 (1870); **8**, 107 (1875). — Aromatische Amine reagieren dagegen mit Schwefelkohlenstoff — erst in der Hitze — unter Bildung von Dialphylsulfoharnstoffen. — Schwefelkohlenstoff und Aminosäuren: Körner, B. **41**, 1901 (1908).

[6]) Sulfoharnstoffbildung bei aromatischen Aminen: Braun und Beschke, B. **39**, 4369 (1906). — Kauffmann und Franck, B. **40**, 4007 (1907). — Stollé, B. **41**, 1099 (1908). — Die Bildung der aromatischen Thioharnstoffe wird nach Hugershoff, B. **32**, 2245 (1899), durch Zusatz von Schwefel, nach v. Braun, B. **33**, 2726 (1900), durch Wasserstoffsuperoxyd befördert. — Siehe auch Fry, Am. soc. **35**, 1539 (1913).

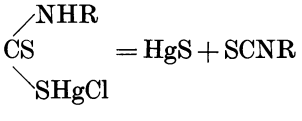
Fettreihe und hydrocyclischen Aminen[1]) unter Bildung von Aminsalzen der Alkylsulfocarbaminsäuren:



Nur die Derivate der primären Basen werden bei der Einwirkung entschwefelnder Agenzien unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in Senföle verwandelt:



Richtiger ist wahrscheinlich die Formulierung der Gleichung:



Siehe Anschütz, Ann. **371**, 226 (1910).

Zur Ausführung der Reaktion löst man einige Zentrigramme des Amins in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwa der gleichen Menge Schwefelkohlenstoff und verdampft einen Teil des Alkohols. Hierauf erhitzt man die zurückbleibende Flüssigkeit, welche die sulfocarbaminsaure Base enthält, mit einer wäßrigen Quecksilberchloridlösung. Falls eine primäre Base vorliegt, entsteht augenblicklich der heftige Senfölgeruch.

Man hüte sich davor, einen Überschuß der Sublimatlösung anzuwenden[2]). In diesem Fall wird das Senföl selbst entschwefelt, es entsteht ein Cyansäureäther, der alsbald mit dem Wasser zu geruchlosem Monoalkylharnstoff und Kohlendioxyd zerfällt, oder es wird das primäre Amin regeneriert.

Weith[3]) empfiehlt aus diesem Grund als entschwefelndes Reagens Eisenchlorid anzuwenden; man kann auch Silbernitrat nehmen[4]).

### 3. Einwirkung von Thionylchlorid[5]).

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 Nitrosoverbindungen für die sekundären.

---

[1]) Skita und Levi, Ch. Ztg. **32**, 572 (1908).
[2]) Siehe übrigens Ponzio, Gazz. **26**, I, 323 (1896).
[3]) B. **8**, 461 (1875).
[4]) Hofmann, B. **1**, 170 (1868).
[5]) Michaëlis, Ann. **274**, 179 (1893).

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorids auf Amine der verschiednen Klassen von Kohlenwasserstoffen und auf im Alkyl verschieden substituierte Amine ergaben sich folgende allgemeine Resultate:

a) Die primären Amine der aliphatischen Reihe setzen sich in ätherischer Lösung mit Thionylchlorid glatt um nach der Gleichung:

$$SOCl_2 + 3\,Alk \cdot NH_2 = Alk \cdot N : SO + 2\,Alk \cdot NH_3Cl.$$

Auf die salzsauren Salze dieser Amine wirkt Thionylchlorid nicht ein. Die aliphatischen Thionylamine entstehn ferner leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischen Amins mit Thionylanilin, z. B.:

$$C_2H_5NH_2 + C_6H_5N : SO = C_2H_5N : SO + C_6H_5NH_2.$$

Diese Thionylamine bilden unzersetzt siedende, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeiten, die schon von Wasser zu Amin und Schwefeldioxyd zersetzt werden.

b) Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ bildet mit Thionylchlorid kein Thionylamin, sondern Benzaldehyd und salzsaures Benzylamin, neben einer noch nicht erforschten schwefelhaltigen Verbindung; am einfachsten könnte die Reaktion hierbei nach folgender Gleichung verlaufen:

$$6\,C_6H_5CH_2NH_2 + 2\,SOCl_2 = 2\,C_6H_5CHO + 4\,C_6H_5CH_2NH_2HCl + N_2H_2S_2\,.$$

Die so gebildete Verbindung $N_2H_2S_2$ (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 um[1]), z. B.:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + SOCl_2 = C_6H_5N : SO + 3\,HCl\,.$$

Diese Umsetzung erfolgt, wenn das salzsaure Salz mit Benzol übergossen und dann mit der berechneten Menge Thionylchlorid im Wasserbad erhitzt wird. Ohne Zusatz von Benzol entstehn dagegen blaue, schwerlösliche Farbstoffe. Die einfachen aromatischen Thionylamine sind gelbe Flüssigkeiten, die sich entweder unter gewöhnlichem oder (bei den höhern Gliedern) unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen. Sie werden sämtlich durch Alkali leicht und unter Erwärmung in primäres Amin und schwefligsaures Salz übergeführt, z. B.:

$$C_6H_5N : SO + 2\,NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3\,.$$

Gegen Wasser sind sie um so beständiger, je mehr Methylgruppen der aromatische Rest enthält. Thionylanilin wird z. B. von Wasser beim Schütteln oder Erhitzen leicht zersetzt; Thionylamin:

$$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N : SO$$

ist dagegen fast unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig.

Auch $\alpha$- und $\beta$-Naphthylamin bilden mit Thionylchlorid leicht Thionylamine; $\alpha$-Thionylnaphthylamin ist gegen Wasser viel beständiger als die $\beta$-Verbindung.

d) Substituiert man in den aromatischen Aminen Wasserstoff durch die elektronegativen Radikale Chlor, Brom, Jod, Fluor oder die

[1]) Man prüft, ob die Thionylaminreaktion eingetreten ist, indem man mit Lauge erhitzt, worauf der Geruch der Base auftritt, während sich nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar macht.

Nitrogruppe, so entstehn ebenso leicht wie mit den einfachen Aminen Thionylamine, die zum Teil fest sind und schön krystallisieren. Substituiert man jedoch Wasserstoff durch Hydroxyl oder Carboxyl, so bilden die entstehenden Aminophenole, bzw. Aminobenzoesäuren keine Thionylverbindungen. Sobald man jedoch den Wasserstoff des Hydroxyls oder Carboxyls durch Alkyl ersetzt, wirkt das Thionylchlorid aufs leichteste ein. Es läßt sich also ein Thionylanisidin:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\N:SO\end{cases}$$

und ein Thionylaminobenzoesäuremethylester:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\cdot OCH_3\\N:SO\end{cases}$$

leicht erhalten.

e) m- und p-Phenylendiamin bilden schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel:

$$C_6H_4\begin{cases}N:SO\\N:SO\end{cases}.$$

Diese sind fest und werden schon durch Wasser in Phenylendiamin und Schwefeldioxyd zersetzt. o-Phenylendiamin bildet sowohl mit Thionylchlorid wie mit Thionylanilin das Piazthiol:

$$C_6H_4\begin{cases}N\\S\\N\end{cases}.$$

f) Benzidin, Tolidin, Aminostilben bilden leicht Thionylamine. Dasselbe ist der Fall mit Aminoazobenzol und Diaminoazobenzol (Chrysoidin), indem die ziemlich beständigen Verbindungen:

$$C_6H_5N = N\cdot C_6H_4N:SO$$

bzw.

$$C_6H_5N = N\cdot C_6H_3\begin{cases}N:SO\\N:SO\end{cases}$$

entstehn.

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. Schwefeldioxyd, die andre aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. Schwefeldioxyd besteht. Bei den aromatischen Aminen ist die erstere Verbindung unbeständig und geht unter Abgabe von Schwefeldioxyd leicht in die zweite über. Bei den aliphatischen Aminen kann man namentlich bei den Anfangsgliedern nur die erstere Art leicht erhalten, die höhern Glieder bilden beide Verbindungsarten.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Thionylamins (bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) Benzaldehyd oder einen andern aromatischen Aldehyd, so scheiden sich unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schön krystallisierende Verbindungen aus, die durch Vereinigung der Sulfide mit den Aldehyden entstehn[1]).

[1]) Vgl. Schiff, Ann. **140**, 130 (1866); **210**, 128 (1880).

### 4. Lauthsche Reaktion[1]).

Mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd geben die aromatischen Amine (auch die sekundären und tertiären) charakteristische Farbenreaktionen, die manchmal verschieden sind, wenn man statt Wasser Alkohol als Lösungsmittel anwendet.

### 5. Acylierung der Aminbasen.

Zur Charakterisierung und Bestimmung der primären und sekundären Amine können dieselben Acylierungsmethoden verwendet werden wie für die Hydroxylderivate (S. 519ff.). Die Besonderheiten der Amingruppe, namentlich ihre größre Reaktionsfähigkeit, lassen indes hier noch einige weitre Methoden der Acylierung zu.

#### a) Acetylierungsmethoden.

Acetylierung mit Acetylchlorid[2]) wird nicht sehr häufig vorgenommen. Dehn[3]) arbeitet mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung.

Eine interessante Verwendungsart des Säurechlorids, bei der außerdem konzentrierte Schwefelsäure benutzt wird, beschreibt ein Patent[4]).

Zu der Lösung von 10 Gewichtsteilen Phenylglycinorthocarbonsäure in 30 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat werden allmählich 20 Volumteile Acetylchlorid hinzugefügt und 2—3 Stunden lang auf 50° erwärmt. Dann wird die Acetylverbindung durch Aufgießen auf Eis abgeschieden.

Mit Essigsäureanhydrid kann man Basen auch in wäßriger Lösung acetylieren[5]). Die zu acetylierende Base wird in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure gelöst oder suspendiert oder der Lösung ihres Chlorhydrats Natriumacetat oder Normal-Kalilauge[6]) zugesetzt und unter Schütteln Essigsäureanhydrid zugefügt. Besonders bewährt sich dies Verfahren bei (primären und sekundären) aromatischen Aminosäuren, deren Alkalisalze mit dem Anhydrid geschüttelt werden[7]).

Kühlen ist dabei[8]) im allgemeinen nicht nur nicht nötig, sondern oftmals sogar Erwärmen auf 50—60° vorteilhaft.

In manchen Fällen (z. B. Anilin) lassen sich auf diese Art sogar die Chlorhydrate der Basen — unter Freiwerden von Salzsäure — acetylieren.

Über die vorteilhafte Methode des Acetylierens in Lösungsmitteln siehe S. 525 und Darapsky und Spannagel, J. pr. (2) **92**, 294 (1915).

Acetylierung von Salzen und Doppelsalzen: Sie wird ganz ebenso ausgeführt wie die Acetylierung der freien Basen. Beispiele hierfür: Nietzki, B. **16**, 468 (1883). — D. R. P. 71 159 (1893). — Wolff, B. **27**, 972 (1894). — Cohn, B. **33**, 1567 (1900). — Kehrmann, Oulevay und Regis B. **46**, 3715, 3720 (1913) Zinndoppelsalze.

---

[1]) C. r. **111**, 975 (1890).

[2]) Siehe S. 522. — Über Diacetylieren mit Acetylchlorid siehe S. 769.

[3]) Am. soc. **34**, 1399 (1912).

[4]) D. R. P. 147 033 (1904).

[5]) Hinsberg, B. **19**, 1253 (1886). — Pinnow und Wegner, B. **30**, 3110 (1897). — Pinnow, B. **33**, 417 (1900). — Lumière und Barbier, Bull. (3), **33**, 783 (1905). — Grandmougin, B. **39**, 3930 (1906).

[6]) Pschorr und Massaciu, B. **37**, 2787 (1904).

[7]) Houben, B. **42**, 3191 (1909). — Houben, Schottmüller und Freund, B. **42**, 4489 (1909).

[8]) D. R. P. 129 000 (1902). — Beim Arbeiten mit größern Mengen von Aminosäuren empfiehlt sich Eiskühlung.

J. Pollak[1]) erhitzt das fein zerriebene Chlorhydrat mit der 10—15fachen Menge Anhydrid 5—6 Stunden lang am Rückflußkühler, bis der Geruch nach Acetylchlorid verschwunden ist. — Besser ist es, ein Lösungsmittel anzuwenden.

Man suspendiert z. B. das Chlorhydrat in Benzol, fügt das Acylierungsmittel (auch Benzoylchlorid) hinzu und kocht am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung[2]).

Bei asymmetrischen Triaminen der Benzolreihe wird von zwei benachbarten Amingruppen nur eine acetyliert. Vgl. Pinnow, J. pr. (2) **62**, 517 (1900). — B. **33**, 417 (1900).

Aminosulfosäuren lassen sich nur in alkalischer Lösung, bzw. als Salze acetylieren[3]).

Anderseits können beim Acetylieren von aromatischen Aminen unter Schwefelsäurezusatz acetylierte Aminosulfosäuren entstehn[4]).

Tertiäre Benzylamine werden durch Essigsäureanhydrid aufgespalten[5]).

Über die Notwendigkeit, reines Essigsäureanhydrid für empfindliche Substanzen zu verwenden siehe S. 526. — Speziell salzsäurefreies Anhydrid ist für die Acetylierung von Aminobenzaldehyd erforderlich[6]).

Essigsäureanhydrid und Alkohol wirken, wie Nietzki[7]) gefunden hat, unerwarteterweise in der Kälte nicht aufeinander; beim Vermischen beider Substanzen findet sogar Temperaturerniedrigung statt. Setzt man zu dieser Mischung einen Aminokörper hinzu, so acetyliert er sich ganz glatt und fast momentan unter Temperaturerhöhung. Die Acetylierungsmethode in alkoholischer Lösung gestattet, Aminoderivate, die sich mit Essigsäureanhydrid, wegen ihrer geringen Löslichkeit, schlecht acetylieren lassen, wie z. B. Aminoazobenzol, p-Nitroanilin usw., glatt und bequem zu acetylieren.

Auch das Acylieren in Pyridinlösung ist hier sehr am Platz[8]).

Man kann auf diese Art auch empfindliche Amine, ohne sie isolieren zu müssen, in Form ihrer Salze und Doppelsalze acylieren (Heller und Nötzel[9]).

Benzoylchlorid in Pyridinlösung kann indessen auch Verdrängungreaktionen verursachen und mit Ester-, Äther-, Malonsäuremethylengruppe usw. reagieren (Freundler[10]).

Über Verwendung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäuregas siehe D. R. P. 147 633 (1904).

Acetylieren unter Zusatz von Chlorzink[11]) hat sich in der Carbazolreihe bewährt: Kehrmann, Oulevay und Regis, B. **46**, 3713 (1913).

Über die katalytische Beschleunigung der Acetylierung von Basen durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Überchlorsäure, Trichloressigsäure) siehe Alice E. Smith und Orton, Proc. **24**, 148 (1908); Soc. **93**, 1242 (1908). — Blanksma, Chem. Weekblad **6**, 717 (1909).

---

[1]) M. **14**, 407 (1893).

[2]) Franzen, B. **42**, 2465 (1909).

[3]) Nietzki und Benkiser, B. **17**, 707 (1884). — D. R. P. 92 796 (1897). — Junghahn, B. **33**, 1366 (1900). — D. R. P. 129 000 (1901). — Gnehm, J. pr. (2), **63**, 407 (1901). — Schroeter und Rösing, B. **39**, 1559 (1906).

[4]) Söll und Stutzer, B. **42**, 4539 (1909).

[5]) Tiffeneau und Fuhrer, Ch. Ztg. **35**, 532 (1911).

[6]) Friedländer und Göhring, B. **17**, 457 (1884).

[7]) Ch. Ztg. **27**, 361 (1903). — Lumière und Barbier, Bull. (3), **35**, 625 (1906).

[8]) Walther, J. pr. (2), **59**, 272 (1899). — Doht, M. **25**, 958 (1904). — Freundler, C. r. **137**, 712 (1904). — Bull. (3), **31**, 621 (1904).

[9]) J. pr. (2), **76**, 59 (1907).

[10]) Ch. Ztg. **28**, 345 (1904).

[11]) Siehe S. 529.

Mischungen von Anhydrid mit mehr oder weniger verdünnter Essigsäure[1]) oder Eisessig allein[2]) werden vielfach benutzt.

Mit selbst stark verdünnter (30—50proz.) Essigsäure[3]) gelingt die Acetylierung der primären aromatischen Amine beim Erhitzen unter Druck auf 150—160°.

Über die (C-)Acetylierung von β-Aminocrotonsäureester und ähnlichen Verbindungen siehe Benary B. **42**, 3912 (1909).

Chloracetylchlorid und Bromacetylchlorid finden ebenfalls gelegentlich Verwendung[4]). — Chloressigsäureanhydrid wirkt weit weniger energisch, als Essigsäureanhydrid.

*Acetylierung mit Thioessigsäure*[5]).

Nach Pawlewsky eignet sich die Thioessigsäure ganz besonders zur Acetylierung aromatischer primärer und sekundärer Amine und Aminsäuren, die meist momentan und bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung:

$$RNH_2 + CH_3COSH = R \cdot NHCOCH_3 + SH_2$$

glatt vonstatten geht und direkt nahezu analysenreine Produkte liefert.

Nach Eibner[6]) addieren gewisse sekundäre (und tertiäre) Aminverbindungen Thioessigsäure unter Bildung von substituierten Aminomercaptanen. — Das Glucosid Morindin wird durch Thioessigsäure hydrolysiert[7]).

*Darstellung der Thioessigsäure*[8]).

1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit $^1/_2$ Gewichtsteil nicht zu kleiner Glasscherben gemischt und mit 1 Teil Eisessig in einem Glasgefäß, das mit Thermometer und absteigendem Kühler versehen ist, auf dem Drahtnetz 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 92 und 97° Übergehende als reine Thioessigsäure angesehen.

*Diacetylierung*[9]).

Während im allgemeinen durch die Einwirkung von Acetylierungsmitteln nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome primärer Amine substituiert wird:

$$-N\langle^{H}_{OCCH_3}$$

---

[1]) Pinnow, B. **33**, 417 (1900). — Rupe und Braun, B. **34**, 3523 (1901). — Lumière und Barbier, Bull. (3), **33**, 783 (1905). — Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2132 (1911).

[2]) D. R. P. 92 796 (1897).

[3]) D. R. P. 98 070 (1898); 116 922 (1901). — Anilin läßt sich schon durch 15proz. Essigsäure acetylieren: Tobias, B. **15**, 2868 (1882); Phenylhydrazin durch 7proz. Essigsäure: Milrath, Z. physiol. **56**, 132 (1908). — Siehe S. 645.

[4]) D. R. P. 71 159 (1893). — Bistrzycki und Ulffers, B. **31**, 2790 (1898). — Korndörfer, Arch. **241**, 449 (1903). — Leuchs und Suzuki, B. **37**, 3313 (1904).

[5]) Pawlewski, B. **31**, 661 (1898); **35**, 110 (1902). — Bamberger, B. **35**, 713 (1902).

[6]) B. **34**, 657 (1901).

[7]) Tisza, Diss. Bern (1908), S. 26.

[8]) Kekulé und Linnemann, Ann. **123**, 278 (1862). — Tarugi, Gazz. **25**, I, 271 (1895). — Schiff, B. **28**, 1205 (1895).

[9]) Siehe auch Dubsky, Ch. Ztg. **36**, 677 (1912).

gelingt es in manchen Fällen sowohl mit Acetylchlorid[1]) als auch mit Essigsäureanhydrid[2]) Diacetylierung zu bewirken.

Dabei spielt die Konstitution der betreffenden Substanzen eine wesentliche Rolle, insofern, als namentlich orthosubstituierte Arylamine (gleichgültig, ob der Substituent positiven oder negativen Charakter besitzt) der Diacetylierung zugänglich sind. — Es kann aber auch die Anwesenheit einer Beimengung im Anhydrid die Diacetylierung begünstigen[3]).

In manchen Fällen läßt sich

*Acetylierung mit Essigsäureester*[4])

erzielen. Anilin gibt beim Erhitzen mit Essigsäureester auf 200—220° Acetanilid, während bei gleicher Behandlung von Anilinchlorhydrat mit dem Ester Alkylanilin entsteht.

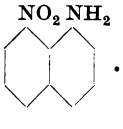
Auch sonst kann eine Acylgruppe sowohl intramolekular (durch Umlagerung[5]) oder intermolekular aus ihrer Verbindung mit einem Alkohol (Phenol) an den Stickstoff treten. So entsteht beim Erhitzen der Acetyl- und Benzoylverbindungen des Resacetophenons mit Phenylhydrazin Acetyl- bzw. Benzoylphenylhydrazin. Torrey und Kipper, Am. soc. **30**, 853 (1908). — Siehe auch S. 771.

*Nichtacetylierbare Amine*

sind ebenfalls beobachtet worden.

Orthonitrobenzylorthonitroanilin läßt sich auf keinerlei Weise acetylieren[6]) und ebensowenig Paranitrobenzylorthonitroanilin[7]) und die Imidogruppe des o-Oxybenzylorthonitroanilins[8]). Auch 3.5-Dibromanthranilsäurenitril[9]) reagiert nicht und sehr schwer der 2-Aminoresorcindimethyläther[10]).

In diesen Fällen ist sterische Reaktionsbehinderung anzunehmen. Sehr interessant ist in dieser Beziehung[11]) die Nichtacetylierbarkeit des 8-Nitro-α-naphthylamins:




*Unverseifbare Acetylgruppen:*

Pschorr, B. **31**, 1289, 1291 (1898).

---

[1]) Kay, B. **26**, 2853 (1893). — Dehn, Am. soc. **34**, 1399 (1912).

[2]) Remmers, B. **7**, 350 (1874). — Ulffers und Janson, B. **27**, 93 (1894). — D. R. P. 75 611 (1894). — Tassinari, Ch. Ztg. **24**, 548 (1900). — Wisinger, M. **21**, 1011 (1900). — Pechmann und Obermiller, B. **34**, 665 (1901). — Sudborough, Proc. **17**, 45 (1901). — Soc. **79**, 532 (1901). — Orton, Soc. **81**, 496 (1902). — Smith und Orton, Soc. **93**, 1242 (1908). — Franchimont und Dubsky, Rec. **30**, 183 (1911).

[3]) Hinsberg, B. **38**, 2800 (1905). — Kehrmann und Havas, B. **46**, 350 (1913).

[4]) Hjelt, Finska Vetensk. Soc. Öfversigt **29**, 1 (1887). — Niementowski, B. **30**, 3071 (1897). — Wenner, Diss., Basel (1902), S. 10. — Traube, B. **43**, 3587 (1910). — Auch Chloressigester.

[5]) Siehe S. 772.

[6]) Paal und Kromschröder, J. pr. (2), **54**, 265 (1896).

[7]) Paal und Benker, B. **32**, 1251 (1899).

[8]) Paal und Härtel, B. **32**, 2057 (1899). — Siehe auch S. 819.

[9]) Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 938 (1903).

[10]) Kauffmann und Franck, B. **40**, 4006 (1907).

[11]) Smith, Soc. **89**, 1505 (1905).

### b) Benzoylierungsmethoden[1]).

Die Einwirkung von Benzoylchlorid führt bei empfindlichen Aminen leicht zur Verharzung. Wo das Arbeiten nach der Schotten-Baumannschen Methode[2]) sich auch nicht ausführen läßt, kann man nach Etard und Vila[3]) eine wäßrige Lösung der Substanz mit krystallisiertem Barythydrat mischen, das, wenn nun nach und nach Benzoylchlorid zugesetzt wird, durch die bei der Lösung entstehende Temperaturerniedrigung allzu lebhafte Reaktion verhindert.

Willstätter und Parnas benzoylieren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat[4]).

In manchen Fällen kommt man bei Verwendung von Kalilauge zu bessern Ausbeuten als mit Natronlauge[5]).

Benzoesäureanhydrid[6]) empfiehlt sich namentlich in solchen Fällen, wo eine flüssige Base zur Verwendung gelangt, in der das Anhydrid sich lösen kann[7]). Manchmal ist Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr notwendig[8]).

Witt und Dedichen[9]) empfehlen mit Benzoesäureanhydrid, Natriumacetat und Eisessig zu kochen. Dasselbe Verfahren wenden Scheiber und Brandt zur N-Benzoylierung des 1.2-Aminonaphthols an[10]).

Substanzen, die gegen Mineralsäuren und Alkali empfindlich sind, kocht Heller[11]) mit Benzoesäure, benzoesaurem Natrium und Benzol am Rückflußkühler.

Über die Anwendung von Natriumbicarbonat[12]) siehe S. 547. — Dieses Verfahren empfiehlt sich speziell auch für die Benzoylierung der Eiweißkörper[13]). — Mohr und Geis mußten zur Benzoylierung der Aminoisobuttersäure Kaliumbicarbonat anwenden[14]). — Natriumacetat wird in einem Patent benutzt[15]). Auch Magnesiumoxyd wird empfohlen[13]).

Besonders vorsichtig verfährt Ehrlich[16]):

2 g Adrenalin werden mit 3 g Benzoylchlorid in 10 ccm Äther und 3 ccm Aceton — wodurch einer Ausscheidung des im Äther schwerlöslichen Benzoylderivats vorgebeugt wird — und 30 ccm kaltgesättigter Natriumbicarbonat-

---

[1]) Siehe S. 546 ff.

[2]) Einwirkung auf tertiäre cyclische Basen: Reißert, B. **38**, 1603 (1905).

[3]) C. r. **135**, 699 (1902). — Biehringer und Busch, B. **36**, 139 (1903), verwenden gelöschten Kalk.

[4]) B. **40**, 3978 (1907).

[5]) Schultze, Z. physiol. **29**, 474 (1900).

[6]) Urano, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **9**, 183 (1907).

[7]) Curtius, B. **17**, 1663 (1884). — Bichler, B. **26**, 1385 (1893).

[8]) Likiernik, Z. physiol. **15**, 418 (1891).

[9]) B. **29**, 2954 (1896).

[10]) J. pr. (2), **78**, 93 (1908).

[11]) B. **37**, 3113 (1904).

[12]) Ferner: Pauly, B. **37**, 1397 (1904). — Dieckmann, B. **38**, 1659 (1905). — E. Fischer, B. **39**, 539 (1906). — Guggenheim, Z. physiol. **88**, 282 (1913).

[13]) Blum und Umbach, Z. physiol. **88**, 285 (1913). Zur Benzoylbestimmung in diesen Produkten verseifen die Autoren durch zweistündiges Kochen mit 5proz. Lauge, säuern nach dem Erkalten schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, schütteln mit Äther aus, waschen die ätherische Benzoesäurelösung wiederholt mit Wasser, nehmen eventuell nochmals in Lauge auf, machen wieder in gleicher Weise frei, verdunsten den Äther und titrieren mit $^1/_{10}$ n-Lauge (a. a. O. S. 307).

[14]) B. **41**, 798 (1908).

[15]) D. R. P. 240 827 (1912). — Witt und Schmitt verwenden Natriumacetat für die Einführung des Benzolsulfosäurerests: B. **27**, 2370 (1894).

[16]) B. **37**, 1827 (1904).

lösung geschüttelt. Der Überschuß an Benzoylchlorid wird dann durch Alkohol zerstört.

Starke Basen können auch mit Benzoesäureester acyliert werden, indem analog der Umsetzung des Esters mit Ammoniak Säureimidbildung eintritt[1]), oft schon in der Kälte.

So ist es auch eine allgemeine Eigenschaft der Monoalkylfluorindine, beim Kochen mit Benzoesäureester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluorindin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren läßt.

Benzoylchlorid und Lauge spalten[2]) die in $\alpha$- oder $\beta$-Stellung substituierten alkylhomologen Imidazole[3]) nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH{-}{-}N \\ \| \qquad \diagdown \\ CH{-}NH \end{array} \!\!> CH + 2\,C_6H_5COCl = \begin{array}{l} CH{-}NH{-}COC_6H_5 \\ \| \qquad\qquad\quad \\ CH{-}NH{-}COC_6H_5 \end{array} + 2\,KCl + HCOOH\,.$$
$$+ 2\,KOH$$

Durch einen in $\alpha$-Stellung befindlichen Alkylrest wird die Aufspaltung sehr erschwert[4]). Tertiäre Imidazole und Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine freie Carboxylgruppe tragen, bleiben unverändert[5]).

Über die analoge Spaltung von 2-Phenylpyrrolin (auch durch Säureanhydride allein) siehe Gabriel und Colman, B. **41**, 519 (1908).

Verhalten der Gruppe —N—C—N— gegen Acylierungsmittel siehe auch noch Heller, B. **37**, 3112 (1904); **40**, 114 (1907).

Verdrängung von Acetyl durch Benzoyl: Freundler, Bull. (3), **31**, 622 (1904).

p-Nitrobenzoylchlorid wird speziell für die Acylierung von Histidin empfohlen[6]).

Nicht benzoylierbare Amine. Der Fall[7]), daß sich eine Substanz der Benzoylierung unzugänglich zeigt, ist relativ selten. Wahrscheinlich ist auch hier sterische Behinderung für die Reaktionsunfähigkeit verantwortlich.

Anormale Benzoylierungsprodukte (Eintritt von Pyridin in das Molekül beim Arbeiten nach Schotten-Baumann, Bildung von Anhydriden bei Aminosäuren) Heller und Tischner, B. **43**, 2574 (1910). —

Benzoylchlorid kann auch auf reduzierbare Substanzen anormal einwirken. (Bildung von Tetrabenzoylindigweiß aus Indigo[8]), von Tetrabenzoyltetrahydroindanthren aus Indanthren[9]).

[1]) Kehrmann und Bürgin, B. **29**, 1248 (1896). — Siehe auch Torrey und Kipper, Am. soc. **30**, 853 (1908). — Traube, B. **43**, 3589 (1910). Guanidin. Auch m-Nitrobenzoesäureester reagiert in gleicher Weise.

[2]) Man kann aber durch sehr vorsichtiges Arbeiten [Benzoylchlorid in Ligroinlösung: Bamberger und Berlé; oder ätherischer resp. benzolischer Suspension: Gerngroß, B. **46**, 1908 (1913)], Benzoylderivate darstellen. — Siehe auch Wolff, Ann. **394**, 66 (1912); **399**, 297 (1913).

[3]) Bamberger und Berlé, Ann. **273**, 342 (1893). — Windaus und Knoop, B. **38**, 1169 (1905). — Windaus und Vogt, B. **40**, 3692 (1907). — Windaus, B. **42**, 761 (1909).

[4]) Bamberger und Berlé, Ann. **273**, 349 (1893). — Kym und Ratner, B. **45**, 3238 (1912).

[5]) Pinner und Schwarz, B. **35**, 2448 (1902). — Fränkel, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 158, 406 (1906). — Windaus und Knoop, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 407 (1906). — Windaus, B. **43**, 499 (1910). — Über den Mechanismus dieser Spaltung: Gerngroß, B. **46**, 1913 (1913).

[6]) Pauly, Z. physiol. **64**, 75 (1910).

[7]) Salomonson, Rec. **6**, 16 (1887). — Likiernik, Z. physiol. **15**, 418 (1891).

[8]) Heller, B. **36**, 2764 (1903).

[9]) Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 (1907).

Schmelzpunkte der benzoylierten Aminosäuren. Die Schmelzpunkte mancher Benzoylderivate, wie des Benzoylornithins[1]) und des inaktiven Benzoyllysins[2]) zeigen keine bestimmten Werte. (Siehe hierzu E. Fischer a. a. O.)

Unterscheidung von O- und N-acylierten Substanzen gelingt nach Herzig und Tichatschek[3]) manchmal mit Diazomethan, das O-Acetyl verdrängt, N-Acetyl aber unverändert läßt. Auch pflegen O-acylierte Oxyaminokörper von kalter Schwefelsäure verseift zu werden, die N-Derivate nicht (Titherley). Die meisten N-acylierten Substanzen sind im Gegensatz zu ihren Isomeren kalilöslich und pflegen Eisenchloridreaktion zu zeigen.

Wanderung von O-Acyl an den Stickstoff: Auwers, B. **37**, 2249 (1904). — Ann. **332**, 159 (1904). — B. **40**, 3506 (1907); **41**, 406 (1908); **47**, 1297 (1914). — Ann. **360**, 2 (1908); **364**, 147 (1909). — Tschunke, Diss. Breslau (1909). — Löffler und Remmler, B. **43**, 2057 (1910).

Wanderung von N-Acyl an den Sauerstoff: Titherley und McConnan, Soc. **89**, 1318 (1906). — Willstätter und Veraguth, B. **40**, 1432 (1907). — Auwers und Eckardt, B. **40**, 2154 (1907). — Auwers, B. **40**, 3510 (1907).

Noch empfehlenswerter als die Benzoylierung ist nach Baum[4]) die

### c) Furoylierung

der Amine oder Aminosäuren, weil sich überschüssige Brenzschleimsäure viel leichter als Benzoesäure entfernen läßt, entweder (aus in Alkohol unlöslichen Substanzen) durch Ausziehen mit diesem Lösungsmittel, oder geeignetenfalls durch mehrfaches Umkrystallisieren der Verbindung aus Wasser; auch die leichtere Spaltbarkeit der Furoylverbindungen durch Alkali kann von Bedeutung sein und ebenso das Verhalten des Brenzschleimsäurechlorids in Fällen, die dem des Asparagins entsprechen.

Beispiele:

Furoyl-m-toluidin. Die Furoylierung erfolgt nach Schotten-Baumann mittels Kalilauge. Der Körper scheidet sich zunächst als breiige Masse ab, die beim Reiben und Abkühlen erstarrt. Er krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, regulären Prismen und schmilzt bei 87°. Die Ausbeute beträgt 80 Proz. der theoretischen.

3 g Alanin werden in 20 ccm Wasser suspendiert und 20 g Natriumcarbonat zugefügt. Unter dauerndem Umschütteln werden allmählich 10 g Brenzschleimsäurechlorid (3 Moleküle) hinzugegeben und stets erst eine neue Menge hinzugefügt, wenn der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Die Flüssigkeit färbt sich nach und nach schwach gelblich und unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung geht der größte Teil des Bicarbonats in Lösung. Man filtriert vom überschüssigen Bicarbonat ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von überschüssiger Salzsäure. Zur vollständigen Fällung kühlt man eine halbe Stunde mit Eiswasser.

Die überschüssige Brenzschleimsäure entfernt man durch wiederholtes Waschen mit kaltem Alkohol, worin Furoylalanin sehr schwer löslich ist. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ.

---

[1]) Jaffé, B. **11**, 408 (1878). — Schulze und Winterstein, Z. physiol. **26**, 6 (1898). — E. Fischer, B. **34**, 463 (1901).

[2]) E. Fischer und Weigert, B. **35**, 3777 (1902).

[3]) B. **39**, 268, 1557 (1906).

[4]) Siehe S. 562.

Es ist übrigens nicht notwendig, den großen Überschuß von 3 Molekülen Säurechlorid anzuwenden; in einem andern Versuch wurden mit nur $1^3/_4$ Molekülen 95 Proz. der theoretischen Ausbeute erhalten.

5 g Asparagin werden mit 25 g Natriumbicarbonat in 40 ccm Wasser suspendiert und in der gewöhnlichen Weise 12 g Säurechlorid nach und nach zugegeben.

Die Reaktion verläuft unter starker Kohlendioxydentwicklung und ist in etwa einer Stunde beendet. Man fällt mit überschüssiger Salzsäure und wäscht das Fällungsprodukt zur Entfernung der Brenzschleimsäure mehrmals mit kaltem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 96 Proz. der theoretisch möglichen. Der Körper krystallisiert aus Wasser in farblosen, schön ausgebildeten, vierkantigen Prismen vom Smp. 172—173°. Furoylasparagin ist unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

### d) Benzol-(Toluol-)sulfochlorid[1]).

Auf tertiäre Amine ist Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung. Auf sekundäre Amine reagiert es unter Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche, feste oder ölige Benzolsulfonamide entstehn. Mit primären Aminbasen, sowohl der Fettreihe, als auch der aromatischen Reihe reagiert Benzolsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, die in der überschüssigen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Iminogruppe durch die Nähe der Benzolsulfogruppe stark saure Eigenschaften erhält.

Auf dieses verschiedne Verhalten läßt sich ein einfacher Konstitutionsnachweis für Stickstoffbasen gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Zentigramme) mit mäßig starker Kalilauge (ca. 12proz., etwa 4 Moleküle) und mit Benzolsulfochlorid ($1^1/_2$—2fache theoretische 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 Benzolsulfonamide, die in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern völlig klare Lösung, die beim Versetzen mit Salzsäure das Benzolsulfonamid sofort, meist in fester krystallisierter Form, ausfallen läßt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung eines Gemenges primärer, sekundärer und tertiärer Basen[2]). Man behandelt ein solches Gemisch in der eben angegebnen Weise mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher, beim erstenmal genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaktion, indem man nochmals mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf

[1]) Hinsberg, B. **23**, 2962 (1890); **33**, 2387, 3526 (1900). — Hinsberg und Kessler, B. **38**, 906 (1905). — Über die Verwendung von p-Toluolsulfochlorid siehe Hedin, B. **23**, 3198 (1890). — Solonina, Russ. **29**, 405 (1897). — Findeisen, J. pr. (2), **65**, 529 (1902). — E. Fischer und Bergmann, Ann. **398**, 98 (1913), empfehlen die Verwendung des p-Toluolsulfochlorids, nicht nur wegen seines geringern Preises, sondern wegen der Unlöslichkeit der p-Toluolsulfosäure (namentlich bei 0°) in konzentrierter Salzsäure, die nach der Spaltung des Derivats gute Abtrennung ermöglicht. — Über p-Nitrotoluolsulfochlorid: Siegfried, Z. physiol. **43**, 68 (1904). — B. **38**, 3054 (1905); **39**, 540 (1906). — E. Fischer, B. **39**, 539 (1906). — Ellinger und Flamand, Z. physiol. **55**, 22 (1908). — Gabriel, B. **43**, 357 (1910).

[2]) Bei leichtflüchtigen Basen arbeitet man unter Eiskühlung und gibt das Gemisch von Kalilauge und Sulfochiorid zu dem Amin.

flüchtig ist, kann sie 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 Benzolsulfonamide, z. B. $C_6H_5SO_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, ebenfalls, wenn auch nur in geringem Maß, mit Wasserdampf flüchtig sind. Im Rückstand trennt man das in Kalilauge unlösliche Benzolsulfonamid der sekundären von dem alkalilöslichen 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 Extrakt die tertiäre Base von dem Benzolsulfonamid der sekundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Äther extrahierte alkalische Flüssigkeit läßt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Sulfonamid der primären Base ausfallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160°, mit Eisessig-Schwefelsäure auf 120°[1]), oder mit konzentrierter Schwefelsäure bei tagelangem Stehn in der Kälte[2]) wird aus den Sulfonamiden unter Bildung von Benzolsulfosäure die ursprüngliche Aminbase regeneriert. Am besten aber gelingt die Verseifung mit einem Gemisch von 3 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser (spez. Gew. 1.725 mit ca. 80 Proz. $H_2SO_4$) bei 135—150° (dreifacher Überschuß an Säure, höchstens halbstündiges Erhitzen[3]). Als Nebenprodukte entstehn Sulfone.

Über die Spaltung von Arylsulfonamiden mit Jodwasserstoffsäure siehe E. Fischer, B. **48**, 93 (1915).

Die Hinsbergsche Reaktion wurde bei den Aminbasen der Fettreihe, beim Anilin und seinen Homologen, Phenylendiamin und ähnlichen Substanzen, schließlich bei den Naphthylaminen und den Alkylnaphthylaminen geprüft. Sie ergab stets positives Resultat. Dagegen versagt sie bei Aminen, die bereits mit einem Säureradikal oder einer andern stark negativen Gruppe verbunden sind, also bei den Säureamiden und den Halogen- und Nitroderivaten der Aminbasen. Auch Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagieren nicht mit Sulfochlorid und Kalilauge.

Die Aminosäuren der aromatischen Reihe reagieren glatt mit Sulfochlorid[4]). Man kann diese Benzol-(Toluol)sulfonamide der primären Amine und Aminosäuren für die Methylierung der Basen benutzen, die dann leicht wieder (im Rohr bei 100°) durch Salzsäure verseift werden können[5]).

Nach Solonina[6]) entstehn beim Schütteln einiger primärer Amine mit Benzol- oder Toluolsulfochlorid und Natronlauge — und zwar wenn letzteres Reagens in geringem, ersteres in großem Überschuss angewendet wird — neben den normalen Monobenzolsulfonamiden kleine Mengen anormaler Dibenzolsulfonamide, die in Alkali unlöslich sind und daher die Anwesenheit sekun-

---

[1]) Ullmann, Ann. **327**, 110 (1903).

[2]) Schroeter und Eisleb, Ann. **367**, 157 (1909).

[3]) Witt und Uerményi, B. **46**, 297 (1913).

[4]) Einwirkung auf aliphatische Aminsäuren: Ihrfeld, B. **22**, R. 692 (1889). — Hedin, B. **23**, 3197 (1890). — E. Fischer, B. **33**, 2380 (1900); **34**, 448 (1901). — E. Fischer und Bergmann, Ann. **398**, 97 (1913).

[5]) Hinsberg, Ann. **265**, 178 (1891). — Ullmann und Bleier, B. **35**, 4274 (1902). — Johnson, Am. **35**, 54 (1906). — E. Fischer und Bergmann, Ann. **398**, 118 (1913). — Siehe auch Knoop und Landmann, Z. physiol. **89**, 159 (1914).

[6]) Russ. **29**, 405 (1897); **31**, 640 (1899). — Marckwald, B. **32**, 3512 (1899); **33**, 765 (1900). — Duden, B. **33**, 477 (1900). — Willstätter und Lessing, B. **33**, 557 (1900).

därer Basen vortäuschen können. Als Basen, die geneigt erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagieren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, n-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, m-Xylidin, n-Heptylamin an; von Bamberger[1]) wurde as-Methylphenylhydrazin hinzugefügt.

Die hier in Frage kommenden Basen geben indes beim Schütteln mit viel konzentrierter Kalilauge (15 ccm 25 proz. Kalilauge auf 1 g Base) und Benzolsulfochlorid ($1^1/_2$—2 Mol. Gew.) etweder gar keine oder nur ganz geringe Mengen alkaliunlösliches Produkt und weiter gehn anormal gebildete Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25—30 proz.) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfonamide über (Marckwald).

Hinsberg und Kessler kochen daher den aus Benzolsulfonamiden bestehenden Niederschlag mit Natriumalkoholat (ca. 0.8 g Natrium in 20 ccm 96 proz. Alkohol auf je 1 g Base) eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler.

Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode basiert auf dem Umstand, daß die Benzolsulfonamide der primären fetten, sowie der hydrierten cyclischen Basen etwa von $C_7$ an, in überschüssiger Lauge unlösliche, durch Wasser zerlegbare Alkalisalze geben.

Die Methode verliert durch dieses Verhalten offenbar an praktischem Wert, denn die eben definierten Alkalisalze müssen, da sie nicht ohne weitres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysiert werden; eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation[2]). In solchen Fällen hilft nach Hinsberg das

### e) β-Anthrachinonsulfochlorid.

Das dabei einzuschlagende Verfahren ist folgendes:

Etwa 0.1 g der Base (oder eines Salzes) werden mit 5 ccm 5 proz. Natronlauge übergossen. In die kalte Flüssigkeit bringt man $1^1/_2$ Mol. fein verteiltes Anthrachinonsulfochlorid (am besten durch Fällen einer Eisessiglösung des Chlorids mit Wasser erhalten), sorgt durch Verreiben mit einem Glasstab für möglichst gleichmäßige Verteilung des leicht zusammenballenden Chlorids 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 entstandene Anthrachinonsulfonamid ab. Das Sulfonamid wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der angewendeten Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ein Teil (etwa 0.05 g) des direkt oder durch Krystallisation erhaltenen Produkts wird, eventuell noch feucht, in der eben zureichenden Menge heißem Alkohol gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man nun zu der noch warmen Flüssigkeit einen halben Kubikzentimeter 25 proz. Kalilauge, so bleibt die Färbung unverändert, falls ein sekundäres Amin zur Anwendung kam; beim Abkühlen und Zusatz von mehr Kalilauge wird das vorhandene Sulfonamid zum Teil krystallinisch ausgefällt. Liegt ein primäres Amin zugrunde, so färbt sich die Flüssigkeit dagegen unter Salzbildung intensiv gelb bis gelbrot. Zuweilen tritt beim Erwärmen

[1]) B. **32**, 1804 (1899).

[2]) Man kann auch den getrockneten Niederschlag in wasserfreiem Äther lösen, nach Zusatz von Natriumstücken 8 Stunden kochen und filtrieren, mit Äther nachwaschen und so eine Trennung des unlöslichen Natriumsalzes des Derivats der primären Base von dem ätherlöslichen Benzolsulfonamid der sekundären Base erzielen.

der primären und sekundären Anthrachinonsulfonamide mit alkoholischer Kalilauge himbeerrote Färbung auf, die 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 Anthrachinonsulfochlorid.

Die Anthrachinonsulfochloridmethode wird namentlich da anzuwenden sein, wo das Benzolsulfochlorid Schwierigkeiten bereitet, also bei den fetten und hydrocyclischen Basen von der siebenten Kohlenstoffreihe an. Sie eignet sich nur zum Nachweis, nicht zu einer quantitativen Trennung dieser Amine. Auch zur Kontrolle der mit Benzolsulfochlorid erhaltenen Resultate läßt sie sich verwerten.

Übrigens ist ihre Anwendbarkeit, wie selbstverständlich, ebenfalls beschränkt. So sind gefärbte Basen, Aminosäuren und schwach basische Substanzen, wie Diphenylamin — mit letzterm reagiert Anthrachinonsulfochlorid nur schwierig — ausgeschlossen.

Darstellung von $\beta$-Anthrachinonsulfochlorid[1]). Technisches anthrachinonsulfosaures Natrium wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und ein Gemisch gleicher Moleküle davon und von 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 angegebnen Temperatur erhalten. Man destilliert hierauf das entstandene Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende gelbe Masse mit Wasser aus und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um. Schwach gelbe Blättchen, Smp. 193°.

### f) $\beta$-Naphthalinsulfochlorid[2]).

Von außerordentlicher Bedeutung für die Isolierung der Oxyaminosäuren und der kompliziertern Verbindungen vom Typus des Glycylglycins[3]) und von einfachern Aminosäuren[3])[4]) 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 Moleküle 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 1—$1^1/_2$ Stunden fügt man dann noch dreimal die gleiche Menge Normalalkali hinzu. Der Überschuß an Chlorid ist erfahrungsgemäß für die Ausbeute vorteilhaft. Da es nicht vollständig verbraucht wird, so ist die wäßrige Flüssigkeit zum Schluß noch alkalisch. Sie wird von der ätherischen Schicht getrennt, filtriert und, wenn nötig nach Klärung mit Tierkohle, mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die schwerlösliche Naphthalinsulfoverbindung aus. Sie kann meist aus viel

---

[1]) Houl, B. **13**, 692 (1880).

[2]) E. Fischer und Bergell, B. **35**, 3779 (1902). — Abderhalden und Bergell, Z. physiol. **39**, 464 (1903). — Königs, B. **37**, 3250 (1904). — Pauly, Z. physiol. **42**, 371, 508, 524 (1904); **43**, 321 (1904). — E. Fischer, Unters. über Aminosäuren 1906, S. 16. — B. **39**, 539 (1906); **40**, 3547 (1907). — Kempe, Diss. Berlin (1907), S. 28. — Ellinger und Flamand, Z. physiol. **55**, 23 (1908). — Hirayama, Z. physiol. **59**, 285 (1909). — Abderhalden und Funk, Z. physiol. **64**, 436 (1910).

[3]) Einwirkung auf Eiweißkörper: Bergell, Z. physiol. **89**, 465 (1914).

[4]) Abderhalden und Weil, Z. physiol. **88**, 273 (1913). — Knoop und Landmann, Z. physiol. **89**, 159 (1914).

20proz. Alkohol umkrystallisiert werden; in Äther und absolutem Alkohol pflegen die Naphthalinsulfoderivate leicht löslich zu sein.

Zur Darstellung des $\beta$-Naphthalinsulfochlorids[1]) werden auf 1 Molekül naphthalinsulfosaures Natrium $1^1/_2$ Moleküle 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°.

Das Natriumsalz der $\beta$-Naphthalinsulfosäure kann[2]) bei der Isolierung und Erkennung der Aminosäuren Irrtümer veranlassen, da es wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Salzsäure (von der es nicht zersetzt wird) aus konzentriertern Lösungen mit ausfallen kann.

Von den Verbindungen der Aminosäuren ist es durch den mangelnden Stickstoffgehalt und die Unlöslichkeit in Äther zu unterscheiden.

Die $\beta$-Naphthalinsulfoderivate geben öfters bei der Elementaranalyse unbefriedigende Resultate[3]).

Johnson und Ambler[4]) empfehlen an Stelle der aromatischen Sulfochloride die aliphatischen, speziell das

g) Benzylsulfochlorid $C_6H_5CH_2SO_2Cl$

anzuwenden.

Die Hydrolyse der Sulfonamide erfolgt hier glatt mit starker Salzsäure bei 130—150°.

h) Phenylisocyanat[5])

reagiert mit primären und sekundären Aminen direkt[6]). Aminosäuren müssen dagegen nach der Lossenschen Methode zur Einwirkung gebracht werden[7]).

Äquimolekulare Mengen der betreffenden Aminosäure und festen Ätznatrons werden in Wasser gelöst. Man verwendet zweckmäßig auf einen Teil Säure 8—10 Teile Wasser. Hierauf gibt man die berechnete Menge (1 Molekül) Phenylisocyanat hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Isocyanatgeruchs, eventuell unter Kühlung.

Nach beendeter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der betreffenden Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendiert, der aber nur bei Anwendung eines Überschusses von Ätzkali in größrer Quantität auftritt.

Aus der, wenn nötig, filtrierten Lösung wird die Ureidosäure durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure frei von Nebenprodukten und in quantitativer Ausbeute gefällt.

Auch Uramil und Aminozucker[8]) lassen sich in gleicher Weise zu einer

[1]) Otto, Rösing und Tröger, J. pr. (2), **47**, 95 (1893). — Krafft und Roos, B. **25**, 2255 (1892).

[2]) E. Fischer, B. **39**, 4144 (1906).

[3]) E. Fischer, B. **36**, 2106 (1903); **40**, 3548 (1907).

[4]) Am. soc. **36**, 372 (1914).

[5]) Siehe S. 565.

[6]) Einwirkung auf Diamine: Löwy und Neuberg, Z. physiol. **43**, 355 (1904).

[7]) Paal, B. **27**, 976 (1894). — Paal und Ganßer, B. **28**, 3227 (1895). — E. Fischer, B. **33**, 2281 (1900). — E. Fischer und Mouneyrat, B. **33**, 2386, 2399 (1900). — Leuchs, Diss. Berlin (1902), S. 13, 18, 22. — E. Fischer und Leuchs, B. **35**, 3787 (1902). — Paal und Zittelmann, B. **36**, 3337 (1903). — Zittelmann, Diss. Berlin (1903). — Ehrlich, B. **37**, 1829 (1904). — E. Fischer, B. **39**, 540 (1906).

[8]) Steudel, Z. physiol. **33**, 223 (1901); **34**, 353 (1902).

Phenylpseudoharnsäure kombinieren, und ebenso reagieren die Aminophenole leicht in alkalischer Lösung.

Allerdings bleibt die Reaktion hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffs stehn, es wird vielmehr auch bei einem Teil des Produkts die phenolische Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen[1]).

Auch die Peptone liefern in wäßrig-alkalischer Lösung Phenylureidopeptone[2]).

Herzog[3]) löste 1.46 g Lysinchlorid in Wasser und titrierte mit Normalkalilauge. Um schwach alkalische Reaktion zu erzielen waren 6.5 ccm Lauge nötig; dann wurden noch 15 ccm Kali hinzugefügt und die Lösung mit 2.38 g Phenylisocyanat geschüttelt. Nach 4—5 Stunden wurde Salzsäure zugesetzt und das Reaktionsprodukt ausgefällt. Die so entstandene Ureidosäure verliert beim kurzen Kochen mit 30proz. Salzsäure ein Molekül Wasser und geht in ein Hydantoin über.

Zur Darstellung der Verbindung aus Phenylisocyanat und Oxypyrrolidin-$\alpha$-carbonsäure[4]) wird eine 10proz. wäßrige Lösung der Oxyaminosäure mit der für $1^1/_4$ Molekül 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 Eindampfen der Mutterlauge wird eine zweite Krystallisation erhalten.

Spaltung von Aminosäuren (namentlich sekundären) in Säureanhydride und Harnstoffderivate: Abati, Gallo und Piutti, Rend. Acc. d. Scienze Fisiche e Mat. di Napoli 1906; vgl. Abati und Piutti, B. **36**, 996 (1903).

### i) Naphthylisocyanat[5])

haben Neuberg und Manasse empfohlen[6]).

Es ist flüssig, hat daher im Gegensatz zum Naphthalinsulfochlorid kein Lösungsmittel nötig. Vor dem Phenylisocyanat zeichnet es sich dadurch aus, daß es infolge seines hohen Siedepunkts (270°) keine stechenden, giftigen Dämpfe entwickelt, daß es gegen Wasser viel beständiger ist und ohne jede Kühlung mit der alkalischen Lösung der Aminosäure usw. zusammengebracht werden kann. Besondere mechanische Schüttlung ist auch unnötig, es genügt, das Gemisch mehrmals im verschloßnen Gefäß (Stöpsel lüften!) drei bis vier Minuten mit der Hand zu schütteln und darauf $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ruhig stehn zu lassen. Man filtriert dann vom ganz unlöslichen Dinaphthylharnstoff ab, in den der Überschuß des Naphthylisocyanats sich vollständig verwandelt, und säuert an.

Die Methode ist gleich gut für Aminosäuren, Aminoaldehyde, Oxyaminosäuren, Diaminosäuren und Peptide verwendbar. — Die Aminosäuren können aus der Isocyanatverbindung durch Erhitzen mit Barytwasser regeneriert werden.

Die Naphthylisocyanatmethode ist in Fällen, wo nur eine Aminosäure zu erwarten ist, angezeigt[7]).

---

[1]) E. Fischer, B. **33**, 1701 (1900).
[2]) Paal, B. **27**, 970, Anm. (1894).
[3]) Z. physiol. **34**, 525 (1902). — E. Fischer und Weipert, B. **35**, 3777 (1902).
[4]) E. Fischer, B. **35**, 2663 (1902).
[5]) Zu beziehen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.
[6]) B. **38**, 2359 (1905). — Jacoby, Diss. Berlin (1907). — Ellinger und Flamand, Z. physiol. **55**, 24 (1908). — Skita und Levi, Ch. Ztg. **32**, 572 (1908). — Neuberg und Kansky, Bioch. **20**, 445 (1909). — Siehe auch S. 567.
[7]) Neuberg und Rosenberg, Bioch. **5**, 456 (1907).

### k) Carboxäthylisocyanat

führt aminartige Verbindungen ebenfalls in schwerlösliche, gut krystallisierende Allophansäureester über (Diels und Wolff[1]).

Zur Analyse genügt hier eine Äthoxylbestimmung.

Die Reaktionen mit den verschiednen aminartigen Verbindungen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

I. $NH_3 + OC:NCO_2C_2H_5 = NH_2—CO—NHCO_2C_2H_5$,

II. $C_2H_5NH_2 + OC:NCO_2C_2H_5 = CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$,

III. $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OC:NCO_2C_2H_5\\OC:NCO_2C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}NHCO\ NHCO_2C_2H_5\\|\\NHCONHCO_2C_2H_5\end{matrix}$,

IV. $NH_2CH_2CO_2C_2H_5 + OC:NCO_2C_2H_5 = CO\begin{matrix}NHCH_2CO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}$,

V. $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix} + 2\,OC:NCO_2C_2H_5$
$= C_6H_4\begin{matrix}OH\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5\\CO\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5\end{matrix} + CO_2 + N$.

Beispiele:

2.6 g aus Glykokollesterchlorhydrat frisch bereiteter Glykokollester werden mit 2.5 g Carboxäthylisocyanat unter guter Kühlung zusammengebracht. Nach einiger Zeit fällt ein dicker Krystallbrei aus, der auf der Tonplatte abgepreßt wird. Die Rohausbeute beträgt 4.4 g. Zur Reinigung wird dieses Produkt zweimal aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert.

Die Krystalle bestehn aus langen Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, sintert die Verbindung zusammen und schmilzt bei 120°. Sie löst sich in der Kälte leicht in Essigester und in der Wärme leicht in Wasser, Alkohol und Benzol. Bei Anwendung von Äther ist viel Lösungsmittel und längeres Erwärmen notwendig. Löst man die Verbindung in der Kälte in Aceton auf und versetzt vorsichtig mit Kalilauge, so fällt bei längerm Stehn das Kaliumsalz in seidenglänzenden Nädelchen aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

1.5 g frisch destilliertes Anilin werden in 2 g Carboxäthylisocyanat unter Kühlung eingetragen. Beide Komponenten werden außerdem, um die Heftigkeit der Reaktion zu mindern, mit trocknem Äther verdünnt. Die entstandene Verbindung wird abfiltriert und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, aus dem sie sich in Form glänzender Platten abscheidet (Smp. 106°). Die Ausbeute beträgt 2.9 g.

### l) 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure[2])

ist u. a. auch für primäre Amine ein vorzügliches Reagens: Witt und Kaufmann, B. **24**, 3163 (1891). — Böniger, B. **27**, 95 (1894). — Ehrlich und Herter, Z. physiol. **41**, 379 (1904). — Deutsche med. Wochenschr. **1904**, S. 929. — Sachs und Craveri, B. **38**, 3685 (1905). — Sachs und Berthold, Zeitschr. Farb. Ind. **6**, 141 (1907).

[1]) B. **39**, 686 (1906). — Diels und Jacoby, B. **41**, 2392 (1908). — Siehe S. 568.
[2]) S. 709.

m) α-Dinitrobrombenzol

hat Van Romburgh[1]) zur Charakterisierung kleiner Mengen primärer und sekundärer Basen empfohlen.

Man löst etwas Bromdinitrobenzol in heißem Alkohol und fügt die alkoholische Aminlösung hinzu. Nach dem Erkalten, ev. nach Wasserzusatz, fallen die gelben Krystalle des entstandenen Produkts:

$$C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NX_2$$

aus. Ammoniak reagiert nicht mit diesem Reagens. Kocht man die erhaltenen Produkte — sofern das Amin der Fettreihe angehört — mit rauchender Salpetersäure, so erhält man charakteristische Trinitronitramine der Formel:

$$C_6H_2(NO_2)_3NXNO_2.$$

n) Dinitrochlorbenzol

haben Nietzki und Ernst[2]) benützt. Man arbeitet in alkoholischer Lösung unter Zusatz äquivalenter Mengen Natriumacetat. Es ist auch in der Chinolinreihe gut verwendbar[3]).

Auch mit

o) Pikrylchlorid[4])

entstehn schwer lösliche Verbindungen. Da das Pikrylchlorid auch in kaltem Alkohol reichlich löslich ist, kann man damit die Reaktion meist schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Man läßt es 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 S. 801.

Über Phosphorylierung und die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf primäre aromatische Amine siehe: Authenrieth, B. **30**, 2368 (1897); **31**, 1094 (1898) und ferner: Öst. P. 47/3449 (1897). — Authenrieth und Rudolph, B. **33**, 2099, 2112 (1900). — Phosphorylierung von Zuckerarten und Eiweiß siehe: Neuberg und Pollak, Bioch. **23**, 515 (1910); **26**, 529 (1910). — B. **43**, 2060 (1910). — Langheld, B. **43**, 1857 (1910); **44**, 2076 (1911). — Neuberg und Kretschmer, Bioch. **36**, 5 (1911). — D. R. P. 246871 (1912). — Neuberg und Oertel, Bioch. **60**, 491 (1914).

### 6. Verhalten gegen Metaphosphorsäure[5]).

Die primären Aminbasen und Diamine der aromatischen und aliphatischen Reihe geben mit Metaphosphorsäure in Wasser schwer lösliche und in Alkohol unlösliche Verbindungen; hingegen bilden Imide und Nitrilbasen in Wasser und Alkohol lösliche Metaphosphate.

Die Metaphosphorsäure ist daher ein spezifisches Fällungsmittel für primäre Aminbasen; sekundäre und tertiäre Amine werden von ihr nicht gefällt. Die zu prüfenden Basen werden in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit konzentrierter wäßriger Metaphosphorsäure geschüttelt.

---

[1]) Rec. **4**, 189 (1885). — Schöpff, B. **22**, 900 (1889).

[2]) B. **23**, 1852 (1890). — Reitzenstein, J. pr. (2), **68**, 251 (1903). — Küchel, Diss. Gießen (1909), S. 1.

[3]) Meigen, J. pr. (2), **77**, 472 (1908).

[4]) Turpin, Soc. **59**, 714 (1881).

[5]) Schlömann, B. **26**, 1023 (1893); Orthophosphorsäure gibt ähnliche, aber nicht so scharfe Resultate. — D. R. P. 71 328 (1896).

Basen mit zwei Imidgruppen, die durch kohlenstoffhaltige Gruppen getrennt sind, wie Piperazin, Guanin, Adenin, werden ebenfalls von Metaphosphorsäure, zum Teil ölig, gefällt.

Die meisten dieser unlöslichen Metaphosphate werden durch überschüssige Metaphosphorsäure gelöst, deshalb ist Überschuß des Fällungsmittels zu vermeiden. Auf diesem Verhalten der Basen beruht eine technisch verwertbare Trennungsmethode.

Die in irgendeinem Lösungsmittel, z. B. Äther, Alkohol, Benzol, Wasser, enthaltenen Basen werden mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Metaphosphorsäure versetzt; die primären Basen, Diamine und die oben bezeichneten Diimide werden als Metaphosphate gefällt, während die andern Basen in Lösung bleiben. Aus den Metaphosphaten können die Basen nach bekannten Methoden freigemacht werden.

### 7. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium[1]).

Aliphatische Amine geben mit Nitroprussidnatriumlösung nach Zusatz von Brenztraubensäure veilchenblaue Färbung, die auf Essigsäurezusatz in Blau umschlägt und dann rasch verschwindet (Simon).

Mit Aceton und primären Aminen entsteht durch Nitroprussidnatrium rotviolette Färbung, sekundäre und tertiäre Amine färben höchstens orangerot (Rimini). Andre Ketone und Aldehyde geben mit primären Aminen keine Färbung.

### 8. Verhalten gegen o-Xylylenbromid[2]).

Primäre aliphatische Amine reagieren unter Bildung von am Stickstoff alkylierten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisoindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + H_2NR = C_6H_4\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}NR + 2\,HBr\,.$$

Primäre aromatische Amine, deren Amingruppe 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 Amingruppe orthoständigen Substituenten bilden Derivate des Xylylendiamins:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + 2\,H_2NR = C_6H_4\begin{matrix}CH_2NH\cdot R\\CH_2NH\cdot R\end{matrix} + 2\,HBr\,.$$

Primäre aromatische Amine mit zwei zur Amingruppe orthoständigen Substituenten reagieren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit o-Xylylenbromid. Bei längerm Erwärmen tritt Zerstörung des Xylylenbromids unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Amin ein.

Ein ganz ähnlicher Einfluß der Konstitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von o-Xylylenbromid auf aromatische Amine zutage tritt, ist von Busch bei der Untersuchung der Einwirkung von o-Aminobenzylamin auf aromatische Aldehyde beobachtet worden. J. pr. (2), **53**, 414 (1896).

---

[1]) Simon, C. r. **125**, 536 (1898). — Rimini, Annali Farmacoterap. e Ch. 1898, 193.

[2]) Scholtz, B. **31**, 444, 627, 1154, 1700, 1707 (1898). — Scholtz und Wolfrum, B. **43**, 2304 (1910).

Darstellung des o-Xylylenbromids[1]). 50 g reines Orthoxylol werden in eine mit langem Rückflußkühler verbundene geräumige, tubulierte Retorte gebracht und im Ölbad auf 125—130° erwärmt. Durch einen Tropftrichter läßt man sehr langsam 160 g 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 Uhrglas bedeckt und 24 Stunden stehn 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 Proz. Zur vollständigen Reinigung wäscht man diese Krystalle mit Chloroform und krystallisiert sie aus Chloroform oder Äther um. Smp. 93—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 bromwasserstoffsaurem Amin zu vollziehen. Man saugt ab, wäscht die Chloroformlösung mit Wasser, dampft ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol oder Aceton, bzw. reinigt durch Destillation.

### 9. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan[2]).

Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offne Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring, ein heterocyclischer Ring oder ein nicht in o-Stellung substituierter Benzolring befindet, tertiäre Piperidine:

$$(CH_2)_5Br_2 + 3\ H_2NR = (CH_2)_5NR + 2\ NH_2R \cdot HBr\ ,$$

die basische Eigenschaften besitzen und durch Destillation gereinigt werden können.

Nur wenn der Benzolkern in o-Stellung zur Aminogruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt die Bildung von Pentamethylendiaminderivaten[3]):

$$R \cdot NH(CH_2)_5 \cdot NHR\ .$$

Einwirkung von Trimethylenbromid und von Dibrom-1.4-pentan auf primäre und sekundäre Amine: Scholtz und Friemehlt, B. **32**, 848 (1899). — Scholtz, B. **32**, 2251 (1899).

### 10. Einwirkung von Nitrosylchlorid[4]).

Nitrosylchlorid wirkt auf primäre Amine der Fettreihe nach den Gleichungen:

$$NOCl + R \cdot NH_2 = RN : NCl + H_2O$$
$$RN : NCl = R \cdot Cl + N_2\ .$$

Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Alkylchlorid bilden sich noch Salze des reagierenden Amins. Ungesättigte Amine geben keine eindeutigen Resultate. In geringem Maß findet auch (beim Iso- und Pseudobutylamin) Isomerisation statt, die bei den Diaminen[5]), welche im übrigen ganz ähnlich wie die Monoamine reagieren, in größerm Maßstab zu konstatieren ist.

---

[1]) Perkin, Soc. **53**, 5 (1888).
[2]) Braun, B. **41**, 2157 (1908).
[3]) Scholtz und Wassermann, B. **40**, 852 (1907).
[4]) Solonina, Russ. **30**, 431 (1898).
[5]) Solonina, Russ. **30**, 606 (1898).

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 Lackmus sauer reagiert. Dann versetzt man mit Wasser, trennt die wäßrige Schicht, die das Chlorhydrat des Amins enthält, ab, wäscht nochmals aus, trocknet und fraktioniert.

Die Alkylchloride können noch mit Phenolnatrium umgesetzt und so als Phenyläther charakterisiert werden, die durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden.

Darstellung von Nitrosylchlorid[1]).

Ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gew. 1.42) und 4 Vol. Salzsäure (spez. 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 frei wird, das man in einer gewognen Menge von gut gekühltem, trocknem Äther, Toluol od. dgl. auffängt.

## 11. Einwirkung von salpetriger Säure[2]).

Auf primäre Amine[3]) der Fettreihe wirkt salpetrige Säure unter Bildung der entsprechenden Alkohole[4]). In der aromatischen Reihe tritt entweder Bildung von Diazokörpern, oder unter andern Versuchsbedingungen von Kohlenwasserstoffen, Phenolen oder Phenoläthern ein (siehe S. 864).

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine der Pyridinreihe siehe S. 799.

In manchen Fällen muß man, um Nebenreaktionen zu vermeiden, sehr vorsichtig arbeiten; so mit Bariumnitrit und möglichst wenig Schwefelsäure in schwacher Wärme, oder im Vakuum bei Zimmertemperatur[5]), oder mit Silbernitrit und der berechneten Menge Salzsäure (Chlorhydrat der Base[6]).

Wenn auch die Reaktion in der Regel bei den primären Aminen normal verläuft, so entstehn doch manchmal neben dem primären Alkohol als Neben- oder Hauptprodukt sekundäre[7]) oder tertiäre[8]) Alkohole; auch können bei carbocyclischen Verbindungen Ringerweiterungen eintreten: Cyclopentylmethylamin $C_5H_9 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ liefert Cyclohexanol und daraus Cyclohexanon; Hexahydrobenzylamin gibt Suberon, Suberylmethylamin gibt Azelainketon[9]).

Ebenso können aber auch Ringverengungen erfolgen: Cyclobutylamin geht z. B. in Trimethylenalkohol über[10]).

Die am Ringstickstoff heterocyclischer Komplexe haftende Amingruppe wird unter korrespondierenden Bedingungen als Stickoxydul abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt: Bülow und Klemann, B. **40**, 4750 (1907).

[1]) Tilden, Soc. (2), **12**, 630 (1874). — Girard und Pabst, Bull. (2), **30**, 531 (1878).
[2]) Siehe auch Neogi, Ch. News **111**, 255 (1915).
[3]) Über Nitrite primärer Basen siehe Wallach, Ann. **353**, 318 (1907).
[4]) A. W. Hofmann, Ann. **75**, 362 (1850). — Linnemann, Ann. **144**, 129 (1867).
[5]) Benzoylornithin: Sörensen, B. **43**, 646 (1910).
[6]) Menthylamin: E. Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 16, 18.
[7]) V. Meyer und Forster, B. **9**, 535 (1876). — V. Meyer, Barbieri und Forster, B. **10**, 132 (1877).
[8]) Freund und Lenze, B. **24**, 2050 (1891). — Freund und Schönfeld, B. **24**, 3350 (1891). — Henry, C. r. **145**, 899 (1907).
[9]) Demjanow, C. **1903**, I, 828; **1904**, I, 1214. — B. **40**, 4393 (1907). — Wallach, Ann. **353**, 318 (1907). — Nachr. K. Ges. Wiss., Göttingen **1907**, S. 65.
[10]) Demjanow, B. **40**, 4961 (1907).

Bildung von Diazosäureestern aus α-Aminofettsäureester: S. 806.

In Polypeptiden wird durch salpetrige Säure teilweise auch die Iminogruppe, vielleicht nach vorhergehender Hydrolyse, angegriffen[1]).

### 12. Einwirkung von Zinkäthyl.

Zinkäthyl reagiert mit primären und sekundären Aminen sehr energisch. Man arbeitet mit ätherischen Lösungen unter guter Kühlung. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,NH_2R + Zn(C_2H_5)_2 = (NHR)_2Zn + 2\,C_2H_6, \text{ resp.}$$
$$2\,NHR_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (NR_2)_2Zn + 2\,C_2H_6\ ^{2}).$$

### 13. Einwirkung von Schwefeltrioxyd.

Während die aromatischen Basen hierbei Sulfosäuren liefern, nehmen die aliphatischen Amine unter Bildung von alkylierten Sulfaminsäuren Schwefeltrioxyd auf; der Schwefelsäurerest tritt also im erstern Fall mit Kohlenstoff, im letztern mit Stickstoff in Bindung. Hierdurch können aliphatische und aromatische Amine unterschieden werden (Beilstein und Wiegand[3]).

Analog wirkt Sulfurylchlorid (Behrend[4]).

Überführung der primären Amine in Nitrile: Dumas und Malagutti, Leblanc, Ann. **64**, 333 (1847). — Michaëlis und Siebert, Ann. **274**, 312 (1893).

Weitere Reaktionen der primären Amine siehe S. 822 ff.

Reaktionen der Diamine siehe S. 798 und 810 ff.

Einwirkung von Dinitrobenzaldehyd: Sachs und Brunetti, B. **40**, 3230 (1907).

## B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe.

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im allgemeinen verschiedne Methoden anzuwenden, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt.

### I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen.

#### a) Mittels salpetriger Säure.

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung:

$$RNH_2 + NO_2Na + HCl = ROH + N_2 + NaCl + H_2O$$

unter Abgabe ihres Stickstoffs in Carbinolderivate verwandelt.

Den so entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst Sachße und Kormann[5]) unternommen, welche die Entwicklung des Stickstoffs in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen und dieses Gas dann durch Ferrosulfatlösung absorbierten.

---

[1]) E. Fischer und Kölker, Ann. **340**, 178 (1905). — Siehe auch Curtius und Thompson, B. **39**, 3405 (1906).

[2]) Frankland, Phil. Mag. I. **15** (1857). — Gal, Bull. (2), **39**, 582 (1883).

[3]) B. **16**, 1264 (1883).

[4]) Ann. **222**, 118 (1883). — Franchimont, Rec. **3**, 417 (1884).

[5]) Landw. V.-St. **17**, 95, 321 (1870). — Z. anal. **14**, 380 (1875). — Kern, Landw. V.-St. **24**, 365 (1877). — Böhmer, Landw. V.-St. **29**, 247 (1882). — Z. anal. **21**, 212 (1882). — Siehe auch Campani, Gazz. **17**, 137 (1887). — Euler, Ann. **330**, 287 (1903). — Brown und Millar, Trans. Guiness Research. Lab. **1**, 29 (1903).

Viel bequemer ist folgendes

*Verfahren von Hans Meyer*[1]).

Die in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure oder n-Salzsäure (3 Mol.) gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Kork verschloßnen Kölbchen, oder noch besser in einem mit eingeschmolzener Capillare versehenen Fraktionierkolben, dessen Kork einen kleinen Scheidetrichter trägt. Das seitliche Rohr führt durch einen luftdicht schließenden Kork bis nahe an den Boden eines zweiten, mit kalt gesättigter Ferrosulfatlösung gefüllten Kölbchens. Dieses zweite Fraktionierkölbchen wird mittels seines entsprechend gebognen Ansatzrohrs an einen Liebigschen Kaliapparat angefügt, der mit 3 proz., mit etwa 1 g Soda versetzter Kaliumpermanganatlösung[2]) gefüllt ist.

Der Kaliapparat trägt ein Gasentbindungsrohr, das, unter Quecksilber mündend, dazu bestimmt ist, in das Meßrohr gesteckt zu werden.

Letzteres wird zur Hälfte mit Kalilauge vom spez. Gew. 1.4, zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

Durch den Apparat streicht ein langsamer Kohlendioxydstrom, den man nach Blau[3]) völlig rein und luftfrei aus sehr konzentrierter Pottaschelösung (spez. Gew. 1.45—1.5) durch Eintröpfeln in 50proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1.4) erhält.

Nachdem alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, setzt man das Meßrohr auf und läßt aus dem Scheidetrichter etwa 3 Mol. Kaliumnitrit einfließen.

Die eintretende Stickstoffentwicklung wird ev. durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schließlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgespült.

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 Versuchs mit destilliertem Wasser gefüllt.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde über Kalilauge, dann noch 12 Stunden über Ferrosulfatlösung stehn gelassen.

*Methode von Staněk*[4]).

Die angeführten Verfahren haben den gemeinsamen Nachteil, daß man mit freier salpetriger Säure operieren muß, die schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Entwicklung von Stickoxyd zerfällt. Daß sich nun dabei eine ziemlich bedeutende Menge dieses Gases, 200—300 ccm, neben relativ geringen Mengen Stickstoff bildet, macht die Arbeit unbequem. Außerdem verläuft die Reaktion mit der salpetrigen Säure nicht immer vollkommen glatt, denn Staněk machte die Beobachtung, daß manchmal (besonders in Gegenwart starker Säuren) fast ein Drittel aller Aminosäuren der Reaktion entging.

Er benutzt daher zur Zerlegung der Aminosäuren eine Lösung, die durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf rauchende Salzsäure etwa nach der Reaktionsgleichung:

$$2\,HCl + NaNO_2 = NaCl + NOCl + H_2O$$

entsteht und im wesentlichen Nitrosylchlorid enthält.

[1]) Anleitung z. quant. Best. d. org. Atomgruppen, Springer, Berlin **1897**, S. 8; 2. Aufl. **1904**, S. 129. — E. Fischer, Ann. **340**, 177 (1905).

[2]) Vielleicht noch besser 10—15 ccm 12proz. Salpetersäure, in der 10 g Chromsäure gelöst sind. Böhmer, Z. anal. **22**, 23 (1883).

[3]) Siehe S. 188. — Man kann auch einen nach Pregl vorgerichteten Kippschen Apparat benutzen. Siehe S. 983.

[4]) Z. physiol. **46**, 263 (1905).

Zur Darstellung des Reagens geht man folgendermaßen vor: Ein bestimmtes Volumen konzentrierter Salzsäure wird, in einem zylindrischen Glas, mit einem Tropftrichter, dessen Röhre bis an den Boden reicht und zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, abgeschlossen. In den Trichter gießt man $^1/_5$ Volumen der angewendeten Salzsäure an 40 proz. wäßriger Lösung von salpetrigsaurem Natrium und läßt sie in die Säure tropfen. Es findet energische Gasentwicklung statt und die Lösung färbt sich orangerot. Nach beendigter Reaktion gießt man die Flüssigkeit von dem abgeschiednen Kochsalz ab und bewahrt sie in einer gut verschließbaren Flasche. Die so bereitete Lösung ist ziemlich beständig; sie entwickelt in der Kälte nur sehr langsam Stickoxyd und läßt sich mehrere Tage lang aufbewahren; mit kaltem Wasser verdünnt, färbt sie sich grünlich, und das Stickoxyd entweicht. Mit gesättigter Kochsalzlösung läßt sie sich ohne Zersetzung verdünnen, man muß daher dafür sorgen, daß die Reaktionsflüssigkeit mit Kochsalz gesättigt ist.

Durch dieses Reagens werden die Aminosäuren glatt und rasch zerlegt, die Analyse ist sicher in einer halben Stunde beendigt. Bei der Reaktion entstehn nur geringe Mengen Stickoxyd, in keinem Fall mehr als 40—50 ccm. Zur Ausführung der Bestimmung dient folgender Apparat. (Fig. 260.)

Der Zersetzungskolben *a* von etwa 80 ccm Inhalt ist mit einem eingeschliffnen Glasstöpsel, in dem zwei Röhren eingeschmolzen sind, verschlossen. Die eine Röhre *b* am obern Ende dient zum Ableiten der Gase, die zweite *c* reicht bis zu zwei Drittel der Höhe des Kolbens herab und ist mit einem doppeltgebohrten Hahn *c'* versehen, der es ermöglicht, einerseits die Verbindung mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, anderseits mit dem Trichter *d* herzustellen. Die Röhre *b* ist mittels eines dickwandigen Kautschukschlauchs mit der starkwandigen, nach unten gebognen Röhre *e* verbunden, die zum Absorber *g* führt und mit einem seitlichen Hahn *f* versehen ist, der in ein mit Wasser gefülltes Becherglas mündet. In den Absorber *g* ist unten eine umgebogne Röhre *h* so eingeschmolzen, daß eine ringförmige Vertiefung entsteht, die mit Quecksilber gefüllt wird; das Ende der Röhre reicht in einen mit Lauge gefüllten Kolben. Der Absorber geht oben in eine enge Capillare über, die mit der Bürette verbunden ist. Diese ist mit Wasser gefüllt und unten zum Ausgleich des Drucks durch einen Kautschukschlauch mit dem Gefäß *k* verbunden; *k* ist zur bequemen Handhabung an einer Schnur aufgehängt, die über Rollen läuft und mit einem Gegengewicht versehen ist. Durch Senken und Heben des Gefäßes wird das Gas in die Bürette übergeführt. Die Bürette ist mit einem Wassermantel versehen, in dem ein Thermometer hängt. Der Zweiweghahn der Bürette kommuniziert einerseits mit *g*, anderseits mit einem zweiten Absorber *i*, der mit etwa 300 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung in ca. 10 proz. Alkalilauge gefüllt ist. Der Doppelweghahn des Absorbers erlaubt die Verbindung mit der Bürette (I) oder mit der Außenluft (II) oder auch der Bürette mit der Luft (III).

Die Bestimmung der Aminosäuren wird folgendermaßen ausgeführt: In *a* werden ca. 4—5 g Kochsalz und 25 ccm Lösung, die 0.05—0.3 g Aminosäure enthält, eingeführt, der Kolben dann mittels des mit Vaselin ein wenig geschmierten Glasstöpsels geschlossen und Kohlendioxyd durchgeleitet.

Nach dem Öffnen von *c'* und *f* läßt man ca. 5 Minuten Kohlendioxyd hindurchstreichen und prüft dann, ob schon alle Luft verdrängt ist, indem man *f* schließt und in raschem Strom etwa 30 ccm Gas in den mit Wasser gefüllten Absorber einläßt; wird alles bis auf ein kleines Bläschen absorbiert, so läßt man aus *d* etwa 40 ccm Nitrosylchloridlösung in den Kolben

fließen und unter öfterm Schütteln reagieren. Auf vollständiges Aufhören der Gasentwicklung braucht man nicht zu warten, man läßt vielmehr nach etwa $^1/_2$ Stunde aus *d* gesättigte Kochsalzlösung mit etwas Nitrosylchlorid einfließen, bis das Gas vollkommen verdrängt ist und etwas Flüssigkeit bis zum Absorber gelangt. Dann verbindet man *g* mit der Bürette, saugt durch Senken der Füllkugel das Gas hinein und leitet es sogleich in den zweiten Absorber, der vorher vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt worden war. In diesem schüttelt man das Gas so lange, bis alles Stickoxyd absorbiert ist. Das Ende der Reaktion erkannt man daran, daß die rote Permanganatlösung an den Glas-

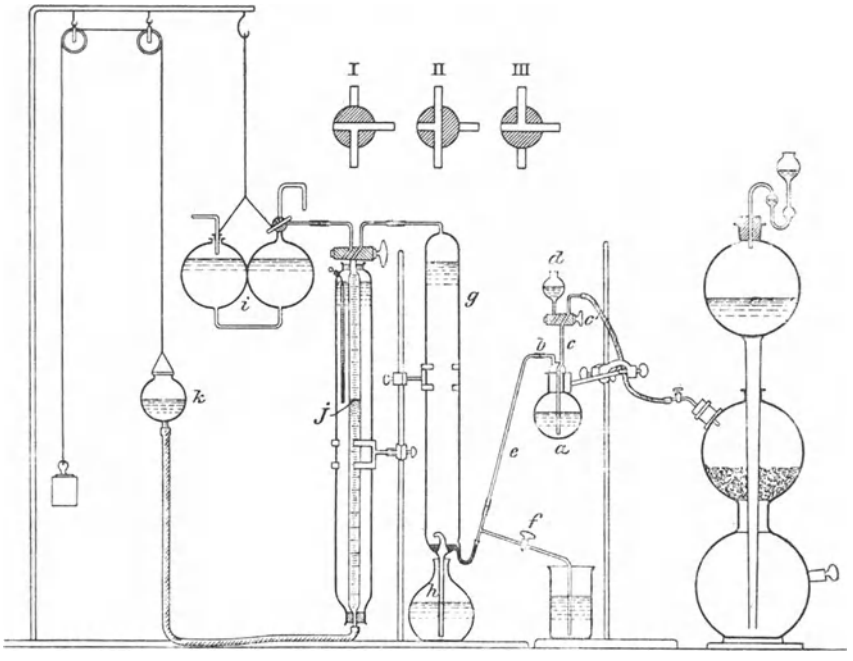



Fig. 260. Apparat von Staněk.

wänden ihre Farbe in Grün umwandelt, sofern noch eine Spur Stickoxyd vorhanden ist. Eine Füllung des Absorbers reicht für ca. 10 Versuche aus.

Sodann saugt man das Gas wieder in die Bürette, wartet, bis die Temperatur sich ausgeglichen hat und liest das Gasvolumen nach Ausgleich des Drucks ab. Da sich der Stickstoff sowohl aus der Aminosäure als auch aus dem Nitrosylchlorid abspaltet, entspricht die Hälfte des abgelesenen Volumens dem Stickstoff der Aminosäure.

*Methode von van Slyke*[1])

siehe S. 1019.

b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen, Acylierungsverfahren,

siehe S. 766 und 799.

[1]) Proc. Am. soc. Biol. Ch. **1909**. — J. Biol. Chem. **7**, 34 (1910); **9**, 185 (1911); **10**, 15 (1911); **12**, 275 (1912). — B. **43**, 3170 (1910); **44**, 1684 (1911). — Levene und Jacobs, B. **43**, 3160 (1910). — Abderhalden und Wurm, Z. physiol. **82**, 161 (1912). — Trier, Z. physiol. **85**, 384 (1913). Lecithine. — Rosenberg, Bioch. **62**, 157 (1914).

## II. Bestimmung aromatischer Amingruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der primären aromatischen Amingruppe dienen folgende Methoden:

1. Titration,
2. Diazotierungsmethoden:
   a) Methode von Reverdin und De la Harpe,
   b) Indirekte Methode,
   c) Azoimidmethode,
   d) Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion.
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen,
4. Acylierungsverfahren.

### 1. Titration.

Nach Menschutkin[1]) lassen sich die Salze der Aminbasen mit Mineralsäuren in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge oder Barythydrat und Rosolsäure oder Phenolphthalein (Hantzsch: Aminoazokörper) als Indicator ebenso titrieren, als ob bloß freie Säure vorhanden wäre.

Amine der Fettreihe[2]) titriert man in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge.

Anderseits lassen sich auch viele Basen direkt mit Salzsäure titrieren, wenn man Methylorange oder Kongorot[3]) als Indicator benutzt.

Aminosäureester der Fettreihe, Biuretbase usw. werden am besten mit Cochenille, dann mit Tropäolin, weniger gut mit Äthylorange oder Lackmus titriert[4]).

Über Titration der Aminosäuren siehe S. 578.

Titration aliphatischer Diamine: Berthelot, C. r. **129**, 694 (1899). — Schück, Diss. Münster (1906), S. 13. — Siehe auch S. 888.

### 2. Methoden, die auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen.

#### a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff[5]). (Reverdin und De la Harpe[6]).

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, löst man 0.7—0.8 g in 3 ccm Salzsäure auf und verdünnt mit Wasser unter Zusatz von etwas Eis auf 100 ccm.

Anderseits bereitet man eine titrierte Lösung von R-Salz (dem Natriumsalz der 2.3.6-Naphtholdisulfosäure), die davon in 1 Liter eine ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält. Man fügt nun zu der Lösung der Base, die auf 0° gehalten wird, so viel Natriumnitrit, als dem Anilin ent-

---

[1]) B. **16**, 316 (1883). — Léger, Journ. pharm. chim. (5), **6**, 425 (1882). — Lunge, Dingl. **251**, 40 (1884). — Müller, Bull. (3), **3**, 605 (1890). — v. Pechmann, B. **27**, 1693, Anm. (1894). — Fulda, M. **23**, 919 (1902). — Hantzsch, B. **41**, 1177 (1908). — Ehrlich, B. **45**, 2412 (1912).

[2]) Menschutkin und Dybowski, 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, Staz. sperim. agrar. ital. **35**, 738 (1902). — Lidholm, B. **46**, 157 (1913).

[4]) Curtius, B. **37**, 1286 (1904).

[5]) Siehe hierzu auch S. 486 ff. — Dynamik der Bildung der Azofarbstoffe: Goldschmidt und Merz, B. **30**, 670 (1897). — Goldschmidt und Buß, B. **30**, 2075 (1897). — Goldschmidt und Bürkle, B. **32**, 355 (1899). — Goldschmidt und Keppeler, B. **33**, 893 (1900). — Goldschmidt und Keller, B. **35**, 3534 (1902).

[6]) Ch. Ztg. **13**, 387, 407 (1889). — B. **22**, 1004 (1889).

spricht, und gießt nach und nach das Reaktionsprodukt in eine abgemessene, mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte Menge R-Salzlösung.

Der entstandene Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzollösung, resp. R-Salz auf einen Überschuß des einen oder andern dieser Körper geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, das nötig ist, das aus der Anilinlösung entstandene Diazobenzol zu binden.

Die Resultate sind ein wenig zu hoch, da durch die Kochsalzlösung auch etwas R-Salz ausgefällt wird.

Hirsch[1]) hat Anilin, Ortho- und Paratoluidin, Metaxylidin und Sulfanilsäure mit Schäfferschem Salz (2-naphthol-6-sulfosaurem Natrium) in der Art kombiniert, daß er zu der mit einigen Tropfen Ammoniak und Kochsalz versetzten gemessenen Naphthollösung so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette zufließen ließ, als noch Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffs eintrat.

Man läßt von Zeit zu Zeit einen Tropfen Naphthollösung auf Fließpapier gegen einen Tropfen Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rotfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluß auf die Menge des noch unverbundenen Naphthols zulässig. Ist diese sehr gering, so tritt die Rotfärbung nicht mehr am Rand, 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 das man die Lösung auftropfen läßt.

### b) Indirekte Methode.

Diese in der Fabrikspraxis viel geübte Methode bildet eine Umkehrung der volumetrischen Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure nach Green und Rideal[2]).

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewicht Salzsäure übergossen und mit so viel Wasser in Lösung gebracht, daß die Flüssigkeit etwa $^1/_{100}$—$^1/_{10}$ Grammäquivalent der Base enthält.

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine ca. $^1/_{10}$ n-Nitritlösung, die 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 Kinnicutt und Nef[3]) das Nitrit in 300 Teilen kaltem Wasser und fügen zu dieser Lösung nach und nach $^1/_{10}$ n-Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit deutliche, bleibende Rotfärbung zeigt.

Man versetzt dann mit 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und hierauf sogleich mit einem Überschuß an übermangansaurem Kalium. Die tiefrote Flüssigkeit wird nun mit Schwefelsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und der Überschuß an Chamäleonlösung mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure zurücktitriert.

Ebensogut kann man die Nitritlösung auf reines sulfanilsaures Natrium, Anthranilsäure oder Paratoluidin einstellen.

Das sulfanilsaure Natrium enthält 2 Mol. Krystallwasser.

---

[1]) B. **24**, 324 (1891).
[2]) Ch. News **49**, 173 (1884).
[3]) Am. **5**, 388 (1886). — Z. anal. **25**, 223 (1886).

Nach diesem Verfahren lassen sich auch Mono- und Diaminodiarylarsinsäuren titrieren[1]).

c) Azoimidmethode (Meldola und Hawkins[2]).

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der $NH_2$-Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amingruppen sich in verschiednen Kernen befinden, die Darstellung der Azoimide nach der Grießschen Methode[3]) (Einwirkung von Ammoniak auf Diazoperbromide).

Der hohe Stickstoffgehalt dieser Derivate ist sehr geeignet, die Zahl der diazotierbaren Gruppen erkennen zu lassen.

Über Darstellung von Azoimiden nach Grieß siehe Nölting, Grandmougin und Michel[4]), sowie Curtius und Dedichen[5]).

d) Sandmeyer[6])-Gattermannsche[7]) Reaktion[8]).

Die Überführung der primären Amingruppe in die Diazogruppe und der 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 es wird die Reaktion in einem Zug durchgeführt.

Beispielsweise werden 4 g Metanitroanilin[9]) mit 7 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.17) in 100 g Wasser gelöst und mit 20 g 10proz. Kupferchlorürlösung in einem Kölbchen mit Rückflußrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht beim Zusammentreffen mit obiger Mischung starke Stickstoffentwicklung und zugleich scheidet sich ein schweres braunes Öl ab, das durch Eis zum Erstarren gebracht wird. Man reinigt es durch Destillation.

Gewöhnlich lassen sich die entstandenen Produkte mit Wasserdampf übertreiben, sonst reinigt man sie aus Äther oder Benzol.

Mittels dieser ursprünglichen Sandmeyerschen Methode[10]) lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotierbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur

*Darstellung der Kupferchlorürlösung*

werden 25 Teile krystallisiertes Kupfersulfat mit 12 Teilen Kochsalz und 50 Teilen Wasser zum Sieden erhitzt, bis sich alles umgesetzt hat (etwas Glaubersalz 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

[1]) Benda, B. **41**, 2368, Anm. (1908).
[2]) Ch. News **66**, 33 (1892).
[3]) Ann. **137**, 65 (1886).
[4]) B. **25**, 3328 (1892).
[5]) J. pr. (2), **50**, 250 (1894).
[6]) B. **17**, 1633 (1884); **23**, 1880 (1890).
[7]) B. **23**, 1218 (1890); **25**, 1091, Anm. (1892).
[8]) Zur Kinetik der Sandmeyerschen Reaktion: Heller, Z. ang. **23**, 389 (1910). — Heller und Tischner, B. **44**, 250 (1911). — Waentig und Thomas, B. **46**, 3923 (1913).
[9]) Sandmeyer, B. **17**, 2650 (1884).
[10]) Siehe auch Erdmann, Ann. **272**, 144 (1893).

Lösung gehn, hat man also im ganzen 197 Teile einer Lösung, die $^1/_{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

In einer mit Kohlendioxyd gefüllten, verschloßnen Flasche ist die filtrierte Lösung sehr lange haltbar. (Feitler[1]).

Gattermann[2]) empfiehlt, statt des Oxydulsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum Teil günstiger gestalten.

*Darstellung des Kupferpulvers.*

In kalt gesättigte Kupfersulfatlösung 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 als feuchte Paste in einem gut schließenden Gefäß auf.

Statt dieses Kupferpulvers wird wohl stets die von Ullmann empfohlene käufliche Kupferbronze[3]) verwendet werden können.

Beispielsweise diazotiert man 3.1 g Anilin, das mit 30 g 40 proz. Salzsäure und 15 ccm Wasser angerührt ist, mit der gesättigten wäßrigen Lösung von 2.3 g Natriumnitrit, das 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.

Die Diazolösung wird nun unter Rühren allmählich mit 4 g Kupferpulver versetzt. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ 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.

Votoček und Ženišek haben[4]) eine von Vesely[5]) sehr empfohlene Modifikation der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion angegeben, die aus folgendem Beispiel ersichtlich wird.

5 g pulverisiertes Nitronaphthylamin wurden in einem Becherglas mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.18) versetzt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.7 g Natriumnitrit behandelt. Hierauf wurden der klaren Diazolösung 5 g Kupferchlorid, gelöst in 10 ccm Wasser, zugesetzt und mit Hilfe von zwei Kupferplatten, die als Elektroden dienten, ein Strom von 4—5 Amp. und 2—3 Volt 25 Minuten lang hindurchgeleitet. Die ausgeschiedne hellgelbe Krystallmasse wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und der Äther abgedunstet.

Da nach Cavazzi[6]) Kupferchlorid durch unterphosphorige Säure zu Chlorür reduziert wird, kann man auch den Ersatz der Amingruppe durch Chlor unter Anwendung einer salzsauren Kupfersulfatlösung, die mit Natriumhypophosphit versetzt wird, mit gutem Erfolg durchführen. Das Verfahren rührt von Angeli[7]) her.

---

[1]) J. pr. (2), **4**, 68 (1871).

[2]) B. **23**, 1218 (1890).

[3]) Ann. **332**, 38 (1904). — Das käufliche Produkt muß im allgemeinen noch durch Waschen mit Äther oder Ligroin entfettet werden.

[4]) Z. El. **5**, 485 (1899). — Votoček und Šebor, Sitzb. böhm. Ges. d. Wiss., Prag **1901**.

[5]) B. **38**, 137 (1905).

[6]) Gazz. **16**, 167 (1886).

[7]) Gazz. **21**, II, 258 (1891).

Tobias[1]) verwendet Kupferoxydul und Salzsäure und nach Prud'homme und Rabaut[2]) kann man sogar die Darstellung der Diazokörper ganz umgehn, indem man die Nitrate der Basen in wäßriger Lösung in eine kochende, salzsaure, 25 proz. 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 diazotieren[3]).

Schwer lösliche Salze, wie Benzidinsulfat, Aminosäuren usw., erfordern mehrstündige Einwirkungsdauer, das gleiche gilt von den in Wasser meist sehr schwer löslichen Aminosulfosäuren, wie Sulfanilsäure und Naphthionsäure.

Behufs feinerer Verteilung in Wasser werden diese Verbindungen stets aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden und dann direkt der Einwirkung der molekularen Menge Natriumnitrit bei Gegenwart von $2^1/_2$—3 Äquivalenten verdünnter Salzsäure (3 Teile 30 proz. Salzsäure und 8 Teile Wasser) ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehn in der Kälte ist auch hier die Umsetzung vollständig und quantitativ.

Man kann auch öfters mit überschüssigem Nitrit diazotieren und den Überschuß an salpetriger Säure durch einen Luftstrom austreiben[4]). Dies ist namentlich zum Bisdiazotieren von Diaminen notwendig[5]).

Diazotieren mit Amylnitrit und Salzsäure: Zincke und Schütz, B. **45**, 639 (1912). Amylnitrit und Eisessig: Hantzsch und Jochem, B. **34**, 3338 (1901). — Kaufler, B. **37**, 60 (1904). — Mit Nitrosylschwefelsäure: Gattermann, Ann. **393**, 133 (1912). — Siehe S. 793.

Natriumnitrit wird gegenwärtig fast chemisch rein (98 Proz.) in den Handel gebracht. Man kann den Gehalt desselben bestimmen (S. 789), oder während der Diazotierung selbst den Reaktionsverlauf durch Tüpfelproben mit Jodkaliumstärkepapier, das den geringsten Überschuß an freier salpetriger Säure durch Blaufärbung anzeigt, verfolgen. In der Regel reicht man aus, wenn man bei der Berechnung des erforderlichen Nitrits an Stelle des richtigen Molekulargewichts für $NaNO_2$ (69) die Zahl 72 benutzt.

Will man genau berechnete Mengen salpetrige Säure anwenden, so benutzt man gewogne Mengen Bariumnitrit[6]) und Normalschwefelsäure. Siehe Neuberg und Ascher, Bioch. **5**, 451 (1907).

Sehr wichtig ist es, die Säuremenge beim Diazotieren nicht zu gering zu bemessen (mindestens $2^1/_2$ Äquivalente Salzsäure pro Amingruppe) und die Temperatur nicht zu hoch (nicht über 10°) steigen zu lassen, falls nicht besondre Umstände erfordern, bei etwas erhöhter Temperatur zu arbeiten.

Schwach basische Aminokörper[7]), die keine wasserbeständigen Salze bilden, erfordern eine etwas andre Art des Arbeitens. Zur Diazotierung von Aminoazobenzol z. B. verreibt man es mit Wasser zu einem dünnen Brei, in den man die äquivalente Menge Natriumnitrit einrührt und kühlt durch Zusatz von

---

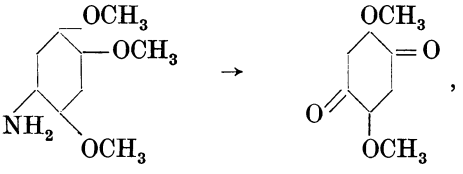
[1]) B. **23**, 1630 (1890).
[2]) Bull. (3), **7**, 223 (1892).
[3]) Friedländer, Fortschr. I, 542. — M. u. J. II, 279. — Nietzki, B. **17**, 1350 (1884).
[4]) Gomberg und Cone, B. **39**, 3281 (1906).
[5]) Grandmougin und Smirous, B. **46**, 3428 (1913).
[6]) Darstellung: Witt und Ludwig, B. **36**, 4387 (1903).
[7]) Z. B. Anthramine: Pisovschi, Diss. Berlin (1909), S. 15.

wenig Eis etwas ab; fügt man nun auf einmal $2^1/_2$ Mol. wäßrige Salzsäure hinzu, so erhält man eine klare Lösung des Benzolazo-Diazobenzolchlorids.

Über Diazotieren von Dinitroanisidin und verwandten Verbindungen (wobei öfters eine Nitrogruppe abgespalten wird) siehe Meldola und Stephans, Soc. **89**, 923 (1906); **91**, 1474 (1907). — Trinitroanisidine: Meldola und Reverdin, Soc. **97**, 1204 (1910). — Trinitroaminophenol: Meldola und Hay, Soc. **95**, 1387 (1909).

Paraamino-ana-Bromchinolin geht bei der Sandmeyerschen Reaktion durch Halogenaustausch in Para-ana-Dichlorchinolin über[1]).

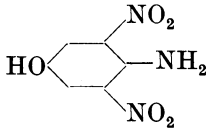
Chinonbildung nach dem Schema:



Schüler, Arch. **245**, 269 (1907).

Bei der Chrysanissäure ist die Diazotierung nur in der Siedehitze durchführbar[2]). Andre Substanzen erfordern die Einwirkung des Sonnenlichts[3]) oder Diazotieren unter Druck[4]).

Diazotierung der Verbindung:



mit konzentrierter Schwefelsäure: D. R. P. 97 933 (1898). — Reverdin und Dresel, B. **38**, 1595 (1905). — Meldola und Hay, Soc. **95**, 1387 (1909). — Morgan und Micklethwait, Soc. **97**, 2557 (1910). — Benda, B. **45**, 55 (1912).

Diazotieren mit konzentrierter Salpetersäure[5]).

Die Diazotierung schwach basischer Amine in starker Schwefelsäure leidet an dem Umstand, daß Säuren mit Konzentrationen von 65 Proz. und darüber die salpetrige Säure als Nitrosylschwefelsäure binden, die unter diesen Bedingungen nicht zu diazotieren vermag[6]), Säuren geringerer Konzentration aber nur schwaches Lösungsvermögen für die betreffenden Basen besitzen. Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.48 und mehr) löst diese Basen sehr viel leichter als konzentrierte Schwefelsäure. Um in diesen stark salpetersauren Lösungen zu diazotieren, erzeugt man die salpetrige Säure durch Reduktion der berechneten Menge der verwendeten Salpetersäure. Besonders schweflige Säure ist als Reduktionsmittel zu empfehlen; denn nachdem beobachtet worden war, daß Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure ein ausgezeichnetes Diazotierungsmittel ist, konnte man durch Einleiten von Schwefeldioxyd bis zur erforderlichen Gewichtszunahme Reduktion unter Vermeidung einer Ver-

[1]) Schweisthal, Diss. Freiburg (1905), S. 8.

[2]) Jackson und Ittner, Am. **19**, 17 (1897).

[3]) Orton, Coates und Burdett, Proc. **21**, 168 (1905). — Soc. **91**, 35 (1907). — Cain, Coulthard und Micklethwait, Soc. **103**, 2076 (1913). Die Reaktion kann zu ihrer Vollendung mehrere Wochen brauchen.

[4]) D. R. P. 143 450 (1903).

[5]) Witt, B. **42**, 2953 (1909). — Fuchs, M. **36**, 123, 131, 134 (1915).

[6]) Siehe übrigens Gattermann, Ann. **393**, 133 (1912).

dünnung durch etwa sonst entstehendes Wasser erzielen. Eine andre Form der Reaktion liegt in der Verwendung des sogenannten Kaliummetabisulfits (Kaliumpyrosulfits), das man mit dem Amin zu einem homogenen Gemisch zusammenmahlt; dieses trägt man dann in die Salpetersäure ein. Weitre Vorteile der salpetersauren Lösungen bestehn in der bequemen Verdünnung mit Eis, das bekanntlich mit Salpetersäure eine Kältemischung liefert, und in der großen Beständigkeit der Diazoniumsalze in diesen Lösungen. Auf diesem Weg konnten Dinitroanilin und 2.6-Dichlor-4-Anilin glatt diazotiert werden.

Weitres über Diazotierungen in konzentrierter Salpetersäure: Limpricht, B. **7**, 452 (1874). — Heyduck, Ann. **172**, 217 (1874). — Weckwarth, Ann. **172**, 202 (1874). — v. Pechmann, Ann. **173**, 214 (1874). — Ellenberger, Diss. Marburg (1901). — Malkomenius, Diss. Marburg (1902). — Maué, Diss. Marburg (1902). — Zincke, Ann. **339**, 202 (1905).

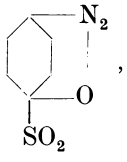
Über nichtaromatische Diazoniumsalze (Antipyrindiazoniumsalze usw.) siehe Forster und Müller, Soc. **95**, 2072 (1910). — Morgan und Reilly, Soc. **103**, 808 (1913). — Mohr, J. pr. (2) **90**, 509 (1914).

Unter Umständen tritt die Diazogruppe mit andern im Molekül vorhandenen Resten in Wechselwirkung.

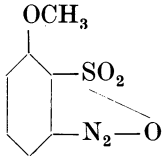
Man kann dabei folgende Arten von Verbindungen unterscheiden[1]):

1. Innere Diazoniumsalze.

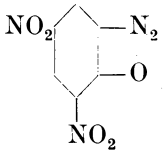
Hierher gehören namentlich die Diazoarylsulfosäuren, z. B. p-Diazobenzolsulfosäure[2]):



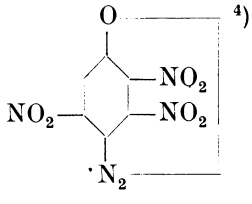
p-Diazoanisolsulfosäure[3]):



und die analogen Verbindungen aus diazotierten Aminosäuren, z. B. die Diazobenzoesäuren. Auch die aus negativ substituierten (o- und p-)-Aminophenolen hervorgehenden Diazooxyde, z. B.:



und



sind hier anzureihen.

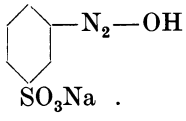
[1]) Siehe hierzu auch Morgan und Micklethwait, Soc. **93**, 602 (1908); **103**, 71, 1391 (1913).

[2]) Richtiger wäre für derartige Verbindungen nach Armstrong und Robertson, Soc. **87**, 1282 (1905), die Bezeichnung Benzoldiazoniumsulfonat.

[3]) Bauer, B. **42**, 2106 (1909).

[4]) Meldola und Hay, Soc. **95**, 1383 (1909).

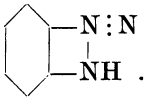
Basen sprengen diese Ringe und es entsteht ein normal reagierender aber meist sehr alkaliempfindlicher Diazokörper:



2. Ringbildung mit Ortho- und Perisubstituenten: Anhydroverbindungen.

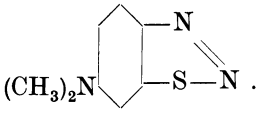
Beispiele:

a) Aziminoverbindungen, z. B.:



Diese Substanzen gleichen in ihrem Verhalten den Diazokörpern durchaus nicht, können z. B. unzersetzt (bei weit über 300° liegenden Temperaturen) destilliert werden[1]) und lassen nicht die Diazogruppe unter Stickstoffaustritt durch andre Reste ersetzen.

b) Diazosulfide, z. B. Diazothiodimethylanilin:

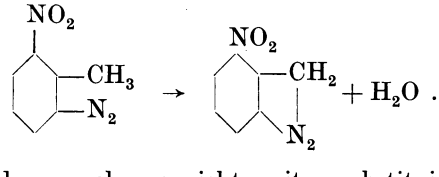


Die Diazosulfide entstehn allgemein bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminomercaptane[2]).

Sie entwickeln beim Kochen mit Säuren oder Alkalien keinen Stickstoff, selbst nicht beim Erhitzen unter Druck bis gegen 200°, können im Vakuum unzersetzt destilliert werden und sind z. T. mit Wasserdämpfen flüchtig.

c) Indazole.

Orthomethylierte Amine, die im Kern noch Nitrogruppen oder Brom enthalten, gehn nach Nölting[3]) beim Verkochen in saurer Lösung in Indazole über:



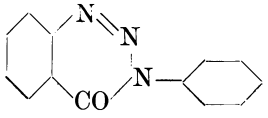
Über Indazolbildung auch aus nicht weiter substituierten, o-methylierten Anilinen (in neutraler oder alkalischer Lösung) siehe Bamberger, Ann. **305**, 289 (1899). — Jacobson und Huber, B. **41**, 660 (1908).

d) Phentriazone.

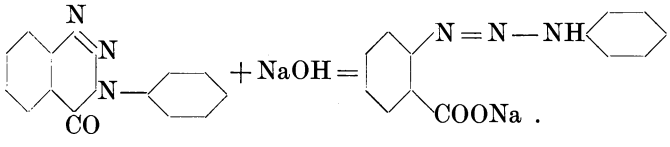
Diese Substanzen entstehn beim Diazotieren von in Orthostellung amidierten primären oder sekundären Säureamiden. Die einfachsten Phentriazone[4]), wie das o-Benzazimid und seine N-Alphylderivate zerfallen beim Erhitzen mit

[1]) Ladenburg, B. **9**, 220 (1876).
[2]) Jacobson, Ann. **277**, 214 (1893).
[3]) B. **37**, 2556 (1904). — Weber, Diss. Basel (1908).
[4]) Weddige, J. pr. (2), **35**, 262 (1887). — Finger, J. pr. (2), **37**, 432, 438 (1888).

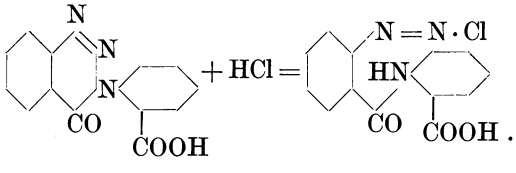
Alkalien unter Bildung von Anthranilsäure; beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 110—120° entsteht neben Stickstoff und Ammoniak (Methylamin) im wesentlichen Chlorsalicylsäure. Die aus der Diazotierung von N-arylierten o-Aminobenzamiden hervorgehenden Triazone, wie das N-Phenylphentriazon:



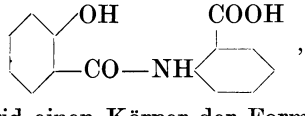
und seine Homologen[1]), werden durch konzentrierte Salzsäure bei höherer Temperatur in gleichem Sinn (unter Bildung von Chlorsalicylsäure) zersetzt; beim Erhitzen mit Alkalien aber entsteht diazoaminobenzol-o-carbonsaures Salz:



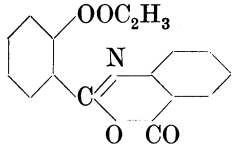
Es ist nun sehr interessant, zu beobachten[2]), wie der Eintritt des Carboxyls in Orthostellung die Stabilitätsverhältnisse des Triazonrings beeinflußt: die Festigkeit der Carbonyl-Stickstoffbindung wird erhöht und der Zusammenhalt zwischen dem doppelt und dem einfach gebundenen Stickstoff gelockert, so daß nunmehr bei der Ringsprengung durch Säuren Bildung einer Diazoverbindung erfolgt:



Diese Aufspaltung erfolgt rasch beim Kochen des Triazonderivats mit verdünnter Mineralsäure. Erhitzt man weiter, so wird elementarer Stickstoff abgespalten und es entsteht ein Salicylsäurederivat:



das mit Essigsäureanhydrid einen Körper der Formel:



liefert.

Kocht man aber das Triazon bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Titanchlorür), so wird Benzoylanthranilsäure gebildet.

Erhitzt man das Triazon bei Gegenwart eines Amins ($\alpha$-Naphthylamin) oder Phenols ($\beta$-Naphthol, Schäffersche oder R-Säure), so wird der Diazorest im status nascens fixiert und es tritt Bildung eines Farbstoffs ein.

---

[1]) Mehner, J. pr. (2), **63**, 269 (1901).

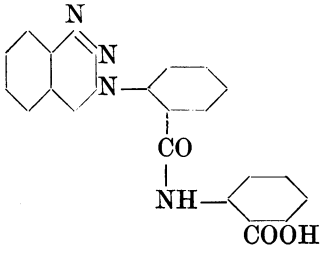
[2]) Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), S. 471. — Ann. **351**, 271 (1907.)

Wir haben hier das sehr merkwürdige und bisher ohne Analogie dastehende Phänomen der Kupplung von Phenolen mit einem Diazokörper in stark mineralsaurer, heißer Lösung.

Wie nicht anders zu erwarten, kann natürlich diese Azofarbstoffbildung nur mit rasch kuppelnden Phenolen erfolgen, da Entstehungs- und Zersetzungstemperatur des Diazokörpers zusammenfallen. Kocht man also z. B. das Triazon bei Gegenwart von G-Säure, so tritt durchaus keine Färbung auf und der gesamte Diazostickstoff entweicht.

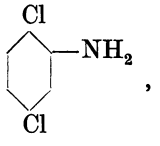
Die Aufsprengung des Triazonrings findet übrigens auch bei schwächrer Konzentration der Wasserstoffionen statt, denn beim Kochen mit Eisessig und $\beta$-Naphthol kuppelt die Substanz ebenfalls, nur viel langsamer.

Ganz anders als das Derivat der Anthranoylanthranilsäure verhält sich das Produkt der Einwirkung salpetriger Säure auf Dianthranoylanthranilsäure. Man sieht hierbei deutlich, daß die unmittelbare Nähe des Carboxyls in dem N-(Phenylorthocarbonsäure-)phen-$\beta$-triazon die leichte Aufspaltbarkeit des Triazonrings bedingt. Die Verbindung:

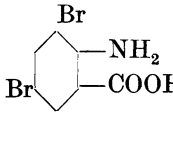


ähnelt in ihrem Verhalten vielmehr dem nicht substituierten Triazon, indem sie beim Kochen mit Säuren nicht angegriffen wird und auch mit $\beta$-Naphthol nur sehr träge reagiert.

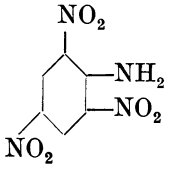
In manchen seltnen Fällen läßt sich überhaupt keine Diazotierung erzwingen, so beim Paradichloranilin:



das nur ein — abnormal reagierendes — Diazoaminoprodukt liefert[1]), bei o-Nitroanilinen[2]), nitrierten Diaminen[3]) und Dibromanthranilsäure[4]):



dem Trinitroanilin



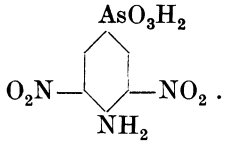
[1]) Schlieper, B. **26**, 2470 (1893). — Zettel, B. **26**, 2471 (1893).

[2]) Claus und Beysen, Ann. **266**, 224 (1891). — Dinitroaniline, in denen die para-Stellung — wie im 2.6-Dinitroanilin — oder eine der Orthostellungen — wie im 2.4-Dinitroanilin — unbesetzt ist, sind mit Nitrose diazotierbar. Gleiches dürfte wohl auch von den Orthonitroanilinen gelten.

[3]) Bülow, B. **29**, 2284 (1896).

[4]) Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903).

und Aminodinitrophenylarsinsäure:

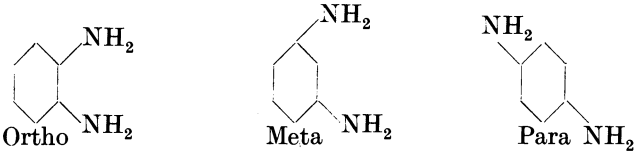


Da von 2.4.6-Trisubstitutionsprodukten ferner die Dibromsulfanilsäure und das Tribromanilin sehr leicht, Bromdinitroanilin (in Nitrose) nur träge und unvollständig diazotierbar sind, schließt Benda[1]), daß zwei Nitrogruppen in 2.6 die Diazotierbarkeit zwar beeinträchtigen, letztere aber erst dann völlig verschwindet, wenn sich in para-Stellung zur Aminogruppe die Gruppe $-NO_2$ oder $-AsO_3H_2$ befindet. Voraussichtlich wird sich ebenso die Sulfogruppe verhalten.

Weitres über sterische Behinderung der Diazotierung siehe Schmidt und Schall, B. **38**, 3769 (1905).

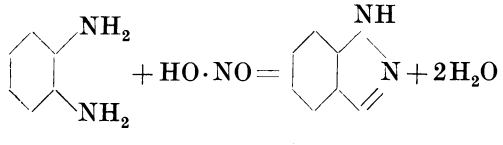
### Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure.

Von den drei Klassen aromatischer Diamine:




liefern mit salpetriger Säure nur die Paraverbindungen normale Diazotierungsprodukte[2]).

Die Orthodiamine[2])[3]) kondensieren sich nach der Gleichung:



zu Azimiden.

Die Metadiamine[4]) endlich können zwar, namentlich in Form ihrer Sulfosäuren [D. R. P. 152 879 (1904). — Chem. Ztschr. **3**, 753 (1904)] auch in Bi-Diazoverbindungen übergeführt werden, wenn man darauf sieht, daß die salpetrige Säure stets in sehr großem Überschuß und in Gegenwart von sehr viel Salzsäure mit sehr kleinen Mengen Diamin zusammentrifft (Caro, Grieß[5]), wenn man aber in üblicher Weise diazotiert, entstehn braune Farbstoffe (Aminoazokörper) durch Zusammentritt mehrerer Moleküle des Metadiamins[6]) (Vesuvinreaktion).

Diese Reaktion versagt bei p-substituierten Metadiaminen (Witt[7]).

---

[1]) B. **45**, 55 (1912).

[2]) Nietzki, B. **12**, 2238 (1879); **17**, 1350 (1884). — Grieß, B. **17**, 607 (1884); **19**, 319 (1886).

[3]) Ladenburg, B. **9**, 219 (1876); **17**, 147 (1884).

[4]) Direkte Nitrosierung von m-Phenylendiamin: Täubner und Walden, B. **33**, 2116 (1900).

[5]) B. **19**, 317 (1886). — Lees und Thorpe, Soc. **91**, 1288 (1907).

[6]) Grieß und Caro, Z. **1867**, 278. — Ladenburg, B. **9**, 222 (1876). — Grieß, B. **11**, 624 (1878). — Preuße und Tiemann, B. **11**, 627 (1878). — Williams, B. **14**, 1015 (1881). — Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2133 (1911).

[7]) B. **21**, 2420 (1888). — Solche Diamine sind dafür leicht diazotierbar. Heller, Diss. Marburg (1904), S. 25, 58. — Reißert und Heller, B. **37**, 4367 (1904).

Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure[1]).

Die $\alpha$- und $\gamma$-Aminopyridine (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 Aminopyridine reagieren auch in konzentriert salzsaurer Lösung mit Nitriten. Es wird dann bei Zusatz des Nitrits sofort Stickstoff entwickelt und die Aminogruppe glatt durch Chlor ersetzt.

Die Diazoverbindungen aus den $\alpha$- und $\gamma$-Aminopyridinen zeigen sonach schon in der Kälte die Reaktionen, welche die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehn. Nur verlaufen die Umsetzungen ganz glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreaktionen auftreten.

Gegen Amylnitrit verhalten sich die Aminopyridine auch bei Siedehitze völlig indifferent.

Die $\beta$-Aminopyridine dagegen lassen sich auch bei Anwendung verdünnter Mineralsäure ganz glatt diazotieren und in Azofarbstoffe verwandeln, und ebenso verhält sich $\beta\beta'$-Diamino-$\alpha\alpha'$-lutidin[2]).

Über das Verhalten der Aminopyridincarbonsäuren siehe S. 810.

Umsetzungsgeschwindigkeit der primären aliphatischen Amine mit Bromallyl in Abhängigkeit von ihrer Struktur: Menschutkin, B. **30**, 2775 (1897).

### 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 ferrocyanwasserstoffsauren Salze, die Chromate, Oxalate[3]), Rhodanate[4]), Pikrate und Pikrolonate für die Analyse von Wichtigkeit.

Von den Basen der Pyridinreihe, die außer dem Stickstoffatom des Pyridinrings noch eine weitre basische Gruppe enthalten, geben nur jene zweisäurige Salze, die den Ammoniakrest in $\beta$-Stellung enthalten.

Man fällt die Salze der Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren oftmals[5]) durch Einleiten der betreffenden gasförmigen Säure in die Lösung der Base in trocknem Äther, Chloroform oder Benzol[6]). Analog kann man Nitrate[7]) und Sulfate[8]) isolieren.

---

[1]) Marckwald, B. **27**, 1317 (1894). — Wenzel, M. **15**, 458 (1894). — Claus und Howitz, J. pr. (2), **50**, 238 (1894). — Mohr, B. **31**, 2495 (1898).

[2]) Mohr, B. **33**, 1120 (1900).

[3]) Z. B. Herzog, Diss. Berlin (1909), S. 24.

[4]) Müller, Apoth.-Ztg. **1895**, 450. — D. R. P. 80 768 (1895). — D. R. P. 86 251 (1896). — Bergh, Arch. **242**, 424 (1904).

[5]) Hofmann, B. **7**, 527 (1874).

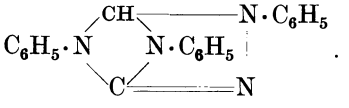
[6]) Grünhagen, Ann. **256**, 290 (1890).

[7]) Liebermann und Cybulski, B. **28**, 579 (1895).

[8]) Bernthsen, B. **16**, 2235 (1883).

Die gut krystallisierenden Nitrate[1]) lassen sich auch oftmals durch doppelte Umsetzung aus den Chlorhydraten mit Silbernitrat gewinnen.

Analyse der Nitrate mit Nitron[2]).



Man löst die ca. 0.1 g Salpetersäure enthaltende Substanz in 80—100 ccm Wasser, fügt 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, erwärmt nahe zum Sieden und versetzt mit 10—12 ccm 10 proz. Nitronlösung in 5 proz. Essigsäure. Man läßt zwei Stunden in Eiswasser stehn, saugt ab, spült mit dem Filtrat und dann mit 10 bis 12 ccm Eiswasser nach. Man trocknet eine Stunde bei 110°. Das gefundene Gewicht an Nitronnitrat $\times \frac{63}{375}$ ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Collins fand[3]) die Löslichkeit des Nitronnitrats gleich 0.45 Proz. vom Gewicht desselben, entsprechend 0.064 Proz. $N_2O_5$, beim Auswaschen mit eiskaltem Wasser (10 ccm); bei 20° war sie doppelt so groß. Ebenso ist die Zeitdauer, während der das Waschwasser mit dem Niederschlag in Berührung steht, von großem Einfluß. Das Auswaschen ist deshalb stets im Goochtiegel vorzunehmen.

Aus dem Nitrat läßt sich das Nitron regenerieren, indem man das Salz mit Ammoniak schüttelt und mit Chloroform aufnimmt.

Bestimmung von Pikrinsäure mit Nitron: Utz, Z. anal. **47**, 142 (1908).

Das Präparat wird von E. Merck, Darmstadt geliefert. —

Durch

Pikrinsäure[4])

werden nicht nur Basen, sondern auch Phenole, Kohlenwasserstoffe usw. gefällt.

Mit Alkohol kann man ca. 6 proz. Pikrinsäurelösungen machen. Essigester nimmt viel mehr auf. Die Pikrate pflegen dagegen in Essigester schwerer löslich zu sein als in Alkohol[5]).

F. W. Küster hat eine quantitative Bestimmungsmethode für so isolierbare Substanzen angegeben[6]).

Die zu untersuchende, in möglichst wenig Wasser oder Alkohol gelöste Substanz kommt mit einer abgemessnen Menge überschüssiger Pikrinsäure von bekanntem Gehalt (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr $^1/_{20}$ normal) in eine Stöpselflasche. Man läßt zur Vollendung der alsbald eintretenden Fällung unter zeitweisem Umschütteln längere Zeit stehn, filtriert

---

[1]) Nachweis von Nitraten durch die umgekehrte Bülowsche Reaktion: Bülow, B. **42**, 2213, 2490, 2493 (1909).

[2]) Busch, B. **38**, 861 (1905). — Gutbier, Z. ang. **18**, 499 (1905). — E. Fischer und Suzuki, B. **38**, 4173 (1905); Unters. üb. Aminosäuren 456 (1906). — Tschugaeff und Surenjanz, B. **40**, 185 (1907). — Feist, Habil.-Schrift, Breslau (1907), S. 87.

[3]) Analyst **32**, 349 (1907).

[4]) Delépine, Bull. (3), **15**, 53 (1896). — E. Fischer, B. **34**, 454 (1901). — Baeyer und Villiger, B. **37**, 2872 (1904).

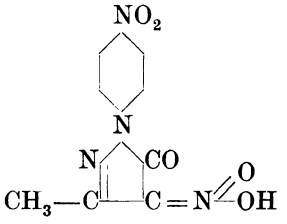
[5]) Happe, Diss. München (1903), S. 13.

[6]) B. **27**, 1101 (1894). — Hier ist diese Methode bloß in der für die Analyse von Basen geeigneten Form wiedergegeben.

und titriert im Filtrat die überschüssige Pikrinsäure mit Lacmoid (von Kahlbaum) als Indikator und Barythydrat. Der Farbenumschlag von bräunlichgelb in grün ist sehr augenfällig.

Man kann auch die Pikrinsäure in Pikraten durch Titration mit Titanchlorür bestimmen (Sinnat[1]).

Pikrolonsäure (1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon[2])



wird zur Charakterisierung von Basen (namentlich der Fettreihe) und von Alkaloiden[3]) empfohlen[4]). Die Pikrolonate sind schwer lösliche, gut krystallisierende, gelbe bis rote Salze, die beim Erhitzen verpuffen oder sich stürmisch zersetzen. — Das Pikrolonat des Papaverins ist fast farblos[5]).

Aminosäuren reagieren unter Umständen so, daß zwei Moleküle der Säure sich mit einem Molekül Pikrolonsäure verbinden[6]).

Man erhält sie gewöhnlich durch Zusammengießen der alkoholischen, seltener von wäßrigen (Guanidin und dessen Derivate) Lösungen der Komponenten[7]).

### Darstellung der Pikrolonsäure[8]).

Je 90 ccm reine Salpetersäure von 99.5 Proz., sog. Valentiner Säure, werden durch Wasser unter guter Kühlung auf 100 ccm verdünnt. Es resultiert eine Säure von ca. 90 Proz. und dem spez. Gew. 1.495. — Von dieser 90 proz. Salpetersäure werden 600 ccm in einen großen Erlenmeyerkolben von 2—3 Liter Inhalt gefüllt und von außen gut durch Eiswasser gekühlt. In diese Säure trägt man 200 g wiederholt aus Alkohol umkrystallisiertes Phenylmethylpyrazolon nach und nach in Portionen von ca. 1 g ein. Das Phenylmethylpyrazolon löst

[1]) Proc. **21**, 297 (1905). — Knecht und Hibbert, B. **40**, 3819 (1907). — Lotte Weil, M. **29**, 901 (1908). — Siehe S. 919.

[2]) Vgl. Zeine, Diss. Jena (1906), S. 8, 12.

[3]) Matthes a. a. O. und Warren und Weiß, Journ. Biol. Chem. **3**, 327 (1907). — Pictet und Spengler, B. **44**, 2034 (1911). — Spallino, Gazz. **43**, II, 482 (1913).

[4]) Bertram, Diss. Jena (1892). — Knorr, B. **30**, 914 (1897). — Duden und Macentyne, B. **31**, 1902 (1898). — Knorr, B. **32**, 732, 754 (1899). — Ann. **301**, 1 (1898); **307**, 171 (1899); **315**, 104 (1901). — Bran, Diss. Jena (1899). — Matthes, Ann. **316**, 311 (1901). — Steuer, Diss. Jena (1902). — Knorr und Brownsdon, B. **35**, 4473 (1902). — Steudel, Z. physiol. **37**, 219 (1903). — Knorr und Connan, B. **37**, 3527 (1904). — Otori, Z. physiol. **43**, 305 (1904). — Knorr und Meyer, B. **38**, 3130 (1905). — Knorr, Hörlein und Roth, B. **38**, 3141 (1905). — Zeine, Diss. Jena (1906). — Matthes und Rammstedt, Arch. **245**, 112 (1907). — Z. anal. **46**, 565 (1907). — Windaus und Vogt, B. **40**, 3693, 3695 (1907). — Pictet und Court, B. **40**, 3775 (1907). — Levene, Bioch. **4**, 320 (1907). — Schmidt und Stützel, B. **41**, 1249 (1908). — Weidel, Diss. Jena (1909), S. 35. — Brigl, Z. physiol. **64**, 337 (1910).

[5]) Pictet und Gams, B. **42**, 2952 (1909).

[6]) Abderhalden und Weil, Z. physiol. **78**, 150 (1912).

[7]) Schenk, Z. physiol. **44**, 427 (1905). — Wheeler und Jamieson, Journ. Biol. Chem. **4**, 111 (1908).

[8]) Zeine, Diss. Jena (1906), S. 12. — Rammstedt, Diss. Jena (1907), S. 56.

sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe und das jedesmalige Eintragen von Substanz ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren Verlauf man unter tüchtigem Umschütteln abwartet, ehe man frische Substanz zugibt. Auf diese Weise kann man die Temperatur leicht zwischen 10—15° halten.

Ist die Säure mit Phenylmethylpyrazolon gesättigt, nach Zusatz von ca. 100 g, dann beginnt reichliche Krystallisation, doch kann man bei häufigem Umschütteln unbeschadet weiter Phenylmethylpyrazolon zugeben und so mit 600 ccm Salpetersäure von 90 Proz. ca. 200 g Phenylmethylpyrazolon nitrieren.

Die Krystallmasse wird von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle befreit, zuerst mit schwächerer Salpetersäure und dann mit Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Man läßt die lufttrockne Substanz noch 24 Stunden über Ätzkali stehn. Man erhält so das Trinitrophenylmethylpyrazolon (Salpetersäureester des 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons) in groben, würfelartigen Krystallen von gelbbrauner Farbe.

Das fein zerriebene Rohprodukt wird zum Zweck der Verseifung mit der 6fachen Menge 33proz. Essigsäure auf dem Wasserbad unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten gelbbraunen Krystalle färben sich nach und nach gelblichgrünlich und das Rohprodukt verschwindet, während eine flockige Krystallmasse die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach 20—40 Minuten ist die Verseifung vollendet. Man läßt die Reaktionsmasse erkalten, saugt scharf ab und wäscht mit Wasser aus. Die Reinigung der erhaltenen rohen Pikrolonsäure geschieht über das Natriumsalz. Das Verseifungsprodukt wird in Sodalösung zerrieben. Die Pikrolonsäure verwandelt sich unter Entwicklung von Kohlensäure sehr rasch in das gelbe Natriumsalz. Ist alles umgesetzt, so preßt man die Mutterlauge von den Krystallen ab. Aus verdünntem Alkohol (1 : 3) läßt sich das Salz gut umkrystallisieren. Man erhält es in feinen, gelben Nädelchen, die konzentrisch gruppiert sind.

Das Natriumsalz läßt sich leicht zerlegen, wenn man es mit starker (etwa 20proz.) Salzsäure erwärmt. Die Pikrolonsäure scheidet sich als gelbes, mehliges Pulver ab, das man nach dem Absaugen tüchtig mit Wasser wäscht.

Pikrolonsäure zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Dunkelfärbung bei ca. 124°.

1 g Pikrolonsäure löst sich in 21 g Äthylalkohol, 110 g Wasser, 160 g Methylalkohol, 200 g Äther bei 17°, sowie in 12 ccm kochendem Äthylalkohol, 108 ccm siedendem Wasser, 37 ccm kochendem Methylalkohol und 158 ccm siedendem Äther.

Über Verbindungen der Basen mit Ferrocyanwasserstoffsäure siehe S. 821, mit Metaphosphorsäure S. 780.

Verwendung von Cadmiumchlorid zur Cholinbestimmung: Schmidt, Z. physiol. **53**, 428 (1907). — Siehe ferner Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 294 (1908). — Emde B. **42**, 2593 (1909). Zur Fällung von Phosphatiden überhaupt: Mc Lean, Z. physiol. **55**, 360 (1908); **57**, 296 (1908); **59**, 223 (1909). — Trier, Z. physiol. **86**, 148 (1913). — Eppler, Z. physiol. **87**, 233 (1913).

Cadmiumbromiddoppelsalze: Decker und v. Fellenberg, Ann. **356**, 300, 303 (1907).

Perchlorate: Hofmann, Metzler und Höbold, B. **43**, 1080 (1910).

Die normalen

Goldchloriddoppelsalze[1])

haben die Zusammensetzung:

$$R \cdot HCl \cdot AuCl_3$$

und werden gewöhnlich wasserfrei erhalten[2]).

Beim Umkrystallisieren verlieren sie leicht Salzsäure und gehn in die „modifizierten" Salze $RAuCl_3$ über[3]).

Man setze daher beim Lösen der Goldchloriddoppelsalze dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser oder Alkohol etwas konzentrierte Salzsäure zu[4])[7]). Auch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol[5]) oder Essigester[6]) ist gelegentlich von Vorteil.

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 Goldgehalt[7]).

Platinchloriddoppelsalze[8]).

Gewöhnlich entfallen in diesen Salzen auf ein Atom Platin zwei stickstoffhaltige Gruppen, die Aminopyridine geben indessen nach der Formel $2(C_5H_6N_2HCl) \cdot PtCl_4$ zusammengesetzte Platinverbindungen[9]).

Während viele Chloroplatinate wasserfrei erhalten werden, hat man auch Salze mit 1, 2, $2^1/_2$, 3, 5 und 6 Molekülen Krystallwasser erhalten; das Salz des Benzoyloxyacanthins[10]) enthält sogar 8 Moleküle.

Über wechselnden Krystallwassergehalt der Chloroplatinate von Betain und Trigonellin: Trier, Z. physiol. **85**, 381 (1913). Hier auch weitre Literaturangaben.

Krystallalkohol hat man bei dem Doppelsalz des Aminoacetaldehyds[11]) (2 Mol.) und dem der 4.6-Dimethylnicotinsäure[12]) (4 Mol.) konstatiert.

Über Dimorphie bei Platindoppelsalzen siehe Willstätter, B. **35**, 2702 (1902).

Über die Analyse der Platindoppelsalze siehe S. 213, 221, 282 und 295, ferner Mylius und Förster, B. **24**, 2429 (1891).

Manche platinchlorwasserstoffsauren Salze erleiden beim Erhitzen mit Wasser die Andersonsche Reaktion[13]), indem sie unter Verlust von zwei

---

[1]) Siehe auch S. 281.

[2]) Krystallwasserhaltige Salze: Biedermann, Arch. **221**, 182 (1883). — Brandes und Stöhr, J. pr. (2), **53**, 504 (1896). — Willstätter, B. **35**, 2700 (1902).

[3]) Siehe Anm. 8 auf S. 282.

[4]) Fenner und Tafel, B. **32**, 3220 (1899). — Paal und Ubber, B. **36**, 505 (1903). — Stoermer und Fincke, B. **42**, 3126 (1909). — Trowbridge, Soc. Ind. **28**, 230 (1909).

[5]) Bergh, Arch. **242**, 425 (1904).

[6]) Koenigs, B. **37**, 3249 (1904).

[7]) E. Fischer, B. **27**, 167 (1894); **35**, 1593 (1902). — Willstätter, B. **35**, 597, 2700 (1902). — Willstätter und Ettlinger, Ann. **326**, 125 (1903).

[8]) Siehe auch S. 221, 282 und 295.

[9]) Hans Meyer, M. **15**, 176 (1894).

[10]) Pommerehne, Arch. **233**, 150 (1895).

[11]) E. Fischer, B. **26**, 94 (1893).

[12]) Altar, Ann. **237**, 185 (1887).

[13]) Ann. **96**, 199 (1855). — Werner und Fassbender, Z. an. **15**, 123 (1897).

Molekülen Salzsäure in Verbindungen vom Typus $R \cdot PtCl_4$ übergehn, die schwach gelb und in Wasser unlöslich zu sein pflegen.

Besonders leicht erfolgt diese Reaktion beim Thiazolchloroplatinat[1]).

Sowohl sauerstoff- als auch schwefelhaltige Substanzen sind unter Umständen befähigt, die Rolle von Basen zu spielen und mit Mineralsäuren Salze und u. a. mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze zu liefern, die sich vom vierwertigen Sauerstoff bzw. Schwefel ableiten lassen.

Zur Charakterisierung solcher Substanzen sind namentlich die

Eisenchloriddoppelsalze

geeignet[2]), die aus Eisessig (ev. unter Zusatz von Salzsäure oder Eisenchlorid) umkrystallisiert werden können.

Doppelsalze von Alkaloiden mit Salzsäure und Ferrichlorid hat Scholtz[3]) dargestellt. Diese Verbindungen sind leicht rein und meist in gut krystallisiertem Zustand zu erhalten, wenn man die Lösung des salzsauren Alkaloids mit Ferrichlorid und hierauf mit konzentrierter Salzsäure versetzt, wodurch sie sämtlich ausgefällt werden. Es verbindet sich stets 1 Mol. des salzsauren Alkaloids mit 1 Mol. Ferrichlorid; die Farbe der Salze schwankt von hellgelb bis dunkelbraunrot.

Fällung von Aminosäuren mit Phosphorwolframsäure: Schulze und Winterstein, Z. physiol. **35**, 210 (1902). — Skraup, M. **25**, 1351 (1904). — Levene und Beatte, Z. physiol. **47**, 149 (1906). — Barber, M. **27**, 379 (1906). — E. Fischer, Unters. üb. Aminos. (1906), S. 18. — Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 307, 311, 315 (1908). — E. Fischer und Bergmann, Ann. **398**, 99 (1913). — Im allgemeinen sind die Phosphorwolframate der Diaminosäuren von jenen der Monoaminosäuren durch geringere Löslichkeit unterschieden. Doch sind auch die Derivate der $\delta$-Aminovaleriansäure (Ackermann), der $\gamma$-Aminobuttersäure (Abderhalden) und der $\delta$-Methylaminovaleriansäure in Wasser sehr schwer löslich.

Trennung von Cystin und Tyrosin mittels Phosphorwolframsäure: Plimmer: Bioch. Journ. **7**, 311 (1913). Siehe S. 315.

Phosphormolybdänsäure: Seiler und Verda, Ch. Ztg. **27**, 1121 (1903).

Silicowolframsäure: Spallino, Gazz. **43** II, 482 (1913). Nicotin.

**4. Über Acylierung von Basen siehe S. 766 ff.**

## C. Reaktionen der Aminosäuren.

Nach Hofmeister[4]) zeigen die aliphatischen Aminosäuren folgende Reaktionen:

1. Ihre Lösung färbt sich mit wenig Ferrichlorid 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[5]).

[1]) Willstätter und Wirth, B. **42**, 1919 (1909).

[2]) Decker und v. Fellenberg, Ann. **356**, 290 (1907). — Scholtz, Arch. **247**, 534 (1909). — Siehe auch S. 277 über die Analyse dieser Salze.

[3]) Ber. pharm. Ges. **18**, 44 (1908).

[4]) Ann. **189**, 121 (1877).

[5]) Siehe dazu aber S. 807.

3. Sie besitzen ausgesprochnes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit[1]).

4. Sie reduzieren Mercuronitratlösungen, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme.

5. Sie werden durch Mercurisalze aus neutraler Lösung nicht gefällt, wohl aber

6. durch Merkurinitrat und Merkurisulfat bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumcarbonat.

Der Geschmack der Aminosäuren[2]) steht in einer gewissen Abhängigkeit von ihrer Struktur.

Süß schmecken fast alle einfachen α-Aminosäuren der aliphatischen Reihe. Von den beiden aktiven Leucinen schmeckt aber die l-Verbindung fade und ganz schwach bitter, die d-Verbindung ausgesprochen süß, das racemische Leucin schwach süß[3]).

Einen ähnlichen Unterschied, wenn auch nicht so ausgeprägt, zeigen die beiden Valine[4]).

Über verschiednen Geschmack bei optischen Isomeren siehe auch Piutti, B. **19**, 1691 (1886): d- und l-Asparagine, und Menozzi und Appiani, Atti Linc. (5), **2**, 421 (1893): d- und l-Glutamin.

Bei den β-Aminosäuren tritt der süße Geschmack zurück; β-Aminobuttersäure ist fast geschmacklos und β-Aminoisovaleriansäure schmeckt sehr schwach süß umd hinterher schwach bitter.

γ-Aminobuttersäure ist gar nicht mehr süß, sondern hat nur einen schwachen, faden Geschmack.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Oxyaminosäuren, denn Serin (α-Amino-β-oxypropionsäure) und α-Amino-γ-oxyvaleriansäure sind recht süß, während dem Isoserin (β-Amino-α-oxypropionsäure) diese Eigenschaft gänzlich fehlt.

α-Pyrrolidincarbonsäure schließt sich den aliphatischen Verbindungen an, denn sie schmeckt stark süß. Die Pyrrolidin-β-carbonsäuren sind geschmacklos oder schwach bitter[5]).

Anders liegen die Verhältnisse in der fettaromatischen Gruppe. Phenylaminoessigsäure ($C_6H_5CHNH_2COOH$) und Tyrosin sind nahezu geschmacklos, sie schmecken ganz schwach fad, etwa wie Kreide. Im Gegensatz dazu steht das Phenylalanin ($C_6H_5CH_2CHNH_2COOH$), das süß ist. γ-Phenyl-α-aminobuttersäure dagegen hat unangenehmen, ins Bittere gehenden Geschmack[6]).

Bei den zweibasischen Aminosäuren zeigen sich ebenfalls Unterschiede.

So schmeckt Glutaminsäure schwach sauer und hinterher fade, während Asparaginsäure stark sauer ist, ungefähr wie Weinsäure.

Von den aromatischen Aminosäuren schmeckt o-Aminobenzoesäure

---

[1]) Siehe dazu aber S. 807.

[2]) Sternberg, Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann), Physiol. Abt. **1898**, 451; **1899**, 367. — E. Fischer, B. **35**, 2662 (1902). — Levene, Z. physiol. **41**, 100 (1904). — Hültenschmitt, Diss. Bonn (1904), S. 9, 81. — Sternberg, B. d. pharm. Ges. **1905**, Heft 2. — E. Fischer und Blumenthal, B. **40**, 106 (1907). — Ehrlich, B. **40**, 2555 (1907). — Gauchmann, Diss. Berlin (1909). — Siehe auch S. 1004.

[3]) E. Fischer und Warburg, B. **38**, 3997 (1905).

[4]) E. Fischer, B. **39**, 2328 (1906).

[5]) Pauly und Hültenschmitt, B. **36**, 3362 (1903).

[6]) E. Fischer und Schmitz, B. **39**, 356 (1906).

(Anthranilsäure) intensiv süß[1]) und ebenso 6-Nitro-2-Aminobenzoesäure, die mindestens 50mal so süß ist als Rohrzucker[2]). Sehr süß schmeckt auch 2-Nitro-4-Aminobenzoesäure[3]). Auch m-Aminobenzoesäure besitzt noch säuerlichsüßen Geschmack[4]).

Geschmack hydroaromatischer Aminosäuren: Skita und Levi, B. **41**, 2927 (1908).

Die Überführung von fetten $\alpha$-Aminosäuren in ihre diazotierten Ester gibt nach Curtius[5]) ein bequemes Mittel an die Hand, um in sehr charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenenfalls ein Stoff vom Verhalten einer Aminosäure die Amingruppe im nicht substituierten Zustand enthält. Im kleinen lassen sich nämlich die Diazoverbindungen der Fettsäureester leicht und einfach auf folgende Weise darstellen.

Man bringt etwas von der zu prüfenden Substanz — wenige Zentigramme genügen in der Regel — in ein Reagensrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol in einem Uhrglas auf dem Wasserbad, 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 Sirup zurück, der das Chlorhydrat der esterifizierten Aminosäure repräsentiert.

Man löst, um den salzsauren Aminosäureester in die Diazoverbindung überzuführen, den beim Verdunsten des Alkohols gebliebenen Rückstand im Reagensrohr in möglichst wenig kaltem Wasser, schichtet reichlich Äther darüber und setzt dann einige Tropfen konzentrierte wäßrige Natriumnitritlösung zu. Die wäßrige Flüssigkeit wird alsbald gelb und trüb; zugleich tritt geringe Stickstoffentwicklung auf, da immer noch etwas freie Salzsäure vorhanden ist. Man schüttelt daher sofort mit Äther aus, um die gebildete Diazoverbindung weitergehender Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den Ester 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 Ester der entsprechenden gechlorten Säure, der sich durch den gänzlich veränderten, intensiven Geruch bemerkbar macht.

Jochem[6]) empfiehlt zum qualitativen Nachweis 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 und behandelt mit der molekularen Menge Natriumnitritlösung, die 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 reichlichen Chlorsilberniede-

[1]) Fritzsche, Ann. **39**, 84 (1841).
[2]) Kahn, B. **35**, 3863 (1902).
[3]) Bogert und Kropff, Am. soc. **31**, 841 (1909).
[4]) Salkowski, Ann. **173**, 70 (1874). — Kekulé, Benzolderivate II, 331 (1882).
[5]) B. **17**, 959 (1884). — Die übrigen Aminosäuren zeigen diese Reaktion nicht, sondern gehn glatt in Oxysäuren über. Curtius und Müller, B. **37**, 1261 (1904).
[6]) Z. physiol. **31**, 119 (1900).

schlag. Die Entstehung von chlorsubstituierten Fettsäuren vom Glykokoll aufwärts macht sich überdies schon durch das Auftreten öliger Tropfen bemerkbar.

Herzog[1]) führt die Chlorhydrate der $\alpha$-Aminosäuren in der Kälte vorsichtig mit Silbernitrit[2]) in die $\alpha$-Oxysäuren über und behandelt deren Silbersalze mit Jod, wie beim Nachweis der Milchsäure[3]).

Zur Charakterisierung von Aminosäureestern sind besonders die Pikrate geeignet[4]).

Durch Kochen von Tyrosin oder Asparaginsäure mit Bleioxyd und Wasser werden fast unlösliche Bleisalze dieser Säuren erhalten; eine Tatsache, die zu berücksichtigen ist, wenn man Gemische von Aminosäuren mit Bleioxyd von Schwefelsäure oder Salzsäure befreien will[5]).

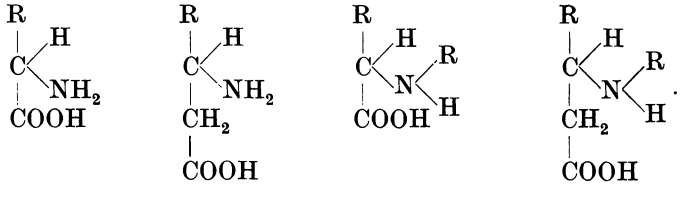
Über die Einwirkung von Hypochloriten auf Aminosäuren siehe Langheld, B. **42**, 2360 (1909).

Identifizieren von Aminosäuren durch erschöpfende Methylierung: Engeland, B. **42**, 2962 (1909); **43**, 2662 (1910). — Novak, B. **45**, 834 (1912).

Trennung der Leucinfraktion: Levene und van Slyke, Journ. Biol. Ch. **6**, 391 (1909).

Die aliphatischen $\alpha$- und $\beta$-Aminosäuren (auch die in diesen Stellungen hydroxylierten) geben beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit Kupferoxyd tiefblaue Lösungen (Kupfersalze). Die $\gamma$-, $\delta$- und $\varepsilon$-Aminosäuren sind dagegen nicht befähigt Kupfersalze zu liefern[6]).

Kober und Sugiura[7]) haben hierauf eine mikrochemische Methode für den Nachweis von Substanzen gegründet, die eine der in den folgenden Formeln wiedergegebne Struktur besitzen:



Dabei bedeutet R irgendeinen positivierenden Rest, wie Wasserstoff, $CH_3$,$C_2H_5$, eine Aminosäure oder eine Kombination von Aminosäuren; also alle Polypeptide und Peptone.

Mit Natriumhypobromit lassen sich die $\alpha$-Aminosäuren zu den nächst niedern Aldehyden abbauen[8]).

Über die sogenannte Ninhydrinreaktion (Farbenreaktion mit Triketohydrindenhydrat) der $\alpha$-Aminosäuren: Ruhemann, Soc. **97**, 1438 (1910); **99**, 792 (1911); **101**, 780 (1912). — Abderhalden, Abwehrfermente des tie-

[1]) Festschr. f. Adolf Lieben, 1906, S. 441. — Ann. **351**, 264 (1907).
[2]) E. Fischer und Skita, Z. physiol. **33**, 190 (1901).
[3]) Herzog und Leiser, M. **22**, 357 (1901).
[4]) E. Fischer, B. **34**, 454 (1901).
[5]) Levene und van Slyke, Journ. Biol. Ch. **8**, 285 (1910).
[6]) H. und E. Salkowski, B. **16**, 1193 (1883). — E. Fischer und Zemplén, B. **42**, 4883 (1909).
[7]) Am. soc. **35**, 1548 (1913). — Siehe auch Kober und Sugiura, Journ. Biol. Ch. **13**, 1 (1912). — Am. **48**, 383 (1912).
[8]) Langheld, B. **42**, 392, 2360 (1909).

rischen Organismus 1913. — Halle, Loewenstein und E. Přibram, Bioch. **55**, 357 (1913). — Neuberg, Bioch. **56**, 500 (1913). — Herzfeld, Bioch. **59**, 249 (1914).

### Carbaminoreaktion von Siegfried[1]).

Bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien werden aliphatische[2]) Aminosäuren durch $CO_2$ in Salze der Carbaminocarbonsäuren übergeführt, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + Ca(OH)_2 + CO_2 = \begin{array}{l} CH_2NHCOO \\ | \qquad\quad | \\ COO\text{———}Ca \end{array} + 2H_2O$$

Diese „Carbaminoreaktion" liefern auch andre amphotere Aminokörper, wie Peptone und Albumosen. Die Reaktion gestattet zweierlei Anwendungen, erstens die Bestimmung der Quotienten $\frac{CO_2}{N}$, zweitens die Abscheidung und Trennung der Aminokörper. Der Quotient $\frac{CO_2}{N} = \frac{1}{x}$ gibt an, wieviel Kohlendioxyd, als Molekül berechnet, die N-Atome der betreffenden Verbindungen addieren. Er wurde bei Monoaminosäuren und der Diaminosäure Lysin als $\frac{1}{1}$ gefunden, d. h. die $NH_2$-Gruppen dieser Verbindungen reagieren quantitativ bei der Carbaminoreaktion. Von andern Spaltungsprodukten der Eiweißkörper liefern Arginin einen Quotienten $\frac{1}{4}$, Histidin $\frac{1}{3}$, d. h. von den vier N-Atomen des Arginins reagiert eines, ebenso eines von den dreien des Histidins. Harnstoff und Guanidin reagieren gar nicht.

Die $NH_2$-Gruppen der Polypeptide reagieren quantitativ, die NH-Gruppen bis zu einem gewissen Grad. Einen ähnlichen Quotienten wie Tripeptide liefern die Trypsinfibrinpeptone.

Die Abscheidung und Trennung von Aminokörpern wird durch die relative Schwerlöslichkeit der Bariumsalze der Carbaminosäuren und die leichte Regenerierbarkeit der Aminokörper aus diesen ermöglicht. So läßt sich Glykokoll fast quantitativ von Alanin trennen. Auf diesem Weg gelingt auch die Darstellung aschefreier Albumosen und Peptone aus salzhaltigen Verdauungsgemischen.

Beispielsweise werden in der wäßrigen Lösung von 75 g Glykokoll in 6 Litern Wasser 0.3 kg Bariumhydroxyd gelöst. In die auf 6° abgekühlte Lösung wird bis zur Entfärbung von Phenolphthalein Kohlendioxyd geleitet, nochmals Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion zugefügt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit kaltem, barytalkalischem Wasser gewaschen. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Wasserbad mit Wasser unter Zusatz von etwas Kohlensäure oder Ammoniumcarbonat zersetzt, filtriert und das Filtrat eingedampft.

---

[1]) Z. physiol. **44**, 85 (1905); **46**, 402 (1906); **50**, 171 (1907). — B. **39**, 397 (1906). — D. R. P. 188 005 (1906). — Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Ch., Wiesbaden 1907, S. 53. — Siegfried und Neumann, Z. physiol. **54**, 423 (1908). — Liebermann, Z. physiol. **58**, 84 (1908). — Birchard, Diss. Leipzig (1909), 22. — Schutt, Diss. Leipzig (1912). — Siegfried und Schutt, Z. physiol. **81**, 260 (1912).

[2]) Die an den aromatischen Kern gebundene $NH_2$-Gruppe ist ebenfalls imstande, quantitativ ein Molekül $CO_2$ zu binden, wenn eine zu ihr in p-Stellung befindliche OH-Gruppe vorhanden ist. Auch p-Phenylendiamin bindet ziemlich viel $CO_2$, mehr als einer $NH_2$-Gruppe entspricht. Sulze, Arch. Physiol. **136**, 792 (1911).

Die Bestimmung des Quotienten $\frac{CO_2}{N}$ erfolgt derart, daß man beim Zersetzen des carbaminocarbonsauren Salzes einerseits das abgeschiedne Calcium-(Barium)-Carbonat, anderseits im Filtrat den Stickstoff bestimmt.

Gegenwart von Alkohol, der beim spätern Aufkochen des Filtrats die Abscheidung von Calciumcarbonat verursacht, bewirkt einen den Quotienten vergrößernden Fehler. Daher ist eine Lösung von Phenolphthalein in Kalkwasser anzuwenden[1]).

### Ausführung der Reaktion[2]).

Die verdünnte Lösung der Substanz wird in Eiswasser gut gekühlt, einige Kubikzentimeter Kalkmilch zugefügt und unter öfterm Umschwenken Kohlendioxyd eingeleitet, bis einige Tropfen Phenolphthalein neutrale Reaktion anzeigen. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Zufügens von Kalkmilch und Einleiten von Kohlendioxyd bis zum Neutralisationspunkt wird ein größrer Überschuß von Kalkmilch zugegeben, umgeschüttelt und rasch auf der Nutsche, ohne nachzuwaschen, abgesaugt. Das Filtrat wird mit etwa dem doppelten Volumen ausgekochten Wassers versetzt und in einem mit abwärts gebognem Natronkalkrohr verschlossnen Kölbchen aufgekocht. Die Lösung muß immer alkalisch bleiben. Von dem abgeschiednen Calciumcarbonat wird nach dem Erkalten auf gewogenem Goochtiegel abgesaugt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag im Trockenschrank bei 120° bis zu konstantem Gewicht getrocknet und gewogen. Filtrat und Waschwasser werden im Kjeldahlkolben mit einem Teil der zum Aufschluss verwendeten 20 ccm Schwefelsäure angesäuert, eingedampft und die Stickstoffbestimmung unter Zusatz der restlichen Schwefelsäure und von Kaliumsulfat, zuletzt von Kaliumpermanganat, vorgenommen.

Der Zusatz des doppelten Volumens abgekochten Wassers zu der Lösung des Carbaminosalzes geschieht aus dem Grund, weil sich in konzentrierter Lösung beim Aufkochen ein kleiner Teil des überschüssig zugesetzten Kalkhydrats, das in heißem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, neben dem Calciumcarbonat absetzt und dadurch einen Fehler bei der Wägung bedingen kann. Dieser Fehler kann zwar bei sehr vorsichtigem Arbeiten vermieden werden, ist aber bei Verdünnung der Lösung a priori ausgeschlossen.

Über die Bildung von Uramidosäuren mit Harnstoff und Barytwasser: Baumann und Hoppe-Seyler, B. **34**, 1874 (1901). — Lippich, B. **39**, 2953 (1906); **41**, 2953, 2974 (1908).

Formoltitration der Aminosäuren S. 579.

### Aromatische Aminosäuren.

Die aromatischen Aminosäuren lassen sich, auch in Form ihrer Ester, mittels Azofarbstoffbildung bestimmen.

So verfährt Erdmann[3]) zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters folgendermaßen:

0.7473 g Ester wurden in 20 ccm Salzsäure gelöst und mit 7.5 ccm Nitritlösung von 5 Proz. diazotiert, so daß noch nach 10 Minuten freie salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Eiskühlung ist nicht er-

[1]) Siegfried, Z. physiol. **52**, 506 (1907).
[2]) Hitschmann, Diss., Leipzig (1907), S. 57.
[3]) B. **35**, 24 (1902).

forderlich, da die Diazoverbindung verhältnismäßig beständig ist. Die Lösung wurde mit Wasser auf genau 100 ccm verdünnt.

Ferner wurden 0.5 g β-Naphthol (durch Destillation im Vakuum gereinigt, Siedepunkt 157° bei 11 mm) in 0.5 ccm Natronlauge und 150 ccm Wasser unter Zusatz von 15 g kohlensaurem Natrium gelöst. Diese Lösung wurde mit der in eine Bürette gefüllten Diazolösung titriert.

Es zeigte sich bei Zusatz von

69.9 ccm noch schwache Reaktion mit der Diazoverbindung,
70.4 „ keine Reaktion, weder mit der Diazoverbindung, noch mit der Naphthollösung,
70.9 „ schwache Gegenreaktion mit der Naphthollösung.

Der Verbrauch war also 70.4 ccm Diazoverbindung auf 0.5 g Naphthol. Es berechnet sich hieraus für die gesamte Diazoverbindung 0.7102 g Naphthol, entsprechend 0.7449 g Anthranilsäuremethylester = 99.7 Proz. der angewendeten Menge.

Titration der Arsanilsäuren: Benda, B. **41**, 2368 (1908); **42**, 3620 (1909).

Bei der Acylierung aromatischer o-Aminosäuren entstehn leicht Anhydride[1]).

### Verhalten von Aminosäuren der Pyridinreihe.

Die Aminosäuren der Pyridinreihe verhalten sich beim Diazotieren je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden.

α-Aminonicotinsäure läßt sich nach Philips[2]) in verdünnter Schwefelsäure leicht diazotieren, liefert aber mit alkalischer β-Naphthollösung keine Spur von Farbstoff. Ebenso verhält sich β-Aminopicolinsäure[3]) und β-Aminoisonicotinsäure[4]).

α′-Aminonicotinsäure dagegen[5]) läßt sich weder in verdünnt schwefelsaurer, noch in konzentriert salzsaurer Lösung, wohl aber in konzentriert schwefelsaurer Lösung diazotieren. Ebenso verhält sich α′-Amino-β′-Nitronicotinsäure, die selbst in konzentrierter Schwefelsäure nur teilweise umgesetzt wird[6]), ferner γ-Amino-αα′-Lutidindicarbonsäure[7]) und γ-Aminonicotinsäure[8]).

## D. Reaktionen der aromatischen Diamine.

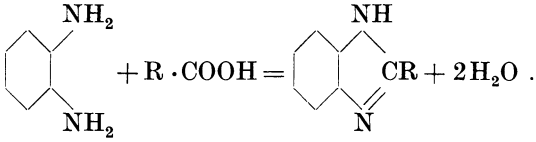
Die drei Klassen der Diamine zeigen in vielen Reaktionen durchaus verschiednes Verhalten.

### a) Reaktionen der Orthodiamine.

1. Einwirkung organischer Säuren[9]). Beim Erhitzen von Orthodiaminen mit organischen Säuren bilden sich Imidazole, „Anhydrobasen“,

[1]) Hans Meyer, Mohr und Köhler, B. **40**, 997 (1907). — Bogert und Seil, Am. soc. **29**, 529 (1907).
[2]) Ann. **288**, 254 (1895).
[3]) Kirpal, M. **29**, 230 (1908).
[4]) Kirpal, M. **23**, 929 (1902).
[5]) Marckwald, B. **27**, 1323 (1894).
[6]) Marckwald, B. **27**, 1335 (1894).
[7]) Marckwald, B. **27**, 1325 (1894).
[8]) Kirpal, M. **23**, 246 (1902).
[9]) Hobrecker, B. **5**, 920 (1872). — Ladenburg, B. **8**, 677 (1875); **10**, 1123 (1877). — Wundt, B. **11**, 826 (1878). — Hübner, Ann. **208**, 278 (1881); **209**, 339 (1881); **210**,

nach der Gleichung:



Zu ihrer Darstellung kocht man das Diamin mit käuflicher reiner Ameisensäure, Eisessig oder Propionsäure 5—6 Stunden am Rückflußkühler, oder das Chlorhydrat der Base mit dem Natriumsalz der entsprechenden Fettsäure[1]), destilliert den größten Teil der überschüssigen Säure ab und gießt in Wasser. Die entstandene Base bleibt gelöst und wird erst durch Alkalizusatz gefällt.

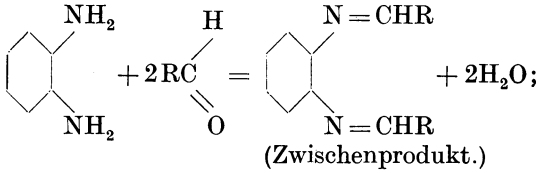
Die Anhydrobasen sind bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig, lassen sich aus saurer Lösung nicht mit Äther ausschütteln und geben schön krystallisierende Platin- und Golddoppelsalze und schwerlösliche Pikrate.

Mit Säureanhydriden[2]) und Benzoylchlorid[3]) entstehn Diacylderivate, die aber leicht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anhydrobasen übergeführt werden können.

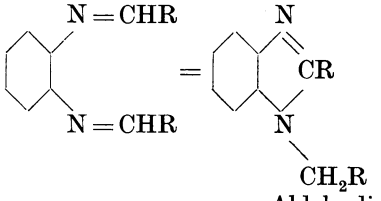
2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S. 798.

3. Einwirkung von Aldehyden (Ladenburg[4]).

Aldehyde wirken auf Orthodiamine nach dem Schema:



(Zwischenprodukt.)



Aldehydin.

Die entstehenden Substanzen sind starke Basen und werden durch Kochen mit verdünnten Säuren nicht gespalten.

Ihre Chlorhydrate bilden sich, wenn man salzsaures Diamin mit Aldehyd digeriert, unter Freiwerden eines Moleküls Salzsäure.

328 (1881). — Bamberger und Lorenzen, Ann. **273**, 272 (1893). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 73. — Verhalten gegen Ortho-Dicarbonsäuren: R. Meyer, Ann. **327**, 1 (1903).

[1]) Paulus, Diss. Freiburg (1909).

[2]) Ladenburg, B. **17**, 150 (1884). — Bistrzycki und Hartmann, B. **23**, 1045, 1049 (1890). — Bistrzycki und Ulffers, B. **23**, 1876 (1890); **25**, 1991 (1892). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 79.

[3]) Hinsberg und Udránsky, Ann. **254**, 254 (1889). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 82.

[4]) B. **11**, 590, 600, 1648, 1653 (1878). — Hinsberg, B. **19**, 2025 (1886); **20**, 1585 (1887). — O. Fischer und Wreszinski, B. **25**, 2711 (1892). — Hinsberg und Funcke, B. **26**, 3092 (1893); **27**, 2187 (1894).

Man kann daher in der Regel die Orthodiamine von den Isomeren unterscheiden, indem man ein Pröbchen des Chlorhydrats mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten lang auf 110—120° erwärmt. Orthoverbindungen geben dann zu reichlicher Salzsäureentwicklung Anlaß:

$$R(NH_2)_2 \cdot 2HCl + 2C_6H_5CHO = RN_2CC_6H_5CH_2C_6H_5 \cdot HCl + 2H_2O + HCl.$$

In einzelnen Fällen läßt indessen diese Methode im Stich.

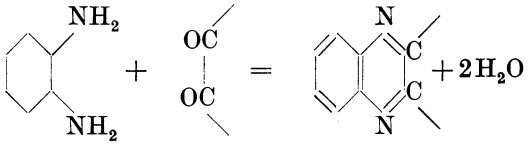
4. Verhalten gegen Rhodanammonium: (Lellmann[1]).

Orthodiamine sind von ihren Isomeren auch dadurch zu unterscheiden, daß ihre Dirhodanate beim Erhitzen auf 120—130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $CxHy\langle^{NH}_{NH}\rangle CS$ bilden, die durch heiße alkoholische Bleilösung nicht entschwefelt werden, zum Unterschied von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $CxHy(NHCSNH_2)_2$ 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 Rhodanammonium, 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.

5. Verhalten gegen Allylsenföl: Lellmann[2]).

6. Chinoxalinreaktion (Hinsberg[3]).

Mit 1·2-Diketoverbindungen reagieren die Orthodiamine nach der Gleichung:



unter Bildung von Chinoxalin-, bzw. Azinderivaten.

Am glattesten erfolgt die Reaktion mit Phenanthrenchinon[4]). Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung der zu prüfenden Substanz mit einem Tropfen konzentrierter heißer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig und kocht kurze Zeit auf. Ist ein Orthodiamin vorhanden, so entsteht schon während des Kochens ein voluminöser, aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrt.

Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca. $^1/_2$ mg) 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, die mit derselben Leichtigkeit reagiert wie der freie Aldehyd.

Behufs Darstellung der Base trägt man die fein gepulverte Sulfitverbindung

[1]) Ann. **228**, 249, 253 (1885).

[2]) Ann. **221**, 1 (1883); **228**, 199, 249 (1885). — Würthner, Diss., Tübingen (1884).

[3]) Ann. **237**, 327, 342 (1886). — B. **16**, 1531 (1883); **17**, 318 (1884); **18**, 1228, 2870 (1885); **19**, 483, 1253 (1886). — Lawson, B. **18**, 2422 (1885). — Brunner und Witt, B. **20**, 1026 (1887).

[4]) Mit Diacetyl: Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 88.

in geringem Überschuß in eine auf 50—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 ausgeschiedne Chinoxalin ab, trocknet über festem Kali und destilliert.

Die Chinoxaline geben meist schwer lösliche Oxalate, Platin- und Quecksilberdoppelsalze und Fällungen mit Ferrocyankalium.

Nietzki hat das krokonsaure Kalium als Diaminreagens empfohlen[1]). Eine Lösung desselben erzeugt beim bloßen Vermischen mit den Salzen der Orthodiamine eine meist dunkelfarbige Fällung des entsprechenden Krokonchinoxalins.

Über andre Kondensationsreaktionen der Orthodiamine: Sandmeyer, B. **19**, 2650 (1886). — Billeter und Steiner, B. **20**, 229 (1887). — Grieß und Harrow, B. **20**, 281, 2205, 3111 (1887). — Hinsberg, B. **20**, 495 (1887); **22**, 862 (1889); **27**, 2178 (1894). — Autenrieth und Hinsberg, B. **25**, 604 (1892). — O. Fischer und Harris, B. **26**, 192 (1893).

### b) Reaktionen der Metadiamine.

1. Bei der Einwirkung organischer Säuren entstehn in Wasser schwer lösliche, durch Äther aus der sauren Flüssigkeit extrahierbare Säureamide.

2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S. 798.

3. Chrysoidinreaktion[2]).

Metadiamine lassen sich in neutraler und schwach mineralsaurer Lösung direkt mit diazotiertem Anilin zu Diaminoazoverbindungen, den sog. Chrysoidinen, kuppeln.

Die Darstellung derselben geschieht durch Vermischen einer 1 proz. Lösung des Diazobenzolsalzes mit 10 proz. Diaminlösung, wobei ein roter Niederschlag entsteht. Durch Auflösen des so entstandenen Chrysoidinsalzes in kochendem Wasser, Fällen der auf 50° erkalteten, etwa 10 proz. Lösung mit Ammoniak, Krystallisation aus 30 proz. 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 entstehn die in festem Zustand nicht beständigen, carminroten, 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 Aldehyden[3]). Hierbei entstehn, wie bei den Monoaminen (S. 823), leicht spaltbare indifferente Körper.

5. Verhalten gegen Rhodanammonium[4]). Bei der wie für die Orthodiamine angegebenen Behandlung scheidet sich reichlich schwarzes Schwefelblei ab (siehe S. 812).

---

[1]) B. **19**, 2727 (1886). — Nietzki und Benkiser, B. **19**, 776 (1886).

[2]) Hofmann, B. **10**, 213 (1877). — Grieß und Hofmann, B. **10**, 388 (1877). — Witt, B. **10**, 350, 654 (1877); **21**, 2420 (1888). — Grieß, B. **15**, 2196 (1882). — Caro, B. **25**, R. 1088 (1892). — Trillat, Bull. (3), **9**, 567 (1893). — Siehe S. 506.

[3]) Schiff und 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).

[4]) Lellmann, Ann. **228**, 248 (1885).

6. Verhalten gegen Senföle: Lellmann[1]), gegen Thiocarbonylchlorid: Billeter und Steiner[2]).

### 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 gehn die Paradiamine in Chinone über, die an ihrem stechenden Geruch erkannt werden können. Die Reaktion wird meist durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt. Quantitativ verläuft sie nach Meldola und Evans[3]) 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, entstehn blaue bis violette, oder karmoisinrote, schwefelhaltige Farbstoffe (Bamberger[4]), Lauth[5]), Bernthsen[6]).

b) Indaminreaktion[7]).

Paradiamine geben mit ein wenig primärem Monoamin (Anilin) gemischt auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung eine intensiv grüne bis blaue Färbung. Beim Kochen mit Wasser schlägt die Farbe in Rot um.

c) Indophenolreaktion[8]).

Gemische von Paradiaminen mit Phenolen ($\alpha$-Naphthol) in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln (unterchlorigsaurem Natrium) versetzt geben dunkelblaue Färbung.

Man kann auch das Diamin mit alkalischer $\alpha$-Naphthollösung und Kaliumbichromat oxydieren und dann mit Essigsäure fällen.

Über die Verwertung der Indophenolreaktion für die quantitative technische Analyse von Paradiaminen teilt Walter[9]) 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 ccm davon ab, gibt sie in eine 2 l fassende Porzellanschale, fügt zwei Hände voll zerschlagenes Eis, 50 ccm 40 proz. Essigsäure sowie Wasser bis zu halber Füllung hinzu und nachher auf einmal unter Rühren 100 ccm 10 proz. Kaliumbichromatlösung. Von der Flüssigkeit bringt man nun mit dem Glasstab 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

[1]) a. a. O.
[2]) B. **20**, 229 (1887).
[3]) Proc. **5**, 116 (1891).
[4]) B. **24**, 1646 (1891).
[5]) C. r. **82**, 1442 (1876).
[6]) Ann. **230**, 73, 211 (1885); **251**, 1 (1889).
[7]) Witt, B. **10**, 874 (1877); **12**, 931 (1879). — Nietzki, B. **10**, 1157 (1877); **16**, 464 (1883).
[8]) D. R. P. 15 915 (1881). — Köchlin und Witt, Dingl. **243**, 162 (1882). — Möhlau, B. **16**, 2843 (1883). — Nölting und Thesmar, B. **35**, 650 (1902).
[9]) Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation, Gebr. Jänecke, Hannover 1903, S. 24.

genug zugesetzt war, bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Tupfen ein blauer Streifen. Ist das der Fall, so fügt man dem Schaleninhalt immer je 5 ccm Bichromatlösung unter Rühren zu und probiert in gleicher Weise, bis jene Zone verschwindet. 100 ccm Bichromat entsprechen 18 kg Anilin und jede weitern 5 ccm davon 500 g mehr, also 120 ccm 20 kg Anilin, die als Chlorhydrat in Wasser gelöst, nach der Indaminbildung im Kochkessel, dessen Inhalt zuzufügen waren.

Diese technische Titrierung läßt sich auch für p-Phenylendiamin und andre p-Diamine benutzen, wenn diese gleich in Lösung weiter verarbeitet werden sollen. Man versetzt einen bestimmten Teil davon mit 1 Molekül Anilin als Chlorhydrat — berechnet vom Herstellungsmaterial z. B. p-Nitroanilin ausgehend auf den höchsten möglichen Gehalt an p-Diamin — fügt bei stark mineralsauren Lösungen essigsaures Natrium, 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 verschiednen Anilinmengen 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 das Monoacetylderivat ganz besonders als Grundsubstanz wegen seiner leichten Reindarstellung — Nietzki, B. **17**, 343 (1884) — und Haltbarkeit; man verseift eine abgewogne Menge mit kochender verdünnter Schwefelsäure, fügt Wasser, essigsaures Natrium sowie Essigsäure hinzu (eine größre Menge der letztern 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 die Indaminbildung rascher erfolgt als die Einwirkung des Chromats bzw. der Chromsäure auf das Anilin und Diamin allein.

d) Safraninreaktion[1]).

Beim Kochen eines p-Diamins mit 2 Molekülen Monoamin (Anilin, o-Toluidin), Salzsäure und Kaliumbichromat oder Braunstein und Oxalsäure entstehn 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 fluorescieren stark gelbrot. Charakteristisch sind die schwerlöslichen Nitrate.

Beispielsweise werden die Xylosafranine folgendermaßen dargestellt:

4.5 g Xylylendiamin (1 Mol.), 6.2 g Anilin (2 Mol.), 10 g konzentrierte Salzsäure (3 Mol.) und 5 g Oxalsäure (1 Mol.) werden in 500 g Wasser gelöst und in der Kälte auf 20 g aus Permanganat hergestelltes, in 150 g Wasser aufgeschlemmtes Mangandioxyd gegossen. Es bildet sich sofort das dunkelblaue Indamin. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Safraninbildung beendigt. Man filtriert die dunkelrote Lösung und erhitzt sie während einiger Minuten unter Zusatz von Calciumcarbonat 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 mikroskopischen Nadeln ausfällt. Man reinigt durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Kochsalzlösung.

[1]) Witt, B. **12**, 931 (1879); **28**, 1579 (1895); **29**, 1442 (1896); **33**, 315, 1212 (1900). — Bindschedler, B. **13**, 207 (1880); **16**, 865 (1883). — Nietzki, B. **16**, 464 (1883). Nölting und Thesmar, B. **35**, 649 (1902).

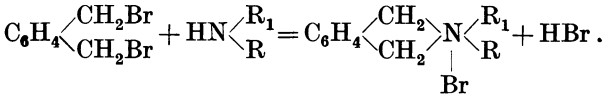
Zweiter Abschnitt.

# Imidgruppe.

## A. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine.

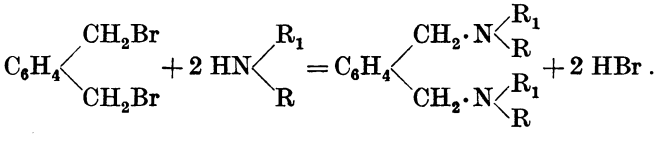
1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff siehe S. 762.
2. Acylierung der Imidbasen siehe S. 818.
3. Reaktion von Hinsberg S. 773.
4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid[1]).

Sekundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagenzien aufeinander wirken:



Diese Ammoniumverbindungen sind meist gut krystallisierende Körper, die aus der Lösung in Chloroform durch Äther sofort krystallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehn allerdings sirupartige 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 S. 782.

5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan[2]).

Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw., liefern ausschließlich quartäre, leicht zu fassende Piperidiniumverbindungen:

$$(CH_2)_5Br_2 + 2\,NHR_2 = (CH_2)_5 : NR_2Br + R_2NH,HBr,$$

die auch bei den aromatischen Basen das Hauptreaktionsprodukt darstellen, neben kleinen Mengen tertiärer Pentamethylendiaminbasen $R_2N \cdot (CH_2)_5NR_2$, die nur dann als einziges Produkt auftreten, wenn der Benzolkern in o-Stellung zum Stickstoff substituiert ist.

6. Verhalten gegen Thionylchlorid[3]).

Während die primären Amine Thionylamine bilden, in denen beide Wasserstoffatome der $NH_2$-Gruppe durch Thionyl ersetzt sind und die leicht durch Wasser und Alkali zerstört werden, liefern die aliphatischen sekundären Amine (auch Piperidin usw.) den Harnstoffen ähnlich zusammengesetzte Substanzen von schwach basischem Charakter, die gegen Alkali und Wasser recht beständig sind, von Säuren aber momentan zersetzt werden.

---

[1]) Scholtz, B. **31**, 1707 (1898); **47**, 2166 (1914).
[2]) v. Braun, B. **41**, 2158 (1908).
[3]) Michaëlis und Godchaux, B. **23**, 553 (1890); **24**, 763 (1891). — Michaëlis, Ann. **274**, 178 (1893). — B. **28**, 1012 (1895).

Auf aromatische und fettaromatische sekundäre Amine wirkt dagegen Thionylchlorid überhaupt nicht ein.

7. Verhalten gegen Phosphortrichlorid[1]).

Mit Phosphortrichlorid geben die aliphatischen sekundären Amine N-Chlorphosphine $R_2N \cdot PCl_2$, die leicht erhalten werden, wenn man auf 2 Moleküle Amin 1 Molekül Phosphortrichlorid einwirken läßt:

$$2\,R_2NH + PCl_3 = R_2N \cdot PCl_2 + R_2NH_2Cl\,.$$

Man wendet zweckmäßig nicht zu große Aminmengen an, etwa 10 g, und läßt diese unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid (das in einem Reagensglas enthalten ist) hinzutropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstab so lange durchgearbeitet bis sie vollständig gleichförmig geworden ist und dann mit trocknem Äther in ein Kölbchen gespült. Man filtriert nach ein- bis zweistündigem Stehn möglichst rasch, oder gießt klar ab, wäscht mit Äther nach und entfernt diesen vom meist trüben Filtrat durch Destillation auf dem Wasserbad. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird dann im luftverdünnten Raum fraktioniert.

Die Chlorphosphine bilden im allgemeinen an der Luft rauchende, stechend riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser untersinken und allmählich von diesem zersetzt werden.

Ähnliche Derivate werden mit Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid, Arsenchlorür, Siliciumchlorid und Borchlorid erhalten.

8. Einwirkung von Nitrosylchlorid (Solonina[2]).

Die Reaktion geht nach den Gleichungen:

$$RR_1NH + NOCl = RR_1N \cdot NO + HCl$$
$$RR_1NH + HCl = RR_1NH \cdot HCl$$

unter Bildung von Nitrosaminen und Chlorhydraten der Amine vor sich. Über die Ausführung der Reaktion siehe S. 784.

9. Einwirkung von salpetriger Säure (Bildung von Nitrosaminen[3]).

Sekundäre Amine werden von salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$RR_1NH + NO \cdot OH = RR_1N \cdot NO + H_2O$$

in Nitrosamine verwandelt.

Zu ihrer Darstellung versetzt man die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Amins mit konzentrierter 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, nitrose Gase in die ätherische Lösung des Imins einzuleiten.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure werden die Imine aus den Nitrosaminen regeneriert:

$$RR_1N \cdot NO + 2HCl = RR_1NH \cdot HCl + NOCl\,.$$

Die Nitrosamine bilden indifferente gelbe bis gelbrote Öle, in der aromatischen Reihe auch oftmals krystallisierbar, die in Wasser unlöslich und meist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig sind. Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaktion[4]).

---

[1]) Michaëlis und Luxembourg, B. **29**, 711 (1896).

[2]) Russ. **30**, 449 (1898).

[3]) Hofmann, Ann. **75**, 362 (1850). — Geuther, Ann. **128**, 151 (1863). — Heintz, Ann. **138**, 319 (1866). — E. Fischer, B. **9**, 114 (1876). — Siehe auch S. 784.

[4]) Liebermann, B. **7**, 248 (1874). — V. Meyer und Janny, B. **15**, 1529 (1882).

Über die Umlagerung aromatischer Nitrosamine durch alkoholische Salzsäure zu kernnitrosierten Aminen: O. Fischer und 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 NO · OH.

Dagegen werden nach Bannow[1]) auch tertiäre aliphatische und ebenso tertiäre aromatische[2]) Amine zum Teil in Nitrosamine verwandelt, indem eine Alkylgruppe in Form von Aldehyd abgespalten wird, ja sie können sogar bis zum Ammoniak abgebaut werden[3]).

10. Einwirkung von Zinkäthyl, Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid siehe S. 784.

Weitre Reaktionen siehe S. 574 und 822.

## B. 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 Ammoniakrests.
4. Darstellung von Nitrosoderivat.
5. Methode von Zerewitinoff.

### a) Acylierung von Imiden (sekundären Aminen).

Hierzu können alle S. 519ff. und 766ff. angeführten Methoden dienen.

Da speziell die Acetylierung von Imiden in der Regel leicht ausführbar ist, kann man auch eine von Reverdin und De la Harpe[4]) angegebene, indirekte Methode benutzen.

Man wägt in einem Kölbchen, das mit Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbad erhitzt werden kann, ca. 1 g der zu analysierenden Substanz und fügt so rasch wie möglich eine bekannte, etwa 2 g betragende Menge Essigsäureanhydrid hinzu.

Am besten hält man das Anhydrid in einem Tropffläschchen vorrätig, das vor und nach dem Zugeben des Essigsäureanhydrids gewogen wird.

Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überläßt das Gemisch etwa $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst. (Das Verfahren ist speziell für Monomethylanilin ausgearbeitet, daher bei resistentern Imiden entsprechend Einwirkungsdauer und Temperatur zu modifizieren, eventuell ist die Reaktion im Rohr auszuführen.)

Nach beendigter Reaktion fügt man ungefähr 50 ccm Wasser hinzu und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbad, damit sich der Überschuß des Essigsäureanhydrids vollständig zersetzt.

Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und bestimmt die darin enthaltene Essigsäure mit titrierter Natronlauge.

Als Indicator dient Phenolphthalein.

---

[1]) M. u. J. **1**, 345. — Meisenheimer, B. **46**, 1154 (1913).

[2]) O. Fischer und Diepolder, Ann. **286**, 163 (1895). Hier auch ältere Literatur. — Baudisch, B. **39**, 4293 (1906). — Houben und Schottmüller, B. **42**, 3735 (1909). — Houben und Freund, B. **42**, 4823 (1909).

[3]) Schmidt, Ann. **267**, 260 (1892).

[4]) B. **22**, 1005 (1889). — Giraud, Ch. Ztg. Rep. **13**, 241 (1889).

Giraud[1]) empfiehlt, das Essigsäureanhydrid mit dem zehnfachen Volumen Dimethylanilin zu verdünnen und die Digestion in einer trocknen Stöpselflasche unter Umschütteln vorzunehmen. Vaubel[2]) verwendet als Verdünnungsmittel Xylol (7 Teile Anhydrid auf 100 Teile Xylol). Eine genau abgewogne Menge des Ölgemisches (1—2 g) wird mittels Hahnpipette in eine trockne Literflasche eingefüllt und mit 50 ccm Anhydrid-Xylol-Lösung versetzt. Die Flasche (Fig. 261) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in den ein Hahntrichter und ein mit diesem durch Gummischlauch versehenes Glasrohr eingefügt sind. In den Hahntrichter werden 300 ccm Wasser gefüllt, die nach einer Stunde einlaufen gelassen werden. Hierbei muß die durch das Wasser verdrängte Luft erst dieses passieren, wobei mitgerissene Anhydriddämpfe absorbiert werden. Es wird hierauf mit $^1/_3$n-Barytlösung und (nicht zu wenig) Phenolphthalein titriert und in analoger Weise der Titer des Anhydrid-Xylolgemisches gestellt. Die Methode ist auf 0.5—1 Proz. genau.

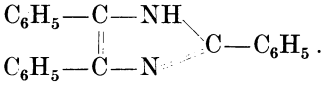


Fig. 261. Apparat nach Vaubel.

Auch die bei der Reaktion eintretende Temperatursteigerung kann zu quantitativen Messungen verwertet werden[3]).

Wenn eine Imidogruppe zwischen zwei Carbonylgruppen steht, so ist ihre basische Natur so weit abgeschwächt, daß Acetylierung entweder nicht mehr möglich oder das Acetylderivat unbeständig ist. So läßt sich Parabansäure nicht acetylieren, Styrylhydantoin gibt nur ein Monoderivat, in dem die nicht zwischen den beiden Carbonylgruppen befindliche Imidgruppe substituiert ist[4]). Das Diacetylhydantoin wird schon durch Wasser zum Monoderivat verseift[5]).

Möglicherweise liegen beim Anthranil[6]) die Verhältnisse ähnlich, wie sich ja auch Isatin und Indigo[7]) nur schwer acetylieren lassen, denn auch das negativierende Phenyl setzt die Acetylierbarkeit herab oder hebt sie völlig auf (Triphenylglyoxalin):



Ganz wesentlich kommen hier allerdings auch sterische Hinderungen in Betracht, wie sie Biltz[8]) namentlich auch bei den Diureinen fand.

Über analoge Verhältnisse bei der Nitrierung (Nitriminbildung) siehe Franchimont und Klobbie, Rec. **7**, 236 (1888); **8**, 307 (1889).

### b) Analyse von Salzen.

Über Analyse von Salzen, resp. Doppelsalzen der Imide gilt das S. 799 von der primären Amingruppe Gesagte.

### c) Abspaltung des Ammoniakrests.

Die Zerlegung der Imide gelingt zumeist durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, ev. Erhitzen im Einschmelzrohr.

[1]) Bull. (3), **7**, 142 (1892). — Reverdin und de la Harpe, Bull. (3), **7**, 121 (1892).
[2]) Ch. Ztg. **17**, 27 (1893).
[3]) Vaubel, Ch. Ztg. **17**, 465 (1893).
[4]) Biltz, B. **40**, 4799 (1907). — Vgl. Pinner und Spilker, B. **22**, 691 (1889).
[5]) Siemonson, Ann. **333**, 129 (1904).
[6]) Anschütz und Schmidt, B. **35**, 3473 (1902).
[7]) Heller, B. **36**, 2763 (1903). — Siehe auch S. 771.
[8]) B. **40**, 4806 (1907).

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit wird dann in üblicher Weise zur Bestimmung des Ammoniaks (resp. äquivalenter Amine) destilliert und der Überschuß der vorgelegten titrierten Salzsäure bestimmt.

d) Darstellung der Nitrosamine.

In manchen Fällen lassen sich die sekundären Amine mit salpetriger Säure nach der Gleichung:

$$R \cdot NH + HNO_2 = RN \cdot NO + H_2O$$

bestimmen[1]). Orthocyanbenzylamine bilden keine Nitrosamine[2]).

Zur Nitrosaminbildung dient die S. 789 beschriebene Methode.

Dieses Verfahren wird in der Praxis vielfach angewendet. In einzelnen Fällen wird auch das gebildete Nitrosamin selbst isoliert und gewogen[3]).

e) Methode von Zerewitinoff.

Siehe S. 570.

Dritter Abschnitt.

# Tertiäre Amine.

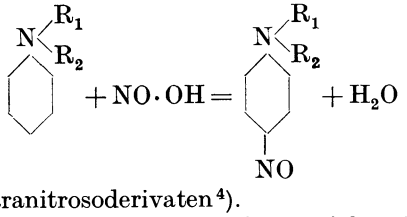
## A. Qualitative Reaktionen der tertiären Amine.

Bei den tertiären Aminen versagen die meisten Reaktionen der primären und sekundären Amine, die auf der Substitution des typischen Wasserstoffs beruhen, oder nehmen einen andern Verlauf.

1. Einwirkung von salpetriger Säure.

Auf Nitrilbasen der Fettreihe wirkt salpetrige Säure entweder gar nicht ein, oder sie wirkt zersetzend (siehe S. 818).

Fettaromatische tertiäre Amine reagieren dagegen nach der Gleichung:




unter Bildung von Paranitrosoderivaten[4]).

Das Nitrosodimethylanilin wird beispielsweise folgendermaßen dargestellt[5]). Zu einer gut gekühlten Lösung von 20 g Dimethylanilin in 100 g 20proz. Salzsäure fügt man unter Umrühren langsam eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit; nach etwa einstündigem Stehn saugt man das abgeschiedne, salzsaure Nitrosodimethylanilin ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach, suspendiert darauf in Wasser und zersetzt 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 salpetrige Säure auf aromatische Nitrilbasen (und sekundäre Basen) nitrierend unter Bildung von Nitronitroso- oder einfachen Nitro-

[1]) Gaßmann, C. r. **123**, 133 (1897).

[2]) O. Fischer und Walter, J. pr. (2), **80**, 102 (1909).

[3]) Nölting und Boasson, B. **10**, 795 (1877). — Reverdin und De la Harpe, Ch. Ztg. **12**, 787 (1888).

[4]) Baeyer und Caro, B. **7**, 963 (1874).

[5]) Stoermer, B. **31**, 2523 (1898). — Haeußermann und Bauer, B. **31**, 2987 (1898); **32**, 1912 (1899).

und selbst Dinitroverbindungen[1]). Die Nitrogruppe geht in Parastellung[2]), falls diese unbesetzt ist, sonst in Ortho-[3]), seltener in Meta[4])-Stellung.

Tertiäre aromatische Basen mit besetzter Parastellung lassen sich nicht nitrosieren[5]), aber ebensowenig — letzteres offenbar infolge einer sterischen Hinderung der als Zwischenphase anzunehmenden Addition der salpetrigen Säure an das Stickstoffatom — mono- und diorthosubstituierte Basen[5])[6]).

2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid siehe S. 784.

3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure[7]).

Die tertiären Basen der Fett-, Benzol- und Pyridinreihe[8]) geben mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche Niederschläge von sauren Salzen der Formel:

$$(R_1R_2R_3N)_2 \cdot Fe(CN)_6H_4,$$

die farblos sind, aber sich beim Umkrystallisieren aus Wasser durch Bildung von Berlinerblau 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 konzentrierten Lösungen gefällt werden.

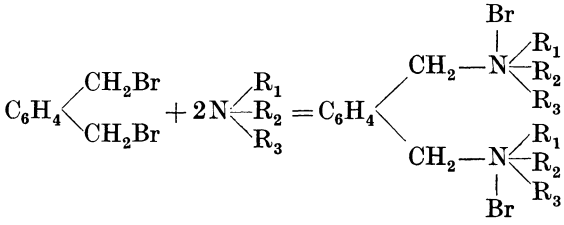
Zur Darstellung dieser Salze[9]) wird eine Ferrocyankaliumlösung in die ungefähr äquivalente Menge einer verdünnten Lösung des Chlorhydrats der tertiären Base eingetropft und der Niederschlag mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt und der Niederschlag kalifrei ist. Zuletzt wird dreimal mit Alkohol nachgewaschen.

Aus viel Alkohol sind diese Salze unzersetzt umkrystallisierbar.

Zur Analyse glüht man im Platintiegel und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd.

4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid[10]).

Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter direkter Vereinigung von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Xylylenbromid:



[1]) Anm. 5, vorige Seite.

[2]) Hübner, Ann. **210**, 371 (1881). — Grimaux und Lefèvre, C. r. **112**, 727—730 (1891). — Pinnow, B. **30**, 2857 (1897). Hierher gehört wohl auch Niementowski, B. **20**, 1890 (1887).

[3]) Michler und Pattinson, B. **17**, 118 (1884). — Rügheimer und Hoffmann, B. **18**, 2982 (1885). — Wurster und Schubig, B. **20**, 1811 (1887). — Pinnow, B. **27**, 3161 (1894); **28**, 3041 (1895).

[4]) Koch, B. **20**, 2460 (1887). Siehe Wurster und Sendtner, B. **12**, 1804 (1879).

[5]) Bauer und Suck, B. **12**, 1796 (1879).

[6]) Menton, Ann. **263**, 332 (1891). — Weinberg, B. **25**, 1610 (1892). — Friedländer, M. **19**, 627 (1898).

[7]) E. Fischer, Ann. **190**, 184 (1878).

[8]) E. Fischer und Raske, B. **43**, 1752 (1910).

[9]) Eisenberg, Ann. **205**, 266 (1880). — Motylewski, B. **41**, 801 (1908).

[10]) Scholtz, B. **31**, 1708 (1898). — Siehe auch S. 782.

Tertiäre aromatische Amine, auch gemischt fettaromatische, reagieren nicht mit Xylylenbromid.

Pyridin dagegen bildet ein Xylylendiammoniumbromid.

5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan[1]).

Es entstehn in allen Fällen ausschließlich Diammoniumbromide:

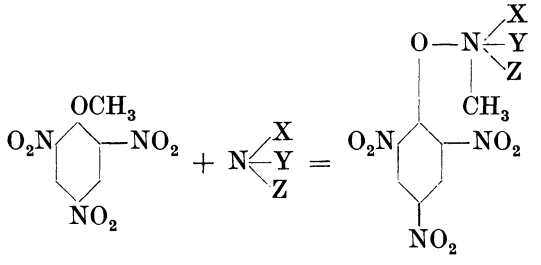
$$(CH_2)_5Br_2 + 2NR_3 = BrR_3N \cdot (CH_2)_5 \cdot NR_3Br,$$

die sich jedoch zur Charakteristik nur dann eignen, wenn eine tertiäre, cyclische Base vorliegt, denn die Derivate der Fettreihe sind im allgemeinen sehr hygroskopisch, die der aromatischen Reihe entstehn nur langsam.

6) Verhalten gegen unterchlorige Säure (Bildung von Dialkylchloraminen): Willstätter und Iglauer, B. **33**, 1636 (1900). — Hantzsch und Graf, B. **38**, 2156 (1905). — Meisenheimer, B. **46**, 1148 (1913).

7) Verhalten gegen Trinitroanisol[2]).

Trinitroanisol wird von tertiären Basen glatt addiert, wobei nach der Gleichung:



die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen gebildet werden. Diese Reaktion dürfte sich in vielen Fällen zur Charakterisierung tertiärer Basen eignen.

8) Einwirkung von Bromcyan: v. Braun, B. **33**, 1438 (1900).

9) Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden.

Acetyl- und Benzoylbromid wirken[3]) auf Dimethylanilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3COBr = C_6H_5N\begin{matrix}COCH_3\\CH_3\end{matrix} + CH_3Br.$$

Tertiäre Benzylamine $Ar—CH_2 \cdot N\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}$ werden von Essigsäureanhydrid oder Säurechloriden gespalten, z. B. nach dem Schema:

$$CH_3OC_6H_4—CH_2—N(CH_3)_2 + O\begin{matrix}COCH_3\\COCH_3\end{matrix} = CH_3OC_6H_4—CH_2—OCOCH_3 + \begin{matrix}\\CH_3CON(CH_3)_2\end{matrix}$$

Ähnlich scheinen sich die analog konstituierten cyclischen Verbindungen (Derivate des Tetrahydroisochinolins, Dihydro-$\alpha$-arylchinoline usw.) zu verhalten.

## B. Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen.

1. Trennung der aromatischen primären von den sekundären und tertiären Aminen mit Citraconsäure: Michaël, B. **19**, 1390 (1886).

---

[1]) v. Braun, B. **41**, 2164 (1908).
[2]) Kohn und Grauer, M. **34**, 1751 (1913).
[3]) Tiffeneau und Fuhrer, Bull. (4), **15**, 162 (1914).

2. Der sekundären von den tertiären Aminen mit salpetriger Säure: Heintz, Ann. **138**, 319 (1866).

3. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Benzaldehydbisulfit und Formaldehydbisulfit: D. R. P. 181 723 (1907).

4. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Benzolsulfochlorid S. 773.

5. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Oxalsäureäthylester: Hofmann, B. **3**, 776 (1870). — Siehe Knudsen, B. **42**, 4000 (1909) (Methylamine).

6. Der tertiären von den primären und sekundären Aminen mit Ferrocyankalium: E. Fischer, Ann. **190**, 183 (1878).

7. Der primären, sekundären und tertiären Basen mit Schwefelkohlenstoff: Hofmann, B. 8, 105, 461 (1875). — Grodzki, B. **14**, 2754 (1881). — Jahn, B. **15**, 1290 (1892).

8. Der primären von den sekundären und tertiären Basen mit Metaphosphorsäure: Schlömann, B. **26**, 1023 (1893). — D. R. P. 71 328 (1893). Siehe S. 780.

Siehe ferner: Lea, Jb. **1861**, 493. — Franchimont, Rec. **2**, 121, 343 (1883). — Hofmann, B. **16**, 559 (1883). — E. Fischer, B. **19**, 1929 (1886). — Delépine, C. r. **122**, 1064 (1896). — Gaßmann, C. r. **123**, 133 (1897). — Menschutkin, Russ. **32**, 40 (1900). — D. R. P. 125 573 (1901). — Potozki und Gwosdow, Russ. **35**, 339 (1903). — Sudborough und Hibbert, Proc. **20**, 165 (1904). — Ostromisslensky, B. **41**, 3024 (1908). — Freundler und Juillard, C. r. **148**, 289 (1909). — Hibbert und Wise, Proc. **25**, 119 (1909).

## C. Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine.

### 1. Titrimetrische Methode von Schiff[1]).

Primäre und sekundäre Amine reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, wobei unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehn.

Durch ein Molekül Aldehyd wird daher aus einem Molekül Aminbase ein Molekül, aus einer Iminbase ein halbes Molekül Wasser abgespalten. Als besonders geeignet zu diesen Umsetzungen hat sich der Önanthaldehyd erwiesen. 139 Volume desselben scheiden nach der Gleichung:

$$R \cdot NH_2 + C_7H_{14}O = C_7H_{14}NR + H_2O$$

2 Atome Wasserstoff als Wasser ab, 0.7 ccm entsprechen also 0.01 g H.

Wägt man das Molekulargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Zentigrammen ab, so geben je 0.7 ccm der zur vollständigen Reaktion verbrauchten Önantholmenge ein Atom Wasserstoff an. Löst man 69.5 ccm Önanthol in Benzol zu 100 ccm, so entspricht jeder Kubikzentimeter einem Zentigramm Wasserstoff.

Ausführung des Versuchs:

In einem kleinen Reagenszylinder wägt man 2—4 g Base ab, löst sie im zwei- bis dreifachen Volum Benzol, fügt einige Gramme geschmolzenes Chlorcalcium in erbsengroßen Stückchen zu und läßt das Önanthol oder dessen Lösung in Benzol tropfenweise zufließen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung starke Trübung hervor, die durch das Chlor-

[1]) Spl. **3**, 370 (1864). — Ann. **159**, 158 (1871).

calcium beim schwachen 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 dann sogleich mit einer Wasserschicht, und die weitre 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 obern Teil der Benzollösung gemischt hat.

2. Methode der erschöpfenden Methylierung von Hofmann[1]).

Primäre, sekundäre und tertiäre Basen sind befähigt, Jodmethyl zu addieren, und zwar werden bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl und Kali von den primären Basen drei, von den sekundären zwei Methylgruppen, 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 die Bestimmung des Metalls der entsprechenden Platindoppelsalze oder Chloraurate, so erhält man Aufschluß über die Zahl der eingetretenen $CH_3$-Gruppen.

Noch verläßlicher ist in diesem Fall die Bestimmung der an den Stickstoff gebundenen Alkylgruppen nach Herzig und Hans Meyer (Seite 839). Die quaternären Jodide führt man entweder durch Schütteln ihrer wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid oder durch Behandeln mit Silberoxyd und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure in die Chloride über[2]). Statt Jodmethyl wird in neurer Zeit meist Dimethylsulfat verwendet[3]).

Die Hofmannsche Methode hat, namentlich für die Erforschung der Pflanzenstoffe, sehr großen Wert[4]).

Ihre Anwendung ist indessen durch die Unfähigkeit mancher, namentlich fettaromatischer und aromatischer Amine, sowie Chinolinbasen[5]), Halogenammoniumverbindungen zu liefern, beschränkt[6]).

Manchmal[7]) reagiert allerdings Dimethylsulfat in Fällen, wo Jodmethyl versagt. Man pflegt dann wohl auch die Base mit Dimethylsulfat, Benzol und Magnesiumoxyd zu kochen[8]) (siehe S. 827).

[1]) B. **3**, 767 (1870). — v. Braun, B. **42**, 2532 (1909). — Engeland, B. **42**, 2963 (1909); **43**, 2662 (1910). — Dankworth, Arch. **250**, 632 (1912). — Siehe auch die Zitate Anm. 4.

[2]) Direkte Addition von $ClCH_3$: Traube und Dudley, B. **46**, 3840 (1913).

[3]) Literatur Johnson und Guest, Am. soc. **32**, 761 (1910). — Siehe ferner Novák, B. **45**, 834 (1912).

[4]) Siehe z. B. Miller, Arch. **240**, 494 (1902). — Willstätter und Veraguth, B. **38**, 1975 (1905). — Emde, Arch. **244**, 250 (1906). — Willstätter und Heubner, B. **40**, 3870 (1907). — Willstätter und Bruce, B. **40**, 3980 (1907). — Gaebel, Arch. **248**, 215 (1910). — Knorr und Roth, B. **44**, 254 (1911). — McDavid, Perkin und Robinson, Soc. **101**, 1218 (1912). — O. Fischer, B. **47**, 104 (1914). — Abnormaler Verlauf der Reaktion beim $\gamma$-Conicein: Hofmann, B. **18**, 109 (1885).

[5]) Decker, B. **24**, 1984 (1891); **33**, 2275 (1900); **36**, 261 (1903).

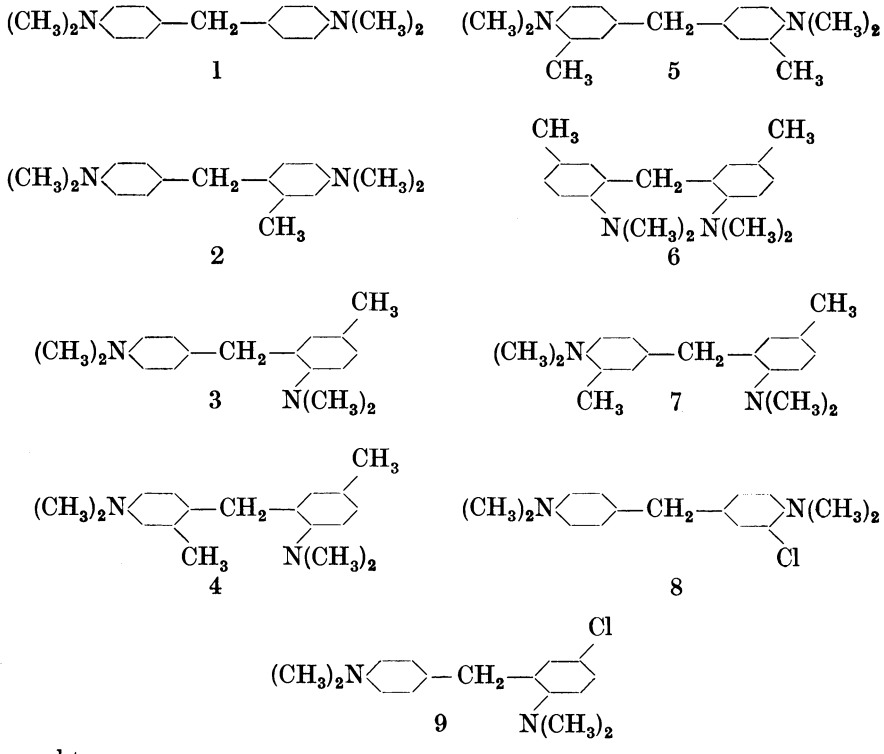
[6]) Claus und Hirzel, B. **19**, 2790 (1886). — Wedekind, B. **32**, 511 (1899). — Häussermann, B. **34**, 38 (1901). — Ann. **318**, 90 (1901). — Morgan, Proc. **18**, 87 (1902).

[7]) Gadomska und Decker, B. **36**, 2487 (1903). — Decker, B. **38**, 1144 (1905).

[8]) Berger, Diss., Leipzig (1904), S. 20.

Daß sich hierbei auch sterische Einflüsse geltend machen können, zeigen die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus[1]), Pinnow[2]) und Decker[3]). Danach verhindern bei aromatischen Aminen zwei in den Orthostellungen zur Aminogruppe befindliche Substituenten (Alkyl, Phenyl, Brom, $NO_2$, $NHCOCH_3$) die Bildung der quaternären Base; einfach substituierte Orthostellung erschwert die Alkylierung ebenfalls oder verhindert sie vollständig[4]). Durch Besetzung der Orthostellung wird übrigens selbst die Bildung der sekundären und tertiären Basen sehr erschwert[5]). (Vgl. übrigens Pinnow a. a. O.)

Sehr merkwürdige Beobachtungen haben v. Braun und Kruber[6]) an den Diphenylmethanbasen:



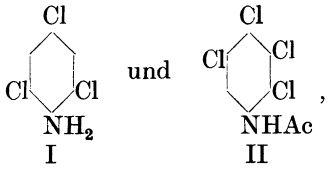
gemacht.

Die in beiden Kernen orthosubstituierten Amine (5, 6, 7) nehmen an keinem der beiden Stickstoffe weitres Jodmethyl (Bromcyan, Jodacetonitril) auf, während die nur in einem Kern orthosubstituierten (1, 2, 3, 4, 8, 9) ebenso leicht, wie die sterisch gar nicht behinderten, und zwar in beiden Hälften des Moleküls reagieren. (Chemische Fernwirkung.)

---

[1]) B. **33**, 345, 1967 (1900). — Siehe auch Hofmann, B. **5**, 718 (1872); **18**, 1824 (1885).
[2]) B. **32**, 1401 (1899).
[3]) Siehe hierzu auch Bischoff, Jahrbuch der Chemie **1903**, 172.
[4]) Pinnow, B. **34**, 1129 (1901). — Fries, Ann. **346**, 190 (1906). — Jackson und Clarke, Am. **36**, 412 (1906).
[5]) Effront, B. **17**, 2347 (1884). — Friedländer, M. **19**, 624 (1898). — Schliom. J. pr. (2), **65**, 252 (1902).
[6]) B. **46**, 3470 (1913).

Nach dem D. R. P. 180 203 (1907) lassen sich die Verbindungen:




I II

also primäre diorthohalogenisierte oder einfach orthosubstituierte, acylierte Imine, in üblicher Weise gar nicht (I) oder nur sehr schwer (II) alkylieren.

Die Alkylierung gelingt aber mit größter Leichtigkeit, wenn man an Stelle der Amine deren Natriumverbindungen mit Halogenalkyl zur Reaktion bringt.

a) Darstellung von Natrium- bzw. Natriumkaliumaminverbindungen der primären und sekundären aromatischen Amine[1]).

Diese entstehn leicht beim Erhitzen der Basen mit metallischem Natrium und Ätzkali, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist.

50 g trocknes, pulverisiertes Ätzkali werden in einem eisernen Kessel im Salpeterbad auf 200° (im Bad gemessen) gebracht, unter Umrühren 11.5 g metallisches Natrium eingetragen und nun langsam unter Benutzung eines Rückflußkühlers 47.5 g Anilin zufließen gelassen. Das Anilin wird rasch und vollständig aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht aus einer rotbraunen, krystallinischen Masse. Metallisches Natrium ist nicht mehr vorhanden.

Je mehr Ätzkali angewendet wird und je höher die Temperatur der erhitzten Mischung von Alkali und metallischem Natrium ist, um so rascher reagiert das Amin.

b) Verfahren von Titherley[2]). Dasselbe fußt auf der Reaktion zwischen Aminen und Natriumamid und dürfte für die Laboratoriumspraxis vorteilhafter sein als das oben beschriebene.

Es reagieren nur aromatische Amine (Imine), deren Stickstoffrest also durch den negativierenden cyclischen Rest substituiert ist, aber aus dem gleichen Grund auch aliphatische Säureamide:

$$R \cdot CONH_2 + NaNH_2 = R \cdot CO \cdot NHNa + NH_3 .$$

Beispiel: Natriumdiphenylamin.

Ein inniges Gemisch von 10 g Diphenylamin (1 Mol.) und 2 g Natriumamid (1 Mol.) wird im Leuchtgasstrom erhitzt. Die Reaktion beginnt beim Schmelzpunkt des Diphenylamins (55°) und wird durch Erhitzen auf 200° beendet. Eventuell überschüssiges Diphenylamin verflüchtigt sich und das Reaktionsprodukt hinterbleibt als in der Kälte rasch krystallisierende, seidenglänzende Nadeln vom Smp. 265°.

Die Reaktion ist in wenigen Minuten beendet.

Säureamide reagieren schon in Lösungen, etwa von Benzol. Man kocht 2—4 Stunden mit dem fein gepulverten Natriumamid am Rückflußkühler.

Zur erschöpfenden Methylierung der aromatischen Basen empfiehlt sich das Verfahren von Nölting[3]), nämlich Kochen mit Sodalösung ($3^1/_2$ Mol.) und Jodmethyl in 25 Teilen Wasser ($3^1/_2$ Mol.) am Rückflußkühler. Die Reaktion dauert gewöhnlich ziemlich lange (20—30 Stunden).

[1]) D. P. A. 42 760 (1906). — Zusatz von Katalysatoren: E. P. 11 335 (1908).

[2]) Soc. **71**, 464 (1897). — Meunier und Desparmet, C. r. **144**, 273, 1907. — Siehe auch Wohl und Lange, B. **40**, 4728 (1907).

[3]) B. **24**, 563 (1891).

Basen der Fettreihe pflegt man unter Druck (auf 100—150°) zu erhitzen. Um die Reaktion zu beendigen, erhitzen E. Fischer und Windaus das nach Nölting erhaltene Reaktionsprodukt, das durch Ausäthern und Abdampfen des Äthers gewonnen wurde, mit 1.1 Teilen Jodmethyl und 0.3 Teilen Magnesiumoxyd im geschlossnen Rohr 20 Stunden auf 100°[1]).

Der Zusatz des Oxyds, das 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 zur Lösung des quaternären Jodids mit Wasser oder Alkohol ausgekocht. Zur Reinigung wird ev. noch aus wäßriger Lösung mit starker Natronlauge ausgefällt oder aus Chloroform umkrystallisiert, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden.

Gegenseitige Verdrängung von Alkylen: Wedekind, B. **35**, 766 (1902). — Scholtz, B. **37**, 3633 (1904). — Jones und Hill, Proc. **23**, 290 (1907). — Soc. **91**, 2083 (1907).

Jodhydrate statt Alkylaten: Wedekind, B. **36**, 3797 (1903). — Schwenk, Diss. Freiburg (1903).

Sehr beachtenswert ist noch eine Beobachtung von Freund[2]) und von Freund und Becker[3]), wonach mit der Anlagerung von Methyl an Stickstoff eine Abspaltung von Methyl, das an Sauerstoff gebunden war, verknüpft sein kann.

Ähnliche Beobachtungen haben schon früher Roser und Heimann gemacht[4]), vor allem aber Knorr[5]).

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$\begin{cases} OCH_3 \\ \\ N \end{cases} + JCH_3 = \begin{cases} OCH_3 \\ \diagup J \\ NCH_3 \end{cases} = \begin{cases} O \\ \\ NCH_3 \end{cases} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ J \end{matrix}.$$

Alkylierung von Basen mit Dimethylsulfat:
Claesson und Lundvall, B. **13**, 1700 (1880).
D. R. P. 79 703 (1895). — D. R. P. 102 634 (1899).
Ullmann und Naef, B. **33**, 4307 (1900).
Ullmann und Wenner, B. **33**, 2476 (1900).
Ullmann und Marié, B. **34**, 4307 (1901).
Pinner, B. **35**, 4141 (1902).
Ullmann, Ann. **327**, 104 (1903).
Decker, B. **38**, 1147 (1905).
Feuerlein, Diss. Zürich 1907.
Siehe auch Seite 824.

Verhalten der Schiffschen Basen gegen Jodmethyl: Hantzsch und Schwab, B. **34**, 822 (1901).

---

[1]) B. **33**, 1968 (1900). — D. R. P. 180 203 (1907). — Vgl. Harries und Klamt, B. **28**, 504 (1895).

[2]) B. **36**, 1523 (1903).

[3]) B. **36**, 1538 (1903).

[4]) Heimann, Diss., Marburg (1892). — Siehe auch Wheeler und Johnson, Am. **21**, 185 (1881); **23**, 150 (1882). — B. **32**, 41 (1899). — Roscoe Schorlemmer, Lehrbuch **8**, 314, 317 (1901).

[5]) Ann. **327**, 81 (1903). — B. **36**, 1272 (1903). — Über Pseudojodalkylate siehe Knorr und Rabe, Ann. **293**, 27, 42 (1896). — B. **30**, 927, 929 (1897). — Knorr, B. **30**, 922, 933 (1897). — Ann. **328**, 78 (1903).

Vierter Abschnitt.

# Reaktionen der Ammoniumbasen.

Die echten Ammoniumbasen reagieren sehr stark alkalisch, ziehen Kohlendioxyd aus der Luft an und lassen sich aus ihren Salzen in der Regel nicht durch Kali oder Natron, sondern bloß durch feuchtes Silberoxyd abscheiden[1]). 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 ausführbar[2]), wobei indes dann oft statt der primär entstehenden Ammoniumhydroxyde unter Wasserabspaltung tertiäre Basen oder Alkylidenverbindungen entstehn[3]).

Hantzsch und Kalb[4]) teilen die Ammoniumhydrate nach dem Grad ihrer Beständigkeit und der Art ihres Zerfalls in drei Klassen ein:

1. Stabile Ammoniumhydrate, auch im undissoziierten, festen Zustand beständig, also nicht freiwillig zerfallend; in Lösung völlige Analoga des Kaliumhydroxyds; Tetraalkylammoniumhydrate.

2. Labile Ammoniumhydrate mit Tendenz zum Übergang in Anhydride vom Ammoniaktypus. Ammoniumhydrate mit (ein bis vier) Ammoniumwasserstoffatomen. Tri-, Di-, Mono-Alkylammoniumhydrate, einschließlich des Ammoniumhydrats selbst. Schwache Basen.

3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten[5]). Nur in völlig dissoziiertem Zustand 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 Acridinreihe, aber auch die, welche aus vielen Farbstoffsalzen von chinoider Natur entstehn. 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 übergehn, etwa nach dem Schema:

$$HO \cdot R \vdots N + HCl = \left[HO \cdot R \vdots N\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right] = H_2O + R \vdots N \cdot Cl\,.$$

---

[1]) Abscheidung durch Kali in alkoholischer Lösung: Walker und Johnston, Soc. **87**, 955 (1905).

[2]) Feer und Königs, B. **18**, 2397 (1885). — Fischer und Kohn, B. **19**, 1040 (1886). — Conrad und Eckhardt, B. **22**, 776 (1889). — Claus und Howitz, J. pr. (2), **43**, 528 (1891).

[3]) Claus, J. pr. (2), **46**, 107 (1892).

[4]) B. **32**, 3109 (1898).

[5]) Literatur über Pseudoammoniumbasen: Roser, Ann. **272**, 221 (1892). — Hantzsch, B. **32**, 595 (1899). — Kehrmann, B. **32**, 1043 (1899). — Hantzsch und Kalb, B. **32**, 3109 (1899). — Baillie und Tafel, B. **32**, 3207 (1899). — Hantzsch und Sebaldt, Z. phys. **30**, 258 (1899). — Hantzsch und Osswald, B. **33**, 278 (1900). — Kehrmann, B. **33**, 400 (1900). — Hantsch, B. **33**, 752, 3685 (1900). — Decker, B. **33**, 1715, 2273 (1900).

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 andern Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Die Umwandlung läßt sich also so darstellen:

$$\left(\overset{\text{IV}}{\text{C}}\!=\!\overset{\text{V}}{\text{N}}\cdot + \text{OH}\right) \rightarrow \text{HO—C}\!:\!\overset{\text{III}}{\text{N}}\,.$$

Diese Isomerisation eines „zusammengesetzten Alkalihydrats" 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 Dissoziationsgrad des Kalis erzeugt:

$$\text{R}\!:\!\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{NaOH(AgOH)} = \text{R}\!:\!\text{N}\cdot\text{OH} + \text{NaCl(AgCl)}\,.$$

Die Ionen dieser echten Ammoniumbase treten aber allmählich zu der undissoziierten Pseudobase zusammen und verschwinden schließlich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird:

| Ionisierte echte Ammoniumbase | | Pseudoammoniumbase |
|---|---|---|
| $\text{R}\!:\!\text{N}\cdot + \text{OH}'$ | $\longrightarrow$ | $\text{HO}\cdot\text{R}\!:\!\text{N}\,.$ |

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 hier natürlich auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Die meisten Umwandlungen echter Ammoniumbasen in Pseudoammoniumbasen vollziehen sich aber so rasch, daß man sie elektrisch gerade noch in ihren letzten Stadien, manchmal sogar gar nicht mehr nachweisen kann. Aber auch in diesen Fällen läßt sich (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 letztres 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

[1]) Hantzch, B. **32**, 578 (1899).

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:

$$\underset{\text{neutral}}{R \vdots N \cdot Cl} + \underset{\text{alkalisch}}{NaOH} = \underset{\text{neutral}}{NaCl} + \underset{\text{neutral}}{HO \cdot R \vdots N}$$

und umgekehrt:

$$\underset{\text{neutral}}{HO \cdot R \vdots N} + \underset{\text{sauer}}{HCl} = \underset{\text{neutral}}{H_2O} + \underset{\text{neutral}}{R \vdots N \cdot Cl},$$

wobei im letztern Fall aus der Pseudobase wohl nicht direkt das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsprodukt:

$$HO \cdot R \vdots N\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}$$

entstehn dürfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid $R \vdots N \cdot Cl$ liefert.

Auch gewisse rein chemische Reaktionen können gelegentlich zur Diagnose von Pseudobasen dienen. Sie beruhen, wie die entsprechenden Reaktionen von Pseudosäuren, auf ihrer Indifferenz, sind also mehr negativer Art. Wie z. B. manche Pseudosäuren (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 trocknem 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 trocknen Säureanhydriden (z. B. $CO_2$, HCN) keine Salze; in beiden Fällen aus demselben Grund: 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, die durch Alkalien in Pseudoammoniumbasen übergehn, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisierten echten Ammoniumcyanide $R \vdots N \cdot CN$, die dem $K \cdot CN$ ganz analog sind; aber wie sich das echte Ammoniumhydrat zum nicht dissoziierten Pseudoammoniumhydrat isomerisiert, so geht auch das echte Ammoniumcyanid allmählich in das nicht dissoziierte Pseudoammoniumcyanid über, das sich durch seine Säurestabilität, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in indifferenten Flüssigkeiten, ebenso als echte organische Verbindung von dem isomeren, ionisierten Salz unterscheidet, wie die Pseudobase von der echten Base.

Andre „abnorme" Reaktionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumhydrate.

Aus gewissen echten, ionisierten, labilen Ammoniumhydraten entstehn 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 Carbinolderivaten; sie sind ätherartige Verbindungen von der Formel:

$$N \vdots R \cdot O \cdot R \vdots N \quad \text{und} \quad N \vdots R \cdot OC_2H_5 .$$

Endlich ist die auffallende Reaktionsfähigkeit der hier besprochenen Verbindungen hervorzuheben. So bilden sich aus vielen Pseudobasen, die doch Carbinole und sogar bisweilen tertiäre Alkohole sind, mit überraschender 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 entstehn die erwähnten Pseudoammoniumcyanide, $CN \cdot R{:}N$, meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen, $HO \cdot R{:}N$, durch Blausäure, 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 erstern gehören die Basen der Di- und Triphenylmethanreihe, dann gewisse Azoniumfarbstoffe, wie die Rosindone, Rosinduline und das Flavindulin. Nicht umlagerungsfähig sind die Basen der Safranine und Thiazime (Gruppe des Methylenblaus), weil sie sich in keine isomere Form mit andrer Stellung des Hydroxyls umwandeln können.

Die Tendenz zur Isomerisation ringförmiger Ammoniumhydrate in Pseudobasen verhält sich im allgemeinen umgekehrt wie die Festigkeit des Rings, dem der Ammoniumstickstoff eingefügt ist; sie ist im übrigen durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich an ein positivres Element, namentlich Kohlenstoff zu legen. So sind die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt nur tief eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehn langsam in Verbindungen vom Pseudotypus über; Alkylacridiniumhydrate isomerisieren sich in der Regel so rasch, daß nur besonders schwerfällige Moleküle, wie z. B. die Basen aus Phenylacridin, vorübergehend in der Form der echten Ammoniumhydrate bestehn.

### 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 des Kohlendioxyds aus der Luft, ja schon wegen des Kohlensäuregehalts des Wassers die Bildung von Carbonat und damit Rückgang der Leitfähigkeit, namentlich bei stärkern Verdünnungen kaum zu vermeiden 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 kohlensäurefreiem Leitfähigkeitswasser durch die genau berechnete Menge Baryt oder die ihrer Haloidsalze durch Silberoxyd direkt im Leitfähigkeitsgefäß zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten ohne Rücksicht auf das in ihnen suspendierte Bariumsulfat bzw. 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 Bariumsulfats bzw. Silberoxyds in Abzug zu bringen; doch ist dies bei mittlern 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 sind die schwerlöslichen Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure[1]), die 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 Überschuß an Kupfersulfat in gelinder Wärme. Aus der vom Ferrocyankupfer abfiltrierten Lösung fällt man das überschüssige Kupfer und die Schwefelsäure mit Barythydrat, entfernt den Überschuß des letztern entweder durch Kohlensäure oder durch die äquivalente Menge Schwefelsäure und erhält durch Verdunsten des Filtrats die freien Ammoniumhydroxyde resp. die Carbonate, aus denen nach Belieben alle andern Salze dargestellt werden können.

## Fünfter Abschnitt.

# Bestimmung der Nitrilgruppe.

### Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe.

1. Verseifbarkeit zu Säureamid und Säure siehe unter „Quantitative Bestimmung.

2. Überführbarkeit in Amidoxime.

Mit Hydroxylamin vereinigen sich die Nitrile nach der Gleichung[2]):

$$R \cdot C \vdots N + H_2N \cdot OH = R \cdot C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

zu Amidoximen, die sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Basen Salze bilden.

Erstere sind beständig, letztere zerfallen leicht bei Gegenwart von Wasser:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O = R \cdot C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2NOH.$$

Besonders charakteristisch sind die basischen Kupfersalze:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup N \cdot O \cdot Cu \cdot OH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix},$$

die beim Vermischen von Amidoximlösungen mit Fehlingscher Lösung ent-

---

[1]) E. Fischer, Ann. **190**, 188 (1878).

[2]) Lossen, Spl. **6**, 234 (1868). — Lossen und Schifferdecker, Ann. **166**, 295 (1873). — Tiemann und Krüger, B. **17**, 1685 (1884). — Nordmann, B. **17**, 2746 (1884). — Tiemann, B. **17**, 126 (1884); **18**, 1060 (1885); **22**, 2391 (1889); **24**, 435, 3420, 3648 (1891). — Jacoby, B. **19**, 1500 (1886). — Freund und Lenze, B. **24**, 2154 (1891). — Forselles und Wahlforß, B. **25**, R. 636 (1892). — Norstedt und Wahlforß, B. **25**, R. 637 (1892). — Eitner und Wetz, B. **26**, 2844 (1893). — Ley, B. **31**, 240 (1898). — Freund und Schönfeld, B. **34**, 3355 (1901). — Tröger und Volkmer, J. pr. (2), **71**, 236 (1905). — Tröger und Lindner, J. pr. (2), **78**, 1 (1908). — Wilhelmi, Diss. Berlin (1908), S. 33, 45. — Diels und Pillow, B. **41**, 1899 (1908). — Steinkopf, J. pr. (2), **81**, 102, 103, 110 (1910).

stehn[1]). Einwirkung von salpetriger Säure führt die Amidoxime ebenfalls in Säureamide über.

Beispiel: Überführung von Bisbenzoylcyanid in das Amidoxim $C_{16}H_{13}O_3N_3$ [2]).

Eine Lösung von 14 g Bisbenzoylcyanid in etwa 50 ccm Methylalkohol wird sehr vorsichtig auf 3° unterkühlt und mit einer ebenfalls stark gekühlten Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol (aus 5.2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Natrium) versetzt. Die Flüssigkeit bleibt noch kurze Zeit klar, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Krystallen ab. Man läßt zwei Stunden in Eiswasser stehn, filtriert ab, wäscht mit Methylalkohol, dann mit Äther aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 14 g. Zur Analyse wurde das Produkt sehr vorsichtig aus warmem Methylalkohol umkrystallisiert und mit Äther ausgewaschen. Die Verbindung ist in Alkalien mit gelber Farbe löslich, die wäßrige Lösung gibt die Eisenchloridreaktion.

Die Amidoxime geben Methyl- und Benzyläther.

Über die Darstellung derselben: Tröger und Lindner, J. pr. (2) **78**, 8 (1908).

Reduktion der Nitrile zu primären Aminen: Mendius, Ann. **121**, 129 (1862). — Ladenburg, B. **18**, 2957 (1885); **19**, 782 (1886). — Krafft und Moye, B. **22**, 811 (1889). — Freund und Schönfeld, B. **24**, 3355 (1891). — Sabatier und Senderens, C. r. **140**, 482 (1905). — Lasch, M. **34**, 1658 (1913), Phenylpropylamin aus Chlorphenyl-propionsäurenitril. — Rabe, B. **46**, 1024 (1913), Pyridinderivate.

## Zur quantitativen Bestimmung der Gruppe —C≡N

verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak oder die entstandenen Carboxylgruppen.

Die Verseifung der Nitrilgruppe[3]) gelingt gewöhnlich durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Salzsäure[4]), oder sogar durch Stehnlassen in der Kälte[5]). In diesem Fall destilliert man einfach die mit Lauge übersättigte verseifte Substanzlösung zum größten Teil ab und fängt das übergehende Ammoniak in titrierter und gemessener Salzsäure auf.

Oftmals erhält man gute Resultate beim Stehnlassen des Nitrils (ev. in Kältemischung) mit der homogenen Flüssigkeit, die aus 100 ccm Äther und 60 ccm rauchender Salzsäure entsteht[6]); diese Mischung bewährt sich auch sonst, z. B. zum Verseifen von Estern. Sie läßt sich stundenlang im Sieden erhalten, ohne von ihrer Stärke wesentlich einzubüßen und besitzt so niedern Siedepunkt, daß man unter der Zersetzungstemperatur auch sehr empfindlicher Substanzen bleiben kann.

---

[1]) Schiff, Ann. **321**, 365 (1902).

[2]) Diels und Pillow, B. **41**, 1899 (1908).

[3]) Siehe hierzu auch Rabaut, Bull. (3), **21**, 1075 (1899).

[4]) Claisen, B. **10**, 430, 845 (1877); **27**, 1295 (1894); **31**, 1898 (1898). — Ann. **194**, 261 (1878); **266**, 187 (1891). — Frank, Diss. Berlin (1909), S. 23, 38. — Alkoholische Salzsäure kann das entsprechende Carboxäthylderivat liefern: Diels und Pillow, B. **41**, 1894 (1908).

[5]) Tiemann und Friedländer, B. **14**, 1967 (1881).

[6]) Fittig, Ann. **299**, 25 (1898); **353** 11 (1907). — Über das Verhalten des „Chlorwasserstoffäthers". Hermer, Diss. Königsberg (1908). — Siehe auch S. 20.

Zur Verseifung des Chloroximidoessigesters z. B. werden[1]) 40 g Ester im Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit 200 ccm rauchender Salzsäure und sodann unter Kühlung langsam mit 120 ccm Äther versetzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Man läßt nun 5—6 Stunden am Rückflußkühler sieden, wobei die Temperatur sich zwischen 40 und 50° hält und nur äußerst wenig Chlorwasserstoff entweicht. Nach dem Erkalten wird 5—6 mal mit viel Äther ausgeschüttelt, ohne Wasser zuzusetzen, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit, getrocknet, unveränderter Ester mit Benzol entfernt und die zurückbleibende Säure aus siedendem Benzol gereinigt.

Außer Salzsäure werden zur Verseifung von Nitrilen noch Bromwasserstoffsäure[2]), Jodwasserstoffsäure[3]) und starke Schwefelsäure[4]) benutzt.

Eisessig und 50proz. Schwefelsäure verwendet Schlenk[5]). Auch dreistündiges Erhitzen mit 50proz. wäßriger Schwefelsäure auf 150° wird empfohlen[6]).

Läßt sich die Verseifung nur[7]) durch wäßrige oder alkoholische[8]) Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeiselschen Methoxylapparat verwenden und kohlensäurefreie Luft durch den Apparat schicken. In den Waschapparat kommt konzentrierte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der gebildeten Säure, das nach einer der beschriebenen Methoden analysiert wird.

Das Ammoniak wird in diesem Fall am besten als Platinsalmiak bestimmt.

Sehr geeignet für derartige Verseifungen resistentem Nitrile ist Erhitzen (z. B. von 1.5 g) mit Ätznatron (2.1 g) und 15 ccm Alkohol im Rohr auf 160—190°[9]) oder Kochen mit Natriumalkoholat.

Zur Verseifung der Cyanpyrene schmelzen Goldschmiedt und Wegscheider mit Ätzkali[10]).

Auch der Verseifung der Nitrilgruppe[11]) können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei ortho-[12]) und diorthosubstituierten

[1]) Houben und Kauffmann, B. **46**, 2835 (1913).

[2]) Gabriel und Posner, B. **27**, 2493 (1894). — Gabriel und Eschenbach, B. **30**, 3019 (1897). — Diels und Seib, B. **42**, 4064, 4070 (1909).

[3]) Janssen, Ann. **250**, 138 (1889). — Diels und Pillow, B. **41**, 1898 (1908).

[4]) Siehe nächste Seite, ferner Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Matton, Diss. Zürich, (1909), S. 44.

[5]) Ann. **368**, 295 (1909). — Siehe auch Matton, Diss. Zürich (1909), S. 49.

[6]) Guillemard, Ann. ch. phys. (8), **14**, 333 (1908).

[7]) Die Cyanacridane geben beim Erhitzen mit Säuren Blausäure unter Regeneration der quaternären Ausgangsbasen; das 9.10-Dimethyl-9-cyanacridan ließ sich aber mit alkoholischer Lauge im Druckrohr bei 130—140° verseifen. Kaufmann und Albertini, B. **44**, 2057 (1911).

[8]) Z. B. Pschorr, B. **33**, 166 (1900). — Amylalkoholische Lauge: Ebert und Merz, B. **9**, 606 (1876).

[9]) Bamberger und Philipp, B. **20**, 242 (1887). — Seer und Scholl, Ann. **398**, 88 (1913).

[10]) M. **5**, 256, 259 (1884). — Friedländer und Littner, B. **48**, 331 (1915).

[11]) Siehe S. 851; ferner: Paulus, Diss. Freiburg (1909), S. 62 (o-Methomandelsäurenitril). — Biltz, Ann. **296**, 253 (1897). — Steinkopf, J. pr. (2), **81**, 193 (1910) (α-Nitronitrile). — Troeger und Lux, Arch. **247**, 618 (1910). — Hinsberg, B. **43**, 136 (1910). — Kaufmann und Albertini, B. **44**, 2056 (1911).

[12]) Hans Meyer, M. **23**, 905 (1902). — Leichte Verseifbarkeit von o-substituierten Nitrilen: Fischer und Wolter, J. pr. (2), **80**, 104 (1909).

Nitrilen namentlich Hofmann[1]), Küster und Stallburg[2]), Cain[3]) und V. Meyer und Erb[4]), sowie Sudborough[5]) gefunden haben[6]).

Während bei derartigen Nitrilen selbst andauerndes Erhitzen mit Salzsäure im Rohr und bei hoher Temperatur ohne Einwirkung bleibt, läßt sich durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Barytwasser[7]) fast immer Überführung in das Säureamid erzielen, das dann nach Bouveault[8]) verseift wird (Hantzsch und Lucas[9]), V. Meyer[10]), V. Meyer und Erb[11]).

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72stündiges Kochen[11]), zur Bildung der Triphenylessigsäure[2])[9]) 50stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler erforderlich.

Sudborough[12]) führt resistente Nitrile durch einstündiges Erhitzen mit der 20—30fachen Menge 90proz. Schwefelsäure auf 120 bis 130° in das Säureamid über, das dann mit salpetriger Säure[13]) in das Carboxylderivat verwandelt wird.

Hydroxycyancampher ist gegen Alkalien unbeständig, widersteht aber kochender Salzsäure. Durch Eintragen in kalte, rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser geht diese Substanz in das zugehörige Säureamid über, das durch andauerndes Kochen mit rauchender Bromwasserstoffsäure verseift werden kann[7]).

Über Darstellung von Säureamiden mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Münch[14]).

Gewisse diorthosubstituierte Nitrile, wie das vicin. Tetrabrombenzonitril, das asymmetrische Tetrabrombenzonitril (Claus und Wallbaum[15]) und das 6-Nitrosalicylsäurenitril[16]) lassen sich auf keinerlei Weise verseifen[16]). Siehe Knoevenagel und Mercklin, B. **37**, 4092 (1904).

Man kann auch nach Radziszewsky[17]) das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei 40—50° in Amid überführen und dieses untersuchen. Auf diese Art gelang es auch Friedländer und Weisberg, das sehr resistente Nitronaphthonitril in sein Amid überzuführen[18]). Indes ist diese Methode nach Versuchen von Deinert[19]) nicht all-

[1]) B. **17**, 1914 (1884); **18**, 1825 (1885). — J. pr. (2), **52**, 431 (1895).
[2]) Ann. **278**, 209 (1893).
[3]) B. **28**, 969 (1895).
[4]) B. **29**, 834, Anm. (1896).
[5]) Soc. **67**, 601 (1895).
[6]) Siehe ferner: Jacobsen, B. **22**, 1222 (1889). — Claus und Herbabny, Ann. **265**, 370 (1891). — Kerschbaum, B. **28**, 2800 (1895). — Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Flaecher, Diss., Heidelberg (1903), S. 14.
[7]) Friedländer und Weisberg, B. **28**, 1841 (1895).
[8]) S. 850.
[9]) B. **28**, 748 (1895).
[10]) B. **28**, 2782 (1895).
[11]) B. **29**, 834 (1896).
[12]) Soc. **67**, 601 (1895).
[13]) S. 850.
[14]) B. **29**, 64 (1896). — Bogert und Hara, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Feibelmann, Diss. München (1907), S. 27.
[15]) J. pr. (2), **56**, 52 (1897).
[16]) Auwers und Walker, B. **31**, 3044 (1898).
[17]) B. **18**, 355 (1885). — Rupe und Majewski, B. **33**, 343 (1900). — Wislicenus und Silberstein, B. **43**, 1831 (1910). — Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2242 (1910).
[18]) Lapworth und Chapman, Soc. **79**, 382 (1901). — Peski, B. **42**, 2763 (1909).
[19]) J. pr. (2), **52**, 431 (1895). — Siehe auch Kaufmann und Albertini, B. **44**, 2057 (1911).

gemein ausführbar, da sich auch hier sterische Behinderungen geltend machen können.

Bei der Verseifung ungesättigter Nitrile (mit alkoholischer Lauge) kann durch Anlagerung von Wasser an die der Nitrilgruppe benachbarte Doppelbindung abnormaler Reaktionsverlauf eintreten[1]).

Sechster Abschnitt.

# Isonitrilgruppe.

## Qualitative Reaktionen der Carbylamine (Isonitrile) RN : C [2]).

1. Durch Mineralsäuren werden sie in Ameisensäure und primäre Amine gespalten, ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°:

$$R \cdot N{:}C + 2H_2O = R \cdot NH_2 + HCOOH .$$

2. Fettsäuren verwandeln in substituierte Fettsäureamide.

3. Im Gegensatz zu den Nitrilen addieren die Carbylamine Jodalkyl.

4. Quecksilberoxyd wird unter Bildung von Isocyansäureäthern zu Metall reduziert.

5. Die Carbylamine addieren Salzsäure und Brom.

6. Beim Erhitzen werden sie zumeist in die zugehörigen Nitrile umgewandelt.

7. Die Carbylamine sind alle durch einen höchst widerwärtigen Geruch ausgezeichnet.

8. Zur Unterscheidung der Nitrile von den Isonitrilen kann auch ihr Verhalten gegen Cyansilber dienen, das sich in den flüssigen Isonitrilen unter Wärmeentwicklung löst (Doppelsalzbildung), während es von den Nitrilen unangegriffen bleibt[3]).

Bestimmung von Isonitrilen neben Nitrilen Wade a. a. O., S. 1598.

9. Verhalten von Nitrilen und Isonitrilen gegen Metallsalze: Hofmann und Bugge, B. **40**, 1772, 3759 (1907). — Ramberg, B. **40**, 2578 (1907). — Guillemard, Bull. (4), **1**, 530 (1907). — Ann. Ch. Ph. (8), **14**, 314 (1908). — Bugge, Diss. München (1908). Tschugaeff und Teearn, B. **47**, 568 (1914).

10. Bemerkenswert ist die Beobachtung von Kaufler, daß der Eintritt von Isonitrilgruppen in das Phenolmolekül Kaliunlöslichkeit bedingen kann,

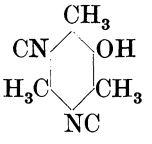
---

[1]) Geraniumnitril: Tiemann, B. **31**, 824 (1898). — Farnesensäurenitril: Kerschbaum, B. **46**, 1735 (1913).

[2]) Licke, Ann. **112**, 316 (1859). — Hofmann, Ann. **144**, 114 (1867). — Gautier, Ann. chim. phys. (4), **17**, 203 (1868). — Ann. **145**, 119 (1868); **146**, 107 (1868); **149**, 29, 155 (1869); **151** 239 (1869); **152**, 222 (1869). — 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, 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 und Pomeranz, M. **22**, 492 (1901). — Guillemard, C. r. **143**, 1158 (1906).

[3]) E. Meyer, J. pr. (1), **68**, 285 (1856). — Wade, Soc. **81**, 1613 (1902).

wie die Untersuchung des 1.3.5-Trimethyl-2-Oxy-4.6-Diisocyanbenzols:



ergab[1]).

**Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe[2]).**

1. Durch Alkalihypobromite (oder durch Brom in Gegenwart von Wasser) werden die Carbylamine in der Kälte vollständig zerstört, wobei der zweiwertige Kohlenstoff als Kohlendioxyd abgespalten wird.

2. Oxalsäurelösung wird in der Kälte unter Entwicklung eines aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und -dioxyd bestehenden Gasgemisches zersetzt.

So entwickeln 4 Moleküle Äthylcarbylamin in Gegenwart konzentrierter Oxalsäurelösung 3 Moleküle Kohlendioxyd.

Siebenter Abschnitt.

## Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl.

($CH_3N$ und $C_2H_5N$).

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[3]), falls eine diesbezügliche Entscheidung zu treffen ist, entweder aus einer größern Menge Substanz das Jodalkyl als solches zu gewinnen trachten, indem man das Jodhydrat der Base destilliert[4]), oder man destilliert die Base mit Kalilauge oder Baryt[5]) und untersucht die Pikrate oder Platindoppelsalze der übergehenden Amine, nachdem man ihre Chlorhydrate durch absoluten Alkohol von Salmiak getrennt, eventuell in Chloroform gelöst hat.

Die nach letztrer Methode gewonnenen Resultate sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen[6]), da bei der durch die Kalilauge bewirkten Spaltung öfters Alkylgruppen entstehn, die in der Substanz nicht präformiert waren.

So hat Oechsner de Koning beim Cinchonin, das keine an den Stickstoff gebundene Alkylgruppe besitzen kann, Methylamin gefunden[7]); Merck[8]) erhielt aus Pilocarpidin mit 50 proz. Kalilauge bei 200° Dimethylamin, obwohl auch dieses Alkaloid nach Herzig und Hans Meyer am Stickstoff nicht alkyliert ist[9]); weiter wurde bei einzelnen Substanzen die Abspaltung von Mono-, Di- und Trimethylamin konstatiert, oder die Resultate waren je nach den Versuchsbedingungen verschieden.

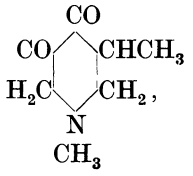
[1]) M. **22**, 1032 (1901).
[2]) Guillemard, C. r. **143**, 1158 (1906).
[3]) Siehe auch S. 739,
[4]) Ciamician und Boeris, B. **29**, 2474 (1896).
[5]) Ackermann und Kutscher, Z. physiol. **49**, 47 (1906); **56**, 220 (1908).
[6]) Herzig und Hans Meyer, M. **18**, 382 (1897).
[7]) Ann. chim. phys. (5), **27**, 454 (1881).
[8]) Bericht über das Jahr 1896, S. 11.
[9]) M. **18**, 381 (1897).

| Base | $NH_2CH_3$ | $NH(CH_3)_2$ | $N(CH_3)_3$ | $NH_2(C_2H_5)$ | $NH(C_2H_5)_2$ | $NHCH_3C_2H_5$ | $N(CH_3)_2C_2H_5$ | $N(C_2H_5)_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorhydrat | Smp. 225—225° $Kp_{15}$ 225—230° in Chloroform unlöslich | Smp. 171° in Chloroform löslich | Smp. 271—275° | Smp. 100° Kp. 315—320° | Smp. 224° Kp. 320—330° löslich in Chloroform | Smp. 126—130° | | Smp. 248—250° |
| Nitrat | 100° | 73—74° | 153° | | 99—100° | | | 98—99° |
| Pikrat | 215° (orangerot) Pikrat löslich in 75 T. Wasser von 11° | 158—159° (orangegelb) Pikrat löslich in 56 T. Wasser von 11° | 216° (citronengelb) löslich in 77 T. Wasser von 11° | 170° (gelb) löslich in 67 T. Wasser von 11° | | | | 173° |
| Styphnat | 191° | 208° | Zers. über 200° | 138° | | | | 170° Schwer löslich in kalt. Wasser |
| Chloraurat | 235° | 195—198° (200—203°) ohne Zers. | Smp. 250°[1]) u. Zers. | Smp. 194—196° ohne Zers. | | 179—180° | Smp. 208° Zers. 220—222° | |
| Chlorplatinat | 217—220° | über 265° ungeschmolzen | 242—243° u. Zers.[2]) | 218° u. Zers. | | 207—208° | Zers. gegen 240° | |
| Anmerkung | Bitartrat Smp. 175°. Saures Salz Smp. 188° | Salz mit 1 $HgCl_2$ Smp. 197—198° mit 2 $HgCl_2$ 233°. | Pikrolonat Smp. 252°. Salz mit 2 $HgCl_2$ Smp. 112° | Dioxalat Smp. 113—114° Saures traubensaures Salz Smp. 142—143° | | Dioxalat Smp. 154—155° | | Bromhydrat Smp. 248—250° Tetraäthylammoniumpikrat: Smp. 254°. Tetraäthylammoniumstyphnat explodiert bei ca. 210°. |

[1]) Nach Straus, Ann. **401**, 374, (1913), 242—243°, nach Schmidt, Arch. **252**, 108 (1914), 235°.
[2]) Nach Schmidt, a. a. O. 215°.

So spaltet nach Skraup und Wigmann[1]) Morphin Methyläthylamin ab, Methylmorphimetin Trimethylamin und Äthyldimethylamin nach Knorr[2]) aber Dimethylamin.

Arecain:



dessen Konstitution durch seine Bildung aus Guvacin vollkommen sicher gestellt ist, liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck Trimethylamin[3]).

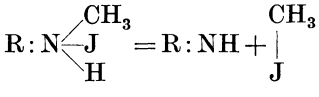
Daß auch beim Erhitzen der Jod(Chlor-)hydrate selbst, unter besondern Umständen, Alkylgruppen an den Stickstoff treten können, wird S. 842 näher erläutert werden.

Die Tabelle auf S. 838 gibt die bekannten Konstanten der Alkylamine, soweit sie für die Untersuchung von Wichtigkeit sind.

## 1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe.

Methode von Herzig und Hans Meyer[4]).

Die Jodhydrate am Stickstoff methylierter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung:



Jodmethyl ab, das nach der Zeiselschen[5]) Methode bestimmt wird.

Der Apparat[6]) unterscheidet sich von dem für die Methoxylbestimmung benutzten nur durch die Form des Gefäßes, in dem die Substanz erhitzt wird. Es besteht, wie Fig. 262 zeigt, aus zwei Kölbchen, *a* und *b*, die miteinander verbunden sind und einem mittels Korkstopfens angesetzten Aufsatz *c*.

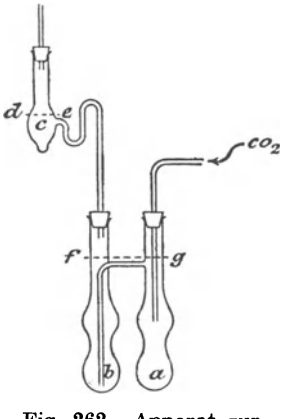



Fig. 262. Apparat zur Methylimidbestimmung,

a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.

0.15—0.3 *g* Substanz werden in das Kölbchen *a* eingewogen und mit soviel Jodwasserstoffsäure übergossen, daß diese, aus dem Doppelkölbchen vertrieben und im Aufsatzrohr angesammelt, bis zur Linie *d-e* reichen soll, so daß das abströmende Kohlendioxyd durch die Jodwasserstoffsäure streichen muß, wodurch ev. mitgerißne basische Produkte zurückgehalten werden.

Außerdem wird noch in *a* die etwa fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem reinem Jodammonium hinzugefügt.

[1]) M. **10**, 732 (1889).
[2]) B. **22**, 1813 (1889).
[3]) Jahns, Arch. **229**, 703 (1891).
[4]) B. **27**, 319 (1894). — M. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).
[5]) Siehe S. 740.
[6]) Sehr gut haben sich Quarzkölbchen bewährt. (Herzig, Privatmitteilung.)

Das Aufsatzrohr *c* wird unmittelbar an dem Rohr *b* des Hans Meyerschen Apparats angebracht und mittels des in das Kölbchen *a* hineinragenden Röhrchens durch den Apparat Kohlendioxyd geleitet[1]).

Den Kohlendioxydstrom läßt man etwas rascher[2]) 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.

Man muß daher bei dieser Bestimmungsmethode stets auch das zweite Silbernitratkölbchen vorlegen.

Das Erhitzen wird in einem Sandbad aus Kupfer mit Boden aus Eisenblech vorgenommen, das derart gebaut ist, daß das Doppelkölbchen bis zur Linie *f-g* im Sand stecken kann.

Zuerst wird die Seite des Sandbads, in der sich das Kölbchen *a* befindet, durch einen starken Brenner erhitzt, während durch den Apparat ein Strom von Kohlendioxyd streicht.

Die in *a* befindliche, überschüssige Jodwasserstoffsäure destilliert nach *b*, zum Teil aber gleich in das Aufsatzröhrchen *c*. Nach und nach wird dann auch *b* durch Verschieben des Brenners direkt erhitzt.

Die Jodwasserstoffsäure sammelt sich sehr bald ganz im Aufsatzrohr an, so daß das Kohlendioxyd hindurchglucksen muß; in *a* bleibt das Jodhydrat der Norbase 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 Methoxylbestimmung nach Zeisel.

Enthält die Substanz

b) mehrere Alkylgruppen,

so wird, nachdem der ganze Apparat im Kohlendioxydstrom erkaltet ist, der Stöpsel zwischen Aufsatzrohr und Kühler gelüftet und so der Doppelkolben samt Aufsatzrohr abgenommen.

Durch vorsichtiges Neigen kann man die im Aufsatz befindliche Jodwasserstoffsäure nach *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 Zustand, wie vor Beginn des Versuchs, man kann daher die Zersetzung zum zweitenmal vor sich gehn lassen.

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann sich das Verfahren wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, daß das daraus berechnete Alkyl weniger als $^1/_2$ Proz. der Substanz ausmacht.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niedrer Temperatur[2]) vor sich gehn zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum 60° über den Punkt (150—300°), bei dem sich die erste Trübung gezeigt hat.

Sind in der Substanz mehrere Alkyle vorhanden, empfiehlt es sich auch, etwas mehr Jodammonium anzuwenden, also in *a* etwa 5 g, in *b* 2—3 g einzubringen.

Jede einzelne Zersetzung dauert etwa 2 Stunden und es sind fast nie (siehe aber S. 844) mehr als drei Operationen nötig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in der Substanz vorhanden sind.

---

[1]) Bei der Analyse von Substanzen, die starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate) wird in das Aufsatzrohr *c* auch etwas roter Phosphor eingetragen.

[2]) Siehe dazu Troeger und Müller, Arch. **252**, 477 (1914).

c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander.

Bei schwach basischen Substanzen (Kaffein, Theobromin) gelingt es, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man statt des Doppelkölbchens ein Gefäß von beistehend gezeichneter (Fig. 263) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (*a*—*b*) in den Sand gesteckt wird.

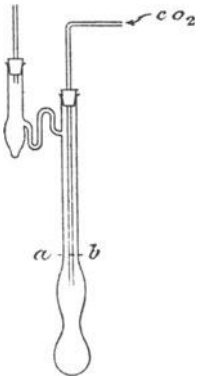


Fig. 263. Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander.

Man läßt die Jodwasserstoffsäure nach jeder Operation zurückfließen und setzt beim zweiten, beziehungsweise — bei drei Alkylen — dritten Mal etwas Jodammonium zu.

Handelt es sich um die

d) Methyl[1])bestimmung bei einer Substanz, die zugleich Methoxylgruppen enthält,

so kann man, wenn das Hydrojodid der Base zur Verfügung steht, dieses direkt im Doppelkölbchen ohne jeden Zusatz im Sandbad erhitzen.

Besser und allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren, wobei in derselben Substanz Methoxyl und N-Methyl bestimmt werden.

Man überschichtet die Substanz in *a* mit der bei der Methoxylbestimmung üblichen Menge (10 ccm) Jodwasserstoffsäure.

*a* wird mit einem Mikrobrenner vorsichtig zum schwachen Sieden erhitzt und zwar derart, daß fast keine Jodwasserstoffsäure wegdestilliert.

Ist die Operation beendet und hat sich die vorgelegte Silberlösung ganz geklärt, dann destilliert man die Jodwasserstoffsäure ab und zwar so weit, daß genau so viel in *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.

Man läßt erkalten, leert die Silberlösung quantitativ in ein Becherglas, die überdestillierte Jodwasserstoffsäure wird aus *c* und *b* entfernt und nun kann die Methylbestimmung beginnen.

Das angewendete Jodammonium und die Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode[2]).

Die Methode ist bei allen Substanzen anwendbar, die imstande sind. ein — wenn auch nicht isolierbares — Jodhydrat zu bilden, sie liefert ebenso bei Chlor- und Bromhydraten wie bei Nitraten vollkommen stimmende Resultate.

Auch in Verbindungen, die keiner Salzbildung fähig sind (N-Äthylpyrrol, Methylcarbazol, Cholestrophan usw.), läßt sich noch häufig qualitativ die Anwesenheit von Alkyl am Stickstoff mit Sicherheit nachweisen.

Nach Baeyer und Villiger können bei Substanzen, deren Jodhydrate sich erst gegen 300° zersetzen (o-Methylaminotriphenylmethan) die Resultate zu niedrig ausfallen[3]).

[1]) Von der ursprünglichen Bezeichnung Zeisels 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.

[2]) Siehe auch S. 745.

[3]) B. **37**, 3207 (1904).

Thiazine geben beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Hauptmenge ihres Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff ab. Das Jodmethyl wird erst in einem spätern Stadium frei. Kocht man daher längere Zeit, bevor man die Jodwasserstoffsäure abdestilliert und behandelt man schließlich das Jodsilber mehrmals mit verdünnter heißer Salpetersäure, so erhält man relativ gute Werte[1]). Auch sonst kann man bei schwefelhaltigen Substanzen wenigstens annähernd richtige Werte erhalten. Dadurch, daß ein Teil des Methyls durch Mercaptanbildung verloren geht, müssen zwar die Resultate immer zu niedrig ausfallen[2]), es macht dies aber nach Kirpal nur sehr wenig aus.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3 Proz. und — 15 Proz. 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 Proz. ausmacht, oder mit andern Worten, wenn das Molekulargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht größer ist als ungefähr 650.

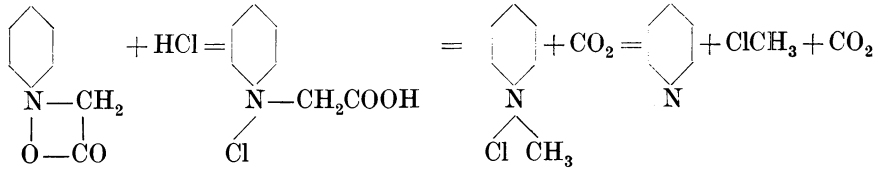
Bei der Beurteilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterm Fall der Fehler fast immer anstatt negativ positiv wird.

Auch höher molekulare Alkylgruppen werden natürlich beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Jodammonium abgespalten und durch den heißen Gasstrom als Jodalkyl in die Silberlösung übergeführt: So liefern nach Milrath[3]) $\alpha$-Benzylbenzopyrazolon und ähnlich konstituierte Verbindungen infolge Abspaltung von Benzyljodid reichliche Mengen Jodsilberniederschlag.

Es können ferner während der Operation Alkylgruppen am Stickstoff entstehn, welche die ursprüngliche Substanz nicht enthalten hat, wodurch Irrtümer möglich werden.

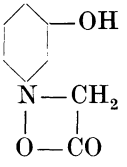
Einen derartigen Fall haben Decker und Solonina[4]) schon vor längerer Zeit beschrieben und nachher hat Kirpal[5]) ähnliche Beobachtungen gemacht: Ein Teil des an den Sauerstoff gebundenen Alkyls wandert unter dem Einfluß der hohen Temperatur an den Stickstoff, bevor Verseifung durch die Jodwasserstoffsäure eingetreten ist.

Das N-Alkyl kann aber, außer durch Umlagerung, auch durch Zerfall einer bereits am Stickstoff befindlich gewesenen, andern Atomgruppe entstehn. So hat Von Gerichten gezeigt[6]), daß salzsaures Pyridinbetain bei 202—206° nach dem Schema:

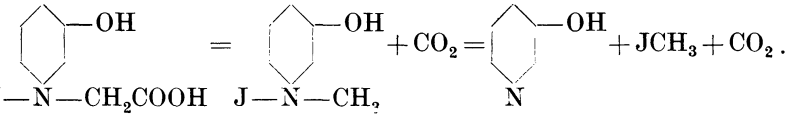



[1]) Kaufler, Privatmitteilung. — Gnehm, J. pr. (2), **76**, 424 (1907). — Herzig und Landsteiner, Bioch. **61**, 462 (1914).
[2]) Gnehm und Kaufler, B. **37**, 2621 (1904). — Siehe dazu Seite 1013.
[3]) M. **29**, 928 (1908).
[4]) B. **35**, 3222 (1902).
[5]) B. **41**, 820 (1908). — M. **29**, 474 (1908).
[6]) B. **15**, 1251 (1882).

zerfällt und analog liefert nach Kirpal[1]) $\beta$-Oxypyridinbetain:



bei der Bestimmung nach Herzig-Meyer die einer Methylgruppe entsprechende Menge Jodsilber:



Ähnlich gibt Leucin beim Erhitzen auf 310—350° die 1.45 Proz. Methyl entsprechende Jodsilbermenge, Glykokoll 1.56 Proz., Tyrosin 1.52 Proz. und Glutaminsäure 1.12 Proz. $CH_3$[2]). — Dieser partielle Zerfall der Aminsäuren bedingt, daß auch die Eiweißstoffe Methylzahlen dieser Größenordnung liefern. (Herzig.)

Schon Johanny und Zeisel haben festgestellt[3]), daß das Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäuremethylesters in Lösung (von Eisessig und Essigsäureanhydrid) auf die Siedetemperatur (127°) der Jodwasserstoffsäure erhitzt, partiell unter Abspaltung von Jodmethyl zerlegt wird.

Später haben Busch[4]), Goldschmiedt und Hönigschmid[5]), Keller[6]) und dann in umfassender Weise Goldschmiedt[7]) gezeigt, daß unter besondern Umständen — durch dem Stickstoff benachbarte Gruppen — eine derartige Schwächung der Haftintensität des Alkyls am Stickstoff eintritt, daß das N-Methyl mehr oder weniger vollständig schon durch prolongierte „Methoxylbestimmung" ermittelt werden kann.

Die angeführten Tatsachen sind zwar im allgemeinen durchaus nicht geeignet, die Brauchbarkeit der Zeiselschen, respektive Herzig-Meyerschen Methode einzuschränken. Immerhin mögen die nachfolgenden Worte Herzigs[8]) hier Platz finden:

„Bedenkt man, daß Methyldiphenylamin in zwei Stunden mit kochender Jodwasserstoffsäure 45.7 Proz. des geforderten $CH_3$ anzeigt, während in derselben Zeit die eine Gruppe in den Methyloellagsäurederivaten gar kein $OCH_3$ indiziert und die methylierten Bromphloroglucide nur die Hälfte des vorhandenen $OCH_3$ liefern, so wird man in zweifelhaften Fällen in bezug auf die Unterscheidung von $OCH_3$ und $NCH_3$ zur Vorsicht gemahnt.

---

[1]) Siehe Anm. 5, vorige Seite.

[2]) Skraup und Krause, M. **30**, 453 (1909). — Herzig, Landsteiner und Schuster, Bioch. **61**, 460 (1914). — Burn, Bioch. Journ. **8**, 154 (1914).

[3]) M. **9**, 878 (1888).

[4]) B. **35**, 1565 (1902).

[5]) B. **36**, 1850 (1903). — M. **24**, 707 (1903).

[6]) Arch. **242**, 323 (1904). — Siehe auch Pommerehne, Arch. **237**, 480 (1899). — Arch. **238**, 546 (1900). — Apoth.-Ztg. **1903**, 684. — Willstätter, B. **35**, 584 (1902); **37**, 401 (1904). — Haars, Arch. **243**, 163 (1905). — Küster, Z. physiol. **82**, 126 (1912).

[7]) M. **27**, 849 (1906); **28**, 1063 (1907).

[8]) M. **29**, 297 (1908).

Wir werden daher in Zukunft bei stickstoffhaltigen Verbindungen nur dann sicher auf die Anwesenheit von $-OCH_3$-Gruppen im Gegensatz zu $=NCH_3$-Resten schließen können, wenn bei normalem Verlauf der Reaktion nach Zeisel sehr bald nach dem Beginn des Siedens Trübung der Silberlösung eintritt, die Lösung sich in kurzer Zeit klärt und außerdem innerhalb dieses Intervalles fast die ganze theoretisch geforderte Menge des Jodmethyls abgespalten wird."

Endlich ist noch auf das Folgende aufmerksam zu machen.

Die Methode von Herzig und Hans Meyer beruht auf der Zerlegung von nach der Gleichung:

$$RR_1:NCH_3 + HJ = RR_1:\overset{CH_3}{\underset{J}{NH}}$$

entstandenem quaternären Salz durch Hitze:

$$RR_1:N\begin{cases}CH_3\\J\\H\end{cases} = RR_1:NH + CH_3J\,.$$

Wenn nun an Stelle von R und $R_1$ sich Wasserstoffe in der Substanz befinden, d. h. wenn die Substanz während der Reaktion Methylamin abspaltet, so ist ein glatter Reaktionsverlauf dadurch in Frage gestellt, daß das Methylaminjodhydrat mit den Dämpfen der Jodwasserstoffsäure merklich flüchtig ist.

Es wird daher die Umsetzung des Methylaminsalzes zu Jodmethyl und Ammoniumjodid nur unvollkommen erfolgen und man ist genötigt, den Versuch mehrmals[1]) zu wiederholen (die Jodwasserstoffsäure wiederholt in das Doppelkölbchen zurückzubringen und zu erhitzen), wenn man leidlich gute Resultate haben will.

Solchen Substanzen, die leicht durch Jodwasserstoffsäure zu Methylamin und Carbonsäure verseift werden, sind Hans Meyer und Steiner[2]) in den Methylimiden der Benzolpolycarbonsäuren begegnet und sie haben gefunden, daß auch Benzoesäuremethylamid sich gleichartig verhält.

Je saurer der Rest, an dem die Methylamingruppe sich befindet, desto leichter findet die Verseifung statt.

In derartigen Fällen wird man also am besten auf die Stickstoffmethylbestimmung nach Herzig und Meyer verzichten und an ihre Stelle die Verseifung mit Kalilauge treten lassen[3]). Das Methylamin wird in titrierter Säure aufgefangen und volumetrisch bestimmt.

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 |

[1]) Sechs- bis zwölfmal.

[2]) M. **35**, 160 (1914).

[3]) In methoxylhaltigen Substanzen wird nach Beendigung der Methoxylbestimmung die Jodwasserstoffsäure mit Lauge übersättigt und destilliert.

### 2. Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe.

Methode von Herzig und Hans Meyer[1]).

Die Bestimmung erfolgt genau so, wie bei der quantitativen Ermittlung der Methylimidgruppe angegeben wurde.

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen

12.34 Gewichtsteilen $C_2H_5$.

Faktorentabelle.

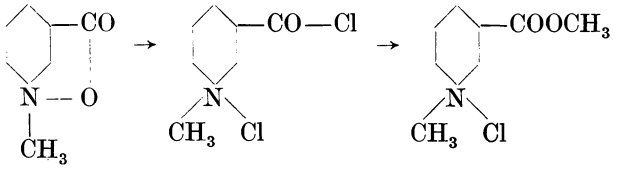
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1234 | 2468 | 3702 | 4936 | 6320 | 7404 | 8638 | 9872 | 11 106 |

## Achter Abschnitt.

# Betaingruppe.

Die Betaine sind cyclische Salze, bei denen das Carboxyl eine Valenz des fünfwertigen Stickstoffatoms absättigt, an dem noch mindestens ein Alkyl haftet. Durch Salzsäure (Brom-, Jodwasserstoffsäure) werden sie in die Chlor-(Brom-, Jod-)Alkylate der freien Säuren verwandelt.

Thionylchlorid bildet die entsprechenden Chloride, die durch Alkoholzusatz in die Ester übergehn (Hans Meyer[2]):



Mit Platinchlorid (Goldchlorid) und Salzsäure geben die Betaine charakteristische Doppelsalze der Formel:

$$(B \cdot HCl)_2PtCl_4$$

und

$$(B \cdot HCl)AuCl_3 .$$

Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure geben schwerlösliche Salze[3]), die beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Blausäure zersetzt werden.

Die Betaine sind, namentlich im nicht ganz reinen Zustand, sehr hygroskopisch und krystallisieren oftmals als Hydrate, die luftbeständiger sind.

Beim Erhitzen werden sie, indem der Stickstoff die Fähigkeit verliert, fünfwertig aufzutreten, je nach der Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe am Kohlenstoff haftet, entweder (gewöhnlich unter Kohlendioxydabspaltung) zersetzt, oder sie erleiden Umlagerung zu den isomeren Säureestern:

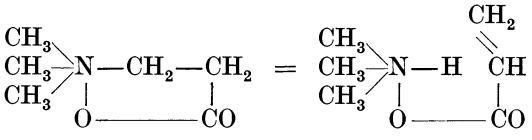
$$(CH_3)_3N{-}CH_2{-}COO = (CH_3)_2N{-}CH_2{-}COOCH_3.$$

[1]) B. **27**, 319 (1894). — M. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 382 (1897).
[2]) Siehe die erste Auflage dieses Buchs, S. 573. — Kirpal, M. **23**, 770 (1902).
[3]) Roeder, B. **46**, 3724 (1913).

Das Verhalten der Betaine ist in dieser Beziehung je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden[1]).

Verhalten der $\alpha$-Betaine. Alle $\alpha$-Betaine lassen sich durch Erhitzen in die entsprechenden Ester umlagern.

Verhalten der $\beta$-Betaine. Diese Klasse der Betaine läßt sich nicht in Aminosäureester umlagern. So geht Trimethylpropiobetain nach der Gleichung:



in acrylsaures Trimethylamin über (bei Temperaturen unter 126°). Das Methylbetain des Arecaidins und Arecaidin selbst[2]), sowie Trigonellin und Picolinsäurebetain werden in der Hitze unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt[1]).

Verhalten der $\gamma$-Betaine. Die aromatischen $\gamma$-Betaine gehn durch Erhitzen glatt in Aminosäureester über[3]), während $\gamma$-Trimethylbutyrobetain in Trimethylamin und Butyrolacton zerfällt[4]).

Die geringre Beständigkeit der $\beta$-Betaine im Vergleich zu den $\alpha$- und $\gamma$-Verbindungen tritt noch weit deutlicher im Verhalten gegen Alkali zutage. Sowohl das Jodmethylat des $\beta$-Dimethylaminopropionsäureesters, wie das Trimethylpropiobetain werden beim Erwärmen mit wäßrigen Alkalien glatt in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten. Die alkylierte Amingruppe ist also in der $\beta$-Stellung außerordentlich locker gebunden[5]). Auch unter den Ammoniumjodiden sind die unbeständigen — die durch Alkalien in ungesättigte, stickstofffreie Säuren (und Amine) gespalten werden — als der $\beta$-Reihe zugehörig erkannt worden[6]).

Einzelne Ester lassen sich nun umgekehrt in Betaine umwandeln, so Dimethylaminoessigsäuremethylester, $\beta$-Dimethylaminopropionsäuremethylester, $\gamma$-Dimethylaminobuttersäuremethylester, Isonicotinsäureester und endlich der saure Cinchomeronsäure-$\gamma$-methylester, welch letzterer nach Kirpal[7]) bei seinem Schmelzpunkt in Apophyllensäure umgelagert wird. Siehe Kirpal, M. **24**, 521 (1903).

Theoretisches über die Betainbildung: Werner, B. **36**, 157 (1903). — Hans Meyer, M. **24**, 195 (1903).

### Phenolbetaine[8]).

Während die weiter oben beschriebenen „eigentlichen" Betaine Carboxylderivate sind, leiten sich die Phenolbetaine von Hydroxylverbindungen ab.

[1]) Willstätter, B. **35**, 585 (1902). — Willstätter und Kahn, B. **35**, 2757 (1902); **37**, 401, 1853, 1858 (1904). — Siehe auch Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894). — Schulze und Trier, B. **42**, 4657 (1909).

[2]) Jahns, Arch. **229**, 669 (1891).

[3]) Grieß, B. **6**, 585 (1873); **13**, 246 (1880).

[4]) Willstätter, B. **35**, 618 (1902).

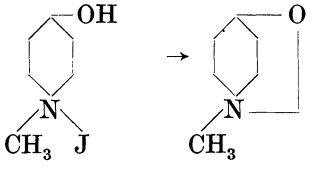
[5]) Grieß, B. **12**, 2117 (1879). — Körner und Menozzi, Gazz. **11**, 258 (1881); **13**, 350 (1883). — Michael und Wing, Am. **6**, 419 (1885). — Willstätter, B. **35**, 591 (1902).

[6]) Einhorn und Tahara, B. **26**, 324 (1893). — Einhorn und Friedländer, B. **26**, 1482 (1893). — Willstätter, B. **28**, 3271 (1895); **31**, 1534 (1898). — Lipp, Ann. **295**, 135, 162 (1897). — Piccinini, Atti Linc. (8), **2**, 135 (1899). — Willstätter, B. **35**, 592 (1902). — Willstätter und Lessing, B. **35**, 2065 (1902). — Willstätter und Ettlinger, Ann. **326**, 127 (1903).

[7]) M. **23**, 239, 765 (1902). — Siehe auch Kaas, M. **23**, 681 (1902).

[8]) Siehe namentlich Decker, J. pr. (2), **62**, 266 (1900). — Decker und Engler, B. **36**, 1170 (1903). — Decker und Durant, Ann. **358**, 288 (1908).

So entsteht z. B. das 4-Oxy-N-methylpyridiniumbetain aus dem Jodmethylat des 4-Oxypyridins:



Die Phenolbetaine sind in Wasser (meist sehr leicht) löslich und schmecken rein bitter wie alle quaternären Ammoniumsalze. In Äther, Benzol und Petroläther sind sie äußerst schwer löslich und aus ihrer wäßrigen Lösung durch diese Mittel nicht extrahierbar.

Die Phenolbetaine und ihre Salze sind farbig, wenn ihr Stickstoff sich in einem nicht hydrierten Ring befindet. Die Phenolbetaine der Morphinreihe dagegen, oder des Tetrahydrooxychinolins sowie die Grießschen Benzbetaine[1]) sind farblos.

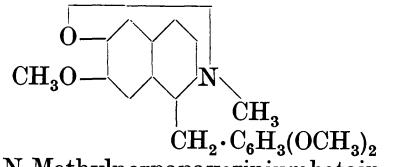
Die cyclischen Phenolbetaine krystallisieren mit mehrern Molekülen Wasser, von dem ein Teil nur schwer ausgetrieben werden kann. Mit dem Verlust von Wasser ist stets sehr bemerkbare Vertiefung der Farbe verbunden. Zu gleicher Zeit werden die Verbindungen in Benzol und Äther löslicher.

Auch die meisten Salze krystallisieren mit Krystallwasser.

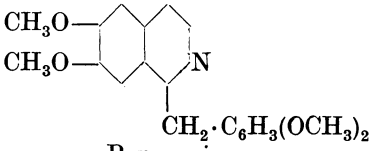
Konzentrierte Lauge fällt die Phenolbetaine aus der wäßrigen Lösung quantitativ aus: Durch die innere Bindung mit der Phenolgruppe wird die typische Unbeständigkeit der Cyclammoniumhydroxyde[2]), die in der Wanderung der am fünfwertigen Stickstoff stehenden Hydroxylgruppe an ein benachbartes Kohlenstoffatom unter Lösung einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung ihren Grund hat und zu Carbinolen (Cyclaminolen) oder ungesättigten Verbindungen (Cyclaminenen) führt, aufgehoben; die Phenolbetaine sind infolgedessen gegen Alkalien und oxydierende Einwirkungen verhältnismäßig beständig. Durch Alkalien tritt also (im Gegensatz zu den Carboxylbetainen) keine Aufspaltung und Salzbildung ein, wohl aber mit größter Leichtigkeit durch Säuren.

Über das von ihnen genau studierte N-Methylnorpapaveriniumbetain machen Decker und Durant Bemerkungen, die allgemeineres Interesse besitzen.

Dieses Phenolbetain[3]) ist mit dem Papaverin isomer:



N-Methylnorpapaveriniumbetain.

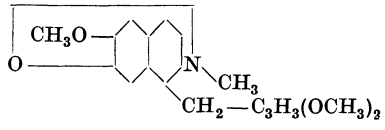


Papaverin.

[1]) B. **13**, 246, 649 (1880).

[2]) Decker, J. pr. (2), **47**, 28 (1893).

[3]) Die Stellung des Hydroxyls ist unsicher, das Betain kann daher auch die Formel:



besitzen.

Ebenso die Salze der beiden: aus beiden Isomeren entsteht aber mit Jodmethyl dasselbe Papaverinjodmethylat.

Würde ein derartiges Betain in der Natur vorkommen oder durch irgendeine Reaktion aus einem natürlichen Betain entstehn, so würde man es seinem ganzen Verhalten nach zu den tertiären Basen rechnen und ihm die Formel des isomeren Papaverins zuschreiben. Es entsteht ja auch bei der andauernden Einwirkung von Alkalien auf Jodmethylate, d. h. bei einer Reaktion, die gewöhnlich zu tertiären Basen führt, unter den Bedingungen der sog. Hofmannschen erschöpfenden Methylierung[1]).

Die Salze bilden sich ebenfalls, wie bei tertiären Aminen, ohne Wasserabspaltung, während die quaternären Salze aus einem Ammoniumhydroxyd unter Abspaltung von Wasser entstehn. Die Salze verhalten sich auch wie die tertiärer Basen, sind durch Natriumcarbonat fällbar und besitzen schwach saure Reaktion.

Eine Verwechslung eines cyclischen Phenolbetains mit einer tertiären isomeren Base könnte demnach sehr leicht erfolgen, wenn wir nicht in der Methoxylbestimmung, bzw. der Herzig-Meyerschen Methode ein absolut sicheres Unterscheidungsmerkmal der beiden Substanzgruppen hätten.

Über Pseudobetaine siehe Hans Meyer, M. **25**, 490 (1904).

## Neunter Abschnitt.

# Säureamidgruppe.

### A. Qualitativer Nachweis der Amidgruppe.

Der qualitative Nachweis vom Vorhandensein einer $-CONH_2$-Gruppe kann durch die im nachfolgenden beschriebene Verseifung und den Hofmannschen Abbau, oftmals außerdem durch die von Rose entdeckte[2]) Biuretreaktion[3]) geführt werden, falls nämlich die betreffende Substanz zwei $CONH_2$-Gruppen an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom oder direkt miteinander vereinigt besitzt, also einem der drei Typen:

$$H_2C\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$$ Malonamid,

$$HN\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$$ Biuret,

$$\begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix}$$ Oxamid

angehört. Da die Eiweißkörper derartige Gruppen (wahrscheinlich sogar zwei-

[1]) Siehe S. 824.

[2]) Pogg. **28**, 132 (1833). — Werner, Diss. Leipzig (1908), S. 18, 90 (Salze des Biurets).

[3]) Wiedemann, J. pr. (1), **42**, 255 (1847). — Piotrowski, Ber. d. Wien. Akad. **24**, 335 (1857). — Gorup-Besanez, B. **8**, 1511 (1875). — Brücke, M. **4**, 203 (1883). — Wien. Sitzb. **61**, 250 (1884). — Loew, J. pr. (2), **31**, 134 (1885). — Neumeister, Z. anal. **30**, 110 (1891). — Schiff, B. **29**, 298 (1896). — Ann. **299**, 236 (1897); **310**, 37 (1900); **319**, 300 (1901); **352**, 73 (1907). — Schaer, Z. anal. **42**, 1 (1903). — Lidof, Z. anal. **43**, 713 (1904). — Fischer, Unters. üb. Aminosäuren 50, 301 (1906).

mal[1]) enthalten, zeigen sie durchgängig die Biuretreaktion[2]). Daher wird sie allgemein zur Abgrenzung des Eiweißes gegen seine einfachern Spaltungsprodukte benutzt. Wenn man Eiweiß durch Säuren oder Trypsin spaltet, ist mit dem Augenblick, wo die Biuretreaktion aufhört, das letzte Pepton in Aminosäuren usw. zerlegt[3]).

Werden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden $NH_2$-Gruppen symmetrisch oder asymmetrisch entsprechend den Formeln:

$$\begin{array}{llll} NHR & NH_2 & NR^{II} & NH \\ NHR & NRR' & NH_2 & NH \end{array} \Big\rangle R^{II}$$

substituiert, so verliert die Verbindung die Befähigung zur Biuretreaktion, beim Malonamid schon nach Substitution eines Wasserstoffatoms.

In der Gruppe:

$$-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

kann aber der Sauerstoff in mannigfacher Weise durch andre Elemente oder Gruppen ersetzt sein (z. B. durch S, NH, $H_2$, COOH), ohne daß die Reaktion versagt.

Verbindungen vom Typus des Glycinamids:

$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$$

geben also die Reaktion[4]), falls keine Substitution einer $NH_2$-Gruppe durch einen sauren Rest erfolgt[5]).

### Ausführung der Biuretreaktion.

Fügt man zu der gelösten oder fein gepulverten Substanz zuerst überschüssige Natronlauge, darauf tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung und schüttelt nach jedesmaligem Zusatz 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 Trennungsfläche der Flüssigkeiten auftritt[6]).

Ebenso kann man ammoniakalische Kupferlösung oder Fehlings Flüssigkeit anwenden[5])[7]).

Das beste Reagens wird nach Gies dargestellt, indem man zu 1 proz. Kalilauge so viel 3 proz. Kupfersulfat gibt, bis schwach blaue, klare Lösung entsteht[8]).

---

[1]) Paal, B. **29**, 1084 (1896). — Schiff, B. **29**, 1354 (1896). — Blum und Vaubel, J. pr. (2), **57**, 365 (1898). — Pick, Z. physiol. **28**, 219 (1899).

[2]) Siehe dagegen Krukenberg, Verh. d. physikal. med. Ges. zu Würzburg **18**, 179 (1884).

[3]) Cohnheim, Eiweißkörper 1901, S. 30. — Über die Natur der bei der Biuretreaktion entstehenden Körper siehe Tschugaeff, B. **40**, 1975 (1907).

[4]) Schiff, Ann. **310**, 37 (1900); **352**, 73 (1907).

[5]) E. Fischer, B. **35**, 1105 (1902).

[6]) Krukenberg, Verh. d. physikal. med. Ges. zu Würzburg **18**, 202 (1884). — Posner, Du Bois' Archiv **1887**, 497.

[7]) Gnesda, Proc. Royal Soc. **47**, 202 (1889).

[8]) J. Biol. Chem. **7**, 60 (1910).

Auch mit Nickel- und Kobaltsalzen entsteht eine ähnliche Biuretreaktion[1]) und ebenso kann man das Alkali durch verschiedne andre, basisch reagierende Substanzen ersetzen[2]).

Über eine weitre Reaktion der Harnstoffderivate siehe Fenton, Proc. **18**, 243 (1903). — Soc. **83**, 187 (1903).

## B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe.

### 1. Verseifung der Säureamide.

Die quantitative Bestimmung der Amidgruppe erfolgt durch Verseifen[3]) der Substanz, ebenso wie für die Nitrilgruppe[4]) angegeben wurde.

So erhitzten z. B. Willstätter und Ettlinger[5]) das Diamid der Pyrrolidincarbonsäure mit überschüssigem Barytwasser im Destillationsapparat 12—15 Stunden lang, wobei das abdestillierende Wasser kontinuierlich durch zutropfendes ersetzt wurde; das Ammoniak wurde aus dem Destillat in Form von Platinsalmiak abgeschieden und als Platin gewogen.

Beim Verseifen mit Alkalien werden übrigens manche Säureamide in Nitril zurückverwandelt (Flaecher[6]).

Schwer zersetzbare Säureamide werden nach Bouveault[7]) verseift, wobei man zweckmäßig analog vorgeht, wie V. Meyer bei der Darstellung der Triphenylessigsäure[8]).

Je 0.2 g fein gepulvertes Amid werden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In die durch Eiswasser gekühlte Lösung läßt man eine eiskalte Lösung von 0.2 g Natriumnitrit in 1 g Wasser mittels eines Capillarhebers ganz langsam einfließen.

Sobald alles Nitrit zugeflossen ist, stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit Wasser und wärmt langsam an. Bei 60—70° beginnt heftige Stickstoffentwicklung, die bei 80—90° beendet ist. Zuletzt wird noch 3—4 Minuten (nicht länger!) im kochenden Wasserbad erhitzt.

Nach dem Abkühlen fügt man Eisstückchen zu und sammelt den dadurch abgeschiednen gelben Niederschlag auf dem Filter.

Zur Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig herausgefällt.

Nach Sudborough[9]) ist es wichtig, die genau berechnete Menge Nitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, anzuwenden.

Gattermann[10]) hat das Bouveaultsche Verfahren folgendermaßen abgeändert: Man erhitzt das Amid mit so viel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30 Proz. 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 Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge 5—10proz. Natriumnitritlösung ein-

---

[1]) Pickering, Journ. of Physiol. **14**, 354 (1893). — Schiff, Ann. **299**, 261 (1898).

[2]) Schaer, Z. anal. **42**, 3 (1903).

[3]) Über Verseifung der Säureamide siehe auch Reid, Am. **21**, 284 (1899); **24**, 397 (1900). — Lutz, B. **35**, 4375 (1902).

[4]) Siehe S. 834. — Ferner Neugebauer, Ann. **227**, 106 (1887).

[5]) Ann. **326**, 103 (1903).

[6]) Diss. Heidelberg (1903). — Siehe auch S. 855.

[7]) Bull. (3), **9**, 370 (1893). — Tafel und Thompson, B. **40**, 4493 (1907).

[8]) B. **28**, 2783 (1895).

[9]) Soc. **67**, 604 (1895). — Siehe dagegen Goessling, Diss. Heidelberg (1903), S. 23.

[10]) B. **32**, 1118 (1899). — Biltz und Kammann, B. **34**, 4127 (1901).

fließen, 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 Carbonsäure ab.

Es gibt indes auch Säureamide, die selbst nach dem Bouveault-Gattermannschen Verfahren nicht verseift werden können, wie z. B. die von Graebe und Hönigsberger untersuchten beiden Amidosäuren der Phenylnaphthalindicarbonsäure[1]), oder das Dibenzylmethylacetamid[2]).

In solchen Fällen kann aber manchmal Kochen mit Barytwasser zum Ziel führen[3]).

Unverseifbar sind auch die Alkyl-$\alpha$-Carbonamidobenzylaniline:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} CHCONH_2, \\ R \end{matrix}$$

während sich ihre Stammsubstanz:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5N \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!\begin{matrix} CHCONH_2 \\ H \end{matrix}$$

leicht verseifen läßt[4]).

Auch Diäthylaminophenylessigsäureamid:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\diagup\!\!\diagdown N—CH(C_6H_5)—CONH_2$$

läßt sich nicht verseifen[5]).

Über sterische Behinderung der Verseifung von Säureamiden siehe ferner:

Jacobsen, B. **22**, 1719 (1889).
Sudborough, Soc. **67**, 587, 601 (1895).
Sudborough, Jackson und Lloyd, Soc. **71**, 229 (1897).
E. Fischer, B. **31**, 3261 (1898).
Ornstein, Diss. Berlin (1904), S. 14, 16.

## 2. Bestimmung des Verlaufs der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden[6]).

Während durch die vorerwähnten Untersuchungen die sterische Behinderung der Hydrolyse von Säureamiden nur qualitativ ermittelt wurde, haben Remsen und Reid eine Methode ausgearbeitet, die den Grad der Beeinflussung der Verseifbarkeit durch Substituenten zu messen gestattet.

Sie beruht auf der Beobachtung, daß Ammoniumsalze durch Kochen mit frisch gefälltem Magnesiumoxyd unter Ammoniakabgabe vollständig zersetzt werden, während die Säureamide unverändert bleiben.

---

[1]) Ann. **311**, 274 (1900).
[2]) Haller und Bauer, C. r. **149**, 5 (1909).
[3]) Friedländer und Weisberg, B. **28**, 1841 (1895).
[4]) Sachs und Goldmann, B. **35**, 3325, 3359 (1902).
[5]) Klages und Margolinsky, B. **36**, 4192 (1903). — Siehe auch Knoevenagel und Mercklin, B. **37**, 4091 (1904).
[6]) Remsen und Reid, Am. **21**, 281 (1899). — Acree und Nirdlinger, Am. **38**, 489 (1907). — Reid, Am. **45**, 327 (1911). — Aliphatische Amide werden von Magnesia verseift: Lutz, B. **35**, 4375 (1902). — Müller, Z. physiol. **38**, 286 (1903). — Kinetik der Hydrolyse von Säureamiden: v. Peskoff und Meyer, Z. phys. **82**, 129 (1913).

Man unterwirft also gewogne Mengen Amid der Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien von bekannter Stärke bei bestimmter Temperatur und ermittelt nach gemeßnen Zeiträumen die Menge des abspaltbaren Stickstoffs (entstandnes Ammoniumsalz).

In der durch Fig. 264 ersichtlichen Weise wird ein Kolben mit 600 ccm verdünnter Säure auf die, durch das umgebende Bad regulierbare, gewünschte Temperatur (gewöhnlich 100°) gebracht und nach Erreichung derselben die gewogne Amidmenge hineingeworfen. Man erhitzt eine bestimmte Zeit und treibt dann durch Einblasen von Luft in den Kühler ein gemeßnes Quantum (ca. 75 ccm) Lösung in den vorgelegten graduierten Standzylinder.

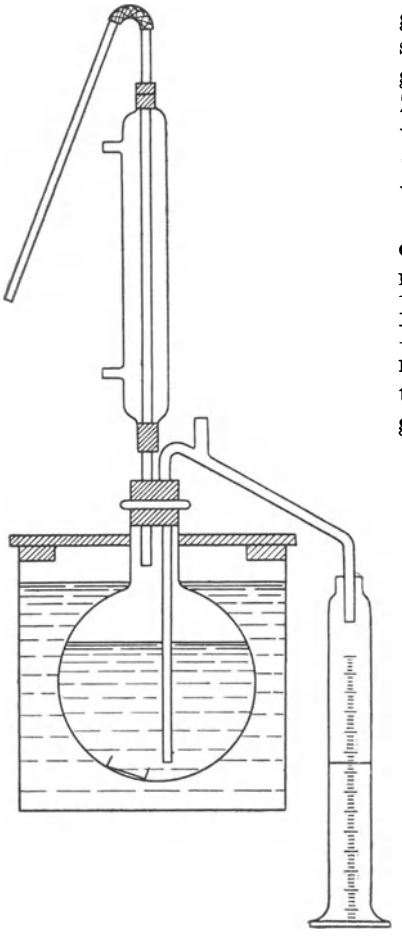


Fig. 264.

Die Probe wird durch den Trichter des in Fig. 265 wiedergegebnen Apparats in den ca. 750 ccm fassenden Kolben gebracht und nachgewaschen. Dann werden 10 ccm 50proz. Magnesiumsulfatlösung eingefüllt und Natronlauge in kleinen Mengen zugegeben, bis nach dem Umschütteln

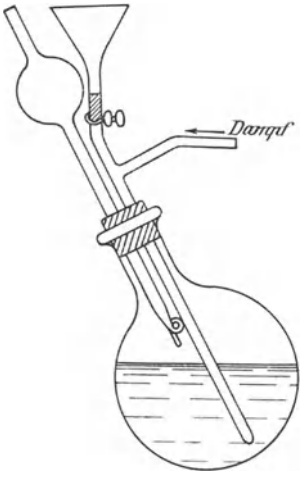



Fig. 265.

Apparat von Remsen und Reid.

ein schwacher Niederschlag von Magnesiumhydroxyd bestehn bleibt. Endlich werden noch 2—2.5 ccm 25proz. Natronlauge hinzugefügt, die genügen, um ungefähr $^2/_3$ des Magnesiums als Oxydhydrat auszufällen.

Nun wird das in Freiheit gesetzte Ammoniak durch einen Dampfstrom übergetrieben und in titrierter Säure aufgefangen.

In vielen Fällen kann man dann noch, nachdem alles Ammoniak übergegangen ist, durch Zusatz von starker Lauge das zurückgebliebne Säureamid verseifen und in analoger Weise bestimmen.

### 3. Abbau der Säureamide nach A. W. Hofmann[1]).

Beim Behandeln mit Chlor oder Brom und Alkalien werden die Säureamide in Chlor-(Brom-)Amide verwandelt und durch weitre Einwirkung von Alkali in primäre Amine übergeführt, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Ausgangssubstanz:

I. $R—CONH_2 + Br_2 + KOH = R—CONHBr + KBr + H_2O$,
II. $R—CONHBr + 3\,KOH = R—NH_2 + KBr + K_2CO_3 + H_2O$.

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). Unlösliche Säureamide müssen möglichst fein verteilt werden[2]).

Für den Verlauf der Reaktion geben Hoogewerff und van Dorp folgende Erklärung:

Das nach der Gleichung:

$$R—CONH_2 + KOBr = R—\underset{\displaystyle Br—N—K}{\overset{\displaystyle \|}{C}} = O + H_2O$$

gebildete Bromamid:

$$R—\underset{\displaystyle Br—N—K}{\overset{\displaystyle \|}{C}} = O$$

ist infolge der geringen Affinität des Halogens zum Stickstoff labil und geht, indem Br und R ihren Platz tauschen, in:

$$Br—\underset{\displaystyle K—N—R}{\overset{\displaystyle \|}{C}} = O$$

über.

Letztere Substanz verwandelt sich dann unter Abspaltung von Bromkalium in das Isocyanat:

$$\underset{\displaystyle N—R}{\overset{\displaystyle \|}{C}} = O\,,$$

das von überschüssiger Kalilauge in Amin und Carbonat zerlegt wird:

$$R—N:C:O + 2\,KOH = R—N:H_2 + K_2CO_3.$$

Eine andre Erklärung der Reaktion[3]) gibt Freundler, Bull. (3), **17**, 420 (1897).

Diese Methode liefert in der Ausführung nach Hoogewerff und van Dorp in der Fettreihe bei Carbonsäuren mit nicht mehr als 7 C-Atomen, so-

---

[1]) B. **14**, 2725 (1881); **15**, 407, 752 (1882); **17**, 1407 (1884); **18**, 2734 (1885); **19**, 1822 (1886). — Hoogewerff und 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); **18**, 408 (1899). — Weidel und Roithner, M. **17**, 172 (1896). — Van Dam und Aberson, Rec. **19**, 318 (1900). — Hantzsch, B. **35**, 3579 (1902). — Lapworth und Nicholls, Ch. Ztg. **27**, 123 (1903). — Mohr, J. pr. (2), **72**, 297 (1905); **73**, 228 (1906); **79**, 281 (1909); **80**, 1 (1909). — Reif, B. **42**, 3036 (1909). — Mauguin, Ann. Chim. Phys. (8) **22**, 297 (1911).

[2]) Terres, B. **46**, 1641 (1913).

[3]) Siehe auch Hantzsch, B. **35**, 3579 (1902). — Lapworth und Nicholls, Ch. Ztg. **27**, 123 (1903). — Wieland, B. **42**, 803 (1909).

wie in der Pyridinreihe[1]) gute Resultate. Sie hat mehrfach zur Konstitutionsbestimmung von Estersäuren der Pyridinreihe gedient (Kirpal).

In der aromatischen Reihe zeigt sich die bemerkenswerte Erscheinung, daß gewöhnlich in jenen Fällen, wo man mit Brom schlechte Resultate erhält, die Reaktion mit Chlor glatter durchführbar ist[2]). Nach Weerman[3]) ist Hypochlorit in allen Fällen vorzuziehen. Manche Säureamide werden übrigens in alkalischer Lösung auch im Kern bromiert[4]).

Manchmal erhält man aber gute Resultate bei Anwendung sehr verdünnter Bromlauge[5]).

Als Beispiel eines Abbaus nach Hoogewerff und van Dorp sei die Darstellung des α-Aminopyridins beschrieben[6]).

Mit einer Lösung von 10 g Brom in einem Liter 3.5proz. wäßriger Kalilauge wird das in einem Kolben befindliche feingepulverte Picolinsäureamid (5 g) so lange unter Umschwenken übergossen, bis es sich vollständig gelöst hat. (Dazu werden ca. 800 ccm Bromlösung verbraucht.) Die gelbliche Flüssigkeit wird nun aufs Wasserbad gebracht und unter stetem Umschütteln so viel Bromlösung in kleinen Mengen zugesetzt, bis Rotfärbung eintritt. Man erhitzt nun weiter, bis sich die Flüssigkeit wieder entfärbt hat, filtriert eventuell und versetzt die noch heiße Lösung mit Essigsäure, bis sie schwach saure Reaktion zeigt. Nach dem Erkalten schüttelt man mit Äther aus. Hierdurch wird der Flüssigkeit eine minimale Menge eines Nebenprodukts entzogen.

Wenn der Äther der sauren Flüssigkeit nichts mehr entzieht, wird sie mit kohlensaurem Kalium stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des letztern hinterbleibt das Aminopyridin.

Als Beispiel einer etwas andern Ausführungsweise sei die Darstellung von o-Aminobenzophenon nach Graebe und Ullmann[7]) angeführt.

Zur Überführung des Benzoylbenzoesäureamids in Aminobenzophenon ist es vorteilhaft, einen Überschuß von Natriumhypobromit anzuwenden. Das Amid benutzt man in feuchtem Zustand, 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 angewendeten o-Benzoylbenzoesäure berechnen.

10 g Amid werden mit 30 ccm 10proz. Natronlauge gut verrieben und dieses Gemisch in das Hypobromit eingetragen, das man aus 15 g Ätznatron, 15 g Brom und 100 ccm Wasser dargestellt hat. Man fügt ein Stück-

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. **10**, 144 (1891). — Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894). — Wenzel, M. **15**, 453 (1894). — Philips, B. **27**, 839 (1894). — Claus und Howitz, J. pr. (2), **50**, 232 (1894). — Pollak, M. **16**, 45 (1895). — Blumenfeld, M. **16**, 693 (1895). — Philips, Ann. **288**, 253 (1895). — Bertelsmann, Diss., Basel (1895), S. 5, 46. — Hirsch, M. **17**, 327 (1896). — Hans Meyer, M. **22**, 109 (1901); **28**, 52 (1907). — Kirpal, M. **20**, 766 (1899); **21**, 957 (1900); **23**, 239, 929 (1902); **27**, 363 (1906); **28**, 439 (1907); **29**, 227 (1908).

[2]) D. R. P. 55 988 (1891). — Jeffreys, B. **30**, 899 (1897). — Graebe, B. **34**, 2111 (1901). — Graebe und Rostovzef, B. **35**, 2748 (1902). — Siehe De Conink, C. r. 121, 893 (1895).

[3]) Ann. **401**, 2 (1913).

[4]) Marckwald, B. **20**, 2813 (1887).

[5]) Kirpal, M. **27**, 375 (1906). — Hans Meyer, M. **28**, 52 (1907).

[6]) Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894).

[7]) Ann. **291**, 12 (1896).

chen Eis zu, damit die Temperatur nicht über 8° steigt. Das Amid löst sich auf; bleibt etwas ungelöst, so filtriert man und behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Hypobromit. Das Filtrat wird nach Zusatz von 5 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei sich gelbe Tropfen ausscheiden, die nach dem Erkalten fest werden. Das erhaltene Aminobenzophenon ist meist sofort rein. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in schönen, dicken, monoklinen Tafeln oder Prismen vom Smp. 105°. Zum Filtrat vom Aminobenzophenon setzt man konzentrierte Bisulfitlösung (etwa 20 ccm) und dampft ein. Von nach dem Erkalten ausgeschiedenem unangegriffenem Amid wird abfiltriert und durch Ansäuern regenerierte Benzoylbenzoesäure gefällt.

In vielen Fällen lassen sich auch die entstandenen Amine durch Wasserdampfdestillation isolieren oder aus der alkalischen Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefeldioxyd ausfällen. Namentlich bei Aminosäuren hat sich letzteres Verfahren bewährt.

Für Säuren der Fettreihe mit höherm Molekulargewicht ist die Hoogewerff-van Dorpsche Methode nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei, und zwar oftmals als Hauptprodukte, die den Amiden entsprechenden Nitrile erhalten werden.

Für solche Säuren wird vorgeschlagen, das Bromamid zu isolieren und mit Kalk zu destillieren[1]) oder den bei ungenügendem Alkalizusatz nach der Gleichung:

$$R—CONH_2 + 2\,Br + 2\,NaOH = R—NH—CONHCOR + 2\,BrNa + 2\,H_2O$$

entstehenden Harnstoff zu verarbeiten. Auch hier wird die Zerlegung am besten durch Destillieren mit Kalk bewirkt, dabei geht aber natürlich die eine Hälfte der Substanz verloren und erschwert die Reinigung des Amins[2]).

Weit vorteilhafter ist das von Elizabeth Jeffreys ausgearbeitete Verfahren[3]). Diese Methode basiert auf der Beobachtung von Lengfeld und Stieglitz[4]), daß die Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die „Beckmannsche Umlagerung" erfahren und Urethane bilden:

$$R—CON\begin{matrix}H\\Br\end{matrix} + NaOCH_3 = R—NH—COOCH_3 + NaBr.$$

Es ist dabei nicht nötig, die oft schwierig erhältlichen Brom-(Chlor-)Amide zu isolieren, man verfährt vielmehr so, wie Jeffreys zur Gewinnung des Pentadecylamins.

25.5 g (1 Mol.) Palmitinsäureamid werden in 65 g Methylalkohol durch schwaches Erwärmen gelöst, mit einer Lösung von 4.6 g Natrium (2 Atome) in 115 g Methylalkohol gemischt und sofort mit Brom (16 g = 1 Mol.) tropfenweise versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wird die Mischung 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Man kann mit gleichem Erfolg zuerst das Brom und dann das Natriummethylat[5]) anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisiert worden ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand

[1]) Hoogewerff und van Dorp, Rec. **6**, 376 (1887). Ausbeute an Octylamin: 45 Proz.

[2]) Turpin, B. **21**, 2487 (1888).

[3]) B. **30**, 898 (1897). — Am. **22**, 14 (1899). — Gutt, B. **40**, 2061 (1907).

[4]) Am. **15**, 215, 504 (1893); **16**, 370 (1894). — Stieglitz, Am. **18**, 751 (1896). — Mc Coy, Am. **21**, 116 (1899).

[5]) Letzteres muß auf einmal, nicht portionenweise zugegeben werden. Blau, M. **26**, 99 (1905).

durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wird es in warmem Ligroin (Sdp. 70—80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Smp. 104°) bleibt ungelöst und kann zu weitern Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Smp. 60—62°) beträgt 83—94 Proz. der theoretischen.

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (5 Stunden im Rohr auf 200°) oder mit konzentrierter Schwefelsäure (1 Stunde auf 110—120° in offnem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destillieren gewinnen. Viel bequemer und unter direkter Bildung des freien Amins destilliert man das Urethan, gemengt mit seinem drei- bis vierfachen Gewicht an gelöschtem Kalk[1]). Das Amin wird dann öfters quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_{15}H_{31}NHCOOCH_3 + Ca(OH)_2 = C_{15}H_{31}NH_2 + CaCO_3 + CH_3OH.$$

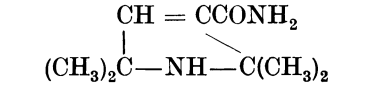
Das auf letzterm Weg erhaltene Amin wird in Ligroin gelöst, mit festem Ätzkali möglichst getrocknet und dann, nach Entfernung des Ligroins, durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad über Natrium und darauffolgendes Destillieren völlig von Wasser befreit.

Mit Kalk hat übrigens Blau (a. a. O. S. 101) sehr schlechte Resultate erhalten, dagegen sehr gute, als statt dessen nach Lutz[1]) festes Ätzkali verwendet wurde.

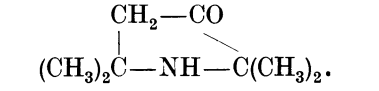
Diamide von Orthodicarbonsäuren zu Diaminen abzubauen gelingt nicht, ebenso wenig Pyridindicarbonsäureamide[2]).

Ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen auch nicht abbauen, können aber in die um ein C-Atom ärmern Aldehyde, Zimtsäure z. B. in Phenylacetaldehyd[3]) verwandelt werden (Freundler[4]), Hofmann[3])[5]), doch ist es Willstätter[6]) gelungen, das Amid der $\Delta^2$-Cycloheptencarbonsäure, allerdings in schlechter Ausbeute (ca. 20 Proz.), in $\Delta^2$-Aminocyclohepten zu verwandeln.

Das Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure:



liefert, unter Ersatz der primär eintretenden $NH_2$-Gruppe durch Hydroxyl und Umlagerung Ketotetramethylpyrrolidin[7]):



Hypojodite scheinen unwirksam zu sein, wenigstens wird aus Phthal-

[1]) B. **19**, 1436 (1886).
[2]) Hans Meyer und Mally, M. **33**, 393 (1912).
[3]) Weermann, Ann. **401**, 1 (1913).
[4]) Bull. (3), **17**, 420 (1897).
[5]) B. **21**, 2695 (1888). — Siehe auch van Linge, Rec. **17**, 54 (1898). — Jeffreys, Am. **22**, 43 (1899). — Baucke, Rec. **15**, 123 (1896) (Propiolsäure). — Weerman, Rec. **26**, 203 (1907).
[6]) Ann. **317**, 243 (1901).
[7]) Pauly, Ann. **322**, 85 (1902). — Weitre Fälle, in denen die Methode versagt: Freund und Gudemann, B. **21**, 2692 (1888). — Stoermer und König, B. **39**, 496 (1906). — Hans Meyer und Hub, M. **31**, 933 (1910).

imid mit Jod und Kalilauge keine Anthranilsäure erhalten. Dagegen gelingt die Hofmannsche Reaktion mit Jodosobenzol[1]).

Über Abbau der Säureimide siehe S. 859.

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 (1894). — Lossen, B. **17**, 176, 1587 (1884). — Ann. **252**, 211 (1889). — Tafel und Enoch, B. **23**, 105 (1890). — Bushong, Am. **18**, 490 (1896).

Über elektrolytische Reduktion der Säureamide zu Alkylaminen: Baillie und Tafel, B. **32**, 68 (1899). — Guerbet, Bull. (3), **21**, 778 (1899).

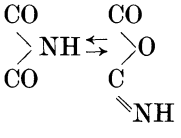
Kryoskopische Untersuchungen über Säureamide: Auwers, Z. phys. **30**, 529 (1899). — Meldrum und Turner, Proc. **24**, 98 (1908). — Soc. **93**, 876 (1908).

Einwirkung von Alkohol (Alkoholyse) siehe S. 582.

## Zehnter Abschnitt.

# Säureimidgruppe.

Über die Konstitution der Säureimide, ob sie 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 nichts mit Sicherheit erkannt.

Literatur:

Kuhara, Am. **3**, 26 (1881).
Auger, Bull. (2) **49**, 345 (1888). — Ann. chim. phys. (6) **22**, 289 (1891).
Allendorf, B. **24**, 2348 (1891).
Tiemann, B. **24**, 3424 (1891).
Hoogewerff und van Dorp, Rec. **11**, 84 (1892); **12**, 12 (1893); **13**, 93 (1894); **14**, 272 (1895).
Castellaneta, L'Orosi **16**, 289 (1893).
Anschütz, B. **28**, 59 (1895). — Ann. **295**, 27 (1897).
Van der Meulen, Rec. **15**, 282, 323 (1896).
Kieseritzki, Z. phys. **28**, 408 (1899).
Piutti und Abati, B. **36**, 996 (1903).
Kuhara und Fukui, Am. **26**, 454 (1901).
Kuhara und Komatsu, Mem. Coll. Sc. and Eng. Kyoto **1**, 391 (1909); **2**, 365 (1910).
Pummerer und Dorfmüller, B. **45**, 292 (1912).
Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 391 (1914).

Wahrscheinlich ist die symmetrische Form die stabile.

[1]) Tscherniak, B. **36**, 218 (1903).

1. Gegen Alkali erweisen sich die Säureimide als „Pseudosäuren", indem sie sich nur „verzögert" titrieren lassen, unter Übergang in die Salze der Amidosäuren (Hans Meyer[1]):

$$\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!\!>\!NH + KOH = \begin{matrix}COOK\\CONH_2\end{matrix}.$$

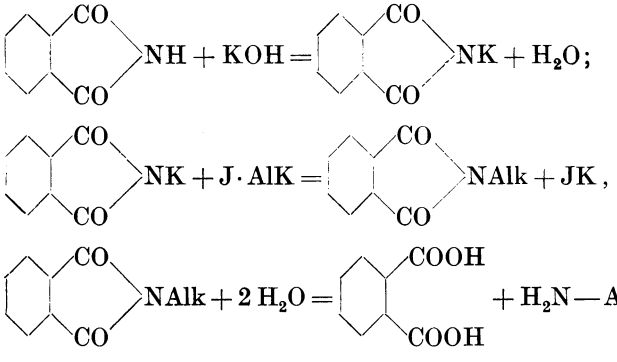
Diese Reaktion läßt sich zur quantitativen Bestimmung der Säureimide und vor allem zu ihrer Unterscheidung von Aminosäuren verwerten[1] [2]).

Verhalten gegen Ammoniak: Mit konzentriertem Ammoniak (ev. alkoholischem) gehn die Imide schon in der Kälte in die schwerlöslichen Diamide über.

Aschan, B. **19**, 1399 (1886).
Gabriel und Colman, B. **35**, 2842 (1902).
Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 398 (1914).

Der Wasserstoff der Säureimide läßt sich sowohl durch positive, als auch durch negative Reste vertreten, aber die Säureimide geben im Gegensatz zu den Amiden keine Salze mit Mineralsäuren.

2. Reaktion von Gabriel[3]). Die Fähigkeit der Säureimide, speziell des Phthalimids, beständige Kaliumsalze zu liefern, die glatt mit Halogenalkylen usw. reagieren und dann durch rauchende Salzsäure oder Lauge leicht in Phthalsäure 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:

$$\begin{matrix}CH_2—CO\\|\\CH_2—CO\end{matrix}\!\!>\!NH + \begin{matrix}CH_3\\|\\OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2—CONH_2\\|\\CH_2—COOCH_3\end{matrix}.$$

Man erhitzt im Einschmelzrohr 3 Stunden lang mit der achtfachen Menge absolutem Alkohol auf 170°. Das Reaktionsprodukt wird aus Aceton umkrystallisiert[4]).

[1]) M. **21**, 913 (1900).
[2]) Hans Meyer, M. **21**, 965 (1900).
[3]) B. **20**, 2224 (1887); **24**, 3104 (1891). Hier noch weitre Literaturangaben.
[4]) Rec. **18**, 358 (1899).

Die Amidosäuren der Pyridinreihe gehn dagegen merkwürdigerweise unter dem Einfluß von Methylalkohol schon bei 100° unter Abspaltung der Amidogruppe in Estersäuren über (Kirpal[1]).

Zur Bildung der Amidosäureester aromatischer Substanzen ist das Verfahren auch nicht zu verwenden, doch kann man diese Derivate auf einem Umweg erhalten (Nachenius[2]).

Sehr leicht reagieren indessen die Isoimide (van der Meulen[3]).

Über Aufspaltung der Säureimide durch Phenole: Van Benkeleveen, Rec. **19**, 32 (1900).

4. Abbau der Säureimide nach Hofmann.

Die Säureimide lassen sich ebenso leicht wie die Säureamide mit alkalischer Brom-(Chlor-)Lösung abbauen (siehe S. 853ff.).

Nach Seidel und Bittner[4]) ist es zum Gelingen der Reaktion notwendig, die Säureimide zuerst einige Zeit mit der Lauge reagieren zu lassen (eine Stunde lang rühren), da der Abbau erst nach der Aufspaltung zur Amidosäure stattfinden kann.

Es zeigt sich dabei oftmals, daß unterchlorigsaures Alkali bessere Resultate gibt als Hypobromit[5]).

Zur Darstellung von Anthranilsäure z. B. verfährt man nach dem D. R. P. 55 988 (1891) folgendermaßen:

Ein Gewichtsteil fein verteiltes Phthalimid wird gleichzeitig mit zwei Gewichtsteilen festem Natriumhydroxyd unter Kühlung in sieben Gewichtsteilen Wasser aufgelöst, dann gibt man unter beständigem Rühren zehn Gewichtsteile auf 5.06 Proz. NaOCl-Gehalt eingestellte Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°, 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 mit kaltem Wasser aus. Die vereinigten Laugen versetzt man mit Kupferacetat, wodurch sich aus ihnen schwer lösliches anthranilsaures Kupfer abscheidet, das nach bekannten Methoden in die freie Säure übergeführt wird.

[1]) M. **21**, 959 (1900). — Siehe S. 582.
[2]) Rec. **18**, 364 (1899).
[3]) Rec. **15**, 323 (1896).
[4]) M. **23**, 422 (1902).
[5]) Graebe, B. **34**, 2111 (1901).

Sechstes Kapitel.

# Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.

Erster Abschnitt.

## Reaktionen der Diazogruppe.

### A. Diazoderivate der Fettreihe.

a) Qualitative Reaktionen.

Die Diazoverbindungen der Fettreihe besitzen eine etwas andre Struktur[1]) als die der aromatischen Reihe, indem bei ihnen beide Stickstoffatome an denselben Kohlenstoff gebunden sind; strenge genommen müßte man sie daher als „innere Azoverbindungen" bezeichnen[2]).

Als echte Diazoverbindung der Fettreihe ist das diazoäthansulfosaure Kalium[3]) zu betrachten.

Als Unterschiede im Verhalten zwischen aliphatischen und aromatischen Diazoverbindungen sind hauptsächlich anzuführen:

1. Die Unfähigkeit der erstern, Diazoaminoverbindungen zu bilden.
2. Das Bestreben, wenn irgend möglich an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwertige Atome oder Radikale zu substituieren.

So entstehn:

a) beim Kochen (der Diazofettsäureester) mit Wasser oder verdünnten Säuren Oxysäuren,

b) mit Alkoholen und Phenolen die entsprechenden Äther,

c) mit Halogenwasserstoffsäuren[4]) die betreffenden gesättigten Monohalogenverbindungen (Chlormethyl aus Diazomethan, Chloressigsäure aus Diazoessigester),

d) mit Halogenen Disubstitutionsprodukte,

e) mit organischen Säuren Ester,

f) mit aromatischen Aminen die entsprechenden sekundären Basen,

g) mit negativ substituierten Aldehyden $\beta$-Ketonsäureester[5]).

---

[1]) Über eine andre Auffassung der Konstitution dieser Verbindungen siehe Thiele, B. **44**, 2522 (1911). — Angeli, R. A. L. **20**, I, 626 (1911). — Staudinger und Kupfer, B. **45**, 502 (1912). — Darapsky und Prabhakar, B. **45**, 1657, 2619 (1912). — Forster und Cardwell, Soc. **103**, 86 (1913). — Zerner, M. **34**, 1609 (1913). — Danach wären die aliphatischen Diazoverbindungen z. B. $CH_2=N\equiv N$ oder $C_2H_5OOCH=N\equiv N$ zu formulieren. — Siehe auch Gutmann, B. **48**, 60 (1915).

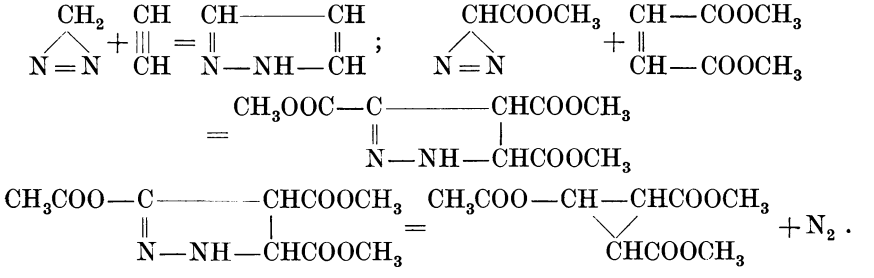
[2]) Curtius, J. pr. (2) **39**, 114 (1888). — B. **23**, 3036 (1890). — Hantzsch und Lifschitz, B. **45**, 3022 (1912).

[3]) E. Fischer, Ann. **199**, 302 (1879). — Hantzsch, B. **35**, 897 (1902).

[4]) Einwirkung von Flußsäure: Curtius, J. pr. (2) **38**, 429 (1887).

[5]) Schlotterbeck, B. **40**, 3000 (1907); **42**, 2565 (1909).

3. Mit Acetylenderivaten und den Estern ungesättigter Säuren entstehn Pyrazol- bzw. Pyrazolinderivate. Letztere gehn beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylencarbonsäureester über[1]):



Über den Nachweis von Doppelbindungen in Terpenen und deren Stellungsbestimmung durch diese Reaktion siehe Loose, J. pr. (2) **79**, 505 (1909). — Buchner und Weigand, B. **46**, 759, 2108 (1913).

4. Einwirkung auf Cyan: Peratoner und Azzarello, Gazz. **38**, I, 76 (1908) — auf Blausäure: Peratoner und Palazzo, Gazz. **38**, I, 102 (1908).

5. Unter dem Einfluß konzentrierter Laugen werden Diazofettsäureester verseift und zugleich zu dimolekularen Verbindungen[2]) polymerisiert. Die entstehenden Derivate zeigen mit konzentrierter Salpetersäure schöne purpurrote, blaue und grüne Färbungen.

6. Bildung von Pseudophenylessigsäure: Buchner, B. **29**, 108 (1896); **32**, 705 (1899).

7. Perchlorate: Hofmann und Roth, B. **43**, 682 (1910).

b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe[3]).

Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius[4]) auf folgende Arten bestimmt werden:

1. Durch Titration des Stickstoffs mit Jod,
2. durch Analyse des Jodderivats der Verbindung,
3. durch Bestimmung des Stickstoffs auf nassem Weg.

**1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod[5]).**

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CHN_2CO_2R + J_2 = CHJ_2COOR + N_2 .$$

Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Äther gelöst und zu einer Auflösung der abgewognen Menge Diazoester in Äther aus einer Bürette zufließen gelassen, bis die citronengelbe Farbe in Rot umschlägt.

Man erwärmt die zu titrierende Flüssigkeit gegen Ende der Reaktion auf dem Wasserbad. Der Farbenumschlag läßt sich scharf erkennen.

Die übrigbleibende Jodlösung wird in einem Kölbchen von bekanntem Gewicht vorsichtig abgedampft und das zurückbleibende Jod gewogen.

---

[1]) Buchner, B. **22**, 2165 (1889). — Ann. **273**, 214 (1893). — Pechmann, B. **27**, 1888, 3247 (1894); **31**, 2950 (1898); **32**, 2299 (1899); **33**, 3594 (1900).

[2]) Curtius und Lang, J. pr. (2) **38**, 582 (1887). — Hantzsch und Silberrad, B. **33**, 58 (1900).

[3]) Siehe auch S. 615.

[4]) B. **18**, 1285 (1885). — J. pr. (2) **38**, 421 (1887). — v. Pechmann, B. **27**, 1889 (1894).

[5]) Curtius, J. pr. (2) **38**, 423 (1887).

**2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jodprodukts[1].**

In dem Jodderivat des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen, oder noch einfacher so vorgehn, wie Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids.

Eine abgewogne Menge Substanz wird in einem Becherglas von bekanntem Gewicht in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Jod bis zur dauernden Rotfärbung versetzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbad wird der geringe Jodüberschuß durch anhaltendes, gelindes Erwärmen entfernt und der homogene, schön krystallisierende Rückstand gewogen.

Diese beiden Verfahren, den Stickstoffgehalt einer aliphatischen Diazoverbindung mit Jod zu bestimmen, lassen sich nur bei ganz reinen Substanzen mit Erfolg anwenden.

Bei Gegenwart von Verunreinigungen tritt der Farbenumschlag von Gelb in Rot viel eher ein, als bis aller Stickstoff durch Jod ersetzt ist[2].

**3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg.**

Wegen der großen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazosäureester ist eine der S. 870 geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

Man verfährt vielmehr wie folgt[1]:

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Zylinder *A* (Fig. 266) ist ein U-förmig gebognes, dünnes Capillarrohr *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 andre mit einem kleinen, vertikal stehenden Kühler *B* verbunden ist, an dessen unteres Ende ein sehr kleines Kölbchen *c* mit einem Gummistopfen, durch den ein löffelförmig gebogner Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

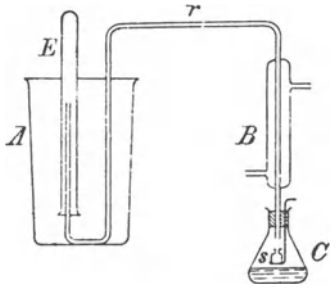


Fig. 266. Apparat von Curtius.

Dieses Kölbchen wird zum Teil mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogne Substanz (ca. 0.2 g) in dem kleinen Fläschchen *s* mit Glaskugelverschluß auf das löffelförmige Ende des Platindrahts 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 Capillarröhre befindlichen kleinen Wassertropfens beobachten kann, liest man das Anfangsvolumen und die Temperatur ab, schleudert das Eimerchen mit der Substanz durch Schütteln des Platindrahts in die Flüssigkeit hinein und erhitzt letztere allmählich zum Sieden.

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

[1]) Curtius, J. pr. (2) **38**, 417 (1887).

[2]) Siehe auch Wegscheider und Gehringer, M. **24**, 364 (1903); **29**, 525 (1908). — Eine Erklärung für derartige Resultate, die weniger Diazokörper anzeigen, als faktisch vorhanden ist, gibt Greulich, Diss. Jena (1905), S. 25, für den Fall des Diazoacetons. — Eine ähnliche Deutung: Staudinger und Kupfer, B. **45**, 505 (1912). — Siehe übrigens Nirdlinger und Acree, Am. **43**, 373 Anm. (1910).

Flüssigkeit darin mit dem des großen Zylinders übereinstimmt und nun das vergrößerte Volumen unter annähernd denselben Druck- und Temperaturverhältnissen abliest.

Die Differenz der Volumina entspricht dem Volumen des ausgetriebnen Diazostickstoffs.

Will man den Stickstoffgehalt einer Verbindung bestimmen, die neben der Diazogruppe noch Amid enthält, z. B. des Diazoacetamids, so verwendet man als Zersetzungsflüssigkeit verdünnte Salzsäure und kann dann das entstandene Ammoniak im Rückstand durch Platinchlorid ermitteln, demnach den Diazo- und den Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

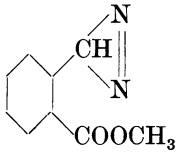
E. Müller hat[1]) den Apparat folgendermaßen recht zweckmäßig modifiziert:

In dem kleinen Becherglas *a* (Fig. 267) wird der Diazoester abgewogen und in das Kölbchen *b*, in dem sich etwas verdünnte Schwefelsäure *c* befindet, gebracht. Hierauf wird *b* durch den Stopfen *d* mit der Röhre *e*, über die das Eudiometer *f* gestülpt ist, verbunden. Kölbchen wie Eudiometer werden durch die Kühlgefäße *g* und *h* auf gleiche, konstante Temperatur *t* gebracht. Nun wird an *f* das Volumen $v_1$ abgelesen und nach dem Entfernen von *g*, durch Klopfen an *b*, *a* umgeworfen. Durch die Schwefelsäure wird der Diazoester unter Aufbrausen zersetzt. Um allen Stickstoff auszutreiben, wird noch *b* am Schluß des Versuchs erwärmt, wobei natürlich das Eudiometer gehoben werden muß, damit in *b* kein zu großer Druck entsteht. Nachdem *b* mittels *g* wieder auf die frühere Temperatur gebracht worden ist, wird das jetzige Volumen $v_2$ am Eudiometer abgelesen. Die Differenz der beiden Ablesungen $v_2$—$v_1$ entspricht dem Volumen des entwichenen Stickstoffs.

Diese volumetrische Methode pflegt etwa 1—1½% zu niedrige Werte zu liefern.

Analyse von Triazopropionsäureester: Richmond, Forster und Fierz, Soc. **93**, 673 (1908). — Richmond, Analyst. **33**, 179 (1908).

Im Diazomethylbenzoesäureester




konnte Oppé[2]) den Stickstoff folgendermaßen bestimmen (Fig. 268):

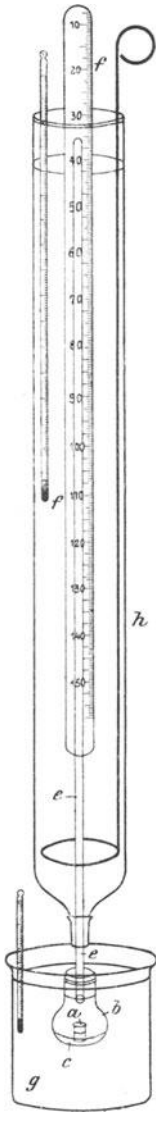



Fig. 267. Apparat von E. Müller.

Phenol wirkt zwar in ätherischer Verdünnung sehr träge, unverdünnt aber lebhaft ein. Die Stickstoffabspaltung durch Phenol ist hierbei so prompt, daß die Bestimmung darauf gegründet werden konnte.

---

[1]) Diss. Heidelberg (1904), S. 48.
[2]) B. **46**, 1097 (1913).

Man wägt die Substanz in ein etwa 50 ccm fassendes Destillierkölbchen ein, dessen Ansatzrohr dann durch einen doppelt durchbohrten Stopfen in die obere Öffnung eines Schiffschen Eudiometers eingeführt wird. Die andre Bohrung dieses Stopfens gibt einem Glasröhrchen mit aufgesetztem Gummischlauch und Quetschhahn Durchgang, das zur Einstellung des Atmosphärendrucks nötig ist. In das Zersetzungsgefäß ist durch den Stopfen ein beiderseitig offnes Glasrohr von etwa 5 mm lichter Weite eingeführt. In sein untres Ende wird ein Pfropf von Phenol eingeschmolzen, darauf ein Glasstäbchen gebracht und über das obere Ende ein Stück genügend weiten Gummischlauchs mit Quetschhahn gezogen.

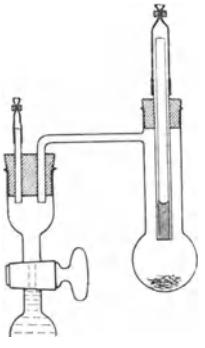


Fig. 268. Apparat von Oppé.

Zu Beginn der Analyse läßt man die Sperrflüssigkeit (Wasser) im Eudiometer unter Atmosphärendruck bis an den O-Punkt der Teilung treten, schließt dann die Quetschhähne und drückt mit dem Stab den Phenolpfropf in das Zersetzungsgefäß. Die durch die Reaktion bewirkte Temperatursteigerung gleicht sich in dem kleinen Gefäß sehr schnell aus.

Gemessen wird die Zunahme des Gasvolumens, die dem entwickelten Stickstoff entspricht.

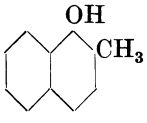
## B. Aromatische Diazogruppe.

a) Reaktionen, die unter Stickstoffabspaltung verlaufen.

1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl[1]). Erfolgt beim Kochen der Diazoniumsulfate (Chloride) mit Wasser. Nitrate geben dabei als Nebenprodukte Nitrophenole.

Diese Reaktion verläuft durchaus nicht immer glatt, was durch verschiedne Umstände bedingt sein kann.

So stieß[2]) die Darstellung des Naphthols:




aus der Diazoverbindung auf sehr große Schwierigkeiten, indem unter den verschiedensten Bedingungen vollständige Verharzung eintrat. Erst nachdem die Ursache dieses Verhaltens, die leichte Oxydierbarkeit des Naphthols, erkannt war, gelang die Reaktion durch Verkochen in einem indifferenten Gasstrom.

In einem 1-l-Rundkolben, der mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehen ist, erhitzt man 200 g 70proz. Schwefelsäure zum Sieden. Der Kolben

---

[1]) Grieß, Ann. **137**, 67 (1866). — Hirsch, B. **24**, 325 (1891). — Müller und Haußer, C. r. **114**, 549, 669, 760, 1438 (1892). — Bull. (3) **9**, 353 (1893). — Über Fälle, in denen die Reaktion versagt, siehe S. 795 und Tritsch, Diss. Zürich (1907), S. 47. — Borsche und Bothe, B. **41**, 1942 (1908). — Kaufmann-Khotinsky und Jacopson-Jacopmann, B. **42**, 3097 (1909). 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd:

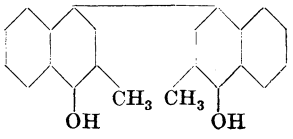



läßt sich nicht in Vanillin überführen.

[2]) Lesser, Ann. **402**, 42 (1913).

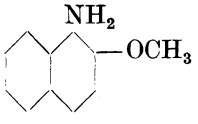
ist einerseits mit einem Kühler, der luftdicht an die Vorlage angeschlossen ist, verbunden, während anderseits durch die zweite Öffnung des Stopfens ein Tropftrichter, durch die dritte ein Einleitungsrohr führt, das durch ein T-Stück mit einer Kohlendioxydbombe und einem Dampfentwickler nebst Dampfüberhitzer in Verbindung steht.

Man füllt den Apparat mit Kohlendioxyd, läßt dann langsam aus dem Tropftrichter die diazotierte Lösung — 4.8 g Base in 5.5 g konz. Schwefelsäure, 80 g Wasser und die erforderliche Nitritmenge — in die siedende Schwefelsäure einfließen und leitet gleichzeitig unter weiterm Durchstreichen von Kohlendioxyd auf 140—150° überhitzten Wasserdampf ein. Das Naphthol geht anfangs rasch, später langsamer über und scheidet sich zum Teil schon im Kühlrohr in farblosen, bald rötlich werdenden Nadeln ab. — Als Nebenprodukt bleibt im Kolben ein Dinaphthol:




zurück.

Ähnliche Schwierigkeiten fanden Bedzik und Friedländer[1]) beim Verkochen des diazotierten Aminonaphtholmethyläthers:




und allgemein zeigt es sich, daß ortho- und parasubstituierte Phenole und Phenoläther, z. B. die Derivate der Guajacolreihe, auch wenn die entstehenden Phenole nicht unbeständig sind, durch die Grießsche Reaktion schwer erhältlich sind.

Für solche Fälle ist vorgeschlagen worden, die Zersetzungstemperatur durch Zusatz erheblich über 100° siedender Flüssigkeiten[2]) oder durch den Siedepunkt erhöhende Salze (Glaubersalz) zu steigern und zugleich, wie dies später wieder Lesser gemacht hat, das entstandene Phenol der weitern Einwirkung der Diazolösung zu entziehen[3]).

Besser als diese Mittel wirkt[4]) der Zusatz von Kupfersulfat[5]).

Beispiele: 5 Teile Orthoanisidin werden diazotiert und die Lösung in eine siedende Lösung von je 6 Teilen Kupfersulfat und 6 Teilen Wasser gegossen. Das gebildete Guajakol wird mit Wasserdampf abdestilliert.

5 Teile Orthoaminophenol werden diazotiert und in die siedende Lösung von 1 Teil Kupfersulfat in 10 Teilen Wasser gegossen. Das entstandene Brenzcatechin wird mit Äther extrahiert.

In ähnlicher Weise verwendet man für 21.6 Teile p-Aminophenol 100 Teile Kupfersulfat und 100 Teile Wasser, für 21.4 Teile o-Toluidin ebenfalls 100 Teile Kupfersulfat und 100 Teile Wasser.

---

[1]) M. **30**, 282 (1909).

[2]) Heinichen, Ann. **253**, 281 (1889). — Fr. Pat. 228 539 (1893). — Cain und Norman, Proc. **21**, 206 (1905). — Cain, Soc. **89**, **19** (1906). — Starke Schwefelsäure stabilisiert die Diazoniumgruppe: Orton, Soc. **87**, 99 (1905).

[3]) D. R. P. 95 339 (1897).

[4]) Siehe dazu Hantzsch und Blagden, B. **33**, 2547 (1900).

[5]) D. R. P. 167 211 (1905).

Es empfiehlt sich, die Diazolösung nicht auf die Oberfläche der Zersetzungsflüssigkeit, sondern — durch einen Tropftrichter mit ausgezognem und umgebognem Hals — unter diese zu bringen und im Kohlendioxydstrom zu arbeiten.

In manchen Fällen erfolgt die Verkochung nur leicht unter der Einwirkung des Lichts[1]).

Auch bei Diazoaminoverbindungen findet sich schwere Zerlegbarkeit: Zettel, B. **26**, 2471 (1893). — Herschmann, B. **27**, 767 (1894).

2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogene. Bezüglich des Ersatzes durch Chlor siehe S. 790. Brom wird leichter, und noch leichter Jod eingeführt. Zur Einführung von Brom eignen sich besonders die Perbromide, die beim Kochen mit Alkohol nach der Gleichung:

$$ArN_2Br_3 + 2\,CH_3CH_2OH = ArBr + 2\,BrH + N_2 + 2\,CH_3CHO$$

zerfallen.

Einführung von Fluor: Grieß, B. **18**, 961 (1885). — Wallach, Ann. **243**, 739 (1888). — Ekbom und Manzelius B. **22**, 1846 (1889).

3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff[2]).

a) Alkoholmethode. Beim Kochen der Diazolösungen mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol (unter Zusatz geringer Mengen eines Kupfersalzes[3]) oder von Zinkstaub, Alkoholaten oder Alkalicarbonat (Hydroxyd[4]) wird gewöhnlich die Diazogruppe unter Eintritt von Wasserstoff eliminiert, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Man kann daher direkt die $NH_2$-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen, wenn man mit Amylnitrit und konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung diazotiert und kocht[5]).

Zur Reduktion nitrierter Amine diazotiert Staedel[6]) in stark salpetersaurer Lösung und behandelt dann mit siedendem Alkohol.

Es sind indessen zahlreiche Fälle bekannt geworden, wo die Reaktion nicht nach der Gleichung:

$$\text{I.}\quad ArN_2 \cdot OSO_3H + CH_3CH_2OH = ArH + N_2 + H_2SO_4 + CH_3CHO$$

allein, sondern mehr oder weniger auch unter Eintritt von Alkyloxyden (Phenolätherbildung) verläuft[7]):

$$\text{II.}\quad ArN_2 \cdot OSO_3H + CH_3OH = ArOCH_3 + H_2SO_4 + N_2\,.$$

---

[1]) Andersen, Photographische Korrespondenz 1895. — Orton, Coates und Burdett, Soc. **91**, 35 (1907).

[2]) Grieß, Ann. **137**, 67 (1866). — E. und O. Fischer, Ann. **194**, 270 (1878). — Remsen und Graham, Am. **11**, 319 (1889).

[3]) Witt und Mermónys, B. **46**, 306 (1913). — Am besten Kupferoxydul: Ullmann und Engi, B. **37**, 2373 (1904).

[4]) Winston, Soc. **85**, 169 (1905).

[5]) E. Müller, Diss. Berlin (1908), S. 39.

[6]) Ann. **217**, 190 (1883).

[7]) Wroblewski, Z. **1870**, 164. — B. **3**, 98 (1870); **17**, 2703 (1884). — Fittica, B. **6**, 1209 (1873). — Hayduck, Ann. **172**, 215 (1874). — Zander, Ann. **198**, 1 (1879). — Balentine, Ann. **202**, 351 (1880). — Mohr, Ann. **221**, 220 (1883). — Heffter, Ann. **221**, 352 (1883). — Paysan, Ann. **221**, 510 (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). — Widmann, B. **18**, 151 (1885). — Limpricht, B. **18**, 2176, 2185 (1885). — Remsen und Palmer, Am. **8**, 243 (1886). — Remsen und Orndorff, Am. **9**, 387 (1887). — Remsen und Graham, Am. **11**, 319 (1889). — Orndorff und Kortright, Am. **13**, 153 (1891). — Orndorff und Cauffman, Am.

Der Verlauf der Reaktion hängt von der Natur des Alkohols, des Diazokörpers, der Säure, vom Druck und der Temperatur ab. Zunehmendes Molekulargewicht des Alkohols und Anwesenheit negativer Gruppen im Benzolkern begünstigen die Kohlenwasserstoffbildung. Die Wirkung des Substituenten ist am größten aus der o-, am geringsten aus der p-Stellung.

In der Pyridinreihe scheint die Reaktion ausschließlich nach Gleichung II zu erfolgen.

b) Verfahren von Mai[1]). Hier wird die Reduktion mit unterphosphoriger Säure bewirkt. Man verwendet entweder die käufliche Säure (spez. Gew. 1.15) oder das Calcium- oder Natriumsalz, das durch die berechnete Menge Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt wird.

Die Methode ist sehr empfehlenswert. Bei der p-Aminophenylarsinsäure führt sie allein zum Ziel[2]), ebenso bei den Aminozimtsäuren[3]).

217 g p-Aminophenylarsinsäure werden in einem Liter Wasser und 260 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.12) gelöst und unter Turbinieren und Kühlen mit 350 ccm 3n-Nitritlösung diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird in eine Lösung von 530 g technischem Natriumhypophosphit und 650 ccm Salzsäure (1.12) in einem Liter Wasser eingetragen, wobei die Temperatur nicht über + 2° steigen soll.

Die Stickstoffentwicklung beginnt alsbald und ist nach ca. 18stündigem Digerieren bei + 2 bis + 5° vollständig beendet. Man filtriert nun von einem geringfügigen Niederschlag in 1250 ccm 25proz. Ammoniak hinein und schlägt durch Zusatz von 500 g Bariumchlorid, in $1^1/_2$ l Wasser gelöst, Phosphorsäure und phosphorige Säure nieder. Das Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert und das phenylarsinsaure Zink mit überschüssigem Zinkacetat gefällt. Ausbeute an reiner Säure ca. 50% der Theorie.

c) Überführung in Hydrazin und Oxydation. Durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung[4]) oder durch Verwandlung in diazosulfosaure Salze und deren Reduktion mit überschüssigem Alkalisulfit oder besser Zinkstaub und Essigsäure[5]) werden die Diazokörper in Hydrazine, resp. durch kochende Salzsäure spaltbare hydrazinsulfosaure Salze verwandelt.

Oxydationsmittel liefern[6]) nach dem Schema:

$$R\cdot NH\cdot NH_2 \rightarrow R\cdot NH\cdot N\begin{matrix}H\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow R\cdot H + N_2 + H_2O$$

Kohlenwasserstoffe. Am besten arbeitet man mit Kaliumchromat[7]).

---

**14**, 45 (1892). — Remsen und Dashiell, Am. **15**, 105 (1893). — Metcalf, Am. **15**, 301 (1893). — Parks, Am. **15**, 320 (1893). — Shober, Am. **15**, 379 (1893). — Beeson, Am. **16**, 235 (1894). — Marckwald, B. **27**, 1318 (1894). — Griffin, Am. **19**, 163 (1897). — Chamberlein, Am. **19**, 531 (1897). — Cameron, Am. **20**, 229 (1898). — Moale, Am. **20**, 298 (1898). — Franklin, Am. **20**, 455 (1898). — Hantzsch und Jochem, B. **34**, 3337 (1901). — Hantzsch und Vock, B. **36**, 2061 (1903). — Winston, Soc. **85**, 169 (1904).

[1]) B. **35**, 162 (1902).

[2]) Bertheim, B. **41**, 1855 (1908).

[3]) Stoermer und Heymann, B. **45**, 3099 (1912).

[4]) V. Meyer und Lecco, B. **16**, 2976 (1883).

[5]) E. Fischer, Ann. **190**, 71 (1877). — Reychler, B. **20**, 2463 (1887).

[6]) Baeyer und Haller, B. **18**, 90, 92 (1885). — Zincke, B. **18**, 786 (1885). — Armstrong und Wynne, Proc. **6**, 11, 75, 127 (1890); **7**, 27 (1891). — D. R. P. 57 910 (1890). — D. R. P. 77 596 (1894). — Siehe auch S. 883.

[7]) Chattaway, Proc. **24**, 10 (1908). — Soc. **93**, 271 (1908).

d) Andre Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Reduktion mit Zinnchlorür: Effront und Merz, B. **17**, 2329, 2341 (1884). — Culmann und Gasiorowsky, J. pr. (2) **40**, 97 (1889). — Mit Zinnoxydulnatron: Friedländer, B. **22**, 587 (1889). — Königs und Carl, B. **23**, 2672, Anm. (1890). — Eibner, B. **36**, 813 (1903). — Hantzsch und Vock, B. **36**, 2065 (1903). — Mit Kupferpulver und Ameisensäure: Tobias, B. **23**, 1632 (1890). — Kupferwasserstoff: v. Pechmann und Nold, B. **31**, 560 (1898). — Vorländer und Mayer, Ann. **320**, 122 (1902). — Natriumhydrosulfit: Grandmougin, B. **40**, 422, 858 (1907).

Einwirkung von Phenol auf Diazokörper: Hirsch, B. **23**, 3705 (1890); **25**, 1973 (1892), — von Eisessig: Orndorff, Am. **10**, 368 (1881), — von Essigsäureanhydrid: Wallach, Ann. **235**, 233 (1886).

4. Ersatz der Diazogruppe durch andre Reste: Sulfhydratgruppe: Klason, B. **20**, 349 (1887). — Bildung von Xanthogensäureestern und Thiophenolen: D. R. P. 45 120 (1887). — Leukart, J. pr. (2) **41**, 184 (1890). — Sulfinsäuren[1]): 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) usw.

### b) Reaktionen, bei denen die Diazogruppe erhalten bleibt. (Kupplungsreaktionen.)

#### 1. Bildung von Perbromid.

Die Lösung des Diazoniumsalzes wird mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff oder Bromkalium versetzt, worauf das Perbromid auszukrystallisieren pflegt[2]). Aus diesen Perbromiden werden leicht die Azoimide gewonnen. Siehe S. 790.

#### 2. Bildung von Diazoaminoverbindungen.

Diese entstehn aus Diazokörpern und primären und sekundären Aminen der Fett-, Benzol- und Pyridinreihe, wenn man äquimolekulare Mengen der Komponenten in gekühlter, wäßriger Lösung zusammenbringt. Das betreffende Amin wird in Form eines Mineralsäuresalzes angewendet und durch die entsprechende Menge Natriumacetatlösung freigemacht. Die in Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien unlöslichen Diazoaminokörper können aus alkalihaltigem Alkohol[3]) umkrystallisiert, oder durch Digerieren mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung gereinigt werden[4]). Sie sind im allgemeinen gelb; das Diazoaminohydroisochinolin dagegen ist farblos[5]).

Reaktionen der Diazoaminokörper: $Ar—N=N—NHR$. (R)

Das Wasserstoffatom der Iminogruppe zeigt die typischen Reaktionen eines sekundären Aminwasserstoffs, es ist auch durch Metall vertretbar.

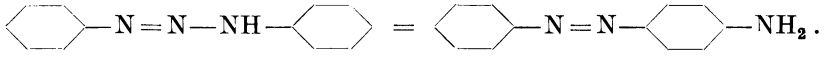
---

[1]) Isolierung als Ferrisalze: Thomas, Soc. **95**, 342 (1909).
[2]) Zincke, Ann. **339**, 223 (1905).
[3]) Schraube, B. **30**, 1399 (1897).
[4]) Bernthsen und Goske, B. **20**, 928 (1887).
[5]) Bamberger und Dieckmann, B. **26**, 1210 (1893). — Bamberger, B. **27**, 2933 (1894).

Bei aromatischen Diazoaminokörpern, bei denen Desmotropie vorliegt, hat sich Phenylisocyanat als diagnostisch wertvolles Reagens erwiesen[1]).

Unterschiedlich von den Diazokörpern färben sich die Diazoaminokörper in alkoholischer Lösung nicht auf Zusatz von m-Phenylendiamin. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure entsteht aber tieforangerote Färbung (Chrysoidinreaktion[2]).

Aromatische Diazoaminoverbindungen mit unbesetzter Parastellung[3]) gehn beim Stehn ihrer alkoholischen Lösungen (mit etwas salzsaurem Anilin usw.) in Para-Aminoazoverbindungen über[4]):



Bei besetzter Parastellung entstehn Orthoaminoazokörper.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist der Stärke der Säure des angewendeten Anilinsalzes proportional: vgl. Goldschmidt und Reinders, B. **29**, 1369, 1899 (1896).

Die Diazoaminokörper zeigen im übrigen alle Reaktionen der Diazoverbindungen, nur sind sie viel beständiger und werden erst bei höhern Temperaturen und weniger explosionsartig zersetzt.

Über ihre quantitative Bestimmung siehe S. 870ff.

### 3. Bildung von Azofarbstoffen.

Siehe hierüber S. 788. Weiter ist noch folgendes zu bemerken:

Sterische Behinderung der Kupplungsfähigkeit. Zur Bildung von Aminoazoverbindungen sind von den tertiären Aminen nur jene befähigt, die entweder die Parastellung oder beide Orthostellungen unbesetzt enthalten. Im erstern Fall entstehn Para-, im letztern Orthoaminoazoverbindungen.

Ist die Parastellung frei, aber eine oder beide Orthostellungen besetzt, so läßt sich die Kupplung im allgemeinen gar nicht oder doch nur sehr schwierig und nur mit den reaktionsfähigsten Diazokörpern (p-Nitroanilin) erzwingen[5]). Sekundäre Amine hingegen lassen sich unter diesen Umständen ganz normal kombinieren[6]).

Das gleiche gilt von den Oxyazoverbindungen[7]), nur tritt bei Phenolen mit besetzter Parastellung manchmal dadurch Azofarbstoffbildung ein, daß der Substituent (namentlich Carboxyl: Paraoxybenzoesäure) abgespalten wird[8]).

Unterscheidung von Para- und Orthooxyazokörpern: Liebermann und Kostanecki, B. **17**, 885 (1884). — Goldschmidt und Rosell, B. **23**, 487 (1890). — Lagodzinski und Mateesen, B. **27**, 961 (1894).

Über einen Fall der Bildung des Orthooxyazokörpers bei unbesetzter Parastellung: Michel und Grandmougin, B. **26**, 2353 (1893).

---

[1]) Goldschmidt und Holm, B. **21**, 1016 (1888). — Goldschmidt und Molinari, B. **21**, 2557 (1888). — Goldschmidt und Bardach, B. **25**, 1359 (1892). — v. Pechmann, B. **28**, 874 (1895). — Schraube und Fritsch, B. **29**, 288 (1896).

[2]) Witt, B. **10**, 1309 (1877). — Friswell und Green, Soc. **47**, 923 (1885).

[3]) In gewissen Fällen läßt sich auch bei besetzter Parastellung Umlagerung erzwingen. Nölting und Witt, B. **17**, 77 (1884).

[4]) Kekulé, Z. **1866**, 689. — Goldschmidt und Bardach, B. **25**, 1347 (1892).

[5]) Weinberg, B. **25**, 1612 (1892). — Friedländer, M. **19**, 627 (1898).

[6]) Die entgegengesetzten Resultate von Heidelberg, B. **20**, 150 (1887) sind nach Friedländer falsch.

[7]) Limpricht, Ann. **263**, 236 (1891). — Kostanecki und Zibel, B. **24**, 1695 (1891).

[8]) Siehe S. 486, Anm. 3.

### c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen.

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe[1]) erfolgt gewöhnlich ähnlich der S. 862 angeführten Methode, am besten jedoch im Lungeschen Nitrometer unter Benutzung 40proz. Schwefelsäure[2]).

Wird die Bestimmung im Kohlendioxydstrom ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben (Hantzsch[3]), wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind.

Bei der Bestimmung mit dem Nitrometer 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 Hantzsch[4]) durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd im Kältegemisch, nachheriges Zufließenlassen von Kupferchlorürlösung und schließliches Erhitzen bis zum Sieden, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltne Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volumen des Diazostickstoffs abgezogen wird.

Zur Stickstoffbestimmung in dem Zinnchloriddoppelsalz des m-Diazobenzaldehydchlorids übergossen Tiemann und Ludwig[5]) die Substanz in einem Kölbchen mit ausgekochtem Wasser und verbanden einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, anderseits mit einem Gasableitungsrohr. Nach der Verdrängung aller Luft aus dem Apparat wurde das Gasableitungsrohr unter ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer gebracht und die im Kolben befindliche Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt, schließlich aller entwickelter Stickstoff durch erneutes Einleiten von Kohlendioxyd in die Meßröhre übergetrieben.

Häufiger als die eigentlichen Diazokörper werden Diazoaminokörper untersucht. Goldschmidt und Reinders[6])[7]) sind zu diesem Zweck zuerst so verfahren, daß sie die zu untersuchende gewogne Substanz in ein Kölbchen spülten und dieses nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Hempelschen 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 Autoren[7])[8]): Das Kölbchen, in das die abgewogne Substanz gebracht worden ist, wird nach Beschickung mit 50 ccm 33proz. Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein Gaszuleitungsrohr be-

---

[1]) Knoevenagel, B. **23**, 2997 (1890). — Pechmann und Frobenius, B. **27**, 706 (1894).
[2]) Bamberger, B. **27**, 2598 (1894). — Hantzsch, B. **33**, 2528 (1900).
[3]) B. **28**, 1741 (1895).
[4]) B. **33**, 2159 Anm. (1900).
[5]) B. **15**, 2045 (1882).
[6]) Vaubel, Z. ang. **15**, 1210 (1902).
[7]) B. **29**, 1369 (1896).
[8]) Goldschmidt und Merz, B. **30**, 671 (1897).

findet, während in der andern ein kurzer Rückflußkühler steckt. Das obere Ende des Kühlers ist mit einem mit Kalilauge gefüllten Städelschen Stickstoffbestimmungsapparat verbunden. Durch das Zuleitungsrohr wird so lange luftfreies Kohlendioxyd (aus gekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene Kölbchen getrieben, bis das Gas von der Kalilauge vollständig absorbiert wird. Dann wird das Kölbchen rasch erhitzt und das entwickelte Gas im Städelschen Apparat aufgefangen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird wieder Kohlendioxyd durch den Apparat geführt. Nachdem das Gas eine Zeitlang über der Kalilauge gestanden ist, wird es zur Messung des Volumens in ein Eudiometer übergefüllt. Die Berechnung des Prozentgehalts an Diazostickstoff erfolgt nach Ablesung der Temperatur und des Barometerstands nach der gewöhnlichen Formel.

Da übrigens geraume Zeit erforderlich ist, um die Luft vollständig aus dem Apparat zu vertreiben, während deren die Säure zur Aminoazoverbindung umlagernd gewirkt haben kann[1]), haften auch dieser Methode kleine Fehler an, die Mehner[2]) 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 269 ersichtliche Einrichtung.

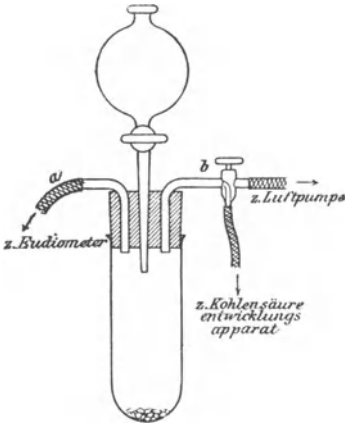


Fig. 269. Apparat von Mehner.

Ein nicht zu dünnwandiges Reagensrohr von ca. 10—12 cm Länge und 3 cm Durchmesser ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen dicht verschlossen. Durch diesen führen zwei Glasröhren, die eine *a*, die dicht unter dem Gummistopfen abgeschnitten ist, leitet zum Eudiometer, die andre *b* besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kippschen Kohlensäureentwicklungsapparat, dessen andrer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führt. *b* ist ebenfalls direkt unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Bohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgezogne Ansatzrohr eines mit gutschließendem Hahn 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 Hahn 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 Kohlendioxyd in den Apparat treten; hierauf pumpt man wieder luftleer und läßt abermals Kohlendioxyd eintreten. Nach nochmaligem Wiederholen dieser Operationen ist nur noch in dem zum Eudiometer führenden Schlauch Luft vorhanden. Diese treibt man nach dem Öffnen des Quetschhahns durch einen raschen Kohlendioxydstrom 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 ihn zu ungefähr $^1/_5$ seines Volumens erfüllt.

[1]) Friswell und Green, B. **19**, 2034 (1886).
[2]) J. pr. (2) **63**, 305 (1901). — Siehe auch S. 1022.

Man erhitzt nun rasch zum Sieden; die Stickstoffentwicklung ist bald beendet. Um das Gas aus dem Entwicklungsgefäß 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 Kohlendioxydstrom über, was in wenigen Augenblicken geschehen ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser ist der Apparat sofort zu neuem Gebrauch fertig.

Bei sorgfältigem Arbeiten läßt die Methode die Genauigkeit einer Dumasschen Stickstoffbestimmung leicht erreichen, wenn nicht übertreffen. Die Zeitdauer einer Bestimmung ist äußerst gering.

Über ähnliche Bestimmungen siehe noch: Curtius, Darapsky und Müller, B. **39**, 3427 (1906). — Dimroth, B. **39**, 3911 (1906).

Tröger und Ewers[1]) kochen die arylthiosulfosauren und arylsulfinsauren Diazosalze mit Nitrobenzol und messen den entwickelten Stickstoff.

Für noch beständigere Diazokörper empfiehlt Schmidt[2]) folgendes Verfahren.

Ein kleines Kölbchen wird mit einem Gemisch der abgewognen Substanz und grober Glasperlen beschickt; dann wird es mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein bis auf den Boden reichendes Gaszuleitungsrohr und ein mit dem untern Teil des Stopfens abschneidendes Ableitungsrohr trägt; aus dem Kölbchen wird nun zunächst die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, wobei man zweckmäßig wie bei der Stickstoffbestimmung (siehe S. 196) evakuiert; ist alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, so verbindet man das Gasableitungsrohr mit einem mit Kalilauge beschickten Schiffschen Azotometer und senkt dann das Kölbchen in ein Ölbad, das man langsam auf 150—160° erwärmt; die Substanz zersetzt sich ganz langsam und regelmäßig, ohne zu verpuffen, unter Stickstoffentwicklung; nach ca. 10 Minuten ist die Zersetzung beendet und man treibt den Rest des im Kölbchen befindlichen Stickstoffs durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom in das Azotometer. Der so erhaltene Stickstoff ist jedoch noch nicht rein, er muß von den verunreinigenden Gasen durch eine Verbrennung nach Dumas befreit werden. Zu diesem Zweck schaltet man zwischen den Kohlensäureentwicklungsapparat und das Verbrennungsrohr ein T-Stück ein und verbindet das obere Ende des Azotometers mit einem Schenkel des T-Stücks, entfernt durch Evakuieren alle Luft aus dem System, läßt Kohlendioxyd nachströmen und wiederholt diese Operation mehrfach. Dann wird das Verbrennungsrohr erhitzt, der unreine Stickstoff langsam, mit Kohlendioxyd gemischt, durchgeleitet und nunmehr endgültig gemessen.

### Titration der Diazoaminokörper nach Vaubel[3]).

Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoaminobenzol durch Brom nach der Gleichung:

$$C_6H_5N : NNHC_6H_5 + 6\,Br = C_6H_5N : NBr + C_6H_2Br_3NH_2 + 2\,HBr$$

in Diazobenzolbromid und Tribromanilin zerlegt.

Diese Reaktion läßt sich zur titrimetrischen Bestimmung der Diazoaminoverbindungen überhaupt verwenden.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Eisessig, versetzt mit Salz-

[1]) J. pr. (2) **62**, 372 (1900).
[2]) B. **39**, 614 (1906).
[3]) Z. ang. **15**, 1210 (1902).

säure 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 neben der äquivalenten Menge der Diazoverbindung erforderlich ist.

Der Endpunkt ist sehr gut erkennbar.

## Zweiter Abschnitt.

# Azogruppe.

### 1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe[1]).

Die aromatischen 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" S. 877).

Bei energischer Reduktion[2]) findet, je nach Art des Azokörpers, mehr oder weniger glatt vollkommene Spaltung in Amine statt:

$$ArN = NR + 4H = ArNH_2 + NH_2R .$$

Diese Reaktion kann nach Witt zur Ermittlung der Konstitution des Farbstoffs verwertet werden. Die speziellen Reaktionsbedingungen müssen zwar für jeden Fall ausgearbeitet werden, im allgemeinen können aber die Angaben von Witt als Paradigma gelten[3]).

Die Reduktion wird in salzsaurer Lösung mit Zinnsalz oder mit Zinn und Salzsäure[4]) vorgenommen. Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak oder Lauge empfiehlt sich nicht, führt vielmehr nach Witt „regelmäßig zu hoffnungsloser Schmierenbildung"[5]).

Bei der Untersuchung eines Farbstoffs unbekannter Konstitution hat also zuerst die Bestimmung des in Form von Diazoverbindung angewendeten Amins nach bekannten Methoden zu geschehen, dann folgt die Bestimmung der Naphthylamin- oder Naphtholsulfosäure, wenn nötig, unter Rücksichtnahme auf die Natur des bereits gefundenen Monoamins, in einem besondern Versuch. Als passende Menge benutzt man 1 g vorher durch Krystallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz oder dergleichen befreiten Farbstoff.

Als zweckmäßigstes Reduktionsmittel dient Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn es nur in mäßigem Überschuß verwendet wird, so daß nach beendigter

---

[1]) Über aliphatische Azokörper siehe Thiele, Ann. **270**, 40, 43 (1892); **271**, 132 (1893). — Thiele und Heuser, Ann. **290**, 5, 30 (1896). — Gomberg, B. **30**, 2045 (1897). — Wieland, B. **38**, 1454 (1905). — Ann. **353**, 69 (1907). — Thiele, B. **42**, 2575 (1909). — Holzapfel, Diss. Heidelberg (1909).

[2]) Oxyazokörper können schon durch Phenylhydrazin zu Aminophenolen reduziert werden: Oddo und Puxeddu, B. **38**, 2752 (1905).

[3]) B. **21**, 3471 (1888). — Weitre Beispiele: Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4098, 4117 (1903). — Hesse, Journ. Ind. and Eng. Ch. **7**, 674 (1915).

[4]) Grandmougin und Michel, B. **25**, 981 (1892).

[5]) Vergleiche dagegen das D. R. P. 82 426 (1895) und Stülcken, Diss. Kiel (1906), S. 41, der gerade mit Zinkstaub und Schwefelsäure die besten Resultate erzielt.

Reaktion wesentlich nur Zinnchlorid in mäßig saurer Lösung vorliegt, wird Ausscheidung schwer löslicher Zinndoppelsalze nur selten erfolgen und Befreiung der erhaltenen Produkte von Zinn keine Schwierigkeiten bereiten. Als passende Zinnsalzmenge benutzt man 2 g krystallisiertes Salz. Dies ist bei den kleinstmolekularen dieser Farbstoffe gerade noch ausreichend, während für Farbstoffe mit größerm 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 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (spez. Gew. 1.19), die Zinn und Salzsäure im erfahrungsgemäß besten Verhältnis enthält. 6 ccm dieser Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz.

Die Reduktion wird am besten so vorgenommen, daß man 1 g Farbstoff in der gerade ausreichenden Menge siedendem Wasser löst. Die meisten der in Betracht kommenden Farbstoffe lösen sich in 10 Teilen siedendem Wasser, man wird daher fast immer mit 10 ccm 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 abgemessenen 6 ccm Reduktionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduktion innerhalb weniger Augenblicke, oft unter stürmischem Aufsieden.

Je nach der Natur der vorliegenden Substanz erfolgt die Ausscheidung der gesuchten Aminonaphthol- oder Naphthylendiaminsulfosäure schon in der Wärme, oder beim Erkalten, oder auch gar nicht. Im letztern Fall wird man durch Versetzen kleiner Proben der Reduktionsflüssigkeit mit Fällungsmitteln untersuchen müssen, welches derselben dem vorliegenden Fall entspricht. Unter allen Umständen führt schon das Verhalten des Farbstoffs bei der in angegebner Weise ausgeführten Reduktion zur Sonderung in Gruppen, innerhalb deren die einzelnen Reduktionsprodukte durch wenige nach ihrer Reinabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

Grandmougin und Michel[1]) ziehen es vor, bei jeder Reduktion die nötige Menge Zinn in Salzsäure aufzulösen, anstatt Zinnsalz zu nehmen.

Als Beispiel einer Spaltung nach dieser Methode sei die Darstellung des 2.1-Aminonaphthols angeführt.

Man löst 100 g Orange II in 1 l siedendem Wasser auf und fügt unter Umschwenken zur warmen Lösung eine ebenfalls heiße Lösung von 130 g Zinn in $^3/_4$ l technischer Salzsäure. (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $^1/_4$ l. Wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $^1/_4$ l zugegeben usf. bis zur vollständigen Auflösung. Zum Schluß 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 Wasserbad. Sollten in der entfärbten Lösung Unreinigkeiten sein, so kann man davon abfiltrieren, muß aber rasch arbeiten, um Auskrystallisieren auf dem Filter zu verhindern.

Beim Abkühlen erstarrt die Lösung vollständig zu einem Brei glänzender Krystalle des salzsauren Aminonaphthols. Sie sind fast rein, speziell zinn- und sulfanilsäurefrei: Man filtriert ab und wäscht mit etwas verdünnter Salz-

[1]) B. **25**, 981 (1892).

säure nach. So erhalten bildet das salzsaure Aminonaphthol glänzende, weiße Krystalle, die sich aber bald violett färben.

Das Umkrystallisieren erfolgt wie bei allen andern Aminonaphtholen durch Auflösen in wenig siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas schwefliger Säure) und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure.

Wenn die Zinnchlorürmethode auch in vielen Fällen gute Resultate gibt, so hat sie doch den Übelstand, daß das Zinn mitunter stören kann und seine Eliminierung etwas umständlich ist. — Grandmougin empfiehlt daher[1]) das feste Natriumhydrosulfit der B. A. S.

Der zu spaltende Azofarbstoff wird in wäßriger oder alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit der zur Entfärbung notwendigen Menge konzentrierter Natriumhydrosulfitlösung versetzt, worauf man die Reaktionsprodukte in entsprechender Weise isoliert. Zusatz einer kleinen Menge Zinkstaub beschleunigt die Reaktion katalytisch, wodurch an Hydrosulfit gespart wird.

Beispiel: Reduktion des Benzolazonaphthols.

Die Substanz wird in Alkohol gelöst und zur kochenden Lösung gesättigte, wäßrige Hydrosulfitlösung bis zur Entfärbung zugegeben. Man bläst nach vollendeter Reduktion Wasserdampf ein. Anilin und Alkohol gehn über und aus dem Rückstand krystallisiert das entstandene Aminophenol in vorzüglicher Ausbeute.

Nitrierte Azokörper werden im allgemeinen zu den entsprechenden Diaminen reduziert, aus den Orthonitroazokörpern werden aber unter partieller Reduktion und Ringschließung Azimidoxyde oder durch weitergehende Reduktion Triazolverbindungen[2]) gebildet.

### Wertbestimmung des Hydrosulfits[3]).

Nötig sind folgende Lösungen: Eine Ferrisalzlösung von genau bekanntem Gehalt, eine Natriumhydrosulfitlösung, die gegen erstere eingestellt wird, eine etwa 10proz. Rhodankaliumlösung und eine Indigolösung. Letztere muß so verdünnt werden, daß 1 ccm ungefähr 0.1 ccm Natriumhydrosulfitlösung äquivalent ist; ein oder zwei Tropfen, die der Ferrilösung zugesetzt werden, verursachen dann nur einen minimalen Mehrverbrauch an Natriumhydrosulfit, der vollständig vernachlässigt werden kann. (Natürlich kann man auch stärkere Indigolösungen benutzen, wenn man stets das der angewendeten Indigomenge entsprechende Natriumhydrosulfit in Abzug bringt.) Das krystallisierte Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist nicht vollständig rein. Es kann aber ohne weitres zu Titrationen benutzt werden, da es doch erst gegen eine Eisenoxydlösung eingestellt werden muß. Man bereitet sich eine Lösung, indem man einige Gramme auf der Handwage abwägt, in eine etwa 500 ccm fassende Stöpselflasche bringt, mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Sodalösung übergießt, mit Wasser auffüllt und ordentlich umschüttelt. Nach kurzer Zeit haben sich die Verunreinigungen zu Boden gesetzt und die Lösung kann abgegossen werden. Sie muß unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Man gibt sie daher in eine

---

[1]) B. **39**, 2494, 3929 (1906). — O. Fischer, Fritzen und Eilles, J. pr. (2) **79**, 562, (1909). — Khotinsky und Soloweitschik, B. **42**, 2513 (1909).

[2]) Grandmougin, B. **39**, 2494, 3561 (1906). — J. pr. (2) **76**, 124 (1907). — Grandmougin und Guisan, B. **40**, 4205 (1907). — Grandmougin und Havas, Ch. Ztg. **36**, 1167 (1912).

[3]) Stieldorf, Diss. Heidelberg (1907), S. 20. — Franzen und Stieldorf, J. pr. (2) **76**, 467 (1908). — Bollenbach, Ch. Ztg. **32**, 146 (1908).

Klärflasche *F*, aus der die Flüssigkeit nach Öffnung des Bunsenverschlusses oder Quetschhahns *V* in die Bürette *B* fließen kann (Fig. 270). Das obere Ende der Bürette ist wieder luftdicht mit der obern Öffnung der Klärflasche verbunden, aus der eine zweite Röhre zu einem Kohlensäure- oder Wasserstoffapparat *E* oder zur Leuchtgasleitung führt. Um das Gas vollständig von Sauerstoff zu befreien, läßt man es eine Waschflasche mit konzentrierter Natriumhydrosulfitlösung passieren, die den Sauerstoff quantitativ wegnimmt.

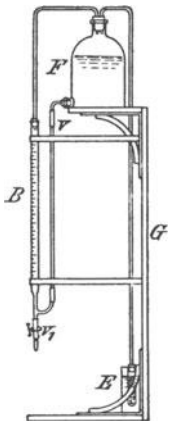


Fig. 270. Apparat von Grandmougin.

Zur Einstellung der Natriumhydrosulfitlösungen verwendet man Mohrsches Salz $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ oder Eisenammoniumalaun $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ von Kahlbaum. Das Mohrsche Salz wird in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat oxydiert und die schwach violette Färbung durch Kochen mit einem Tropfen Alkohol (meist genügt einfaches Aufkochen ohne Alkohol) oder Oxalsäure wieder zerstört. Die Eisenalaunlösung wird natürlich direkt benutzt. Im Liter sollen die Eisenlösungen 1—10 g $Fe_2O_3$ enthalten. Von einer derartigen Lösung werden 20 ccm in ein Becherglas gebracht, mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure angesäuert und einige Tropfen Rhodankaliumlösung zugegeben. Aus der Bürette läßt man stets die geringe Menge Natriumhydrosulfit, welche mit der äußern Luft in Berührung gestanden war, in ein andres Gläschen oder Schälchen ausfließen, taucht die Spitze der Bürette 1 mm tief in die Eisenlösung ein und gibt nach dem Ablesen des Meniscus unter Umrühren so lange Natriumhydrosulfitlösung zu, bis die rote Farbe fast verschwunden ist. Dann fügt man einen oder zwei Tropfen Indigolösung hinzu und titriert vorsichtig weiter bis zum Verschwinden der blauen Farbe. (Die Indigolösung darf nicht schon zu Anfang zugesetzt werden, da sie von größern Eisenmengen durch Oxydation entfärbt wird.) Zwei Versuche mit denselben Eisenmengen müssen das gleiche Resultat geben. Wie bei allen Reduktionsmethoden muß man natürlich auch hier zum etwaigen Verdünnen der Lösungen destilliertes Wasser nehmen, das durch Auskochen von Sauerstoff befreit und dann wieder rasch abgekühlt worden ist. Die Flüssigkeitsmengen beim Einstellen der Lösung und beim Titrieren unbekannter Lösungen wählt man zweckmäßig immer gleich groß. Hat man also 100 ccm zu titrieren, so füllt man die Ferrilösung, die zum Einstellen dient, ebenfalls auf dieses Volumen auf, das man am besten auch nicht sehr überschreitet. Die Natriumhydrosulfitlösung ist, unter Luftabschluß aufbewahrt, ziemlich lang haltbar. Sie muß aber immer erst kurz vor dem Gebrauch eingestellt werden. Vorher wird sie umgeschüttelt.

Weitres über Reduktion und Spaltung von Azokörpern siehe S. 892 und 897. — Spaltung der Azokörper mit Salpetersäure, Chromsäure oder Übermangansäure: Schmidt, B. **38**, 3201, 4022 (1905).

Über Unterscheidung von Azo- und Hydrazoverbindungen durch Brom: Armstrong, Proc. **15**, 243 (1899).

Azokörper verbinden sich[1]) mit Natriumbisulfit zu Additionsprodukten der Formel:

$$R_1—N—N—R_2$$
$$\quad\quad |\quad\quad |$$
$$\quad\quad H\quad SO_3Na\,.$$

[1]) D. R. P. 29 067 (1883); 30 080 (1884); 30 598 (1884). — Spiegel, B. **18**, 1481 (1885). — Prudhomme, Mon. sc. **1886**, 319. — D. R. P. 141 497 (1903) (Kaliumbisulfit).

Farbreaktionen von Azo-, Disazo- und Trisazokörpern: Grandmougin (mit Freimann und Guisan), B. **40**, 2662, 3451 (1907).

## 2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe.

A. Diese kann nach dem

Limprichtschen Verfahren[1])

vorgenommen werden. Man erhitzt die Substanz entweder mit der sauren Zinnchlorürlösung oder, nachdem man die letztere mit der Seignettesalz-Sodalösung bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt hatte, mehrere Stunden auf 100°. Es werden zwei Atome Wasserstoff aufgenommen nach der Gleichung:

$$R \cdot N_2 + SnCl_2 + 2\,HCl = RN_2H_2 + SnCl_4 .$$

B. Methode von Knecht und Eva Hibbert[2]).

Bei der Einwirkung von Titantrichlorid werden Azokörper in saurer Lösung leicht unter Entfärbung reduziert, wobei auf eine Azogruppe vier Moleküle Trichlorid in Reaktion treten.

Die Methode setzt voraus, daß der zu untersuchende Azokörper in Wasser oder Alkohol löslich ist (wie dies bei den meisten Azofarben der Fall ist) oder sich durch Sulfonieren ohne Zersetzung in eine wasserlösliche Verbindung verwandeln läßt. Wenn der Azokörper mit Salzsäure keinen Niederschlag gibt, ist der Gang der Analyse ein sehr einfacher, indem der Farbstoff als sein eigener Indicator wirkt. Es empfiehlt sich Zusatz von 25 ccm 20 proz. Seignettesalzlösung zu der zu titrierenden Probe[3]). — Siehe hierzu auch S. 1018.

Man titriert die kochend heiße, stark salzsäurehaltige Lösung unter Einleiten von Kohlendioxyd mit der eingestellten Titanlösung, bis die Farbe verschwindet. Bei vielen Azokörpern, besonders aber solchen, die sich vom Benzidin und ähnlich konstituierten Basen ableiten, wird die Reduktion infolge Unlöslichkeit des Farbstoffs in Säuren bedeutend verlangsamt und der Endpunkt ist nicht leicht zu erkennen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, unter Einleiten von Kohlendioxyd einen Überschuß der Trichloridlösung in die kochende Lösung des Azokörpers einfließen zu lassen und nach dem Abkühlen mit Eisenalaunlösung zurückzutitrieren[4]).

Zur Titerstellung der Titanchloridlösung benutzt man eine Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt. Ein abgemeßnes Volumen dieser Lösung wird ohne besondre Vorsichtsmaßregeln mit der Titanlösung titriert unter Verwendung einer Lösung von Rhodankalium als Indicator, die dem Kolbeninhalt in reichlicher Menge zugegeben wird. Als Urtiter verwendet man Mohrsches Salz, wovon 14 g in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst werden. Diese Lösung wird auf 1 l eingestellt. Zu 50 ccm dieser Lösung (= 0.1 g Fe) wird ca. $^1/_{50}$n-Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zugegeben, dann Rhodankalium zugefügt und bis zur Entfärbung mit Titanchlorid titriert. Die Eisenlösung ist fast unbegrenzt haltbar.

— D. R. P. 165 575 (1905). — Stieldorf, Diss. Heidelberg (1907), S. 22. — Bucherer, J. pr. (2) **79**, 385 (1909). — Woroshtzow, J. pr. (2) **84**, 514 (1911).

[1]) Siehe Bestimmung der Nitrogruppe S. 916. — Siehe auch Schultz, B. **15**, 1539 (1882); **17**, 464 (1884).

[2]) B. **36**, 166, 1549 (1903). — Sichel, Diss., Berlin (1904), S. 42. — Siehe auch S. 919, 927.

[3]) Knecht und Eva Hibbert, B. **38**, 3319 (1905).

[4]) Siehe S. 919.

Die Titanlösung[1]) selbst wird durch Auflösen von reinem, granuliertem Zinn in wäßriger, stark salzsäurehaltiger Titantetrachloridlösung erhalten. Sobald die Tiefe der Violettfärbung nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit vom Zinn abgegossen, mit Wasser verdünnt und das gelöste Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Falls es sich nicht um ein reines Produkt handelt, kann man die wäßrige Lösung des Tetrachlorids mit Zinkstaub reduzieren und die entstandene Lösung direkt verwenden. Zur Darstellung des Reagens verwendet man frisch ausgekochtes destilliertes Wasser.

Die Titerflüssigkeit wird in einer 1—2 l fassenden, mit unten angebrachtem Tubus versehenen Flasche *F* aufbewahrt. Der Tubus *V* ist mit einer Füllbürette *B* in Verbindung und das Ganze steht, auf bekannte Art, unter konstantem Wasserstoffdruck (Fig. 270, S. 876).

Die Titanlösung soll ungefähr 1 proz. sein.

### C. Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden und Azogruppen mit Phenylhydrazincarbamat. (Fig. 271.)

Eine Modifikation des Verfahrens von Clauser[2]) durch Willstätter und Cramer[3]) gestattet die quantitative Bestimmung von Nitroso-, Chinon- und Azogruppen. Dabei lassen sich die Reduktionsphasen bei verschiednen Temperaturen studieren.

Als Reduktionsmittel dient das von E. Fischer[4]) beschriebene Carbamat des Phenylhydrazins (phenylcarbazinsaures Phenylhydrazin). Während es an der Luft zersetzlich ist, hält es sich wochenlang in gut verschlossenem, mit Kohlendioxyd gefülltem Gefäß, wenn man jedesmal nach dem Öffnen der Flasche wieder die Luft verdrängt. Das Carbamat sintert und schmilzt bei ungefähr 78° unter Kohlendioxydentwicklung. Es ist schon bei Temperaturen weit unter dem Schmelzpunkt (z. B. 35—40°) anwendbar, da es im Gemisch mit festen Stoffen reduzierend zu wirken vermag. Vor dem Phenylhydrazin, dessen Anwendung im Kohlendioxydstrom mit Schwierigkeiten[5]) verknüpft ist, hat die Kohlensäureverbindung den Vorzug, daß die Reaktion im allgemeinen nicht zu früh und nicht zu heftig erfolgt. Die Reduktion wird in einem 25-ccm-Gläschen *A* mit gut aufgeschliffenem Helm ausgeführt. Man füllt zuerst ca. 1 g Phenylhydrazincarbamat ein, darauf die gewogne Substanz, sodann wieder ca. 1 g Carbamat. Durch Bewegen des Glases wird die Substanz mit dem

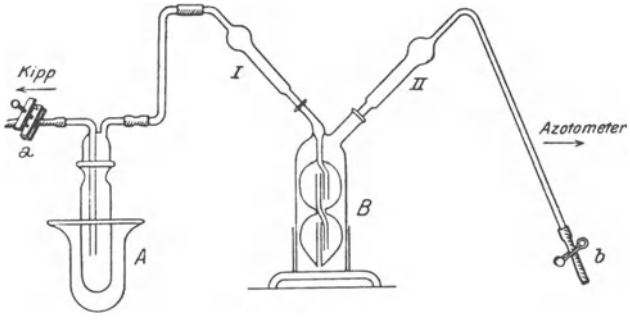


Fig. 271. Bestimmung von chinoiden und Azogruppen.

[1]) Zirka 20 proz. Titantrichloridlösungen sind jetzt auch im Handel zu haben.
[2]) S. 900.
[3]) B. **43**, 2979 (1910).
[4]) Ann. **190**, 123 (1877).
[5]) Nur bei Chinoiden, die zu leicht, nämlich schon beim Vermischen mit Carbamat, reagieren, wird mit Phenylhydrazin selbst reduziert. Man läßt es nach dem Füllen der Apparatur mit Kohlendioxyd durch einen in den Helm von *A* eingesetzten Tropftrichter zufließen, dessen Rohr vom Hahn abwärts mit Xylol gefüllt ist.

Reagens vermengt, endlich schüttet man noch mehr Phenylhydrazinverbindung auf und stampft sie mit einem Glasstopfen ein wenig fester. Darauf verbindet man das Helmgläschen, dessen Schliff mit einer Spur Phenylhydrazin gedichtet werden kann, auf der einen Seite mit einem Kohlendioxydentwickler, auf der andern mit dem Absorptionsgefäß *B*. Dieses ist einem der bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Kaliapparate ähnlich, nur trägt es auf beiden Seiten Ansatzröhrchen. Das Ansatzrohr *I* ist mit wasserfreier Oxalsäure beschickt, um Phenylhydrazindämpfe zu binden, das Röhrchen am Ende *II* wird locker mit einem Absorptionsmittel für saure Dämpfe z. B. mit einem Gemisch von Eisenoxyd und Glaswolle gefüllt. Der Absorptionsapparat selbst dient zum Zurückhalten von Benzol, er enthält konzentrierte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 2.5 Vol.-Prozent Salpetersäure. An diesen Apparat wird ein Azotometer angeschlossen.

Man verdrängt in 3—4 Minuten die Luft, schließt den Quetschhahn *b* und läßt Lauge in das Azotometer. Dann wird *a* geschlossen und *b* geöffnet.

Durch Anheizen von *A* bringt man auf die Reaktionstemperatur. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird Kohlendioxyd durchgeschickt.

Die Bestimmung dauert nur wenige Minuten.

Besonders gut sind die Reaktionen über dem Schmelzpunkt des Carbamats zu verfolgen; das Kohlendioxyd aus der Verbindung drängt den Stickstoff bis ins Azotometer; in der Schmelze beobachtet man leicht die Gasentwicklung.

Die Methode war in allen untersuchten Fällen bis 150—160° brauchbar, nur manchmal darüber hinaus bis 180—200° (Azoanilin, Stilbenchinon). Im allgemeinen beginnt bei 160° in erheblichem Maß die Selbstzersetzung des Phenylhydrazins[1]). Sie scheint in den Ausnahmefällen, welche noch bei höhern Temperaturen scharfe Endwerte ergeben, katalytisch verlangsamt, in andern Fällen aber katalytisch beschleunigt zu werden. Dies ist sehr deutlich der Fall beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Aminophenol auf 150°; Azophenol, das bei 150° Aminophenol bildet, kann daher nicht mit dieser Methode bestimmt werden.

Für Versuche über 100° führt man eine Korrektur ein, indem man von dem abgelesenen Stickstoffvolumen 0.6 ccm subtrahiert.

Berechnung. Ein Molekül verbrauchter Wasserstoff entspricht einem Molekül frei gewordenem Stickstoff. Eine chinoide Gruppe liefert 1 Molekül, eine Azogruppe 2 Moleküle Stickstoff. Man gibt als Resultat den gefundenen Stickstoff in Gewichtsprozenten der angewendeten Substanz:

$$\frac{\text{Stickstoff in g}}{\text{Substanz in g}} \cdot 100$$

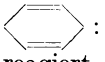
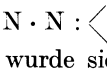
an und bezeichnet den Wert als „Stickstoffzahl".

Die Methode ist hauptsächlich für die Bestimmung chinoider Gruppen anwendbar, außerdem für die Analyse mancher Azoverbindungen. Eine besonders nützliche Anwendung findet sie zur Beobachtung stufenweiser Reduktion. Manche Chinone geben mit Phenylhydrazin in einer ersten Phase Chinhydrone, gewisse stickstoffhaltige chinoide Verbindungen liefern zuerst Azokörper, andre Hydrazoverbindungen, dann deren Spaltungsprodukte. In mehrfach chinoiden Verbindungen läßt sich ein chinoider Kern nach dem andern quantitativ bestimmen.

[1]) Siehe S. 646.

Beispiele.

1. Stilbenchinon. Bei 70—80° tritt Reduktion zum Chinhydron ein, die Schmelze ist dunkelbraun. Die zweite Phase, Reduktion zum Dioxystilben, beginnt erst über 150°.

2. Chinonazin, O :  : N · N :  : O . Da die Substanz zu leicht mit dem Carbamat reagiert, wurde sie mit Xylol vermischt und durch Zugabe von Phenylhydrazin im geschlossenen Apparat reduziert. Die Reduktion bis zum p-Azophenol war bei 120° beendigt.

3. p-Azoanilin. Die Reduktion erfolgt erst bei 180—200°.

Über die Titration von Azofarbstoffen mit Hydrosulfit siehe S. 875.

Dritter Abschnitt.

# Reaktionen der Hydrazingruppe[1]).

## 1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

### a) Primäre Basen $RNH-NH_2$.

Im allgemeinen zeigen die primären aliphatischen Hydrazine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden aromatischen Verbindungen (siehe S. 883).

Verschiedenheiten treten nur dort zutage, wo die stärkere Basizität der erstern und die größere Unbeständigkeit ihrer Stickstoffgruppe gegen oxydierende Agenzien 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 Öls statt, das im wesentlichen aus dem Diazobenzolazid:

$$C_6H_5 \cdot N = N - NHNHR$$

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 Diazoaminokörpern quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_5N:NHNHR + 4H = C_6H_5NHNH_2 + RNHNH_2$$

gespalten.

Verhalten gegen salpetrige Säure[2]). 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 Carbylaminreaktion zeigen die primären Hydrazine in intensiver Weise.

---

[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, 2276 (1894).

[2]) Reaktion mit Nitrit und Eisenchlorid: Thiele, B. **42**, 2580 (1909).

Neutrale Kupferchloridlösung wird sofort entfärbt, die schwach gelbe Lösung scheidet erst beim Erwärmen Kupferoxydul ab.

Von Säurechloriden werden die Basen leicht in amidartige Derivate verwandelt, von denen die Paranitrobenzoylderivate besonders schön krystallisieren.

Jodalkyl 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 $RR_1N-NH_2$.

Diese zeigen im allgemeinen keine wesentliche Verschiedenheit von den aromatischen Basen.

Mit Säurechloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff tritt schon in der Kälte lebhafte Wechselwirkung ein.

Als typische Reaktionen sind das Verhalten gegen salpetrige Säure, Jodäthyl und oxydierende Agenzien hervorzuheben.

Durch salpetrige Säure werden die Basen 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:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N-NH_2 + HNO_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + N_2O + H_2O$$

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + HNO_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N \cdot NO + H_2O\,.$$

Thionylchlorid wirkt in glatter Reaktion auf die primäre Amingruppe[1]).

Jodäthyl vereinigt sich mit dem Hydrazin zu einer quaternären Ammoniumverbindung

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!N-NH_2 \quad \Big| \quad C_2H_5J\,.$$

Fehlingsche Lösung wird erst in der Wärme oder selbst dann nur schwer reduziert nach der Gleichung:

$$2R_1R_2N-NH_2 + O = 2R_1R_2NH + H_2O + N_2\,.$$

Stärker wirkende Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) wandeln die Basen in Tetrazone um, die in Form der (explosiven) Platindoppelsalze analysiert werden können.

Verläßlicher ist quantitative Bestimmung des Dialkylhydrazins durch Oxydation[2]).

Das Hydrazin wird in verdünnter wäßriger oder ätherischer Lösung durch allmählichen Zusatz von gelbem Quecksilberoxyd zersetzt. Dabei darf keine Gasentwicklung stattfinden.

[1]) Michaelis und Storbeck, B. **26**, 310 (1893).

[2]) E. Fischer, Ann. **199**, 322 (1879). — Renouf, B. **13**, 2173 (1880). — Franchimont und van Erp, Rec. **14**, 321 (1895).

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 abgeschiedne Kalomel bei 130° getrocknet und gewogen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2R_1R_2N \cdot NH_2 + 4HgO = R_1R_2N - N = N - NR_1R_2 + 2Hg_2O + 2H_2O .$$

Nach Backer[1]) erfordert das Fischersche Verfahren viel Zeit und ist sehr mühselig.

Rasch und einfach dagegen ist folgendes titrimetrische Verfahren.

Die Lösung des Hydrazins wird stark alkalisch gemacht und bei 0° mit einer Sublimatlösung[2]) von bekanntem Titer versetzt. Das ausfallende Quecksilberoxyd wird sofort zu schwarzem Oxydul reduziert.

Um den Endpunkt genau zu erkennen, setzt man etwas weniger Sublimatlösung zu, als nach einem Vorversuch notwendig ist. Dann wird filtriert und vorsichtig weitertitriert, bis das gelbe Oxyd nicht mehr reduziert wird. Wenn das entstehende Tetrazon in Wasser unlöslich ist, kann man es auch mit Äther aus dem Gemisch mit den Quecksilberoxyden extrahieren und gravimetrisch bestimmen.

### c) Symmetrische (bisekundäre) Basen RNH — NHR[3])

zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den primären Basen.

Fehlingsche Lösung und Silbernitrat werden sehr leicht reduziert.

Die Chlorhydrate sind schwer löslich.

Die Basen zeigen die Carbylaminreaktion.

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 es schnell reduziert, es entwickeln sich Blasen und nach der Gleichung:

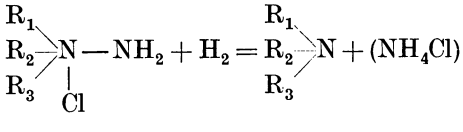
$$RNH - NHR + HgO = HgR_2 + 2N + H_2O$$

wird giftiges Quecksilberalkyl gebildet, das sich durch seinen intensiven Geruch bemerkbar macht.

Salpetrige Säure bildet in ziemlich glatter Reaktion Alkylnitrit.

### d) Quaternäre Basen

werden in Form ihrer Salze bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefel- oder Essigsäure nach der Gleichung:



in Trialkylamin und Ammoniumsalz gespalten.

---

[1]) Rec. **31**, 153, 157 (1912).

[2]) Der man zur Erhöhung der Löslichkeit in Wasser Kochsalz zufügen kann.

[3]) Harries, B. **27**, 2279 (1894). — Harries und Klamt, B. **28**, 504 (1895). — Franke, M. **19**, 530 (1898). — Harries und Haga, B. **31**, 63 (1898). — Knorr und Köhler, B. **39**, 3261 (1906). — Thiele, B. **42**, 2575 (1909). — Hydrazotriphenylmethan: Wieland, B. **42**, 3021 (1909). — Hydrazophenylmethyl: Knorr und Weidel, B. **42**, 3523 (1909).

Die durch Silberoxyd aus den Salzen abscheidbare freie Base zerfällt dagegen bei höherer Temperatur in Wasser, Alkylen und sekundäres Hydrazin.

Die quaternären Basen reduzieren Fehlingsche Lösung nicht.

## 2. Aromatische Hydrazinverbindungen.

### a) Primäre Hydrazine.

1. Durch Oxydationsmittel wie Kupfersulfat[1]), Eisenchlorid[2]), Wasserstoffsuperoxyd[3]) oder — noch besser — Chromsäure[4]) werden die Hydrazine zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen oxydiert (siehe auch quantitative Bestimmung).

Schüttelt man die auf das Hydrazin zu prüfende Lösung mit Quecksilberoxyd, so entsteht Diazoniumsalz, das im Filtrat gelöst bleibt und beim Eintragen in eine wäßrig-alkalische R-Salzlösung mit blutroter Farbe kuppelt[5]).

2. Kräftig wirkende Reduktionsmittel (andauerndes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure) führen zu einer Spaltung:

$$ArNH — NH_2 + 2H = ArNH_2 + NH_3\ ^{6}).$$

3. Mit salpetriger Säure entstehn labile Nitrosoderivate, die leicht durch Erwärmen mit Alkali in Diazoimide übergehn[7]).

$$Ar—\underset{\underset{NO}{|}}{N}—NH_2 = Ar—\underset{\underset{N}{|}}{N}—N + H_2O\ .$$

4. Einwirkung von Diazobenzol[8]) führt in mineralsaurer Lösung ebenfalls zur Diazoimidbildung.

Fügt man verdünnte Natriumnitritlösung zur Lösung eines Phenylhydrazinsalzes, so tritt, namentlich beim Erwärmen, der Geruch nach Benzazimid auf[5]). — Siehe S. 645.

5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung) siehe S. 644.

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 Säurechloride[9]):

$$C_6H_5NHNH_2 + CH_3COCN = C_6H_5NHNH \cdot COCH_3 + HCN\ .$$

Auf Körper mit der Atomgruppierung CO — CHOH (Ketonalkohole, Zuckerarten) wirkt Phenylhydrazin unter Oxydation[10]), wobei Orthodiketone entstehn, die mit 2 Molekülen der Base reagieren (Osazonbildung S. 712).

Auf Lactone wirken nur die freien Hydrazine. Über das Verhalten der verschiedenen Klassen von Lactonen siehe S. 638.

Salzsaures Phenylhydrazin reagiert im allgemeinen nur mit Aldehyden,

---

[1]) Baeyer und Haller, B. **18**, 90, 92 (1885).
[2]) Zinke, B. **18**, 786 (1885).
[3]) Wurster, B. **20**, 2633 (1887).
[4]) Chattaway, Soc. **93**, 876 (1908).
[5]) Suchannek, Diss. Zürich (1907), S. 25.
[6]) E. Fischer, Ann. **190**, 156 (1877).
[7]) E. Fischer, Ann. **190**, 89, 93, 158, 181 (1877).
[8]) Grieß, B. **9**, 1657 (1876). — E. Fischer, Ann. **190**, 94 (1877). — Wohl, B. **26**, 1587 (1893).
[9]) Pechmann und Wehsarg, B. **21**, 2999 (1888). — Siehe S. 644.
[10]) E. Fischer, B. **17**, 579 (1884). — E. Fischer und Tafel, B. **20**, 3386 (1887).

Aldehyden, nicht mit Monoketonen, mit α-Diketonen erhält man aber Mono- und Dihydrazone (Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff[1]).

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung[1])[2]).

Man löst die zu untersuchenden Carbonylverbindungen in 50—80 proz. Alkohol auf, dann wird eine ebensolche Lösung von Phenylhydrazin hergestellt, das durch Krystallisation aus dem doppelten Volumen Äther bei ca. —10° gereinigt wurde. Das Gewicht der Substanz wird so gewählt, daß nach Mischung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin eine ca. $^1/_{10}$ n-Lösung erhalten wird. Nach einstündigem Stehn bei Zimmertemperatur (15—17°) wird das Quantum des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins nach E. v. Meyer[3]) oder Strache[4]) 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.

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung aus der Abnahme des Werts für das Molekulargewicht bei der kryoskopischen Untersuchung in Phenylhydrazin als Lösungsmittel: Oddo, Gazz. **43**, II, 354 (1913).

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) entstehn Derivate, in denen beide Wasserstoffatome der Amingruppe acyliert sind.

Auch die Amidogruppe der Säureamide kann durch den Hydrazinrest verdrängt werden (Pellizari[5]), (Just[6]).

Über Umwandlung von Oximen in Hydrazone siehe S. 911.

Die Säurephenylhydrazide gehn beim Kochen mit Kupfersulfat und Ammoniak in Diarylhydrazide über. Beim Erhitzen mit Ätzkalk auf 200° geben sie Indolinone.

Quantitative Bestimmung der Säurehydrazide S. 889.

Bülowsche Reaktion[7]).

Die Lösung der α-Säurehydrazide in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels (Eisenchlorid, Chromsäure, Salpetersäure, Amylnitrit, Natriumnitrit, Bleisuperoxyd) stark rot- bis blauviolett oder rein blau[8]) gefärbt. Beim Verdünnen verschwindet die Farbe. Manchmal tritt sie erst beim Erwärmen auf[9]). Diese Reaktion wird vielfach benutzt, um Hydrazide von Hydrazonen zu unterscheiden.

[1]) B. **34**, 1699 (1901). — Einfluß von Katalysatoren: Grassi, Gazz. **40**, II, 139 (1910).
[2]) Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze, B. **34**, 1702 (1901).
[3]) Siehe S. 703 und 888.
[4]) Siehe S. 698.
[5]) Gazz. **16**, 200 (1886).
[6]) B. **19**, 1202 (1886).
[7]) Ann. **236**, 195 (1886). — E. Fischer und Passmore, B. **22**, 2730 (1889). — Schiff, Ann. **303**, 200 (1898). — Wedel, Diss. Freiburg (1900), S. 73. — Lungwitz, Diss. Leipzig (1910), S. 14, 37.
[8]) Dehydracetsäurephenylhydrazon: Bülow, B. **41**, 4164 (1908).
[9]) Bülow, B. **35**, 3684 (1902). — Die Nüance der Färbung hängt auch von der Stärke der Schwefelsäure ab und ebenso von der Natur des Oxydationsmittels. Bülow, B. **41**, 4166 (1908).

Die Reaktion ist aber nicht durchaus verläßlich. So gibt es eine Anzahl echter Hydrazone, die ebensolche Färbungen zeigen (Phenylacetonphenylhydrazon[1]), α- und β-Benzaldehydphenylhydrazon[2]), Mesoxalsäurephenylhydrazon, sog. Benzolazoaceton[3]): ja nach Neufville und v. Pechmann ist sie den Phenylhydrazonen (?)[4]), Osazonen und den entsprechenden Derivaten des Methylphenylhydrazins allgemein eigentümlich[5]). Nach v. Pechmann und Runge[6]) ist die Bülowsche Reaktion „ein äußerst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden und Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstre dabei rot, violett oder blau, letztre dagegen gar nicht gefärbt werden".

Nach einer neuern Angabe von Bülow[7]) geben sämtliche nicht parasubstituierte Hydrazone die Reaktion, nur o-Methoxy- und o-Nitrogruppe verhindert sie, ebenso wie m-Methyl-, Nitro- oder Carboxylgruppe.

Übrigens wird die Reaktion nach Tafel[8]) (mit Kaliumbichromat oder Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel) auch von allen einfachen Aniliden[9]) mit unbesetzter Parastellung[10]) und den Phenylcarbamiden, von Äthyltetrahydrochinolin, Dibenzoyl-m-Phenylendiamin usw., dann auch von Alkaloiden (Strychnin[11]) gezeigt.

Anderseits tritt nach Widmann[12]) bei den Acylphenylhydraziden der α-Reihe (α-Acetyl-, α-Isobutyl-, α-Cuminoyl-, α-Phenylglycylphenylhydrazid) keine Färbung ein, während die entsprechenden β-Acyl- und α-β-Diacylverbindungen die Reaktion zeigen.

Nach Gläsel[13]) geben fast alle Abkömmlinge — auch die parasubstituierten — des Phenylhydrazins, Hydrazine, Hydrazone und Hydrazide eine Farbreaktion, deren Gelingen aber zum Teil derart von den Versuchsbedingungen abhängig ist und so kurz dauert, daß sie meist übersehen wird.

Die sicherste Ausführungsform der Reaktion ist nach Gläsel folgende: Ein Pröbchen der Substanz wird in Essigsäureanhydrid aufgelöst, mit einem Tropfen wäßriger Bichromatlösung durchgeschüttelt und dann ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Weniger gut sind Äther oder Benzol an Stelle des Anhydrids anwendbar.

7. Beim Eintragen in kaltes Vitriolöl gehn Hydrazine mit unbesetzter Parastellung in p-substituierte Sulfosäuren über (Gallinek und Richter[14]).

8. Einwirkung von Thionylchlorid: Michaëlis, B. **22**, 2228 (1889).

9. Mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lösung vereinigen sich die Säurehydrazide zu Säureabkömmlingen, in denen an Stelle des Hydroxyls

---

[1]) Miller und Rohde, B. **23**, 1074 (1890).
[2]) v. Pechmann, B. **26**, 1045 (1893). — Thiele und Pickard, B. **31**, 1250 (1898).
[3]) Japp und Klingemann, Ann. **247**, 190 (1888).
[4]) Auch Rassow und Bauer nennen sie eine „für Hydrazone charakteristische Reaktion". J. pr. (2) **80**, 91 (1909).
[5]) B. **23**, 3384 (1890).
[6]) B. **27**, 1697 (1894).
[7]) B. **37**, 4170 (1904).
[8]) B. **25**, 412 (1892). — Siehe auch R. Meyer, B. **26**, 1272 (1893).
[9]) Hans Meyer, M. **28**, 1225 (1907).
[10]) Leuchs und Geiger, B. **42**, 3070 (1909).
[11]) Schaer, Arch. **232**, 251 (1894).
[12]) B. **27**, 2964 (1894).
[13]) Diss. Jena (1909), S. 5.
[14]) B. **18**, 3173 (1885).

der COOH-Gruppe der 1-N-Imido-2.5-Dimethylpyrrol-3.4-Dicarbonsäurediäthylester-Rest steht[1]).

### b) Sekundäre Hydrazine.

#### I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!NH_2$[2]).

1. Die Hydrochloride der aliphatisch substituierten, „sekundären" Hydrazine sind in Chloroform, Äther und Benzol löslich (Michaëlis[3]), Philips[4]). (Trennung von den primären Hydrazinen und sekundären Anilinen).

2. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Siehe auch unter quantitativer Bestimmung.

3. Tetrazonbildung[5]). Die gesättigten fettaromatischen Hydrazine werden (in Chloroformlösung) durch Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid zu Tetrazonen oxydiert (siehe S. 712). Die ungesättigten Hydrazine (Allylphenylhydrazin) liefern nur bei der Oxydation mit Eisenchlorid Tetrazone, während Quecksilberoxyd sie in andrer Weise verändert (Michaëlis und Claessen[6]).

Diese Tetrazone lösen sich in Säuren unter Stickstoffentwicklung und unter Auftreten einer prachtvollen Rotfärbung[7]).

4. Salpetrige Säure führt zur Bildung von Nitrosaminen, wobei Stickoxydul entweicht:

$$(C_6H_5)_2N \cdot NH_2 + 2NO \cdot OH = (C_6H_5)_2N \cdot NO + N_2O + 2H_2O\,.$$

Das Nitrosamin wird durch den Geruch, die Liebermannsche Reaktion und die Wiederüberführbarkeit in Hydrazin charakterisiert.

Zur Ausführung der empfindlichen Hydrazinprobe[8]) wird die wäßrige Lösung des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure langsam bis fast zum Sieden erhitzt, filtriert und nach dem Übersättigen mit Alkali durch Fehlingsche Lösung geprüft. Die geringste Menge Hydrazin gibt sich beim Erwärmen durch Abscheidung von Kupferoxydul zu erkennen. Die Probe ist natürlich nur dann zuverlässig, wenn die ursprüngliche, auf Nitrosamin zu prüfende Lösung keine andern Substanzen enthält, die entweder für sich oder nach der Reduktion mit Zinkstaub Fehlingsche Lösung verändern. Hierher gehören vor allem die Hydrazinbasen, das Hydroxylamin und die verschiednen Säuren des Stickstoffs, die sämtlich bei der Reduktion mit Zinkstaub Hydroxylamin bilden. In allen Fällen, wo die Anwesenheit dieser Produkte zu vermuten ist, destilliert man zu ihrer Entfernung die Flüssigkeit zuvor mit Säuren resp. Alkalien, welche auf die Nitrosamine ohne Einfluß sind.

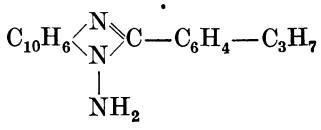
5. Einwirkung von Brenztraubensäure in saurer Lösung führt zur Bildung von Alkylindolcarbonsäuren[9]).

Auch die N-amidierten heterocyclischen Verbindungen, die sekundäre

---

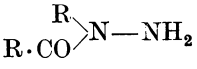
[1]) Bülow und Weidlich, B. **40**, 4326 (1907).
[2]) Verhalten gegen Aldehyde und Ketone S. 652.
[3]) B. **30**, 2809 (1897).
[4]) B. **20**, 2485 (1887).
[5]) E. Fischer, Ann. **190**, 182 (1877); **199**, 322 (1879). — Franzen und Zimmermann, B. **39**, 2566 (1906).
[6]) B. **22**, 2235 (1889); **26**, 2174 (1893).
[7]) v. Braun, B. **41**, 2174 (1908).
[8]) E. Fischer, Ann. **199**, 315 Anm. (1878).
[9]) E. Fischer und Kuzel, B. **16**, 2245 (1883). — E. Fischer und Heß, B. **17**, 567 (1884).

asymmetrische Hydrazine sind, wie Piperidylhydrazin[1]) oder Morpholylhydrazin[2]), geben die gleichen Reaktionen; dagegen sind $\mu$-Phenyl-N-Amino-2.3-Naphthoglyoxalin[3]) und $\mu$-p-Isopropylphenyl-N-Amino-2.3-Naphthoglyoxalin[4]):



gegen salpetrige Säure indifferent und lassen sich auch nicht zu Tetrazonen oxydieren, reduzieren selbst in der Wärme nicht Fehlingsche Lösung und verbinden sich weder mit carbonylhaltigen Substanzen zu Hydrazonen, noch mit Jodalkylen zu quaternären Azoniumverbindungen.

Die acyl-primären Hydrazine[5]):



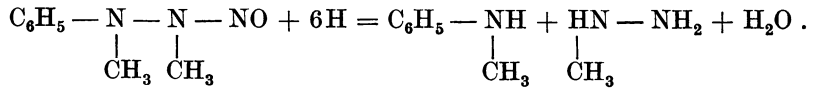
gehn durch salpetrige Säure in Amine über, reagieren mit Aldehyden und Ketonen, reduzieren beim Erwärmen Fehlingsche Lösung, lassen sich aber nicht zu Tetrazonen oxydieren.

II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine siehe unter Hydrazokörper (S. 891).

### c) Tertiär-sekundäre und ditertiäre Basen[6]).

Zur Reinigung der tertiären und quaternären Basen werden die ferrocyanwasserstoffsauren Salze benutzt, zur Trennung von tertiären Anilinen dienen die leicht löslichen Oxalate.

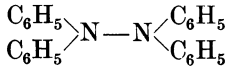
Die tertiären Basen geben Nitrosoverbindungen, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen; durch starke Säuren wird die Nitrosogruppe abgespalten. Mit Zinkstaub und Essigsäure tritt Spaltung ein im Sinn der Gleichung:



Auch beim weitern 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.

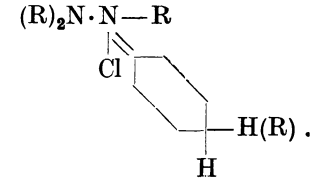
Ditertiäre Basen[7]), wie:



---

[1]) Knorr, B. **15**, 859 (1882). — Ann. **221**, 297 (1883).
[2]) Knorr und Brownsdon, B. **35**, 4474 (1902).
[3]) Franzen, J. pr. (2) **73**, 545 (1906).
[4]) Franzen und Scheuermann, J. pr. (2) **77**, 193 (1908).
[5]) Michaëlis und Schmidt, B. **20**, 43 (1887). — Pechmann und Runge, B. **27**, 1693 (1894). — Widman, B. **27**, 2964 (1894).
[6]) E. Fischer, Ann. **239**, 251 (1887). — Harries, B. **27**, 696 (1894).
[7]) Nach Franzen und Zimmermann „Quaternäre" Hydrazine, B. **39**, 2566 (1906).

geben mit wasserfreien Säuren charakteristische, tiefviolette[1]) Salze:



Diese Basen werden sehr leicht unter Lösung der N — N-Bindung gespalten oder erleiden die Benzidinumlagerung.

### 3. Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe.

#### a) Durch Titration.

Die aliphatischen Hydrazine lassen sich durch Titration mit Salzsäure unter Benützung von Methylorange als Indicator als zweibasische Säuren titrieren. Die aromatischen Hydrazine werden dagegen schon durch ein Äquivalent Säure neutralisiert (Strache[2]).

#### b) Jodometrische Methode von E. v. Meyer[3]).

In stark verdünnten Lösungen und bei Anwendung überschüssigen Jods wird Phenylhydrazin quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + 2J_2 = 3HJ + N_2 + C_6H_5J$$

oxydiert, so daß man es titrimetrisch bestimmen kann.

Man wendet zu diesem Zweck ein abgemeßnes Volum $^1/_{10}$ n-Jodlösung (im Überschuß) 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 mit Jodsäure, die das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydiert, läßt es sich titrimetrisch bestimmen; man hat nur überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswert gegenüber schwefliger Säure von bekanntem Titer feststeht, mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in starker Verdünnung zusammenzubringen und sodann zu ermitteln, wieviel von der schwefligen Säure bis zum Verschwinden des Jods erforderlich ist.

Kaufler und Suchannek[4]) fangen den nach obiger Gleichung entwickelten Stickstoff auf und bringen ihn zur Messung.

Die Hydrazinlösung wird in ein weithalsiges Glaskölbchen gebracht und das letztere mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Öffnung ein kleiner Tropftrichter gesteckt wird, während die andern Gaseinleitungs- und -Ableitungsröhren tragen. Die in den Kolben hineinragende Ausflußröhre des Tropftrichters wird mit Wasser gefüllt und nun so lange luftfreies, gewaschenes Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, bis die Blasen in dem mit der Gasableitungsröhre verbundenen, mit Kalilauge 2 : 3 gefüllten Azotometer ganz minimal sind, was etwa $^3/_4$ Stunden beansprucht.

---

[1]) Chattaway und Ingle, Soc. **67**, 1090 (1895). — Wieland und Gambarjan, B. **39**, 1499, 3036 (1906). — Wieland, B. **40**, 4260 (1907). — Ch. Ztg. **32**, 932 (1908). — B. **41**, 3478, 3498 (1908).

[2]) M. **12**, 525 (1891). — Siehe auch S. 788.

[3]) J. pr. (2) **36**, 115 (1887). — Stollé, J. pr. (2) **66**, 332 (1902). — Siehe S. 703.

[4]) B. **40**, 524 (1907). — Suchannek, Diss. Zürich (1907), S. 25.

Nun kann man den Gasstrom abstellen und saugt durch Senken des Niveaugefäßes des Azotometers eine konzentrierte Jodjodkaliumlösung (ca. 2.5 g Jod in 2.5 g Kaliumjodid in konzentrierter wäßriger Lösung) in den Kolben. Man stellt nun das Kölbchen in heißes Wasser, worauf sehr bald die Gasentwicklung beginnt. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung ganz träge geworden ist; dann treibt man sämtlichen in dem Apparat befindlichen Stickstoff mittels eines langsamen Kohlendioxydstroms ins Azotometer, bis wieder die Blasen bis auf einen minimalen Rest von der Lauge absorbiert werden.

Diese Methode — die auch zur Bestimmung andrer aromatischer Hydrazine[1]) und zur indirekten Bestimmung von Hydrazonen (siehe S. 703, 884) Verwendung finden kann — setzt natürlich die Abwesenheit von Stoffen voraus, die auf Jod, resp. Jodsäure und schweflige Säure einwirken.

So ist sie nach Strache[2]) für ein Gemisch von salzsaurem Hydrazin und essigsaurem Natrium — wie es nach der E. Fischerschen Vorschrift zur Hydrazonbereitung Verwendung findet — nicht anwendbar.

### c) Methode von Strache, Kitt und Iritzer[2])[3]).

Mit derselben lassen sich die aromatischen Hydrazine und Säurehydrazide bestimmen. Das Verfahren ist als indirekte Methode der Bestimmung von Hydrazonen auf S. 698ff. 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 Apparat durch den Trichter einfließen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen können die S. 701 geschilderten Übelstände eintreten, weshalb man die Lösung in der dort beschriebnen Weise 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, gebognes Glaslöffelchen, das die gewogne Substanz enthält. Durch Eindrücken eines gleichkalibrigen Glasstabs von oben kann es dann in die siedende Flüssigkeit geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Bei unlöslichen Substanzen verfährt man nach Hans Meyer[4]) folgendermaßen:

In einem Kolben von $^1/_2$ l Inhalt wird eine Mischung von 100 ccm Fehlingscher Lösung und 150 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Um Stoßen der Flüssigkeit zu verhindern, gibt man noch einige Porzellanschrote in das Siedegefäß.

Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen einerseits mit einem schräg gestellten Kühler luftdicht verbunden, während die zweite Bohrung das feingepulverte Untersuchungsobjekt in einem oben offenen Substanzröhrchen trägt. Über dem Röhrchen steckt in der Bohrung ein Glasstab von gleichem Kaliber.

Wenn sich im Kühlrohr ein konstanter Siedering gebildet hat, verbindet

---

[1]) Siehe auch Gorr, Diss. Gießen (1908), S. 4.

[2]) M. **12**, 526 (1891).

[3]) De Vries und Holleman, Rec. **10**, 229 (1891). — Strache, M. **13**, 316 (1892); **14**, 37 (1893). — Petersen, Z. an. **5**, 2 (1894). — De Vries, B. **27**, 1521 (1894); **28**, 2611 (1895).

[4]) M. **18**, 404 (1897).

man das Kühlerende mit einem vertikalstehenden, unten umgebognen Glasrohr, dessen kurzer Schenkel unter Wasser mündet.

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 herunterfällt. Die Reaktion beginnt sofort und nach der Gleichung:

$$R \cdot CONHNHC_6H_5 + O = R \cdot COOH + N_2 + C_6H_6$$

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 ccm verdünnen, die eventuell ausgeschiedne Säure durch ein trocknes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrats verwirft — und 50 ccm klare 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.

Das vorhergehende Verseifen wird nur dann von Vorteil sein, wenn die freie Säure in Wasser resp. Salzsäure unlöslich ist, so daß sie — bei kostbaren Substanzen — wiedergewonnen, oder, wie die Stearinsäure, deren Kaliumsalz durch starkes Schäumen jede genaue Bestimmung unmöglich macht, entfernt werden kann.

Über Oxydation mit Kupfersalzen in saurer Lösung siehe Gallinek uud von Richter, B. **18**, 3177 (1885).

### d) Methode von Causse[1]).

Arsensäure wird von Phenylhydrazin nach der Gleichung:

$$As_2O_5 + C_6H_5NHNH_2 = N_2 + H_2O + C_6H_5OH + As_2O_3$$

reduziert.

Die gebildete arsenige Säure wird entweder so bestimmt, daß man ein abgemeßnes Quantum mit Uran eingestellter Arsensäurelösung verwendet und nach der Reaktion den Überschuß an Arsensäure zurücktitriert, oder indem man die arsenige Säure mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat bestimmt.

Nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 2\,J_2 + 2\,H_2O = 4\,HJ + As_2O_5$$

entspricht ein Teil Jod 0.3897 Teilen $As_2O_3$.

Erfordernisse:

1. Arsensäurelösung: 125 g $As_2O_5$ werden auf dem Wasserbad in 450 g Wasser und 150 g konzentrierter Salzsäure gelöst. Nach dem Lösen und Erkalten filtriert man und füllt mit Eisessig auf einen Liter auf.
2. $^1/_{10}$n-Jodlösung, von der also 1 ccm = 0.0127 g Jod ist.
3. Ätznatronlösung, 200 g NaOH im Liter enthaltend. Sie muß schwefelfrei sein.
4. Kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung.
5. Frische Stärkelösung.

---

[1]) C. r. **125**, 712 (1897). — Bull. (3) **19**, 147 (1898).

Ausführung des Versuchs.

0.2 g freie Base oder Chlorhydrat werden in einem $^1/_2$-Literkolben mit 60 ccm Arsensäurelösung versetzt und gegen Siedeverzug Platinschnitzel oder dergleichen 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 ccm Wasser und so viel Sodalösung zu, bis mit Phenolphthalein deutliche Violettfärbung eingetreten ist, säuert mit Salzsäure wieder an, fügt zur kalten Lösung erst 60 ccm Bicarbonatlösung, dann 3—4 Tropfen Stärkelösung und titriert mit Jod.

Da ein Teil $As_2O_3$ 0.5454 Teilen Phenylhydrazin entspricht, ist die gefundene Hydrazinmenge

$$Ph = 0.5454 + 0.00495\ V,$$

wobei V die Anzahl Kubikzentimeter der verbrauchten Jodlösung bedeutet.

Die Methode kann ebenso für durch Kochen mit Säure spaltbare Hydrazone verwendet werden, soweit die abgespaltenen Carbonylverbindungen nicht (wie die Aldehyde der Fettreihe) reduzierend auf Arsensäure einwirken.

e) Methode von Denigès[1]).

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. an. **5**, 3 (1894). — Hofmann und Küspert, B. **31**, 64 (1898). — Bamberger und Szolayski, B. **33**, 3197 (1900). — Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze, B. **34**, 1702 (1901). — Stollé, J. pr. (2), **66**, 332 (1902). — Rimini, Gazz. **29**, (1), 265 (1899); **34**, (1), 224 (1904). — Atti Linc. **1**, 386 (1905). — Ebler, Analytische Operationen mit Hydroxylamin und Hydrazinsalzen, Heidelberg 1905. — Liebermann und Lindenbaum, B. **41**, 1618 (1908).

Vierter Abschnitt.

# Reaktionen der Hydrazogruppe.

## 1. Aliphatische Hydrazoverbindungen

sind die symmetrischen sekundären Hydrazine der Fettreihe[2]). Über diese siehe S. 882.

## 2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen[3]).

ArNH — NH · Alph.

Diese reduzieren Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Sie bilden farblose, leicht veränderliche Öle oder niedrig schmelzende Krystalle ($\beta$-Benzylphenylhydrazin).

---

[1]) Ann. chim. phys. (7) **6**, 427 (1895).

[2]) Harries, B. **27**, 2279 (1894). — Harries und Klamt, B. **28**, 504 (1895). — Harries und Haga, B. **31**, 63 (1898). — Franke, M. **19**, 530 (1898).

[3]) Fischer und Ehrhard, B. **11**, 613 (1878). — Ann. **199**, 325 (1879). — Tafel, B. **18**, 1741 (1885). — Fischer und Knoevenagel, Ann. **239**, 204 (1887).

Quecksilberoxyd oxydiert zu den entsprechenden Azoverbindungen, die durch Flüchtigkeit und Indifferenz gegen Säuren ausgezeichnet sind. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird die Hydrazoverbindung zurückgewonnen, aus ätherischer Lösung mit alkoholischer Oxalsäurelösung als saures Oxalat gefällt und durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt.

Salpetrige Säure liefert ebenfalls die Azoverbindung[1]).

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50proz. Essigsäure[2]) oder mit Natriumamalgam und Eisessig[3]) tritt Spaltung in aromatisches und aliphatisches primäres Amin ein.

### 3. Aromatische Hydrazoverbindungen.

#### a) Verhalten beim Erhitzen[4]).

Beim Destillieren werden die Hydrazokörper derart verändert, daß ein Teil auf Kosten des andern reduziert und in zwei Moleküle primäres Amin gespalten wird, während der andre Teil durch Oxydation in den stark farbigen Azokörper übergeht:

$$2\,ArNHNHAr = ArN — N = Ar + 2\,ArNH_2\,.$$

Über eine analoge Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff: Hugershoff, Diss. Heidelberg (1894).

#### b) Die Wasserstoffatome

der beiden Imidgruppen sind durch den Acetylrest vertretbar[5]), Phenylisocyanat[6]) und Phenylsenföl[7]) 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 Busch[8]) 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 und Homolka, B. **19**, 2239 (1886). — D. R. P. 39 944 (1886).

#### d) Salpetrige Säure

oxydiert in der Wärme zu Azokörpern[9]).

#### e) Umlagerungsreaktionen.

##### α) *Diphenyl-(Benzidin-) Umlagerung*[10]).

Aromatische Hydrazokörper mit freien Parastellungen verwandeln sich

[1]) β-Benzylphenylhydrazin gibt bei der Oxydation keinen Azokörper, sondern Benzaldehydphenylhydrazon.

[2]) E. Fischer, Ann. **199**, 325 (1879).

[3]) Schlenk, J. pr. (2) **78**, 52 (1908).

[4]) Melms, B. **3**, 554 (1870). — Lermontow, B. **5**, 235 (1872). — Stern, B. **17**, 380 (1884).

[5]) Schmidt und Schultz, Ann. **207**, 327 (1881). — Stern, B. **17**, 380 (1884).

[6]) Goldschmidt und Rosell, B. **23**, 490 (1890).

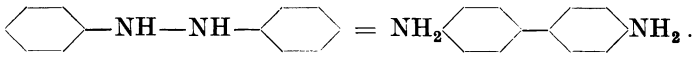
[7]) Marckwald, B. **25**, 3115 (1892).

[8]) B. **36**, 139 (1903). — Siehe übrigens Freundler, C. r. **134**, 1510 (1902).

[9]) Baeyer, B. **2**, 683 (1869). — E. Fischer, Ann. **190**, 181 (1877).

[10]) Zinin, J. pr. (1) **36**, 93 (1845). — Ann. **85**, 328 (1853). — Fittig, Ann. **124**, 280, (1862). — Hofmann, Jb. **1863**, 424. — Fittig, Ann. **137**, 376 (1866). — Werigo, Ann. **165**, 202 (1873).

leicht unter dem Einfluß von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden, Benzaldehyd und Chlorzink usw.[1]) in Diphenylderivate:

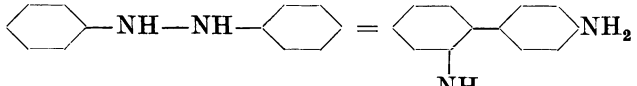


Das häufigst angewendete Umlagerungsmittel ist salzsaure Zinnchlorürlösung[2]).

Beispiel: Darstellung von Benzidin[3]).

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 viel Wasser um, oder man versetzt die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Benzidin als schwer lösliches Sulfat abgeschieden wird.

Als Nebenreaktion findet Umlagerung in Ortho-Parastellung[4]):



Diphenylin

(Diphenylinumlagerung) statt.

*β) Semidinumlagerung.*

Ist eine der Parastellungen im Hydrazobenzol substituiert, so tritt entweder auch Diphenylinumlagerung als Hauptreaktion ein, oder es erfolgt Spaltung (und Azokörperbildung), oder es erfolgt die von Jacobson so benannte Semidinumlagerung[5]) 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 worden.

Wenn ein p-Monosubstitutionsprodukt eines Hydrazokörpers mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht wird, erfolgen in mehr oder weniger großem Ausmaß folgende Reaktionen:

1. Unter Abspaltung des Substituenten tritt Umlagerung zu einem Paradiphenylderivat ein (Umlagerung unter Abspaltung).

---

[1]) Stern, B. **17**, 379 (1884). — Bandrowski, B. **17**, 1181 (1884). — Cleve, Bull. (2) **45**, 188 (1886). — Elektrolytische Umlagerung: Löb, B. **33**, 2329 (1900). — Siehe auch Gintl, Z. ang. **15**, 1329 (1902).

[2]) Schmidt und Schultz, Ann. **207**, 330 (1881). — Schultz, B. **17**, 463 (1884). — Jacobson und Fischer, B. **25**, 994 (1892). — Witt und Schmidt, B. **25**, 1013 (1892). — Täuber, B. **25**, 1022 (1892). — Witt und von Helmont, B. **27**, 2352 (1894). — Witt und Buntrock, B. **27**, 2366 (1894). — Umlagerung in alkoholischer Lösung: Witte, Diss. Berlin (1904), S. 15.

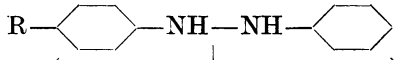
[3]) M. u. J. **2**, 36.

[4]) Schultz, Ann. **207**, 311 (1881).

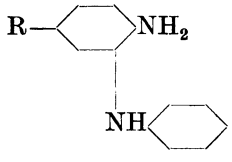
[5]) Jacobson (mit Düsterbehn, Fischer, Fertsch, Große, Heber, Henrich, Heubach, Jaenicke, Klein, Kunz, Lischke, Marsden, Meyer, Schkolnik, Schwarz, Steinbrenk, Strübe, Tiges), B. **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688 (1893); **28**, 2557 (1895); **29**, 2680 (1896). — Witt und Schmidt, B. **25**, 1013 (1892). — Täuber, B. **25**, 1019 (1892). — Witt und Helmolt, B. **27**, 2700 (1894). — Witt und Buntrock, B. **27**, 2358 (1894). — Ann. **287**, 97, 145 (1895); **303**, 290 (1898). — Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. **36**, 4069 (1903).

2. Durch einfache Umlagerung (ohne Abspaltung der Substituenten) entsteht aus dem

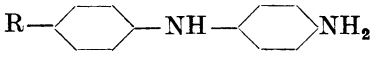
Hydrazokörper:



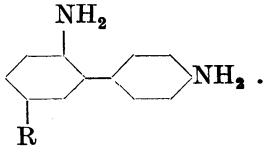
ein Ortho-Semidin:



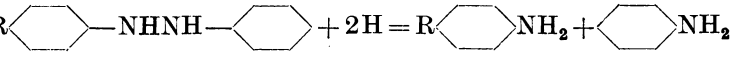
ein Para-Semidin:



oder eine Diphenylbase:



Diese vier Umlagerungen 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 Jacobson[1]) bedeuten:

||| Hauptreaktion.
|| Nebenreaktion (5—15 Proz.).
| Spuren.

| Substituenten | Umlagerung unter Abspaltung | Orthosemidin-bildung | Parasemidin-bildung | Bildung von Diphenylbase |
|---|---|---|---|---|
| Cl | \|\| | ||| | \| | ||| |
| Br | \| | ||| | \| | ||| |
| J | ? | \|\| | 0 | ||| |
| $OC_2H_5$ | 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 Aminohydrazokörper werden fast ausschließlich gespalten.

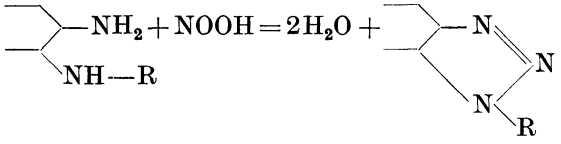
Abspaltung von Methoxyl aus der Parastellung findet nur beim Benzolhydrazoveratrol statt[2]). (Einfluß der Orthostellung!)

Reaktionen der Umlagerungsbasen[3]). Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen.

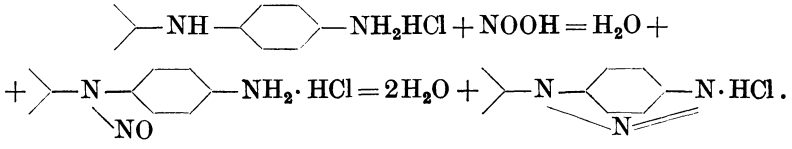
1. Verhalten gegen salpetrige Säure.

[1]) Ann. **303**, 296 (1898).
[2]) Jacobson, Jaenicke und Meyer, B. **29**, 2688 (1896).
[3]) Jacobson, Ann. **287**, 129 (1895).

Orthosemidine geben, in sehr verdünnter Salzsäure oder alkoholischer Essigsäure gelöst[1]), beim Eintropfen von Natrium- oder Amyl[2])nitritlösung, meist unter vorübergehendem Auftreten einer schmutzigen Rot- oder Rotviolettfärbung, einen Niederschlag, der in der Regel zunächst harzig ausfällt, nach einiger Zeit aber hart und krystallinisch wird (Azimidbildung):



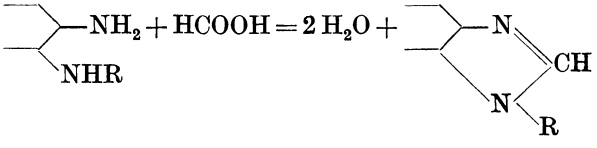
Parasemidine[2]) dagegen geben beim Zusatz des ersten Tropfens Natriumnitritlösung äußerst intensive, blauviolette oder reinblaue Färbung, die aber unbeständig ist; beim weitern Nitritzusatz verschwindet sie nach kurzer Zeit und macht — häufig unter vorübergehendem Auftreten von roter — rotgelber oder goldgelber Färbung Platz, während die Lösung klar bleibt:



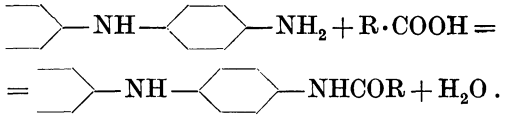
Die so entstehenden Diazoverbindungen haben ähnliche Konstitution und Beständigkeit wie die Diazobenzolsulfosäuren.

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, die keinen Basencharakter besitzen:



In diesen Substanzen ist die Imidogruppe noch acylierbar.

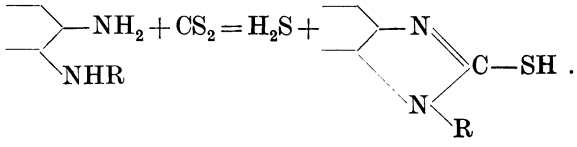
3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff[3]).

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

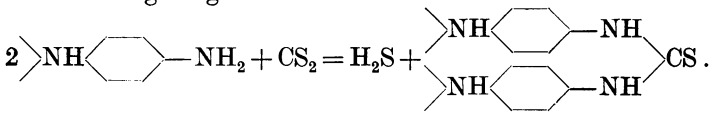
---

[1]) Witt und Schmidt, B. **25**, 1017 (1892).
[2]) Vgl. Ikuta, Ann. **243**, 281 (1887). — B. **27**, 2707 (1894).
[3]) O. Fischer und Sieder, B. **23**, 3799 (1890). — Hencke, Ann. **255**, 192 (1889). — O. Fischer, B. **25**, 2832 (1892); **26**, 196, 200 (1893).

Produkte, die in verdünnten Alkalien leicht löslich und meist äußerst krystallisationsfähig sind:



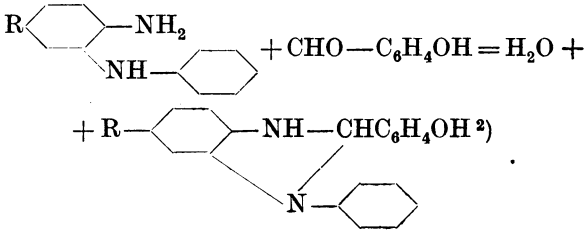
Parasemidine dagegen werden in Sulfoharnstoffe übergeführt, indem zwei Moleküle Base mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoffentwicklung reagieren:



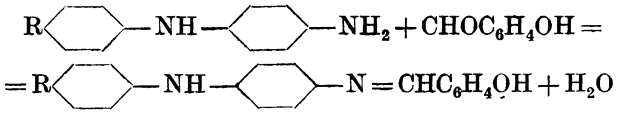
Die Entscheidung wird leicht durch eine Schwefelbestimmung erbracht.

4. Verhalten gegen Salicylaldehyd[1]:

Bringt man die Basen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd zusammen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad — zweckmäßig im Kohlendioxydstrom zur Verhütung von Oxydation —, so reagieren die Orthosemidine nach der Gleichung:



Parasemidine dagegen nach dem Schema:



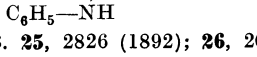
Um das Derivat eines Orthosemidins von dem eines Parasemidins zu unterscheiden, braucht man nur eine Probe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu spalten, den Salicylaldehyd fortzukochen und die schwefelsaure Lösung mit Nitrit zu prüfen.

Die o-Semidinderivate kann man ferner zuweilen noch dadurch charakterisieren, daß sie die Fähigkeit besitzen, Quecksilberoxyd beim Kochen in alkoholischer Lösung zu schwärzen, indem sie in die entsprechenden Salicylsäurederivate übergehn, die im Gegensatz zu den gelben bis roten Aldehydderivaten farblos sind und durch Kochen mit Säuren nicht gespalten werden (O. Fischer).

---

[1]) Jacobson, Ann. **303**, 303 (1898). — Vgl. Hencke, Ann. **255**, 189 (1889). — Traube und Hoffa, B. **29**, 2629 (1896).

[2]) Oder $C_6H_4ONCH=N$

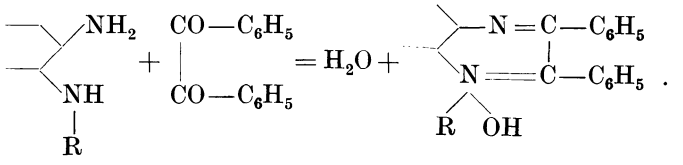


Vgl. O. Fischer, B. **25**, 2826 (1892); **26**, 202 (1893).

5. Verhalten bei der Oxydation.

Die verdünnten salzsauren Lösungen der Semidine liefern mit Eisenchlorid intensive Farbenreaktionen. Bei den Orthosemidinen ändert sich die Farbennuance häufig durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure in charakteristischer Weise[1]), während die Färbungen der Parasemidine dadurch meist verschwinden[2]).

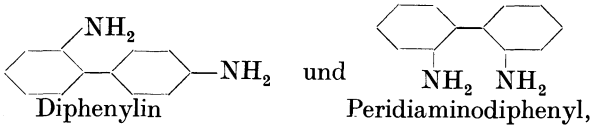
6. Speziell zur Charakteristik der Orthosemidine geeignet ist die Bildung von Stilbazoniumbasen[3]) durch Kondensation mit Benzil:



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.

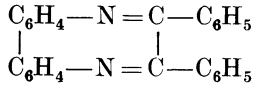
Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen[4]).

Von den beiden in Betracht kommenden Typen:



Diphenylin und Peridiaminodiphenyl,

liefert mit salpetriger Säure keine ein Azimid. Eisessig führt zu Diacetylverbindungen (nicht zu Anhydroverbindungen) und mit Benzil entsteht aus den Peridiaminen ein sauerstofffreies Produkt der Form



Ebenso zeigen die Diphenylbasen nicht die Farbenreaktionen der Semidine, und mit Salicylsäurealdehyd reagieren sie unter Bildung einer Di-Oxybenzylidenverbindung, die durch Stickstoffbestimmung leicht von den entsprechenden Semidinderivaten unterschieden werden kann.

Über sterische Einflüsse bei der Semidinbildung: M. u. J. **2**, I, 404.

Beiderseits parasubstituierte Hydrazoverbindungen[5]) werden beim Kochen mit Mineralsäuren sehr glatt durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion in Azokörper und Amin gespalten: Hydrazodiäthylphthalid z. B. in Amino- und Azo-Diäthylphthalid[6]).

[1]) Jacobson und Fischer, B. **25**, 996 (1892).
[2]) Jacobson, Henrich und Klein, B. **26**, 690 (1893).
[3]) Witt, B. **25**, 1017 Anm. (1892).
[4]) Schultz, Schmidt und Strasser, Ann. **207**, 348 (1881). — Reuland, B. **22**, 3011 (1889). — Täuber, B. **24**, 198 (1891); **25**, 3287 (1892); **26**, 1703 (1893).
[5]) Melms, B. **3**, 554 (1870). — Calm und Heumann, B. **13**, 1180 (1880). — Schultz, Ann. **207**, 315 (1881).
[6]) Bauer, B. **41**, 504 (1908).

Siebentes Kapitel.

# Nitroso- und Isonitrosogruppe. — Nitrogruppe. — Jodo- und Jodosogruppe. — Peroxyde und Persäuren.

## Erster Abschnitt.

## Nitrosogruppe.

### 1. 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, in geschmolzenem Zustand bilden sie ebenso wie in Lösung[2]) intensiv blaue oder grüne Flüssigkeiten. Manche sind auch schon im festen Zustand blau[3]). Die farblosen Substanzen sind bimolekulare, die farbigen monomolekulare Modifikationen derselben Verbindung (Piloty[4]). Sie sind im allgemeinen unzersetzt flüchtig und besitzen stechenden Geruch. Die sekundären Nitrosocarbonsäureester sind flüssig und nicht unzersetzt destillierbar.

3. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung machen sie augenblicklich Jod frei, aus Schwefelwasserstofflösung Schwefel[5]).

4. Mit aromatischen Aminen kondensieren sie sich zu Azokörpern[5]):

$$Ar \cdot NO + NH_2 \cdot C_6H_5 = Ar — N = N — C_6H_5 + H_2O .$$

Sie geben daher mit Anilin (in alkoholischer oder essigsaurer) oder mit salzsaurem Anilin in wäßriger Lösung erwärmt eine Farbenreaktion (Azofarbstoffbildung[6]).

---

[1]) B. **29**, 1559 (1896); **31**, 218, 456, 1878 (1898); **34**, 1863, (1901); **35**, 3090, 3093, 3101 (1902). — Piloty und v. Schwerin, B. **34**, 1870, 2354 (1901). — Piloty und Vogel, B. **36**, 1283 (1903). — Über sekundäre Nitrosoverbindungen: Piloty und Steinbock, B. **35**, 3101 (1902). — Schmidt, B. **35**, 2323, 2336, 3727, 3737 (1902); **36**, 1765, 1768, 3721 (1903); **37**, 532, 545 (1904). — Schmidt und Widmann, B. **42**, 497, 1886 (1909). — Auch die aromatischen Nitroso-Arsenverbindungen zeigen alle typischen Nitrosoreaktionen. Karrer, B. **45**, 2066 (1912).

[2]) Piloty und Ruff, B. **31**, 221 (1898). — Bamberger und Rising, B. **33**, 3634 (1900); **34**, 3877 (1901).

[3]) Baeyer, B. **28**, 650 (1895). — Bamberger und Rising, Ann. **316**, 285 (1901).

[4]) B. **31**, 456 (1898); **35**, 3090, 3098, 3101 (1902). — Harries und Jablonski, B. **31**, 1379 (1898). — Bamberger und Seligman, B. **36**, 695 (1903). — Harries, B. **36**, 1069 (1903).

[5]) Piloty und v. Schwerin, B. **34**, 1874 (1901). — Wieland, B. **38**, 1459 (1905). — Ann. **353**, 65 (1907).

[6]) Walder, Diss. Zürich (1907), S. 22. — Bauer, Diss. München (1907), S. 47. — Karrer, a. a. O.

5. Mit Schwefelsäure und Ferrosulfat geben sie die Salpetersäurereaktion[1]).

6. Die Nitrosoverbindungen der Fett- und der aromatischen Reihe liefern die Liebermannsche Reaktion[2])[3])[4]), die Nitrosochloride des Tetramethyläthylens[5]) und des $\Delta^4(8)$-Terpenolacetats[6]) dagegen nicht.

Zur Ausführung der Liebermannschen Reaktion[7]) erwärmt man gewöhnlich ein Pröbchen der Substanz mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, gießt in Wasser und übersättigt mit Lauge, worauf blaue bis violette Färbung auftritt.

Angeli und Castellana[8]) empfehlen im allgemeinen zur Anstellung der Liebermannschen Reaktion, die nach ihnen auf der Bildung von Stickoxyden beruht, statt Phenol + Schwefelsäure eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin anzuwenden, die dann Blaufärbung gibt[9]).

7. Mit Hydroxylamin entstehn aus den aromatischen Nitrosobenzolen sogenannte Isodiazohydrate, die als Oxime der Nitrosoverbindungen aufzufassen sind[10]):

$$Ar \cdot NO + NH_2OH = H_2O + Ar \cdot N : NOH .$$

Da die Isodiazohydrate als solche nicht isolierbar sind, kuppelt man sie sofort mit Naphthol.

Man versetzt eine alkoholische Nitrosolösung mit $\alpha$- oder $\beta$-Naphthol und wäßriger Hydroxylaminchlorhydratlösung und fügt tropfenweise verdünnte Sodalösung zu. Der Farbenumschlag (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, Mehne, B. **21**, 734, 3319 [1888]).

8. 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 Wacker, B. **21**, 2609 (1888); **22**, 622 (1889).
Walther, J. pr. (2), **52**, 141 (1895).
Mills, Soc. **67**, 925 (1895).
Bamberger, B. **29**, 103 (1896).
Bamberger und Stiegelmann, B. **32**, 3554 (1899).

[1]) Keller, Arch. **242**, 321 (1904). — Karrer, a. a. O.

[2]) Siehe Anm. 2 auf S. 898.

[3]) Baeyer, B. **7**, 1638 (1874).

[4]) Diese Reaktion ist auch gewissen Nitroverbindungen der Fettreihe (Nitraminen) eigen, die sich leicht unter Abspaltung von salpetriger Säure oder Bildung von Nitrosaminen zersetzen. Reverdin, J. pr. (2) **83**, 167, 170 (1911). Daselbst auch Literaturangaben. — Bamberger und Suzuki, B. **45**, 2741 (1912).

[5]) Thiele, B. **27**, 454 (1894).

[6]) Baeyer, B. **27**, 445 (1894).

[7]) B. **3**, 457 (1870); **7**, 247, 287, 806, 1098 (1874). — V. Meyer und Janny, B. **15**, 1529 (1882).

[8]) Atti Linc. (5) **14**, I, 669 (1905). — Cusmano, Gazz. **40**, I, 602 (1910); **40**, II, 122 (1910). Hydroxylaminoxime.

[9]) Die Ursache dieser Blaufärbung ist nach Kehrmann und Micewicz, B. **45**, 2652 (1912) die Bildung von Imoniumsalzen des Diphenylbenzidins. — Siehe hierzu Wieland, B. **46**, 3296 (1913). — Marqueyrol und Muraour, Bull. (4) **15**, 186 (1914).

[10]) Bamberger, B. **28**, 1218 (1895). — Karrer, a. a. O.

Spitzer, Öst. Ch. Ztg. **3**, 489 (1900).
Bamberger, B. **33**, 3508 (1900).
Clauser, B. **34**, 889 (1901).
Clauser und Schweizer, B. **35**, 4280 (1902).

9. Diazomethan in ätherischer Lösung führt zur Bildung von N-Äthern des Glyoxims[1]):

$$ArN{-}CHCH{-}NAr,$$
$$\quad\diagdown\!\diagup\quad\diagdown\!\diagup$$
$$\quad\;O\qquad O$$

die in goldgelben Nadeln krystallisieren.

10. Konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert aldolartig zu Nitrosodiarylhydroxylaminen, die intensiv gelb sind und sich in Alkalien mit roter Farbe lösen[2]):

$$C_6H_5NO + C_6H_5NO = C_6H_5 - N(OH) - C_6H_4NO .$$

Die Kupplung tritt in Parastellung ein. Parasubstituierte Nitrosobenzole werden nicht in analoger Weise polymerisiert, oder der Substituent (Brom) wird abgespalten.

Über die Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffsäuren: Bamberger, Büsdorf und Szolayski, B. **32**, 210 (1899).

Über Nitrosophenole siehe S. 716.

o-Dinitrosobenzol: Zincke und Schwarz, Ann. **307**, 28 (1899). — Tetranitrosobenzol: Nietzki und Geese, B. **32**, 505 (1899).

## 2. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe.

### a) Methode von Clauser[3]).

Phenylhydrazin reagiert mit wahren Nitrosokörpern unter geeigneten Reaktionsbedingungen glatt nach der Gleichung:

$$R \cdot NO + C_6H_5NH \cdot NH_2 = R \cdot N : + C_6H_6 + H_2O + N_2 .$$

Der Rest R · N: dürfte sich wahrscheinlich zu R · N = N · R verdoppeln.

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wird das Volum des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffs gemessen, der sich bei der Reaktion entwickelt.

Die Konstruktion des hierzu ursprünglich benutzten Apparats ist aus Figur 272 zu ersehen. Ein 30 ccm fassender Reaktionskolben *R* ist mit einem dreifach durchbohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Bohrung ragt der Tropftrichter in den Kolben hinein, die zweite trägt das Zuleitungsrohr für das Kohlendioxyd, in der dritten steckt ein aufsteigender Kühler, dem noch ein mit Wasser gefüllter Liebigscher Kaliapparat angefügt wird, sodann folgt einer der bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen üblichen Absorptionsapparate.

0.1—0.2 g Substanz werden in den Kolben eingewogen und in 20—30 ccm Eisessig gelöst. Sodann wird der Apparat zusammengefügt und daraus die Luft durch mehrstündiges Einleiten eines langsamen Kohlendioxydstroms (aus

[1]) v. Pechmann, B. **28**, 860 (1895); **30**, 2461, 2791 (1897).
[2]) Bamberger, Büsdorf und Sand, B. **31**, 1513 (1898). — Stiegelmann, Diss. Straßburg (1896).
[3]) B. **34**, 889 (1901). — Clauser und Schweizer, B. **35**, 4280 (1902).

einem Kippschen Apparat[1]) verdrängt. Dabei schaltet man den Absorptionsapparat noch nicht ein. Wenn die Luft zum größten Teil aus dem Apparat entfernt ist, verschließt man den Quetschhahn Q und öffnet den Hahn des Tropftrichters. Das eintretende Kohlendioxyd verdrängt die Luft aus dem Tropftrichter. Man schaltet nun den Absorptionsapparat ein, der mit Kalilauge 1 : 3 gefüllt ist. Er besitzt die übliche Form, nur an Stelle eines gewöhnlichen Glashahns ist ein Dreiweghahn angebracht, der es gestattet, das im Rohr aufgefangene Gas durch die zentrale Bohrung austreten zu lassen. Unter fortwährendem Zuleiten von Kohlendioxyd beobachtet man, ob sich während 10 bis 15 Minuten außer einer leichten Schaumdecke, die nicht mehr als 0.1 ccm betragen soll, noch merkliche Gasblasen ansammeln.

Wenn dies nicht der Fall ist, sperrt man den Absorptionsraum durch passende Einstellung des Dreiweghahns ab.

Sodann wird durch den Trichter ein 4—5facher Überschuß an Phenylhydrazin, in 30—40 ccm konzentrierter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlendioxyd unterbrochen wird.

Da im Innern des Apparats Überdruck herrscht, würde die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter nicht in den Kolben treten. Um diesen Übelstand zu beseitigen, wendet man unter Benutzung eines Gabelrohrs, wie aus Fig. 272 ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die Ausgleich des Drucks und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhalts ermöglicht.

Alsbald beginnt lebhafte Gasentwicklung, und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Rot um.

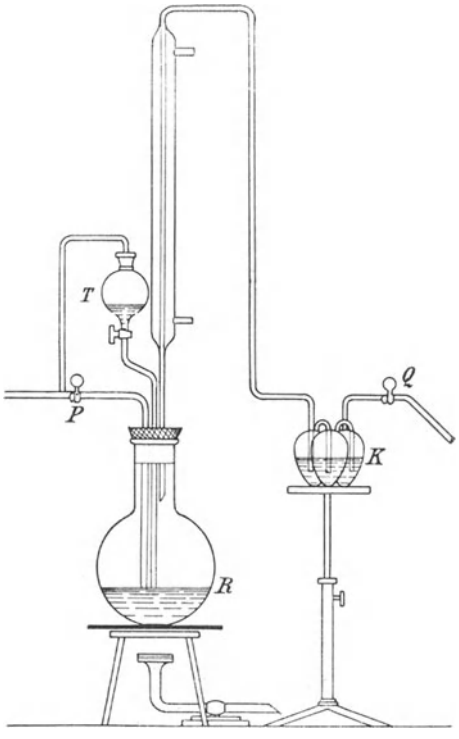



Fig. 272. Apparat von Clauser.

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 beim $\alpha_1$-Nitroso-$\alpha_2$-Naphthol oder dem Chinondioxim, ist zur Erzielung brauchbarer Resultate längeres Erhitzen unerläßlich.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man im Kohlendioxydstrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlendioxyd zu verdrängen.

Sobald bei 5 Minuten langem Durchleiten keine Zunahme des Gasvolumens im Absorptionsapparat zu konstatieren ist, kann man die Zuleitung des Kohlendioxyds abstellen. Man läßt noch 1—2 Stunden stehn.

Um nun den Stickstoff aus dem Apparat in ein Meßrohr überzuführen, setzt man an die Austrittsstelle der zentralen Bohrung des Dreiweghahns ein

[1]) Man wähle einen recht großen Kipp, aus dem man kurz vor dem Gebrauch einen starken Kohlendioxydstrom entnimmt, wodurch die in der Salzsäure absorbierte und die den Marmorstückchen anhaftende Luft rasch völlig verdrängt wird. Siehe auch S. 983.

passend gebognes Glasrohr mit engem Lumen an und bringt den Hahn in solche Stellung, daß die Flüssigkeit (Kalilauge, Wasser) im Behälter oberhalb des Hahns den Hohlraum und das Rohr erfüllt. Sobald dies erreicht ist, stellt man den Hahn in der Weise ein, daß durch die Erzeugung eines kleinen Überdrucks (hervorgebracht durch Heben des Niveaugefäßes) das Gas durch die zentrale Hahnbohrung und das angefügte Glasrohr in das Eudiometerrohr entweicht.

Das so erhaltene Gas wird nach den bei der Carbonylbestimmung angeführten Methoden zur Messung gebracht.

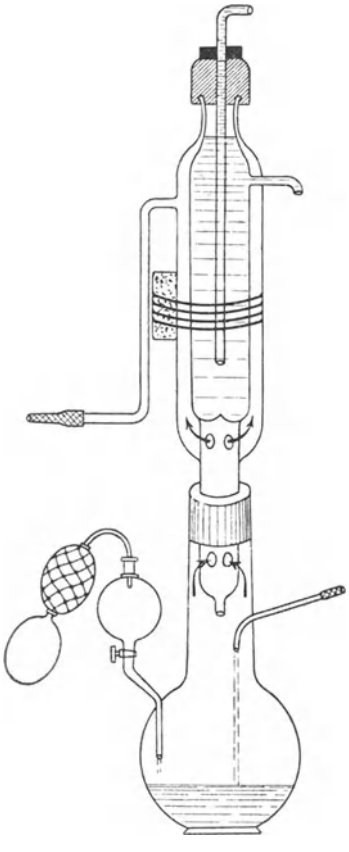


Fig. 273. Modifizierter Apparat von Clauser.

In seiner letzten Publikation beschreibt Clauser einen vereinfachten Apparat, den Fig. 273 wiedergibt.

Um die Anwendung des immerhin lästigen, dreifach gebohrten Stopfens zu vermeiden, ist sowohl das Gaszuleitungsrohr als auch der Tropftrichter direkt in den Kolben eingeschmolzen. Ferner empfiehlt sich zum Eindrücken der essigsauren Phenylhydrazinlösung in den Kolben die Anwendung eines kleinen Gummiballons. Zum Auffangen und Sammeln des Stickstoffs dient ein Absorptionsapparat, der statt mit einem Dreiweghahn durch einen Hahn mit zwei Parallelbohrungen verschließbar ist, da hierdurch die Überführung des Stickstoffs in das Eudiometerrohr leichter vorgenommen werden kann (Fig. 274). Sehr wichtig ist die Verwendung eines sehr gut funktionierenden Kühlers, da andernfalls nicht unerhebliche Mengen Essigsäure in die vorgelegte Kalilauge gelangen und die Absorption des Kohlendioxyds verzögern.

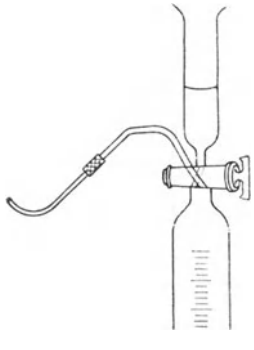


Fig. 274. Hahn mit Parallelbohrungen.

Andre 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 geworden wäre. (Siehe aber die folgende Seite.)

Der Reaktionsverlauf verbleibt auch dann quantitativ, wenn Substitutionsderivate von aromatischen Nitrosokörpern, wie Nitrososäuren, Nitrosoaldehyde und Polynitrosoderivate in Anwendung kommen.

Die Salpetrigsäureester gestatten die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nicht ohne weitres. Dennoch wird deren quantitative Bestimmung dadurch ermöglicht, daß man dem Reaktionssystem (Salpetrigsäure-

ester, Phenylhydrazin, Eisessig) solche Substanzen zufügt, die leicht und völlig in Nitrosoderivate überzugehn 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 Fall wird folgendermaßen gearbeitet:

0.1—0.3 g in Eisessig gelöster Salpetrigsäureester werden vorsichtig in dem zur Analyse verwendeten, bereits beschriebnen Kölbchen mit 3 g einer essigsauren Lösung von Dimethylanilin und sodann mit 10—20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt.

Nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbad ist der Geruch des Esters vollständig verschwunden. Der nunmehr salzsaures Nitrosodimethylanilin enthaltenden Flüssigkeit wird zur Abstumpfung der Salzsäure die nötige Menge krystallisiertes Natriumacetat zugesetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd die Bestimmung, wie gebräuchlich, durchgeführt.

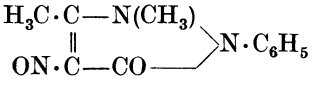
Für die Analyse sehr flüchtiger Nitrite (Äthylnitrit) ist dieses Verfahren nicht verwendbar.

Eigentümlich ist das Verhalten der Nitrosamine; weder aliphatische, noch gewisse aromatische Nitrosamine (Nitrosodiäthylamin, Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon) gestatten den Nachweis der Nitrosogruppe. Nitrosamine vom Typus des Diphenylnitrosamins lassen dagegen die Bestimmung zu.

Dieses Verhalten wird erklärlich, wenn man die von O. Fischer und Hepp[1]) gemachten Angaben berücksichtigt. Danach ist Diphenylnitrosamin befähigt, in sauren Lösungen tautomer zu reagieren und zwar nach dem Schema:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\cdot NO \rightarrow N\!<\!\begin{matrix} C_6H_4{:}NOH \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad HN\!<\!\begin{matrix} C_6H_4\cdot NO \\ C_6H_5 \end{matrix}.$$

Um nun zu ermitteln, ob auch Nitrosogruppen, die an einem heterocyclischen Kern hängen, quantitativ bestimmt werden können, wurde Nitrosoantipyrin in Untersuchung gezogen, dem nach Knorr die Konstitutionsformel:



zukommt, und gefunden, daß auch in diesem Fall glatte quantitative Bestimmung möglich ist.

Die Reaktion versagt jedoch völlig bei Isonitrosoverbindungen (Oximen), die nicht tautomer reagieren können. Sie ist auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Nitroverbindungen nicht immer anwendbar[2]).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach der gekennzeichneten Methode nur bei Verbindungen vom allgemeinen Typus $NO\cdot C\!<\!\begin{matrix} CR_1 \\ CR_2 \end{matrix}$ möglich ist, wobei $R_1$ und $R_2$ beliebige Radikale oder Molekularkomplexe bedeuten.

---

[1]) B. **19**, 2994 (1886).

[2]) Nitrobenzaldehyd: Weigert und Kummerer, B. **46**, 1209 (1913).

Demnach läßt sich unter Hinzuziehung der Liebermannschen Reaktion jede Nitrosoverbindung genau charakterisieren:

| Bindungsart der Nitrosogruppe | Reaktionen | |
|---|---|---|
| $NO \cdot C\langle^{R_1}_{R_2}$ | Unmittelbare quantitative N-Entwicklung | Liebermannsche Reaktion |
| Salpetrigsäureester, NO · O-Alkyl | Mittelbare quantitative N-Entwicklung (nach Hinzufügen von Dimethylanilin) | Liebermannsche Reaktion |
| Nitrosamine, $NO \cdot N\langle^{R_1}_{R_2}$ | Keine N-Entwicklung | Liebermannsche Reaktion |
| Echte Isonitrosoverbindungen, $HO \cdot N : C\langle^{R_1}_{R_2}$ | Keine N-Entwicklung | Keine Liebermannsche Reaktion |
| Aliphatische Nitrosokohlenwasserstoffe | (Nicht untersucht) | Meist Liebermannsche 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 Kubikzentimetern,
w die Summe der Tensionen von Benzol- und Wasserdampf in Millimetern für die Temperatur t (Tabelle S. 700),
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 ccm 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 Proz. von P. Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaktion schließlich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2 Proz. beobachtet wurde.

Wahrscheinlich läßt er sich noch durch Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

Über die Abänderung dieses Verfahrens durch Willstätter und Cramer siehe S. 878.

b) Methode von Knecht und Eva Hibbert.

Die S. 877 beschriebene Methode zur Bestimmung von Azokörpern läßt sich auch für die Bestimmung der Nitrosogruppe verwerten.

In den meisten Fällen läßt sich die Titration direkt ausführen, die Lösung soll dabei auf 40—50° erwärmt werden.

c) Methode von Grandmougin[1]).

Die Reduktion der Nitrosokörper mit Hydrosulfit gelingt gleichermaßen gut. Z. B. wird $\alpha$-Nitroso-$\beta$-Naphthol in der nötigen Menge Alkali gelöst und die siedende Lösung mit Natriumhydrosulfit versetzt. Nach vollendeter Reduktion säuert man mit Essigsäure an, wobei sich die Amino-$\beta$-Naphtholsulfosäure abscheidet.

Über quantitative Reduktion von Nitrosothymolfarbstoffen mit Zinnchlorür siehe Decker und Solonina, B. **38**, 66 (1905).

d) Verfahren von Kaufler: S. 921.

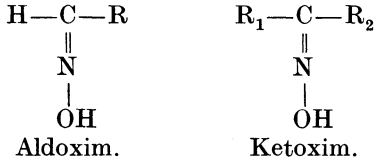
Zweiter Abschnitt.

# Isonitrosogruppe.

## 1. Qualitative Reaktionen.

Die Isonitrosoverbindungen (Oxime) zeigen im allgemeinen, je nach ihrer Konstitution, verschiedenartiges Verhalten.

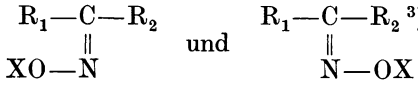
Man kann sie, indem man sie von Aldehyden (Aldehydsäuren usw.) oder Ketonen (Ketonsäuren, Chinonen usw.) ableitet, als Aldoxime und Ketoxime[2]) unterscheiden.



Aldoxim. Ketoxim.

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:

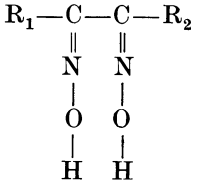


[1]) Siehe S. 874.

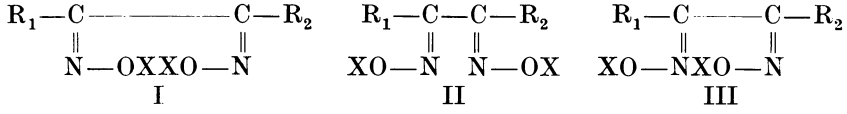
[2]) v. Pechmann und Wehsarg nennen B. **21**, 2994 (1888) speziell die Monoxime der Diketone „Ketoxime".

[3]) Über eine dritte Form von Aldoximen: Beckmann, B. **37**, 3042 (1904). — Beck und Hase, Ann. **355**, 29 (1907). — Hase, Diss. Leipzig (1907).

bei Dioximen der Form:



dreierlei isomere Formen denkbar:



I II III

Nach Hantzsch unterscheidet man im erstern Fall Syn- und Antiformen, im letztern Syn- (I), Anti- (II) und Amphi- (III) Ketoxime.

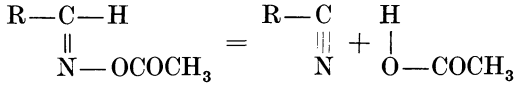
Bei den Monoximen wird bei der Auswahl der Präfixe der Grundsatz befolgt, daß das Präfix die räumliche Stellung des an den Stickstoff gebundenen Radikals zu dem unmittelbar nach dem Präfix genannten, an den Kohlenstoff gebundenen Rest angibt, wobei, falls eines der beiden Radikale $R_1$ und $R_2$ mit dem an Stickstoff gebundenen Radikal intramolekular zu reagieren vermag, als Synverbindung jene bezeichnet wird, welche die beiden reaktionsfähigen Radikale genähert (maleinoid) enthält.

Die Oxime sind in Lauge löslich, doch ist diese Löslichkeit bei manchen Ketoximen sehr gering, oder sie erfordern zur Lösung einen sehr großen Überschuß an Alkali[1]).

### Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen.

Um bei Aldoximen zu entscheiden, ob ein Derivat der Syn- oder der Antireihe angehört — Synderivate sind hier immer die dem Aldehydwasserstoff zugewandten Formen —, untersucht man das Verhalten seines Acetylderivats gegen kohlensaures Alkali[2])[3]).

Die Synaldoximacetate zerfallen dabei nach der Gleichung:



unter Nitrilbildung, während die Antialdoximacetate zum freien Oxim verseift werden.

### Darstellung der Oximacetate.

Zur Acetylierung müssen die Oxime in reinster Form angewendet werden, als Krystallisationsmittel empfiehlt sich Benzol, bzw. Fällung der Benzollösung mit Ligroin.

Kleine Mengen (nicht über ein Gramm) reines Oxim werden fein gepulvert in möglichst wenig (einigen Tropfen) Essigsäureanhydrid, nötigenfalls

[1]) Kühling und Frank, B. **42**, 3953 (1909).

[2]) Gabriel, B. **14**, 2338 (1881). — Westenberger, B. **16**, 2991 (1883). — Lach, B. **17**, 1571 (1884). — V. Meyer und Warrington, B. **20**, 500 (1887). — Hantzsch, B. **25**, 2164 (1892).

[3]) Hantzsch, Z. phys. **13**, 509 (1894). — Ley, Z. phys. **18**, 376 (1895).

unter ganz gelindem Erwärmen, so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löst und dann im Natronkalkexsiccator bis zum Festwerden stehn 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 Arbeitsraums 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. Durch Erwärmen mit Alkohol werden die Oximacetate meist schon verseift[1]), das Diisonitrosocumarandiacetat ließ sich aber aus Alkohol umkrystallisieren[2]).

Synaldoxime werden schneller esterifiziert als Antialdoxime[3]).

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 Bicarbonat.

Viele Oximacetate werden auch schon beim bloßen Erwärmen mit Essigsäure gespalten.

Orthosubstituierte Aldoxime sind am schwersten, parasubstituierte dagegen am leichtesten in Acetylderivate überführbar.

Leichter noch als durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig werden Synaldoxime durch Acetylchlorid in Nitrile verwandelt[4])[5]). Orthonitrobenzaldoxim wird mit schwachen Alkalien in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Nitril (und Amid) verwandelt[6]).

Ob die Syn- oder die Antiform eines Aldoxims die stabilere bzw. allein existenzfähige ist, hängt vom Charakter des Radikals R ab, das mit dem Kohlenstoffatom des Aldehydrests verbunden ist (siehe unten). Über Alkali- bzw. Säurestabilität der Aldoxime siehe S. 909, 910.

Synaldoximessigsäure bildet ein Acetat, das weder durch Soda noch durch Natronlauge in Cyanessigsäure zu spalten ist, sondern einfach zur Aldoximsäure verseift wird[5]).

Die alkoholische Lösung der Synaldoxime gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung tief blutrote Färbung[7]), die auf Zusatz von Spuren Säure verschwindet.

Alkoholische Kupferacetatlösung gibt gelbgrüne bis olivengrüne Färbung, beim Eindunsten dunkelrote oder dunkelgrüne Krusten. Spuren von Säure bringen auch diese Färbung zum Verschwinden.

Alkoholische Silbernitratlösung läßt weiße, krystallisierte Niederschläge der Formel 2 Oxim + 1 $AgNO_3$ entstehn; ähnliche, ungefähr nach der Formel 1 Oxim + 1 $HgNO_3$ zusammengesetzte Fällungen veranlaßt alkoholisches Mercuronitrat.

---

[1]) Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905).
[2]) Hugo, Diss. Rostock (1906), S. 23.
[3]) H. Goldschmidt, B. **37**, 184 (1904).
[4]) V. Meyer und Warrington, B. **19**, 1613 (1886).
[5]) Hantzsch, B. **25**, 2179 (1892).
[6]) D. R. P. 204 477 (1908).
[7]) Die entsprechenden Carbanilidoverbindungen geben Blaufärbung.

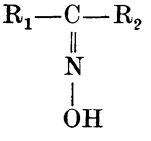
Die Antioxime zeigen diese Reaktionen nicht[1]).

Mit Chloral und Bromal reagieren die Synaldoxime sofort, die Antialdoxime langsam[2]).

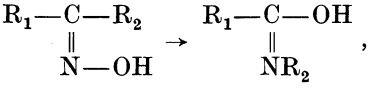
Verhalten gegen Phenylisocyanat: Goldschmidt, B. **22**, 3112 (1889). — Ende, Diss. Leipzig 1909, S. 42, 48.

Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen (Beckmannsche Umlagerung)[3])[4]).

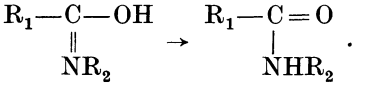
Die Ketoxime:



werden unter dem Einfluß gewisser, umlagernder Agenzien 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 primären Amins 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 Teil durch Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur (bis $-20°$, Hantzsch) vermieden.

Umlagerung von Oximen der Diketone: Beckmann und Köster, Ann. **274**, 4 (1893).

Die Umlagerung der Oxime cyclischer Ketone durch Schwefelsäure und Eisessig führt zu den sogenannten Isoximen (Lactamen), die unter Ringsprengung in Aminosäuren übergeführt werden können[5]).

Als umlagernde Medien werden hauptsächlich Phosphorpentachlorid, konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Ace-

---

[1]) Beck und Hase, Ann. **355**, 29 (1907). — Ende, Diss. Leipzig (1909), S. 39, 53. — Über das analoge Verhalten der Syndioxime siehe S. 711, 910.

[2]) Beck und Hase, Ann. **355**, 27 (1907). — Ende, Diss. Leipzig (1909), S. 40, 47, 68.

[3]) B. **20**, 500 (1887).

[4]) B. **19**, 988 (1886); **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); **23**, 1690, 3319 (1890); **27**, 300 (1894). — Hantzsch, B. **24**, 51, 4018 (1891). — Sluiter, Rec. **24**, 372 (1905). — Bosshard, Diss. Zürich (1907). — Nicolay, Diss. Zürich (1908). — Schroeter, B. **42**, 2336 (1909).

[5]) Wallach, Ann. **309**, 5 (1896); **312**, 173 (1900). — Mitt. Kgl. Ges. d. Göttingen **1904**, 15. — Vgl. Bredt, Ann. **289**, 15 (1896). — Beckmann, Ann. **289**, 390 (1896).

tylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, in seltnen Fällen auch Alkalien, verwendet.

Umlagerung mit Phosphorpentachlorid. Die stark verdünnte ätherische Lösung des betreffenden Oxims wird mit Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln und starker Kühlung versetzt, bis schließlich ein erheblicher Überschuß am Boden bleibt. Die dekantierte Flüssigkeit wird zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids mit Eiswasser durchgeschüttelt und hinterläßt nach dem Trocknen mit Pottasche beim Verdampfen das entstandene substituierte Amid. Die hydrolytische Spaltung des letztern wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 160° vollzogen.

Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure[1]). Sie erfolgt durch einstündiges Erwärmen des Oxims mit 10 Teilen Schwefelsäure oder Eisessig-Schwefelsäure auf dem Wasserbad.

Die erkaltete Lösung gießt man auf Eis.

Umlagerung mit Salzsäure (sogenannter Beckmannscher Mischung). Die Substanz wird in ihrem 10fachen Gewicht Eisessig, der mit 20 Proz. Essigsäureanhydrid versetzt ist, gelöst, unter Kühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann die Flüssigkeit im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzt, oder mehrere Tage stehn gelassen.

Umlagerung durch Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Eisessig und Anhydrid ist im allgemeinen weniger leicht zu erzielen. Man erhitzt im Einschlußrohr mehrere Stunden lang auf 100—180°.

Umlagerung durch Benzolsulfosäurechlorid, Phthalylchlorid und Pikrylchlorid:

Tiemann und Pinnow, B. **24**, 4162 (1891).
Beckmann, B. **37**, 4136 (1904).

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).
Thorp, B. **26**, 1261 (1893).
Posner, B. **30**, 1697 (1897).
Hans Meyer, M. **20**, 337 (1899).

Umlagerung durch Alkali oder Pyridin, bei Gegenwart von Benzolsulfosäurechlorid: Tiemann und Pinnow, B. **24**, 4162 (1891), Posner a. a. O. — Werner und Piguet, B. **37**, 4295 (1904). — Natrium und Alkohol: Goldschmidt, B. **26**, 2086 (1893). — Skita, Habil.-Schrift Karlsruhe (1906), S. 35. — Wäßrige Salzsäure oder Schwefelsäure: Thorp, Hans Meyer, a. a. O. — Harries, Ann. **330**, 190 (1903) (ungesättigte Ketone). — Bosshard, Diss. Zürich (1907).

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der stereoisomere Oxime zu erwarten sind, hat hauptsächlich Hantzsch[2]) Betrachtungen angestellt.

Man kann danach eine Skala der Wirksamkeit der Radikale $R_1$ und $R_2$ hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und somit die Be-

[1]) Siehe auch Wallach, Ann. **312**, 174 Anm. (1900). — Sluiter, Rec. **24**, 372 (1905).
[2]) B. **25**, 2164 (1892).

ständigkeit bzw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einfluß dieser beiden Radikale herleiten.

(Stärkste Anziehung): $CH_2COOH$
$CH_2CH_2COOH$
$COOH$
$C_6H_5COCH_2$[2]), $C_4H_3SCOCH_2$[1])
$C_6H_5$
$C_6H_4X$ (m u. p)
$C_6H_5CO$
$C_6H_4X$(o)
$C_4H_3SC_4H_3O$
$C_nH_{2n+1}$
(Schwächste Anziehung): $CH_3$

Die Rolle des Wasserstoffs (Aldoxime) ist wechselnd, die fetten Aldoxime[2]), Thiophenaldoxim[3]), Benzoylformoxim[4]) u. a. sind ausschließlich als Synaldoxime bekannt; für die Oximidoessigsäure[5]) und für die aromatischen Aldoxime ist die Antikonfiguration stets begünstigt, bzw. einzig stabil.

Die Beständigkeitsverhältnisse der Oxime werden natürlich auch durch Veränderungen der Isonitrosogruppe verändert: Oxime, die in saurer Lösung, bzw. in Form „negativer" Derivate (Säuresalze, Acetate) stabil sind, werden in alkoholischer Lösung resp. in Form von Metallsalzen mehr oder weniger labil.

Über Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime: Abegg, B. **32**, 291 (1899).

Umwandlung durch Licht: Goldschmidt, B. **37**, 180 (1904). — Ciamician und Silber, Atti Linc. [5], **12**, II, 528 (1904). — Ciusa, Atti Linc. [5], **15**, II, 130, 721 (1906).

Von den $\alpha$-Dioximen geben nur die Synformen farbige Niederschläge mit Schwermetallsalzen (Tschugaeff[6]).

Das Hydroxyl der NOH-Gruppe kann nicht nur durch den Acetylrest, sondern auch durch andre Säurereste[7]), durch Alphyl[8]), Benzyl[9]) usw. substituiert werden. Man acyliert am besten in alkalischer Lösung nach der Lossen-Schotten-Baumannschen Methode (S. 546).

Phenylisocyanat[10]) und Blausäure[11]) werden direkt addiert (siehe auch S. 665).

Über Solvate der Oxime, siehe S. 665.

Einwirkung von Carboxäthylisocyanat[12]).

Dieses Reagens wurde vorläufig erst an einem Beispiel erprobt, erscheint aber vielversprechend.

[1]) Salvatori, Gazz. **21**, II, 268 (1891).
[2]) Dollfus, B. **25**, 1906 (1892).
[3]) Hantzsch, B. **24**, 47, 51 (1891).
[4]) Söderbaum, B. **24**, 1318 (1891).
[5]) Hantzsch und Miolatti, Z. phys. **11**, 737 (1892).
[6]) B. **41**, 1678 (1908). — Siehe auch S. 711.
[7]) Wege, B. **24**, 3537 (1891). — Borsche u. Bothe, B. **41**, 1944 (1908) Benzoylierung.
[8]) Petraczek, B. **16**, 823 (1883). — Spiegler, M. **5**, 204 (1884). — Trapesonzjanz, B. **26**, 1427 (1893). — Ponzio und Charrier, Gazz. **37**, I, 504 (1907). — Trennung von d- und l-Carvoxim durch die verschiedne Löslichkeit der Benzoylverbindungen in Ligroin: Deussen und Hahn, Z. Riech- u. Geschmackstoffe **1**, 25 (1909).
[9]) Janny, B. **16**, 170 (1883).
[10]) Goldschmidt, B. **22**, 3101 (1889).
[11]) Miller und Plöchl, B. **26**, 1545 (1893). — Münch, B. **29**, 62 (1896).
[12]) Siehe S. 568.

3.2 g Isonitrosomethylpropylketon werden in Äther gelöst und mit 3.5 g Carboxäthylisocyanat versetzt. Die Reaktion wird durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Sodann wird der Äther abgedunstet, wobei ein helles Öl zurückbleibt, das beim Verreiben mit Eiswasser krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa 6.2 g. Die Verbindung läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren und bildet dann kleine Nädelchen. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, da schon bloßes Stehn über Schwefelsäure genügt, sie zu zersetzen.

Im Capillarrohr erhitzt, zieht sie sich zusammen und schmilzt unter Gasentwicklung bei 44—46°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, etwas schwieriger in Petroläther:

$$OC:N\cdot CO_2C_2H_5 + CH_3COCCH_2CH_3 = CH_3\cdot CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOH \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOCONHCO_2C_2H_5 .$$

Einwirkung von Hydrazinhydrat. Die Oximgruppe wird dabei durch die Hydrazidgruppe ersetzt: Rothenburg, B. **26**, 2056 (1893). — Bollenbach, Diss. Heidelberg (1902). — Curtius, J. pr. (2) **76**, 233 (1907).

Einwirkung von Phenylhydrazin[1]) führt zur Verdrängung des Isonitrosorests und zu Hydrazonbildung. Man kann diese Reaktion in vielen Fällen zur Unterscheidung der Nitroso- und der Isonitrosogruppe verwenden.

Man erhitzt zur Ausführung der Reaktion das Oxim in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin am Rückflußkühler, eventuell auch ohne Lösungsmittel bis auf 150°.

Die Reduktion der Oxime führt zu den entsprechenden primären Aminen (Goldschmidt[2]). Im allgemeinen sind die Oxime gegen alkalische Reduktionsmittel beständig, doch gelingt meist die Reduktion des in absolutem Alkohol[3]) gelösten Oxims mit metallischem Natrium. Das Benzildioxim[4]) kann nur auf diese Weise in Diphenyläthylendiamin übergeführt werden[5]). Das häufigst angewendete Reduktionsmittel ist Natriumamalgam und Eisessig[2]). Neuberg und Marx reduzieren das Glucosoxim in wäßriger Lösung mit metallischem Calcium[6]).

Mit Zinkstaub und Eisessig hat Wallach[7]) das Nitrosopinen zu Pinylamin reduziert. Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die α-Isonitrososäuren

[1]) Just, B. **19**, 1205 (1886). — v. Pechmann, B. **20**, 2543 (1887). — Ciamician und Zanetti, B. **22**, 1969 (1889); **23**, 1784 (1890). — Minunni und Caberti, Gazz. **21**, 136 (1891). — Minunni und Corselli, Gazz. **22**, II, 149 (1892). — Auwers und Siegfeld, B. **25**, 2898 (1892). — Minunni und Ortoleva, Gazz. **22**, II, 183 (1892). — Auwers, B. **26**, 790 (1893). — Kolb, Ann. **291**, 288 (1896). — Minunni, Gazz. **29**, II, 397 (1899). — Zink, M. **22**, 831 (1901). — Fulda, M. **23**, 907 (1902). — Meister, B. **40**, 3436 (1907). — Halberkann, Diss. Rostock (1908), S. 69.

[2]) B. **19**, 1854 (1886); **20**, 728 (1887). — Kohn, M. **23**, 15 (1902). — Willstätter und Heubner, B. **40**, 3872 (1907).

[3]) Anwendung von Amylalkohol: Pauly, Ann. **322**, 120 (1902).

[4]) Feist, B. **27**, 214 (1894).

[5]) Diese Methode wird in neuerer Zeit viel benutzt: Angeli, B. **23**, 1358 (1890). — Kerp und Müller, Ann. **299**, 221 (1897). — Harries, B. **34**, 300, (1901). — Kohn, M. **23**, 14 (1902). — Ihssen, Diss. Leipzig (1903), S. 48. — Knoevenagel und Schwartz, B. **39**, 3450 (1906). — Semmler und Hoffmann, B. **40**, 3527 (1907). — Skita, B. **40**, 4167 (1907). — Monosson, Diss. Berlin (1907), S. 23. — Rabe, Ann. **360**, 286 (1908). — Kohn und Morgenstern, M. **29**, 520 (1908). — Müller, Diss. Leipzig (1908), S. 14.

[6]) Bioch. **3**, 542 (1907).

[7]) Ann. **268**, 199 (1886). — Franzen, B. **38**, 1415 (1905). — Harries und Johnson, B. **38**, 1834 (1905). — Schmidt und Stützel, B. **41**, 1246 (1908). — Siehe dagegen Harries und Majima, B. **41**, 2523 (1908). Carvenonoxim gibt Carvenylimin.

und auch solche Stoffe in Aminoderivate überführen, die wie das Isatoxim Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten[1]). Auch elektrolytisch, an einer Bleikathode in 60proz. Schwefelsäure, läßt sich die Reaktion durchführen[2]), ebenso mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung[3]).

Fluorenonoxim gibt bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure Fluorenäther, mit Zinnchlorür und Salzsäure Fluorenon[4]).

Über Beckmannsche Umlagerung bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol, siehe Goldschmidt, B. **26**, 2086 (1893).

Verbindungen, bei denen sich in $\alpha$-Stellung zur NOH-Gruppe Ketoncarbonyl befindet (Isonitrosoacetone, Isonitrosoacetessigester usw.), werden bei der Reduktion meist in Ketine übergeführt[5]) [6]), wenn man in alkalischer Lösung arbeitet, in saurer Lösung entstehn Salze der normalen Aminokörper, die aber äußerst leicht durch Alkalien in Ketine übergehn[7]) [8]). Am aromatischen Kern sitzende NOH-Gruppen lassen sich immer glatt zur primären Amingruppe reduzieren[1]).

Die Liebermannsche Reaktion zeigen die Isonitrosoverbindungen der Fettreihe nicht[9]), wohl aber die Nitrosamine und die meisten aromatischen Isonitrosokörper.

Über Hydroxamsäuren: S. 691, 692.

Nachweis von Hydroxylamin[10]). Die zu prüfende (meist mineralsaure) Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man mit einem feinen Glasstab einführt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs, d. h. etwa eine Minute, geschüttelt; darauf setzt man etwas, nicht zu viel, verdünnte Salzsäure und einige Tropfen Ferrichloridlösung hinzu. Enthielt die Flüssigkeit Hydroxylamin, so erscheint violettrote Färbung von entstandener Benzhydroxamsäure, besonders deutlich erkennbar, wenn man durch den Inhalt des Reagensglases von oben nach unten auf eine weiße Folie hinabsieht.

Ein negatives Ergebnis spricht nicht unbedingt für die Abwesenheit von Hydroxylamin, da durch Anwesenheit gewisser Substanzen (Anilin) die Reaktion verhindert werden kann.

Gewöhnlich wird man gut daran tun, die zu prüfende Flüssigkeit mit Alkali zu übersättigen, und das Hydroxylamin abzudestillieren. Das Destillat gibt dann mit Salzsäure Nebelbildung und reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

## 2. Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe.

S. 703 und 921.

---

[1]) Grandmougin und Michel, B. **25**, 974 (1892).
[2]) D. R. P. 166 267 (1906).
[3]) Harries und Majima, B. **41**, 2525 (1908).
[4]) Schmidt und Stützel, Ann. **370**, 1 (1909).
[5]) V. Meyer, B. **15**, 1047 (1882). — Ceresole und Koeckert, B. **17**, 819 (1884).
[6]) Treadwell, B. **14**, 1461 (1881). — Wleügel, B. **15**, 1051 (1882). — V. Meyer und Braun, B. **21**, 19 (1888). — Goldschmidt und Polonowska, B. **21**, 489 (1888). — Auwers und V. Meyer, B. **21**, 1269, 3525 (1888). — Thal, B. **25**, 1722 (1892).
[7]) Kolb, Ann. **291**, 293 (1896).
[8]) Gabriel und Pinkus, B. **26**, 2197 (1893); **27**, 1037 (1894). — Gabriel und Posner, B. **27**, 1140 (1894).
[9]) V. Meyer und Janny, B. **15**, 1529 (1882).
[10]) Bamberger, B. **32**, 1805 (1899). — Meister, B. **40**, 3446 (1907). — Pauly, Gilmour und Will, Ann. **403**, 142 (1914).

Dritter Abschnitt.

# Nitrogruppe[1]).

## 1. Qualitative Reaktionen.

Reaktionen zum Nachweis der Nitrogruppen: Mulliken und Barka, Am. **21**, 271 (1898).

Man kann unter den Nitroverbindungen

primäre $-CH_2-NO_2$ ,

sekundäre $-CH(R)-NO_2$

und tertiäre $-C(R_2)(R)-NO_2$ sowie $-C(R_1)=NO_2$

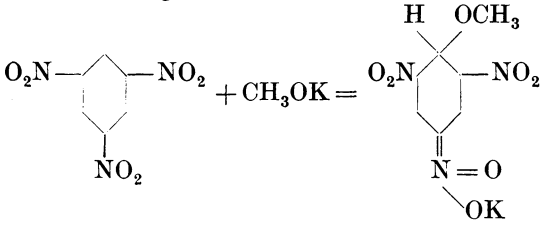
unterscheiden.

### Nitrokörper und Isonitroverbindungen[2])[3]).

Die neutralen, indifferenten, primären und sekundären echten Nitrokörper gehn durch Alkalien in Salze der Isonitrokörper über, die das Metall am Sauerstoff tragen; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten; echte Säuren, die aber leicht wieder in die wahren Nitrokörper rückverwandelt werden:

$$R\cdot CH_2N\begin{cases}O\\O\end{cases} \rightleftarrows R\cdot CH=N\begin{cases}O\\OH\end{cases}.$$

Ähnlich können auch gewisse Dinitro- und die symmetrischen Trinitroverbindungen der aromatischen Reihe reagieren[4]), indem sie unter Addition von Natriumhydroxyd oder Alkoholat in die intensiv roten Salze der Nitrosäuren oder Nitroestersäuren übergehn:



[1]) Konstitution: Brühl, Z. phys. **25**, 629 (1898) und die beiden folgenden Anmerkungen. — Siehe auch Nametkin, Russ. **45**. 1414 (1913).

[2]) Nef, Ann. **280**, 266 (1894). — Holleman, Rec. **14**, 129 (1895); **15**, 362 (1896); **16**, 162 (1897). — Hantzsch und Schultze, B. **29**, 699, 2251 (1896). — Konowalow, B. **29**, 2196 (1896). — Hantzsch, B. **32**, 575 (1899). — Lucas, B. **32**, 600 (1899). — Hantzsch und Veit, B. **32**, 607 (1899). — Hantzsch und Rinckenberger, B. **32**, 628 (1899). — Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 16, 328 (1902).

[3]) Hantzsch und Kissel, B. **32**, 3137 (1899). — Meisenheimer, Ann. **323**, 219 (1902).

[4]) V. Meyer, B. **27**, 3154 (1894). — Lobry de Bruyn, Rec. **14**, 89, 151 (1895). — Lorin und Jackson, Am. **20**, 444 (1898). — Hantzsch und Kissel, B. **32**, 3137 (1899). — Meisenheimer, Ann. **323**, 219 (1902). — B. **36**, 434 (1903). — Schwarz, Diss. Berlin (1906). — Meisenheimer und Schwarz, B. **39**, 2543 (1906). — Über den Chromophor der Salze aus Polynitrobenzolderivaten siehe ferner: Hantzsch und Picton, B. **42**, 2119 (1909).

Alle typischen Reaktionen der Nitrokörper, die auf der sogenannten 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[1]).

Beim Behandeln mit Alkalien und Brom (Chlor) entstehn Substitutionsprodukte der Nitrocarbüre: das Produkt eines sekundären Nitrokörpers ist ein indifferenter Stoff, des primären eine starke Säure, die ein weitres Halogenatom aufzunehmen imstande 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 g Nitromethan in 50 g absolutem Alkohol und von 3.5 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol erhaltene, mit Äther gewaschene und getrocknete, Krystallalkohol haltende Natriumisonitromethan wird auf Fließpapier zu Pulver zerdrückt und allmählich unter Eiskühlung in eine Lösung von 22 g Brom in 100 g Schwefelkohlenstoff eingetragen, das ausgeschiedne 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.

Zur Darstellung des Dibromnitromethans werden 20 g Monobromnitromethan in 50 g Alkohol gelöst und mit 1.6 g Natrium in 32 g Alkohol versetzt. Das ausgeschiedne Salz wird wie oben angegeben mit 9.2 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff behandelt und das Endprodukt fraktioniert.

2. Einwirkung von salpetriger Säure.

Aus primären Nitrokörpern entstehn nach dem Versetzen mit Lauge (Isomerisation) und Alkalinitrit auf Schwefelsäurezusatz die farblosen Nitrolsäuren:

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup N{-}OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix},$$

die intensiv blutrote Alkalisalze geben, Erythronitrolate[2]):

$$R \cdot C\begin{matrix} \diagup NOONa \\ \diagdown NO \end{matrix}.$$

Manchmal kann die Reaktion nur in wäßriger Acetonlösung ausgeführt werden[3]).

Sekundäre Nitrokörper geben nach der Isomerisation mit nascierender salpetriger Säure die sogenannten Pseudonitrole, die wahre Nitroso-

---

[1]) V. Meyer, B. **7**, 1313 (1874). — V. Meyer und Tscherniak, Ann. **180**, 114 (1875). — Tscherniak, B. **8**, 608 (1875). — Ann. **180**, 128 (1875). — Ter Meer, Ann. **181**, 15 (1876). — Züblin, B. **10**, 2085 (1877). — Konowalow, Russ. **25**, 483 (1893). — Scholl, B. **29**, 1824 (1896). — Henry, Bull. Ac. roy. Belg. (3) **34**, 547 (1898). — Pauwels, Bull. Ac. roy. Belg. (3) **34**, 645 (1898). — Scholl und Brenneisen, B. **31**, 649 (1898). — Worstall, Am. **21**, 224 (1899).

[2]) Graul und Hantzsch, B. **31**, 2854 (1898). — Meister, B. **40**, 3436, 3444 (1907). — Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 110 (1910).

[3]) Meister, B. **40**, 3446, 3447 (1907).

verbindungen sind und dementsprechend in geschmolznem oder gelöstem Zustand blaue oder blaugrüne Farbe zeigen (Piloty[1]).

Darstellung von Pseudonitrolen aus Ketoximen:
Scholl, B. **21**, 508 (1888).
Born, B. **29**, 93 (1896).
Tertiäre Nitrokörper reagieren nicht mit salpetriger Säure.
Über die Salpetrigsäurereaktion siehe auch S. 466 und 470.

3. Kupplung mit Diazoniumsalzen (Phenyldiazoniumsulfat). Hierbei entstehn aus den primären Nitrokörpern nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern[2]) die sogenannten „Nitroazoparaffine", die richtiger als „Nitroaldehydrazone" zu bezeichnen sind[3]):

$$R \cdot CH = NOOH + C_6H_5N_2OH = R—C\begin{matrix}NO_2\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + H_2O\,.$$

In ätherischer Lösung oder Suspension geben alle Isonitrokörper mit trockner Salzsäure oder Acetylchlorid namentlich beim Erwärmen hervortretende himmelblaue Färbung (Hantzsch und Schultze[4]).

Die Nitroaldehydrazone sind in wäßrigen Laugen mit roter Farbe löslich, leiten aber selbst den Strom nicht (Pseudosäuren). Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine der Bülowschen ähnliche Reaktion. Die Abkömmlinge der sekundären Nitrokörper sind als Azokörper zu betrachten, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}NO_2\\ N=NC_6H_5\end{matrix}\,.$$

4. Reaktion von Konowalow[5]). Durch Schütteln und Erwärmen mit wenig konzentrierter Kalilauge wird der Nitrokörper in sein Kaliumsalz 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. Alle aromatischen Nitrokörper, welche in Orthostellung die Gruppe —CH< enthalten, sind lichtempfindlich[6]).

6. Weitre 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).

[1]) B. **31**, 452 (1898).
[2]) V. Meyer und Ambühl, B. **8**, 751, 1073 (1875). — Friese, B. **8**, 1078 (1875).
[3]) Barbieri, B. **9**, 386 (1876). — Halbmann, B. **9**, 389 (1876). — Wald, B. **9**, 393 (1876). — V. Meyer, B. **9**, 384 (1876); **21**, 11 (1888). — Askenasy und V. Meyer, B. **25**, 1704 (1892). — Keppler und V. Meyer, B. **25**, 1712 (1892). — Russanow, B. **25**, 2637 (1892). — v. Pechmann, B. **25**, 3197 (1892). — Duden, B. **26**, 3010 (1893). — Holleman, Rec. **13**, 408 (1894). — Konowalow, B. **27**, 155 (1894). — Bamberger, B. **31**, 2626 (1898). — Hantzsch und Kissel, B. **32**, 3146 (1899). — Bamberger, Schmidt und Levinstein, B. **33**, 2043 (1900). — Meister, B. **40**, 3436 (1907). — Steinkopf und Bohrmann, B. **41**, 1045 (1908). — Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 110 (1910).
[4]) B. **29**, 2252 (1896).
[5]) B. **28**, 1851 (1895). — Bamberger und Demuth, B. **35**, 1793 (1902). — Meister, B. **40**, 3442 (1907). — Steinkopf und Bohrmann, B. **41**, 1045 (1908). — Ahrens und Mozdzenski, Z. ang. **21**, 1411 (1908). — Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 110 (1910).
[6]) Sachs und Hilpert, B. **37**, 3425 (1904). — Hans Meyer, Ann. **351**, 274, 275 (1907).

Über Nitramine $R \cdot NH \cdot NO_2$ und Nitrimine $R_1R_2N \cdot NO_2$ siehe Thiele und Lachmann, Ann. **188**, 269 (1895). — Scholl, B. **37**, 4430 (1904). — Ann. **338**, 23 (1905); **345**, 363 (1906).

## 2. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

### A. Methode von Limpricht[1]).

Wird eine gewogne Menge aromatischer Nitroverbindung mit einem bestimmten Volumen Zinnchlorürlösung[2]) von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von $NO_2$ in $NH_2$ nach der Gleichung:

$$RNO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = RNH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

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 Jenssen[3]) Jodlösung, eventuell Chamäleonlösung angewendet.

#### Erforderliche Reagenzien.

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

2. Sodalösung. 90 g Natriumcarbonat und 120 g Seignettesalz im Liter.

3. Jodlösung. 12.7 g Jod werden unter Anwendung von Jodkalium zu einem Liter gelöst. Von dieser $^1/_{10}$ n-Jodlösung entspricht

$$1\ ccm = 0.0059\ g\ Sn = 0.000\,7655\ g\ NO_2\,.$$

4. Stärkelösung: Sie muß verdünnt und filtriert sein.

5. Chamäleonlösung. Diese kann statt der Jodlösung dienen. Sie soll $^1/_{10}$ normal sein. Ihr Titer muß auf Eisen gestellt werden.

#### Ausführung der Bestimmung.

1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen.

Nach der Titerstellung der Zinnchlorürlösung werden ca. 0.2 g der zu analysierenden Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeriebnem Glasstopfen verschließbaren 100-ccm-Fläschchen mit 10 ccm Zinnchlorürlösung übergossen und mindestens eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke, schüttelt um und hebt zur Analyse von der so verdünnten Lösung 10 ccm mit der Pipette heraus.

Diese werden in einem Becherglas mit etwas Wasser verdünnt, dann mit Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlags vermischt und nach dem Verdünnen mit etwas Wasser und nach Zu-

---

[1]) B. **11**, 35 (1878). — Claus und Glassner, B. **14**, 778 (1881). — Spindler, Ann. **224**, 288 (1884). — Young und Swain haben diese Methode neu „entdeckt". Am. soc. **19**, 812 (1897). — Altmann, J. pr. (2) **63**, 370 (1901). — Schmidt und Junghans, B. **37**, 3575 Anm. (1904). — Goldschmidt und Ingebrechtsen, Z. phys. **48**, 435 (1904). — Martinsen, Z. phys. **50**, 390 (1904). — Einar Sunde, Diss. Freiburg (1906).

[2]) Über Fälle, wo bei der Reduktion Chlor eintritt, siehe: Herold, B. **15**, 1685 (1882). — Pinnow, J. pr. (2) **63**, 352 (1901). — De Vries, Rec. **28**, 395 (1909). — Lesser, Ann. **402**, 5 (1913). — Hurst und Thorpe, Soc. **107**, 934 (1915).

[3]) J. pr. (1) **78**, 193 (1859). — Eine andre Titrationsmethode beschreiben Berry und Colwell, Ch. News **112**, 1 (1915).

gabe von Stärkelösung bis zum Eintreten bleibender Violettfärbung mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung aus einer Bürette versetzt.

Die Berechnung der Analyse erfolgt dann leicht nach der Gleichung:

$$NO_2 = (a - b) \cdot 0.007\,655\ g\,,$$

wobei

a die Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung, die bicem der Zinnchlorürlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikzentimetern, die zum Titrieren des bei der Reduktion der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs nötig war,

0.007 655, die einem Kubikzentimeter Jodlösung äquivalente Menge $NO_2$ in Grammen bedeutet.

2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen wird die zu analysierende Substanz in einem Reagensröhrchen von ca. 30 mm Länge und 8 mm Weite, das mit einem Kork verschlossen ist, abgewogen und darauf das Röhrchen nach Entfernen des Korks in ein Einschmelzrohr von 13—15 mm Weite und 20 cm Länge hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 ccm der titrierten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugelassen sind, wird das offene Ende des größern Rohrs vor der Lampe zugeschmolzen.

Da das Rohr später keinen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glas bestehn.

Man erhitzt im Wasserbad, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Teil des Rohrs abgesetzte Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Berührung zu bringen.

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

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

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

Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titrieren, so besonders nicht die Nitrophenole und Naphthole, da sich bei ihnen 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 mit Permanganatlösung.

Bei Pikrinsäure, $\alpha$-Nitronaphthalin und solchen Verbindungen, in denen sich außer der $NO_2$-Gruppe noch andre, leicht reduzierbare Elemente[1]) oder Atomgruppen befinden, sowie wenn in Orthostellung zum $NO_2$ Amino-, Alkoxy- oder Alkylgruppen sich finden[2]), versagt die Methode.

Spindler[3]) empfiehlt, statt das Zinn in Salzsäure zu lösen, die Reduk-

[1]) Hierzu können auch unter Umständen die Halogene gehören; Schmidt und Ladner, B. **37**, 3575 (1904).

[2]) Pinnow, J. pr. (2) **63**, 352 (1901).

[3]) Ann. **224**, 291 (1884).

tionsflüssigkeit aus einem Gewichtsteil umkrystallisierten Zinnchlorürs und einem Volumteil reiner Salzsäure anzuwenden. Bei leicht reduzierbaren Substanzen benutzt er eine schwächre Lösung (290 g Zinnchlorür und 700 ccm 25 proz. Salzsäure).

### B. Methode von Green und Wahl[1]).

Diese Methode besteht darin, die Substanz mit einem gewognen Überschuß an Zinkstaub von bekanntem Gehalt zusammen mit Salmiak zu reduzieren und das übriggebliebne metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl[2]) vorgeschlagnen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titrieren.

Das Verfahren ist folgendes:

2 g (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine, mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogne Menge Zinkstaub, etwa 4 g (86 proz.), dessen Gehalt vorher nach Wahls Methode bestimmt wurde, und 3—4 g 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 übriggebliebnem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Dekantieren aus. Darauf setzt man 10 g Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstand; die Mischung erwärmt sich und das übriggebliebne metallische Zink löst sich unter gleichzeitiger Umwandlung eines Teils des Ferrisulfats in Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man mit Wasser auf 500 ccm auf und titriert einen Teil der Lösung mit $^1/_{10}$n-Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraktion des im Rückstand gefundenen Zinks von dem angewendeten erhält man die zur Reduktion verbrauchte Zinkmenge.

Wertbestimmung des Zinkstaubs. Ein halbes Gramm Zinkstaub wird in 25 ccm Wasser suspendiert und dazu 7 g festes Ferrisulfat gegeben. Das Zink wird unter Umschütteln in Lösung gebracht und nach einer Viertelstunde 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und davon 50 ccm mit Permanganat titriert.

Zur Darstellung des Ferrisulfats löst man 500 g Eisenvitriol in möglichst wenig Wasser und setzt 100 g Schwefelsäure und 210 g Salpetersäure von 60% hinzu, dampft zur Trockne, verreibt die gepulverte Masse mit Alkohol und wäscht damit alle Säure aus. Dann trocknet man abermals.

### C. Methode von Walther[3]).

Diese beruht auf der reduzierenden Wirkung des Phenylhydrazins, das aromatische Nitrokörper nach der Gleichung:

$$R \cdot NO_2 + 3\,C_6H_5NHNH_2 = R \cdot NH_2 + 3\,C_6H_6 + 2\,H_2O + 6\,N$$

unter Stickstoffentwicklung in Amine verwandelt.

Man arbeitet in passenden Autoklaven (Pfungstsche Röhre) und mißt den entwickelten Stickstoff.

Über die Reduktion von Acylazoarylen nach diesem Verfahren: Ponzio, Gazz. **39**, I, 596 (1909). — Über Nitroazoderivate: Gastaldi, Gazz. **41**, II, 319 (1911).

---

[1]) B. **31**, 1080 (1898).
[2]) Chem. Ind. **1897**, 15.
[3]) J. pr. (2) **53**, 436 (1896). — Siehe dazu S. 903.

## D. Verfahren von Gattermann.

Wenn die angeführten Methoden im Stich lassen, muß man den Aminokörper aus dem Nitroprodukt darzustellen trachten und, wie weiter oben[1]) angegeben, auf Aminogruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann[2]) aus Metanitrobenzaldehyd durch eine einzige Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man den Nitrokörper mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure und $4^1/_2$ Teilen Zinnchlorür reduziert, ohne das Zinn zu fällen mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

Es ist wichtig, daß die Darstellung der freien Aminoverbindungen für die Durchführung der Gattermannschen Reaktion nicht notwendig ist.

So kann man das dem 3-Nitrosalicylaldehyd entsprechende Aminoprodukt auf keine Weise erhalten[3]). Dagegen ist die Zinndoppelverbindung des Aminosalicylaldehyds darstellbar, läßt sich ohne Schwierigkeit diazotieren und ganz glatt in 3-Bromsalicylaldehyd überführen[4]).

In andern Fällen scheint es wieder vorteilhaft, die Aminoverbindung selbst von Spuren anhängenden Zinnchlorürs zu befreien. Siehe v. Hemmelmayr, M. **35**, 4 (1914).

## E. Methode von Knecht und Hibbert[5]).

Wie bei den Azokörpern (S. 877) verläuft auch bei den Nitrokörpern die Reduktion zu primären Aminen in saurer Lösung mit Titantrichlorid glatt und quantitativ; dabei treten auf eine Nitrogruppe sechs Moleküle Trichlorid in Reaktion. Obschon einige Nitrokörper intensiv farbig sind, können sie bei der Titrierung nicht als ihre eignen Indicatoren dienen, da die Farbe vor Vollendung der Reduktion verschwindet. Infolgedessen muß für diese Bestimmungen die indirekte Methode angewendet werden.

Zur Bestimmung von wasserunlöslichen Nitrokörpern hat Hans Meyer[6]) das Arbeiten in alkoholischer Lösung empfohlen.

Knecht und Hibbert[7]) gehn gleichermaßen so vor, daß ein bestimmtes Gewicht des Nitrokörpers in Alkohol gelöst und langsam in ein bekanntes Volumen eingestellter heißer Titantrichloridlösung eingetragen wird. Das Gemenge wird dann während fünf Minuten im Kohlendioxydstrom gekocht, sodann abgekühlt und der Überschuß an Titanlösung mit eingestellter Eisenalaunlösung zurücktitriert. Es empfiehlt sich, zu diesen Bestimmungen erheblichen Überschuß an Titanlösung zu verwenden. Da in der Regel beträchtliche Mengen Alkohol zur Lösung des Nitrokörpers nötig sind und diese Flüssigkeit größre Mengen Sauerstoff in Lösung hält, muß bei jeder genauen Bestimmung ein Kontrollversuch ausgeführt werden, um den daraus resultierenden Fehler zu eliminieren.

Trinitrokresol und Trinitroxylenol setzen der vollständigen Reduktion, wohl aus sterischen Gründen, einen, immerhin überwindlichen, Widerstand entgegen.

---

[1]) S. 762 ff.

[2]) B. **23**, 1222 (1890). — Siehe Erdmann, Ann. **272**, 141 (1893).

[3]) Taege, B. **20**, 2109 (1887).

[4]) Müller, B. **42**, 3700 (1909).

[5]) B. **36**, 166, 1554 (1903); **38**, 3318 (1905); **39**, 3482 (1906); **40**, 3820 (1907). — Sinnat, Journ. of Gas Lighting **18**, 288 (1905). — Proc. **21**, 297 (1905). — Knecht, Journ. Soc. Dyers and Col. **1903**, 169; **1905**, 111, 292. — Stähler, B. **42**, 2696 (1909).

[6]) Festschrift f. Adolf Lieben (1906), S. 469. — Ann. **351**, 269 (1907).

[7]) B. **40**, 3819 (1907). — Lotte Weil, M. **29**, 901 (1908).

Will man nicht in stark mineralsaurer Lösung arbeiten, so setzt man genügende Mengen weinsaures Kalium zu[1]). — Siehe hierzu S. 1023.

Beispiel: 0.1 g Metadinitrobenzol wurden in 100 ccm Alkohol kalt gelöst. Von dieser Lösung wurden 25 ccm zu einer heißen Lösung von 50 ccm Titantrichlorid (1 ccm = 0.004219 g Fe) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben, 5 Minuten im Kohlendioxydstrom gekocht, abkühlen gelassen, und unter Zusatz von Rhodankalium mit Eisenalaun zurücktitriert. Der Überschuß an Titanchlorid wurde zu 25.29 ccm befunden, so daß 50—25.29 = 24.41 Kubikzentimeter für die Reaktion verbraucht wurden. Von dieser Ziffer ist die Menge Titanchlorid, welche nach dem Kontrollversuch von 25 ccm Alkohol und 25 ccm Salzsäure verbraucht wurden, die 0.98 ccm Salzsäure ausmachte, in Abzug zu bringen.

Zur eigentlichen Reaktion wurden daher 23.73 ccm Titanchlorid verwendet, und da 168 g Dinitrobenzol 672 g Eisen entsprechen, so ergibt sich ein Gehalt an Dinitrobenzol von 100.11%.

Salvaterra hat gelegentlich[2]) Schwierigkeiten bei der Anwendung der Knechtschen Methode gefunden. Bei gewissen Nitrofarbstoffen ist der Umschlag beim Zurücktitrieren nicht scharf, sondern geht langsam von braungelb in rotbraun über; auch wenn man das Rhodanammonium nicht direkt zusetzt, sondern tüpfelt, erhält man keine besonders guten Resultate, so daß es nur bei sehr großer Übung gelingt, brauchbare Ergebnisse zu erreichen. Ferner ist es unangenehm, die zu untersuchende Lösung erst abkühlen zu müssen, was immerhin einige Zeit dauert. Man ist, wenn man mehrere Titrationen hintereinander zu vollführen hat, aufgehalten. Salvaterra[3]) konnte nun diese Übelstände auf folgende Weise vermeiden und dabei leicht vorzügliche Resultate erzielen. Man versetzt die kochendheiße Lösung des zu untersuchenden Nitro- oder Nitrosokörpers unter Kohlendioxydatmosphäre mit einem gemessnen Überschuß von Titantrichlorid und läßt kurze Zeit einwirken. Dann läßt man mit einer Pipette eine gemeßne Menge Methylenblaulösung, deren Wirkungswert gegen die Titanlösung bekannt ist, zufließen und titriert in der Hitze mit Titantrichlorid zu Ende. Der Umschlag ist sehr scharf von grün in ein helles Gelbbraun oder Gelb. Man vermeidet dadurch das Warten beim Abkühlenlassen und spart das zweite Titriergestell, das bei der für Titantrichlorid notwendigen Apparatur immerhin etwas umständlich ist. Man verwende bei der Quetschhahnbürette keine gerade Auslaufspitze, sondern an deren Stelle ein zweimal rechtwinklig gebognes Rohr[4]). Dieses ist mit dem einen Ende mit der Bürette verbunden, am andern nach abwärts gerichteten Ende ist es verengt, worauf ein etwa 1 cm langes Stück wieder normale Weite hat und dann in eine Spitze ausgezogen ist. Durch die rechtwinklige Biegung wird erreicht, daß der zu erhitzende Titrierkolben nicht unterhalb der Bürette zu stehn kommt und dadurch Erhitzung und damit verbundene Volumveränderung vermieden wird; anderseits wird durch die Verengung das bei einem so langen Rohr lästige Nachtropfen beseitigt.

Beispiel: Es wurden 25 ccm Pikrinsäurelösung von bekanntem Gehalt mit 12 ccm Titantrichloridlösung (1 ccm = 0.003 968 g Eisen) in der oben angegebnen Weise versetzt und kurze Zeit einwirken gelassen; dann 5 ccm

---

[1]) Knecht, Soc. Dyers and Col. **1905**, 111 (Triphenylmethanfarbstoffe).
[2]) M. **34**, 258 (1913).
[3]) Ch. Ztg. **38**, 90 (1914).
[4]) De Koninck, Z. ang. **1888**, 187.

Methylenblaulösung (5 ccm derselben = 5.15 ccm obiger Titantrichloridlösung) dazu pipettiert und zu Ende titriert.

| | I | II |
|---|---|---|
| Gesamtmenge Titanlösung . . . . . | 12.80 ccm | 12.82 ccm |
| Davon für das Methylenblau verbraucht . . . . . | 5.15 „ | 5.15 „ |
| Daher Verbrauch zur Reduktion der Pikrinsäure . | 7.65 ccm | 7.67 ccm |

Gefunden I . . . . . 0.006 895 g Pikrinsäure
Gefunden II . . . . . 0.006 913 „ „
Berechnet . . . . . 0.006 900 „ „

## F. Methode von Kaufler[1]).

Dieses Verfahren, das ganz allgemein für die Bestimmung reduzierbarer Gruppen ($NO_2$-, NO-, NOH-) und Doppelbindungen anwendbar ist, hat Gnehm speziell auch für die quantitative Bestimmung von Nitrogruppen verwertet.

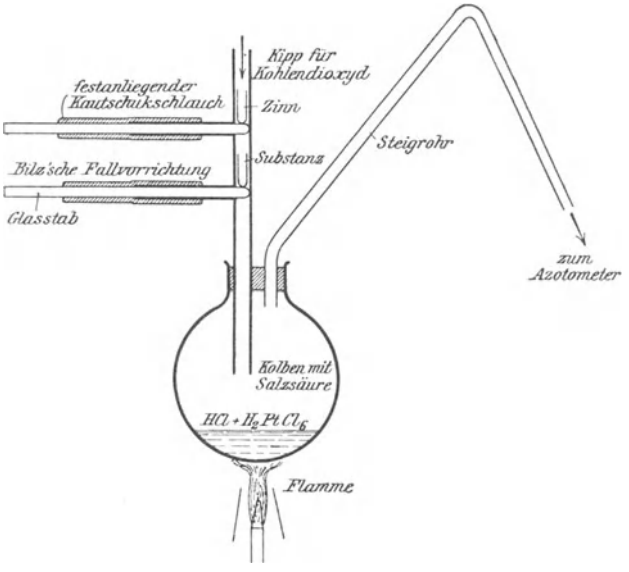



Fig. 275. Apparat nach Kaufler.

Die Substanz wird mit Salzsäure und Zinn, dessen Reduktionswert vorher genau bestimmt worden war und das in solchem Überschuß angewendet wird, daß nur die Gleichung:

$$Sn + 2\,HCl = SnCl_2 + H_2$$

realisiert wird, reduziert. Zur leichtern Lösung des Zinns wird bei allen Versuchen die gleiche Menge ganz verdünnter Platinchloridlösung zugegeben. Aus der Differenz des bei der Titerstellung gemeßnen und des beim Reduktionsversuch entwickelten Wasserstoffs wird der zur Reduktion verbrauchte ermittelt. Der Apparat, der zu diesen Versuchen dient, ist in Fig. 275 skizziert, die Operation wird folgendermaßen ausgeführt:

[1]) Privatmitteilung. — Schindler, Diss. Zürich (1906), S. 18. — Gnehm, J. pr. (2) **76**, 412 (1907).

Aus dem ganzen Apparat wird zunächst mit reinem Kohlendioxyd die Luft verdrängt und dann durch die Fallvorrichtung die Substanz und nach ihrer Auflösung das Zinn in das mit 20 ccm 15—20 proz. Salzsäure und 1 ccm der ganz verdünnten Platinchloridlösung beschickte Kölbchen einfallen gelassen. Der nicht verbrauchte Wasserstoff geht in das Azotometer, das mit 40 proz. Kalilauge beschickt ist. Zum Schluß wird mit Kohlendioxyd nachgespült.

Dauer des ganzen Versuchs ca. zwei Stunden.

Die Anwendbarkeit der Methode ist an die Löslichkeit der Substanz in Salzsäure von 15—20% oder in Essigsäure genügender Stärke gebunden.

Über ähnliche Bestimmungen siehe: Willstätter und Piccard, B. **41**, 1471 (1908). — Wieland und Wecker, B. **43**, 3268 (1910).

Vierter Abschnitt.

# Jodoso- und Jodogruppe.

## 1. Qualitative Reaktionen[1]).

Die Jodosoverbindungen sind mit wenigen Ausnahmen (o-Jodosobenzoesäure) gelbe, amorphe Substanzen, die sich leicht (beim Erhitzen oder längern Aufbewahren) in Jodderivate und Jodoverbindungen umsetzen. Sie scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab. Sie besitzen basischen Charakter und bilden gut krystallisierende Salze, die von den hypothetischen Hydroxyden $RJ\langle^{OH}_{OH}$ ableitbar sind.

Die Jodoverbindungen sind krystallisierbar, farblos, beim Erhitzen explosiv und haben keinen basischen, vielmehr Superoxydcharakter.

Die Jodoniumbasen $\begin{matrix}Ar\\Ar\end{matrix}\!\!\rangle J—OH$ sind in Wasser leicht lösliche, stark alkalische Stoffe, die in ihrem Verhalten vollkommene Analogie mit den Ammonium-(Sulfonium-, Arsonium-) Basen zeigen.

## 2. Quantitative Bestimmung der Jodosogruppe (JO) und der Jodogruppe ($JO_2$).

Jodoverbindungen, sowie Jodosoverbindungen scheiden, wenn sie in Jodkaliumlösung 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). — D. R. P. 68 574 (1892). — V. Meyer und Wachter, B. **25**, 2632 (1892). — Otto, B. **26**, 305 (1893). — Askenasy und V. Meyer, B. **26**, 1354 (1893). — Töhl, B. **26**, 1354 (1893). — Allen, B. **26**, 1730 (1893). — Kloeppel, B. **26**, 1735 (1893). — V. Meyer, B. **26**, 2118 (1893). — Gümbel, B. **26**, 2473 (1893). — Abbes, B. **26**, 2953 (1893). — Hartmann und V. Meyer, B. **26**, 1727 (1893); **27**, 426, 502, 1592 (1894). — Grahl, B. **28**, 89 (1895). — Langmuir, B. **28**, 96 (1895). — McCrae, B. **28**, 97 (1895). — Patterson, Soc. **69**, 1007 (1896). — Bamberger und Hill, B. **33**, 533 (1900). — Willgerodt und Schlösser, B. **33**, 692 (1900). — Kipping und Peters, Proc. **16**, 62 (1900).

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird die Substanz im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden mit angesäuerter Jodkaliumlösung, die durch Auskochen von Luft befreit war, auf dem Wasserbad erwärmt. Das Rohr ist mit Kohlendioxyd zu füllen (V. Meyer und Wachter[1]).

Oder man digeriert die Substanz in konzentrierter Jodkaliumlösung mit nicht zu wenig Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Willgerodt[2]).

Nach beendigter Reaktion läßt man, ohne einen Indicator zu benötigen, $^1/_{10}$n-Natriumthiosulfatlösung so lange hinzutröpfeln, 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 das gelöste Jod vollständig abgegeben ist.

Bezeichnet man mit s das Gewicht des zu titrierenden Stoffs, mit c die Zahl der Kubikzentimeter der $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung, die beim Titrieren des Jods verbraucht wird, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Jodo- und Jodosoverbindungen in Prozenten nach der Gleichung:

$$O = \frac{0.8 \cdot c \cdot 100}{1000\,s} = 0.08\,\frac{c}{s}\,\%\,.$$

Auf diese Weise lassen sich auch Jodoso- und Jodophenylarsinsäuren analysieren[3]).

Arsenoxyde $R \cdot AsO$

lassen sich in essigsaurer, bzw. schwach mineralsaurer Lösung nach der Gleichung:

$$R \cdot AsO + J_2 + 2\,H_2O = R \cdot AsO_3H_2 + 2\,HJ$$

mit Jod quantitativ bestimmen.

Ehrlich und Bertheim, B. **43**, 921 (1910); **45**, 759 (1912).

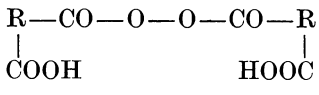
## Fünfter Abschnitt.

# Peroxyde und Persäuren[4]).

Nomenklatur: Baeyer und Villiger, B. **33**, 2479 (1900).

### 1. Qualitative Reaktionen.

Die Peroxyde R—O—O—R und Peroxydsäuren



entsprechen in ihrem Verhalten der gewöhnlichen Überschwefelsäure, die Persäuren $R \cdot CO—O—OH$ dem Caroschen Reagens.

[1]) B. **25**, 2632 (1892).
[2]) B. **25**, 3495 (1892).
[3]) Karrer, B. **47**, 98 (1914).
[4]) Brodie, Spl. **3**, 217 (1864). — Legler, B. **14**, 602 (1881); **18**, 3343 (1885). — Ann. **217**, 383 (1883). — Pechmann und Vanino, B. **27**, 1510 (1894). — Wolffenstein, B. **28**, 2265 (1895). — Vanino und Thiele, B. **29**, 1724 (1896). — Nef, Ann. **298**, 292, 328 (1897). — Baeyer und Villiger, B. **32**, 3625 (1899); **33**, 125, 858, 1569, 2479, 3387 (1900); **34**, 738, 762 (1901). — Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1846 (1909).

Die Peroxyde und Peroxydsäuren scheiden[1]) aus angesäuerter Jodkaliumlösung langsam[2]) Jod aus, sind auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ohne Einwirkung und reagieren nicht mit Guajac- oder Indigotinktur. Sie sind in reinem Zustand geruchlos, nur das Acetylsuperoxyd besitzt stechenden Geruch.

Durch Hydrolyse gehn die Peroxydsäuren mehr oder weniger leicht in die sehr reaktionsfähigen Persäuren über, die chlorkalkähnlich riechen, aus Jodkaliumlösung selbst bei Gegenwart von Bicarbonat momentan schwarzes Jod ausscheiden und aus Anilinwasser krystallisiertes Nitrosobenzol zur Abscheidung bringen. Sie sind explosiv, verpuffen oft auch in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure[3]), bilden beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Laugen Wasserstoffsuperoxyd, werden in wäßriger Lösung rascher als in fester Form zerstört, bläuen Indigotinktur, oxydieren Salzsäure zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalz und bräunen die Lösung des Manganoacetats. Sie geben geruchlose, unbeständige Alkalisalze.

Mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure[4]) geben die organischen Superoxyde die bekannte „Salpetersäurereaktion" (Blaufärbung, die jedoch meist bald mißfarbig wird).

Über Diperoxyde siehe Engler und Frankenstein, B. **34**, 2940 (1901).

Die Persäuren sind in Wasser löslich, die Peroxyde (mit Ausnahme des Acetylperoxyds) nicht. Durch Schütteln der wäßrigen Lösung einer Persäure mit Säureanhydriden oder Chloriden (am besten Benzoylchlorid) entsteht das entsprechende Peroxyd[5]). (Unterscheidung von Wasserstoffsuperoxyd.)

Über Sulfopersäuren: $RSO_2—O—OSO_3H$ Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1848 (1909).

Reduktion der Peroxyde mit Platin und Wasserstoff: Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1850 (1909). — Siehe Pictet und Jenny, B. **40**, 1174 (1907).

### 2. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

#### a) Verfahren von Pechmann und Vanino[6]).

Eine bekannte Menge Superoxyd wird mit einem bekannten Volumen titrierter, saurer Stannochloridlösung in Kohlendioxydatmosphsäre erwärmt, bis — nach etwa 5 Minuten — alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Abkühlen wird mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung zurücktitriert.

#### b) Verfahren von Baeyer und Villiger[7]).

In einem Kölbchen von bekanntem Inhalt, das mit Gaszuleitungsrohr und Tropftrichter versehen ist, wird eine gewisse Menge reiner Zinkfeile abgewogen, das Kölbchen mit einem mit Wasser gefüllten Meßrohr in Verbindung gebracht, Eisessig und darauf verdünnte Salzsäure einfließen gelassen und so lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst ist. Schließlich wird das

---

[1]) Cross und Bevan, Z. ang. **20**, 570 (1907). — Zimmermann, Z. ang. **20**, 1280 (1907). — Ditz, Ch. Ztg. **31**, 834 (1907).

[2]) Durch Zusatz von Eisessig oder Alkohol wird die Reaktion beschleunigt. Clover und Richmond, Am. **29**, 198 (1903).

[3]) Vanino und Uhlfelder, B. **37**, 3624 (1904).

[4]) Vanino und Uhlfelder, B. **33**, 1048 (1900).

[5]) Clover und Richmond, Am. **29**, 181 (1903).

[6]) B. **27**, 1512 (1894).

[7]) B. **33**, 3390 (1900).

im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem des entwickelten Wasserstoffs.

Bei einem zweiten Versuch wird eine abgewogne Menge Substanz mit dem Eisessig verdünnt, Salzsäure zugegeben und abgekühlt. Nach Beendigung der Reaktion, die man an einer beginnenden Gasentwicklung erkennt, wird wie oben beschrieben weiter verfahren.

Baeyer und Villiger haben[1]) noch ein zweites Verfahren angegeben: Man vermischt die Substanz mit überschüssiger angesäuerter Jodkaliumlösung, läßt 24 Stunden stehn und titriert das ausgeschiedne Jod mit Thiosulfat.

Daneben wird in gleicher Weise ein blinder Versuch gemacht und das freiwillig ausgeschiedne Jod in Rechnung gestellt.

Dieses Verfahren haben auch Clover, Richmond und Houghton mit Erfolg angewendet[2]), und ebenso D'Ans und Frey[3]).

c) Verfahren von Pictet[4]).

Diese Methode wurde zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Aminperoxyden benutzt.

In die warme, salzsaure und mit Bariumchlorid versetzte wäßrige Lösung z. B. von Brucin- oder Strychninperoxyd wird Schwefeldioxyd eingeleitet. Dann wird gekocht um das Schwefeldioxyd zu verjagen und das entstandene Bariumsulfat gewogen.

### 3. Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs[5]).

1. Viele Chinone, vor allem die Benzochinone, auch Naphthochinon[6]), werden durch Jodwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + 2\,HJ = C_6H_4(OH)_2 + J_2$$

reduziert.

Das frei werdende Jod kann, wie bei der Analyse der Peroxyde angegeben, bestimmt werden.

Valeur[7]) verfährt folgendermaßen:

Man wägt so viel Chinon ab, daß die Menge des zu erwartenden Jods 0.2—0.5 g beträgt (gewöhnlich ca. 0.2 g Chinon) und löst es in wenig 95proz. Alkolhol. Anderseits werden 20 ccm konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volum Alkohol von 95% unter Kühlung vermischt. Dann fügt man zur Salzsäure noch 20 ccm 10proz. Jodkaliumlösung und gießt diese Mischung sofort zur alkoholischen Chinonlösung. Das in Freiheit gesetzte Jod wird nunmehr mit $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung titriert.

Ebenso kann man Chinhydrone analysieren. In dieser Form ist das Valeursche Verfahren nur für reine Chinonlösungen oder für Chinone (Chin-

---

[1]) B. **34**, 740 (1901).

[2]) Am. **29**, 184 (1903); **32**, 43 (1904).

[3]) Z. an. **84**, 146 (1913).

[4]) Pictet und Matthisson, B. **38**, 2784 (1905). — Pictet und Jenny, B. **40**, 1174 (1907). — Mossler, M. **31**, 335 (1910).

[5]) Qualitativ läßt sich Chinon durch die Violettfärbung seiner indifferenten Lösungen mit Dimethylanilin nachweisen. Pummerer, B. **46**, 3883 (1913).

[6]) Kurt H. Meyer, B. **42**, 1153 (1909).

[7]) C. r. **129**, 252 (1899). — Casolari, Gazz. **39**, I, 589 (1909). — Kurt H. Meyer, B. **42**, 1151 (1909). — Siegmund, J. pr. (2) **82**, 411 (1910). — Wieland, B. **43**, 716 (1910).

hydrone) die in Substanz vorliegen, zu verwenden. Stärke ist nicht anwendbar, daher der Endpunkt nicht zu erkennen, wenn gefärbte Verunreinigungen zugegen sind.

Für solche Fälle haben Willstätter und Dorogi folgendes modifizierte Verfahren angegeben: Man fügt in einem Scheidetrichter zur ätherischen Chinonlösung für ca. 0.2 g Chinon 2 ccm 30proz. Jodkaliumlösung und 1 ccm 30proz. Schwefelsäure hinzu und versetzt eventuell mit konzentrierter Bicarbonatlösung[1]). Dann wird überschüssiges $^1/_{10}$n-Thiosulfat hinzugegeben, die wäßrige Schicht mit dem Rest von Thiosulfat abgelassen. Nun kann unter Anwendung von Stärke zurücktitriert werden[2]).

2. $\alpha$- und $\beta$-Naphthochinon können mit Zinnchlorür quantitativ reduziert werden[3]).

a) Bestimmung von $\alpha$-Naphthochinon. In eine alkoholische Lösung des Chinons wird eine $^1/_{10}$n-Lösung von Zinnchlorür in 2proz. Salzsäure einfließen gelassen, bis die gelbe Färbung fast verschwunden ist. Dann wird mit einem Gemisch gleicher Teile Phenylhydrazin und Alkohol getüpfelt, bis keine Rotfärbung mehr auftritt.

Man kann auch die alkoholische Chinonlösung mit 3—4 Tropfen reinem Anilin zum Sieden erhitzen und die nunmehr hellrote Lösung mit Zinnchlorür siedend bis zur Entfärbung titrieren. Ist der Endpunkt überschritten, so kann man mit Chinonlösung zurücktitrieren.

1 Mol. $C_{10}H_6O_2$ erfordert 2 $SnCl_2$.

b) Zur Bestimmung des $\beta$-Naphthochinons wird die ätherische Lösung mit $^1/_{10}$n-Zinnchlorür titriert. Wahrscheinlich infolge von Chinhydronbildung entsteht zunächst eine schwarzgrüne, opake Lösung, bis bei weitrem Zinnchlorürzusatz plötzlich Aufhellung und Entfärbung eintritt.

1 Mol. Chinon erfordert 1 Mol. $SnCl_2$.

Die Reaktion verläuft bei höher molekularen Chinonen (Xylo- und Thymochinon) nicht mehr vollständig. Man muß hier den Überschuß an Jodwasserstoffsäure vergrößern (6 ccm 30proz. Jodkaliumlösung und 3 ccm 30proz. Schwefelsäure) und arbeitet zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der ätherischen Jodwasserstoffsäure mit kohlendioxydgesättigtem Äther und in Kohlendioxydatmosphäre. Auch bei den einfachern Chinonen bietet diese Arbeitsweise Vorteile.

Wieland[4]) reduziert das in mineralsaurer Lösung befindliche Chinon mit wenig Zinkstaub, filtriert die farblose Lösung, setzt einen kleinen Überschuß an Bicarbonat zu und titriert das Hydrochinon mit $^1/_{10}$n-Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indicator.

Über Chinonbestimmung mit schwefliger Säure siehe: Nietzki, Ann. **215**, 128 (1882). — Müller, Diss. München (1908), S. 60 und dazu Willstätter und Dorogi, B. **42**, 2165 Anm. (1909).

---

[1]) Nicht durchschütteln! Die Reaktion muß sauer bleiben. Willstätter und Majima, B. **43**, 1173 (1910). — Vielleicht ist es noch besser, das Bicarbonat ganz wegzulassen und die Thioschwefelsäure genügend zu verdünnen. Man gibt in den Scheidetrichter nach dem Freimachen des Jods ohne zu schütteln 60 ccm Wasser und portionenweise je 10 ccm $^1/_{10}$n-Thiosulfat und schüttelt jedesmal kurz um. Ist die Ätherschicht hell rotbraun geworden, so wird vorsichtig zu Ende titriert.

[2]) B. **42**, 2165 (1909). — Willstätter und Majima, B. **43**, 1171 (1910).

[3]) Boswell, Am. soc. **29**, 230 (1907).

[4]) B. **43**, 715 (1910).

### Methode von Knecht und Hibbert[1]).

Titantrichlorid reduziert die Chinone nach der Gleichung:

$$R\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix} + 2\,TiCl_3 + 2\,HCl \;=\; R\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix} + 2\,TiCl_4\,.$$

Die Bestimmung kann einerseits dadurch geschehen, daß das in kaltem Wasser gelöste Chinon[2]) mit einem Überschuß eingestellter Titantrichloridlösung versetzt wird und das unverbrauchte Titantrichlorid mit Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert wird. (Indirekte Methode.) Anderseits kann die Titration direkt geschehen unter Verwendung einer Spur Methylenblau als Indicator. Es zeigt sich nämlich bei der Titration die interessante Erscheinung, daß das Chinon selektiv und quantitativ reduziert wird, bevor Reduktion und folglich Entfärbung des Methylenblaus eintritt[3]).

Beispiele:

Benzochinon nach der indirekten Methode. 0.1109 g Benzochinon wurden in Wasser gelöst und auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm davon wurden mit 50 ccm Titantrichloridlösung versetzt und der Überschuß unter Zusatz von Rhodankalium mit Eisenalaunlösung zurücktitriert.

Verbraucht wurden 20.4 ccm $TiCl_3$,
1 ccm $TiCl_3$ = 0.001 408 g Fe,
woraus sich berechnet 99.84%.

Benzochinon nach der direkten Methode. 0.1055 g Benzochinon wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm eingestellt. 25 ccm davon wurden unter Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter Methylenblaulösung[4]) mit eingestellter Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert.

Verbraucht wurden 19.4 ccm $TiCl_3$,
1 ccm $TiCl_3$ = 0.001 357 g Fe,
woraus sich berechnet 99.84%.

Methode von Willstätter und Cramer siehe S. 878.

---

[1]) B. **43**, 3455 (1910). — Siehe S. 877, 919.

[2]) Das relativ wenig lösliche o-Naphthochinon wird zuerst in Eisessig gelöst und die Lösung dann in Wasser gegossen.

[3]) Methylenblau läßt sich auch bei der Titration von Ferrisalzen als Indicator an Stelle von Rhodankalium verwenden. Es findet nämlich hier ebenfalls eine selektive Wirkung statt, indem beim Zusatz der Titantrichloridlösung das Ferrisalz quantitativ zu Ferrosalz reduziert wird, bevor das Methylenblau Entfärbung erleidet. Für rasches Arbeiten empfiehlt es sich, die Lösung des Ferrisalzes auf 35—40° zu erwärmen. Siehe auch S. 920.

[4]) Die Menge des als Indicator verwendeten Methylenblaus wird so gewählt, daß sie von einem Tropfen Titantrichloridlösung entfärbt wird.

Achtes Kapitel.

# Schwefelhaltige Atomgruppen.

Erster Abschnitt.

## Mercaptane R·SH und Thiosäuren R·COSH.

### 1. Qualitative Reaktionen.

a) Die Mercaptane geben mit den Schwermetallen charakteristische Salze. Die Blei- und Kupfersalze sind meist gelb; die Quecksilbersalze sind farblos und oftmals gut (aus Alkohol) umkrystallisierbar[1]). Sie zerfallen beim Erhitzen in Quecksilber und Dialkylsulfid[2]):

$$\begin{matrix} R\cdot S \\ R\cdot S \end{matrix}\!\!>\!Hg \;=\; Hg + R\cdot S\cdot SR,$$

während die übrigen Mercaptide zumeist neben Dialkylsulfid das entsprechende Metallsulfid liefern[3]):

$$\begin{matrix} R\cdot S \\ R\cdot S \end{matrix}\!\!>\!Pb \;=\; \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!S + PbS.$$

Die Mercaptide der Edelmetalle[4]) (Gold, Platin, Iridium, Palladium) werden durch Salzsäure nicht angegriffen[5]).

b) Schwache Oxydationsmittel, selbst Hydroxylamin[6]), oxydieren zu Disulfiden[7]). Ebenso wirkt verdünnte Salpetersäure[8]), während starke Oxydationsmittel in Sulfosäuren überführen[9]).

c) Die Thiophenole geben mit Vitriolöl erhitzt (rote bis) blaue Färbungen[10]).

d) Die ebenfalls schwer löslichen Metallsalze der Thiosäuren zerfallen sehr leicht unter Abscheidung von Metallsulfid, und analog verhalten sich die freien Säuren.

Über Thioessigsäure siehe S. 768.

e) Mercaptane und Alkoholate bilden die charakteristischen Dithiourethane[11]).

f) Anlagerung von Mercaptanen an Doppelbindungen: S. 955.

---

[1]) Bertram, B. **25**, 63 (1892).
[2]) Otto, B. **13**, 1289 (1880).
[3]) Klason, B. **20**, 3412 (1887).
[4]) Hofmann und Rabe, Z. an. **14**, 293 (1897). — Herrmann, B. **38**, 2813 (1905).
[5]) Klason, J. pr. (2) **67**, 3 (1903).
[6]) Fasbender, B. **21**, 1471 (1888).
[7]) Luftsauerstoff und Ammoniak: Vogt, Ann. **119**, 150 (1861). — Vitriolöl: Erlenmeyer und Lisenko, Jb. **1861**, 590.
[8]) Stenhouse, Ann. **149**, 250 (1869).
[9]) Autenrieth, Ann. **259**, 363 (1890).
[10]) Baumann und Preusse, Z. physiol. **5**, 321 (1881). — Taboury, C. **1908**, II, 1350.
[11]) Roshdestwensky, Russ. **41**, 1438 (1909).

### 2. Volumetrische Bestimmung von Mercaptanen und Thiosäuren[1]).

Die Reaktion zwischen diesen Substanzen und Jod verläuft, wenn man die verdünnten alkoholischen Lösungen mit $^1/_{10}$n-Jodlösung titriert, quantitativ nach der Gleichung:

$$2\,R \cdot SH + J_2 = RS \cdot SR + 2\,HJ.$$

Die Anwesenheit von Bicarbonat ist hierbei nicht nur überflüssig, sondern kann sogar Veranlassung zu weitergehender Oxydation geben.

Die aromatischen Sulfhydrate sind so starke Säuren, daß sie in alkoholischer Lösung mit Alkali und Phenolphthalein als Indicator titriert werden können.

Rhodanwasserstoff ist indifferent gegen Jod.

### 3. Verfahren von Zerewitinoff[2]).

Mit Methylmagnesiumjodid reagieren die Mercaptane nach der Gleichung:

$$R \cdot SH + CH_3 \cdot Mg \cdot J = CH_4 + R \cdot S \cdot MgJ.$$

Als Lösungsmittel kann Amyläther oder Pyridin verwendet werden. Man arbeitet nach der S. 570 gegebnen Vorschrift.

Die niedrig siedenden, leicht flüchtigen Mercaptane geben oftmals etwas zu niedrige Resultate.

## Zweiter Abschnitt.

## Senföle CSN·R.

### 1. Qualitative Reaktionen[3]).

a) Die Senföle (Alkylthiocarbimide) besitzen stechenden Geruch und sind in Wasser nahezu unlöslich.

b) Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° oder mit konzentrierter Salzsäure auf 100° werden sie nach der Gleichung:

$$CNSR + 2\,H_2O = RNH_2 + CO_2 + H_2S$$

verseift[4]).

c) Ähnlich wirkt schwach verdünnte Schwefelsäure:

$$CNSR + H_2O = RNH_2 + COS.$$

d) Organische Säuren liefern neben COS alkylierte Säureamide, mit Thiobenzoesäure entsteht Benzamid und Schwefelkohlenstoff[5]). Säureanhydride geben alkylierte Säureimide und COS[6]).

e) Mit Alkoholen oder alkoholischer Lauge bei 100—110° entstehn Sulfurethanderivate (Alkylthiocarbaminsäureester), Mercaptane liefern Dithiocarbaminsäureester.

f) Ammoniak, Amine, Schwefelwasserstoff[7]) und Triäthylphosphin werden unter Bildung substituierter Thioharnstoffe addiert[8]).

---

[1]) Klason und Carlson, Arch. Kemi **2**, 31 (1906). — B. **39**, 738 (1906); **40**, 4185 (1907).
[2]) B. **41**, 2233 (1908).
[3]) Hofmann, B. **1**, 177 (1868); **2**, 116 (1869).
[4]) Als primäres Produkt entsteht Dialkylthioharnstoff: Gadamer, Arch. **237**, 103 (1899).
[5]) Wheeler und Merriam, Am. soc. **23**, 283 (1901). — Rhodanide liefern dagegen N-Acyldithiocarbamidsäureester: Wheeler und Johnson, Am. soc. **24**, 684 (1902). — Wheeler und Jamieson, Am. soc. **24**, 753 (1902).
[6]) Kay, B. **26**, 2848 (1893).
[7]) Ponzio, Gazz. **26**, I, 326 (1896). — Anschütz, Ann. **371**, 216 (1909).
[8]) Hildebrand, Am. soc. **29**, 447 (1907).

g) Naszierender Wasserstoff (Zink- und Salzsäure) reduziert zu Thioformaldehyd $CH_2S$ und primärem Amin; nebenher entsteht Schwefelwasserstoff und sekundäres Amin.

h) Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd oder Chlorid tritt Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff ein. Die entstandenen Isocyansäureester werden durch Wasser momentan in Dialkylharnstoffe verwandelt.

Über die Einwirkung von Halogen auf Senföle: Freund, Ann. **285**, 154 (1895). Einwirkung von Hydroxylamin: Kjellin und Kuylenstjerna, Ann. **298**, 117 (1897).

Alkylhydrazine: Busch, Opfermann und Walther, B. **37**, 2319 (1904).

Aldehydammoniake: Dixon, Soc. **61**, 509 (1892).

Alkylmagnesiumhaloide: Sachs und Lövy, B. **37**, 874 (1904).

### 2. Quantitative Bestimmung[1]).

Die Substanz wird mit 50 ccm wäßrigem Ammoniak und 20 ccm Alkohol, sowie 5 ccm 10proz. Silbernitratlösung auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis sich das Schwefelsilber abgesetzt hat (eine Stunde lang) und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Die noch heiße Flüssigkeit wird nunmehr durch ein Filter von 5—8 cm Durchmesser filtriert, mit warmem Wasser, dann Alkohol, endlich Äther nachgewaschen und bei 80° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man kann auch nach Gadamer[2]) das Senföl titrimetrisch bestimmen.

Das in Alkohol gelöste Senföl wird mit $^1/_{10}$n-Silberlösung (einem dreifachen Überschuß) und Ammoniak in verschlossener Flasche 24 Stunden stehn gelassen, mit Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von einigen Tropfen Ferrisalzlösung mit $^1/_{10}$n-Rhodanammoniumlösung bis zur Rotfärbung titriert.

Nach der Gleichung:

$$R \cdot NCS + 3\,NH_3 + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + RNHCN + 2\,NH_4NO_3$$

entsprechen einem Molekül Senföl zwei Moleküle Silbernitrat.

Senföle reagieren mit Alkoholaten unter Bildung der charakteristischen Thiourethane[3]).

## Dritter Abschnitt.

# Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe.

### Reaktion von Tschugaeff[4]).

Verbindungen, welche die Gruppe $CSNH_2$ oder CSNHR enthalten, zeigen beim Erwärmen[5]) mit Benzophenonchlorid intensiv blaue Färbung. Die entstehende Schmelze ist in Chloroform oder Benzol mit gleicher Farbe löslich.

---

[1]) Vuillemin, Ph. C.-H. **45**, 384 (1905). — Vgl. Dieterich, Helf. Ann. **1900**, 182; **1901**, 116. — Hartwich und Vuillemin, Apoth. Ztg. **20**, 199 (1905). — Über das Verhalten von Senfölen siehe noch Schneider, Ann. **392**, 1 (1912).

[2]) Arch. **237**, 105, 110, 374 (1899). — Grützner, Arch. **237**, 185 (1899). — Roeser, Journ. Pharm. Chim. (6) **15**, 361 (1903). — Kuntze, Arch. **246**, 58 (1908).

[3]) Roshdestwensky, Russ. **41**, 1438 (1909).

[4]) B. **35**, 2482 (1902). — Willstätter und Wirth, B. **42**, 1915 (1909). — Warunis, B. **43**, 2974 (1910). — Albert, B. **48**, 471 (1915).

[5]) Manchmal schon in der Kälte (Thioformamid).

Zur

volumetrischen Bestimmung von Thioharnstoffen

haben Vollhard[1]), Reynolds und Werner[2]), sowie Salkowsky[3]) Methoden angegeben, die aber nach V. J. Meyer[4]) nicht vollkommen befriedigen. Meyer geht folgendermaßen vor, wobei er auch eine Trennung von Thioharnstoff und Rhodanammonium erzielt.

Das zu untersuchende Gemisch wird in Wasser gelöst und Ammoniak und überschüssige $^1/_{10}$n-Silbernitratlösung zugefügt. Dann wird gekocht, bis sich die violette Lösung geklärt und der aus Schwefelsilber, Cyanamidsilber und Rhodansilber bestehende Niederschlag gut abgesetzt hat. Nun wird abfiltriert, aber die Hauptmenge des Niederschlags im Becherglas gelassen und, um das Rhodansilber in Lösung zu bringen, nochmals mit Ammoniak ca. 5 Minuten gekocht und dieses noch ein zweites Mal wiederholt. Der schließlich abfiltrierte Niederschlag wird dann auf dem Filter noch so lange weiter mit heißem Ammoniak ausgewaschen bis einige Tropfen des Filtrats beim Ansäuern mit Salpetersäure keinen Niederschlag mehr zeigen. — Jetzt wird einige Male mit heißem Wasser nachgewaschen und nun zur Entfernung des noch im Schwefelsilberniederschlag enthaltenen Cyanamidsilbers so lange lauwarme, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Teil der verdünnten Salpetersäure auf 9 Teile Wasser) aufgetröpfelt, bis im Filtrat durch einige Tropfen Rhodanammonium kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird. — Nachdem zum Schluß noch mit Wasser nachgewaschen ist, wird der Schwefelsilberniederschlag getrocknet, verbrannt, im Wasserstoffstrom ungefähr eine Stunde reduziert und im Sauerstoffgebläse gerade bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt[5]). Aus der gefundenen Menge Silber berechnet sich der Gehalt an Thioharnstoff. (2 Atome Silber = 1 Mol. Harnstoff.)

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salpetersäure sauer gemacht, wobei das Rhodansilber ausfällt, und dann die überschüssige Silbernitratlösung mit Rhodanammonium zurücktitriert. Somit ist einerseits bekannt, wieviel Silbernitratlösung resp. Silber im ganzen für die Titration verbraucht ist, anderseits wieviel Silber auf den Thioharnstoff kommt. — Die Differenz ergibt die dem Rhodanammonium entsprechende Menge.

Die Schwefelbestimmung nach Carius bereitet bei den Thioharnstoffen Schwierigkeiten[6]).

Nach Großmann[7]) ist diese Methode aber auch gar nicht notwendig. Man gibt zu der Substanz, die sich in einer großen, etwa einen Liter fassenden, bedeckten Porzellanschale befindet, tropfenweise konzentrierte Salpetersäure von der erweiterten Ausgußöffnung aus mit einer Pipette hinzu. Dann tritt schon in der Kälte bald eine heftige Reaktion ein, die man, ohne zu erwärmen, ruhig zu Ende gehn läßt. Hierauf gibt man noch einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zuerst mit aufgelegtem Uhrglas einige Zeit auf dem Wasserbad, bis jede lebhafte Gasentwicklung aufgehört hat, und dampft schließlich, nach Entfernung des Uhrglases, zur

[1]) B. **7**, 102 (1874).
[2]) Soc. **83**, 1 (1903).
[3]) B. **26**, 2496 (1893).
[4]) Diss. Berlin (1905), S. 52.
[5]) Hierbei werden, wie auch Salkowsky angibt, die letzten Reste von noch etwa vorhandenem Schwefel durch den vom schmelzenden Silber aufgenommenen Sauerstoff oxydiert.
[6]) Siehe S. 249.
[7]) Ch. Ztg. **31**, 1196 (1907).

Trockne ein. Der Rückstand wird hierauf noch ein- oder zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und aus der salpetersäurefreien Lösung schließlich die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und in der üblichen Weise bestimmt.

Noch bequemer ist das Verfahren von Gasparini (S. 250).

Additionsprodukte von Thioharnstoffen mit Metallsalzen:

Claus, B. **9**, 226 (1876); Rathke, B. **17**, 307 (1884); Kurnakow, B. **24**, 3956 (1891); Reynolds, Soc. **61**, 251 (1892); Rosenheim und Löwenstamm, Z. an. **34**, 62 (1903); Kohlschütter, B. **36**, 1151 (1903); Rosenheim und Meyer, Z. an. **49**, 9 (1906); Ann. **349**, 232 (1906); Plenkers, Diss. Straßburg (1906).

Die Thiourethane liefern mit ammoniakalischer Silberlösung gut krystallisierende Silbersalze ihrer Pseudoformen, z. B.:

$$R \cdot NH \cdot CS(OC_6H_5) \rightarrow R \cdot N : C(SAg)(OC_6H_5),$$

die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen können. Die Silbersalze pflegen in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Xylol) löslich zu sein[1]).

## Vierter Abschnitt.

# Analyse der Sulfosäuren.

Hierzu wird man im allgemeinen nach den S. 231 ff. angegebnen Methoden verfahren.

Bei der Kalischmelze der Sulfosäuren werden diese unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzt[2]).

Dieses Verhalten wird in der Technik dazu benutzt, den Verlauf der Schmelze durch Titration von Proben mit Jod zu verfolgen.

Ähnlich zerfallen auch aliphatische Sulfosäuren[3]), etwa nach der Gleichung:

$$C_2H_5SO_2OK + KOH = C_2H_4 + K_2SO_3 + H_2O$$

oder: $$CH_3SO_2OK + 3\,KOH = K_2SO_3 + K_2CO_3 + 3\,H_2.$$

Ortho- und paraständige Sulfogruppen werden bei Bromierung von Phenolsulfosäuren als Schwefelsäure eliminiert. Durch Fällen mit Bariumchlorid ist quantitative Bestimmung dieser Sulfogruppen möglich, wenn zu großer Bromüberschuß vermieden wird. Man kocht zu diesem Behuf die Sulfosäure mit Brom-Salzsäure[4]).

Über den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor siehe S. 436 u. 1016.

Über Methoxylbestimmung resp. Methylimidbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S. 749 resp. S. 842.

Die Gruppe $-SCH_3$ liefert mit siedender Jodwasserstoffsäure im Methoxylapparat reichliche Mengen Jodmethyl (Kirpal[5]).

---

[1]) Schneider und Wrede, B. **47**, 2039 (1914). — Schneider und Clibben, B. **47**, 2220 (1914).

[2]) Siehe S. 434.

[3]) Berthelot, Jb. **1869**, 336.

[4]) Hübener, Ch. Ztg. **32**, 485 (1908). — Obermiller, B. **42**, 4361 (1909).

[5]) Privatmitteilung.

Neuntes Kapitel.

# Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt.

## Doppelte Bindung[1]).

### 1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen.

a) Die Permanganatreaktion von Baeyer[2]).

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 Carbonsäuren 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 Bicarbonat, indem man zu der Lösung einen Tropfen verdünnter Permanganatlösung fügt: Es tritt momentaner Farbenumschlag in Kaffeebraun und Abscheidung von Manganhydroxyd ein; oder man verwendet alkoholische Lösungen und fügt der Permanganatlösung ein wenig Soda zu. Man muß im letztern Fall als Vergleichsflüssigkeit eine reine Alkoholprobe mit der gleichen Permanganatmenge versetzen; auch Lösen in Aceton[3]), oder feuchtem Essigester[4]) oder Pyridin[5]) kann von Vorteil sein.

Über die katalytische Beschleunigung der Reaktion durch bereits gebildeten Braunstein siehe Wieland, B. **40**, 4271 (1907).

Wie Willstätter fand, zeigen oftmals basische Substanzen, obwohl sie keine Doppelbindung enthalten, sofortige Entfärbung von alkalischer oder neutraler Permanganatlösung, während sie in saurer Lösung beständig sind[6]).

Er empfiehlt daher, Basen stets in schwach schwefelsaurer Lösung zu prüfen.

---

[1]) Die „Doppelbindungen" der gesättigten Ringsysteme sind hier nicht mit einbegriffen.

[2]) Ann. **245**, 146 (1888). — Willstätter, B. **28**, 2277, 2880, 3282 (1895); **30**, 724 (1897); **33**, 1167 (1900). — Vorländer, B. **34**, 1637 (1901). — Thoms und Vogelsang, Ann. **357**, 154 (1907).

[3]) Sachs, B. **34**, 497 (1901). — Eibner und Löbering, B. **39**, 2218 (1906). — Wieland, B. **40**, 4271 (1907).

[4]) Ginsberg, B. **36**, 2708 (1903).

[5]) Green, Davis und Horsfall, Soc. **91**, 2083 (1907). — Pummerer und Dorfmüller, B. **46**, 2387 (1913).

[6]) Siehe hierzu auch Pauly und Hültenschmidt, B. **36**, 3355 Anm. (1903).

Den gleichen Erfolg erzielt Ginsberg, indem er die Benzolsulfoderivate der Basen untersucht[1]).

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. Vereinigt sich der Stickstoff in indifferenten Substanzen überhaupt nicht mit Säuren, so ist er dreiwertig gesättigt.

Der Dihydrolutidindicarbonsäureester wird von Permanganat für sich nicht, aber in Gegenwart von Soda oder verdünnter Schwefelsäure angegriffen[2]).

Erucasäure und Erucylalkohol entfärben Permanganat in Eisessiglösung momentan, in Sodalösung nur träge[3]).

Übrigens zeigen natürlich auch andre als ungesättigte Verbindungen[4]), wenn sie leicht oxydabel sind, die Permanganatreaktion, so z. B. Malonsäureester[5]), und anderseits wurden auch Fälle beobachtet[6]), wo die Reaktion bei ungesättigten Verbindungen nicht eintrat.

Verwendung der Baeyerschen Reaktion für die Unterscheidung von Keto-Enolisomeren: Wohl, B. **40**, 2284 (1907).

### b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer[7]).

Substanzen mit Doppelbindung oder dreifacher Bindung geben mit diesem Reagens sehr rasch Schwarzfärbung, während gesättigte Substanzen lange Zeit unverändert bleiben.

Die mehrwertigen Phenole verhalten sich wie ungesättigte Substanzen Die schwarze Ausscheidung besteht aus metallischem Osmium[8]).

### c) Ozonidbildung.

Siehe hierzu S. 420.

Durch die Ozonidbildung verraten sich manchmal Doppelbindungen, die weder durch Permanganat noch durch Brom (siehe unten) nachweisbar sind Langheld, B. **41**, 1024 (1908).

Ozon und Enole: S. 514.

---

[1]) B. **36**, 2703 (1903).

[2]) Knoevenagel und Fuchs, B. **35**, 1798 (1902).

[3]) Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 102 (1911).

[4]) Königs und Schönewald, B. **35**, 2981, 2988 (1902).

[5]) Auch sonst erweisen sich Ester leichter angreifbar als die freien Säuren: Skraup M. **21**, 897 (1900).

[6]) Lipp, Ann. **294**, 135, 150 (1897). — Errera, Gazz. **27**, II, 395 (1897). — Brühl B. **35**, 4033 (1902). — Scholl, Ann. **338**, 5 (1904). — Wallach, Ann. **350**, 172 (1906). — Willstätter und Hocheder, Ann. **354**, 256 (1907). — Langheld, B. **41**, 2024 (1908

[7]) Z. ang. **15**, 1036 (1902). — Ch. Ztg. **26**, 944 (1902). — Vers. Ges. deutsch. Natur u. Ärzte **74**, II, 1, 89 (1902/03). — Golodetz, Ch. Rev. **17**, 72 (1910). — Schultze, Z wiss. Mikroskopie **27**, 465 (1910). — Hofmann, B. **45**, 3329 (1912). — Lehmann Arch. **251**, 152 (1913).

[8]) Normann und Schick, Arch. **252**, 209 (1914).

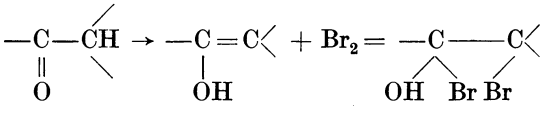
Über Farbenreaktionen ungesättigter Verbindungen mit Tetranitromethan siehe Ostromisslensky, B. **43**, 197 (1910). — J. pr. (2) **84**, 489 (1911). — Ferner Werner, B. **42**, 4324 (1909). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 246 (1913).

Oxydation (Oxydbildung) ungesättigter Verbindungen mit organischen Superoxyden: Prileschajew, B. **42**, 4811 (1909). — Russ. **43**, 609 (1911); **44**, 613 (1912).

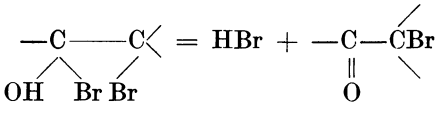
### d) Additionsreaktionen[1]).

### 1. Addition von Halogenen.

Ungesättigte Verbindungen addieren mehr oder weniger leicht ein Molekül Halogen, namentlich Brom, an die Doppelbindung. Ebenso wird Chlorjod[2]) addiert (siehe S. 961). Besonders leicht addieren Kohlenwasserstoffe. Dabei darf nicht vergessen werden, daß auch nicht eigentlich ungesättigte Verbindungen, wie gewisse Ketone, infolge Bildung von Enolform, zur Bromaddition befähigt werden können[3]):



Sekundär wird dann Bromwasserstoff abgespalten:



Anderseits gibt es eine Reihe von Substanzen, die trotz vorhandener Doppelbindung kein Brom addieren[4]).

Diese Inaktivität kann zweierlei Gründe haben: Es tritt nämlich gewöhnlich keine Bromaddition ein, wenn schon andre stark negative Radikale an die Äthylenkohlenstoffatome gebunden sind.

---

[1]) Allgemeines über Additionsvorgänge: Nef, Ann. **298**, 208 (1897). — Hinrichsen, Ann. **336**, 182 (1904). — Vorländer, Ann. **341**, 1 (1905); **345**, 155 (1906). — Bauer, J. pr. (2) **72**, 201 (1905). — Michael und Brunel, Am. **41**, 118 (1909).

[2]) Addition von Chlorbrom: Michael, J. pr. (2) **60**, 448 (1899). — Chlorjod: ebenda S. 450 und Istomin, Russ. **36**, 1199 (1904).

[3]) Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 80 122 (1910). — Hier auch Literatur. Reich und Koehler, B. **46**, 3727 (1913). — Kurt H. Meyer, Ann. **380**, 212 (1911), **398**, 51 (1913). — B. **44**, 2718 (1911); **45**, 2843 (1912); **47**, 826 (1914). Siehe S. 512.

[4]) Drewsen, Ann. **212**, 1651 (1882). — Claisen und Crismer, Ann. **218**, 140 (1883). — Fittig und Buri, Ann. **216**, 176 (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. (2) **50**, 16 (1894). — Liebermann, B. **28**, 143 (1895). — Reformatzky und Plesconossoff, B. **28**, 2841 (1895). — Riedel, J. pr. (2) **54**, 542 (1896). — Biltz, Ann. **296**, 231, 263 (1897). — Auwers, Ann. **296**, 234 (1897). — Stelling, Diss. Freiburg (1898), S. 29—35. — Fulda, M. **20**, 712 (1899). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. **20**, 734 (1899). — Wrotnowski, Diss. Freiburg (1900). — Bistrzycki und Stelling, B. **34**, 3081 (1901). — Autenrieth und Rudolph, B. **34**, 3467 (1901). — Goldschmiedt und Krczmar, M. **22**, 668 (1901). — Brühl, B. **35**, 4033 (1902). — Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 22 (1902). — Eibner und Merkel B. **35**, 1662 (1902). — Eibner und Hofmann, B. **37**, 3021 (1904). — Bauer, B. **37**, 3317 (1904). — J. pr. (2) **72**, 201 (1905). — Wallach, Ann. **336**, 17 (1904); **350**, 172 (1906). — Thoms und Vogelsang, Ann. **357**, 153 (1907). — Langheld, B. **41**, 1024 (1908). — Staudinger, B. **41**, 1498 (1908). — Straus und Ackermann, B. **42**, 1806 (1909).

Wird die abstoßende Wirkung solcher negativer Reste paralysiert, z. B. indem man die Gruppe COOH in $COOCH_3$ 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, Staudinger). — So addiert Fumarsäure Brom, Dimethylfumarsäure dagegen nicht[1]).

Verbindungen, die eine Sulfogruppe an doppelt gebundenem C-Atom tragen, addieren weder Brom noch Wasserstoff (Autenrieth, Rudolph), während sonst gewöhnlich gerade jene Verbindungen, die dem Eintritt von Brom Widerstand entgegensetzen, nascierenden Wasserstoff mit Leichtigkeit aufnehmen.

Verbindungen, welche die Gruppierung:

$$R\cdot CH=C\begin{matrix}CN\\ CONH_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad R\cdot CH=C\begin{matrix}CN\\ COOCH_3\end{matrix}$$

enthalten, werden von Brom nur substituiert, während die Doppelbindung erhalten bleibt[2]).

Man läßt gewöhnlich das Brom in einem indifferenten Lösungsmittel (Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff[3]), Alkohol[4]), Äther, Ätheralkohol, Nitrobenzol[3]), Schwefelkohlenstoff) gelöst, zu der ebenfalls gelösten oder suspendierten Substanz (die eventuell gekühlt wird) zufließen.

Amylalkohol, namentlich auch im Gemisch mit Äther, hat sich in der Terpenreihe als Lösungsmittel sehr bewährt[5]).

In Eisessig[6]) geht im allgemeinen die Bromierung leichter und glatter vor sich als in den andern Lösungsmitteln. Doch scheint er im Verein mit der meist alsbald entstehenden Bromwasserstoffsäure die Fähigkeit zu besitzen, in polycyclischen Systemen leicht Ringe, besonders Drei- und Vierringe, aufzusprengen, so daß die resultierenden Produkte keinen Einblick mehr in die Konstitution der Ausgangsmoleküle gestatten[7]).

Titration von Nerol und Geraniol mit Brom in Chloroformlösung: v. Soden und Zeitschel, B. **36**, 266 (1903). — v. Soden und Treff, B. **39**, 911 (1906).

Einfluß der Wahl des Lösungsmittels: Pinner, B. **28**, 1877 (1895). — Herz und Mylius, B. **39**, 3816 (1906); **40**, 2898 (1907). — Herz und Dick, B. **41**, 2645 (1908).

Oft tritt sofortige Entfärbung ein und man kann das Ende der Bromaufnahme leicht erkennen. Manchmal[8]) ist Erhitzen, selbst im Einschlußrohr, erforderlich; im allgemeinen trachtet man indes, um sekundäre Abspaltung von Bromwasserstoff zu verhindern, bei möglichst niedriger Temperatur zu bromieren.

---

[1]) Fittig und Kettner, Ann. **304**, 171 (1899).
[2]) Piccinini, Atti Acc. di Torino **1905**, 40.
[3]) Bruner und Fischler, Z. El. **20**, 84 (1914).
[4]) Wallach, Ann. **227**, 280 (1885).
[5]) Godlewski, B. **32**, 3204 Anm. (1899).
[6]) Wallach, Ann. **239**, 3 (1887).
[7]) Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 96 (1905).
[8]) Friedländer, B. **13**, 2257 (1880).

Als beste Katalysatoren der Bromaddition haben sich Chlorjod und Antimontribromid erwiesen[1]).

Allgemeine Bemerkungen über die Ausführung von Bromadditionen: Michael, J. pr. (2), **52**, 291 (1895). — B. **34**, 3640, 4215 (1901).

Über Bromaddition überhaupt: Bauer, B. **37**, 3317 (1904). — J. pr. (2), **72**, 201 (1905). — Bauer und Moser, B. **40**, 918 (1907). — Pauly und Neukam, B. **41**, 4153 (1908). — Sudborough und Thomas, Soc. **97**, 715, 2450 (1910).

Um den bei der Reaktion entstehenden Bromwasserstoff zu binden, setzt man Natrium- oder besser Ammoniumacetat zu[2]).

Großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion übt das Sonnenlicht aus, das im allgemeinen[3])[4]) die Addition sehr begünstigt, manchmal aber auch zu verhindern imstande ist[5]). Auch ganz geringe Verunreinigungen können die Addition sehr beschleunigen[4]).

Umlagerungen: Liebermann, B. **24**, 1108 (1891). — Michael, B. **34**, 3540 (1901). — Dampfförmiges 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 Kohlenstoffpaare durch andre Kohlenstoffatome getrennt sind[6]). Sonst entsteht nur ungesättigtes Dibromid.

Bromaddition an konjugierte Doppelbindungen: Thiele, Ann. **306**, 96, 97, 176, 201 (1899); **308**, 333 (1899); **314**, 296 (1901); **342**, 205 (1905). — Thiele und Jehl, B. **35**, 2320 (1902). — Lohse, Diss. Berlin (1904). — Hinrichsen, B. **37**, 1121 (1904). — Straus, B. **42**, 2866 (1909). — Ann. **393**, 242 (1912). — Die Bromaddition erfolgt in dem System $\overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{C}$ vielfach an den Stellen 1 und 4; aber durchaus nicht immer, oft erfolgt auch daneben oder ausschließlich Addition in 1.2-Stellung.

## 2. Addition von Nitrosylchlorid[7]).

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Ester ungesättigter Alkohole usw. verbinden sich mit Nitrosylchlorid zu Derivaten, die in vielen Fällen (namentlich in der Terpenreihe) zu ihrer Charakterisierung geeignet sind.

Die Reaktionsprodukte sind verschieden, je nachdem, ob die beiden doppelt gebundenen C-Atome tertiär sind oder nicht.

---

[1]) Bruner und Fischler, Z. El. **20**, 84 (1914).

[2]) Fries, Ann. **346**, 172 (1906). — Fuchs, M. **36**, 116 (1915).

[3]) Michael, J. pr. (2) **52**, 291 (1895). — B. **34**, 3640 (1901). — Pinner, B. **28**. 1877 (1895). — Wislicenus, Ann. **272**, 98 (1893).

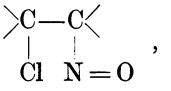
[4]) Herz und Rathmann, B. **46**, 2588 (1913).

[5]) Friedländer, B. **13**, 2257 (1880).

[6]) Baeyer und Herb, Ann. **258**, 2 (1890).

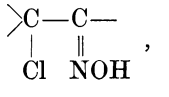
[7]) Tilden, Soc. **28**, 514 (1875). — Tilden und Shenstone, Soc. **31**, 554 (1877). — Tönnies, B. **12**, 169 (1879); **20**, 2987 (1887). — Wallach, Ann. **245**, 245 (1888); **252**, 109 (1889); **253**, 251 (1889); **270**, 174 (1892); **277**, 153 (1893); **332**, 305 (1904); **336**, 12 (1905). — Tilden und Sudborough, Soc. **63**, 479 (1893). — Baeyer, B. **27**, 442 (1894); **28**, 641, 650, 1586 (1895); **29**, 1078 (1896). — Thiele, B. **27**, 454 (1894). — Tilden und Forster, Soc. **65**, 324 (1894). — Scholl und Matthaiopoulus, B. **29**, 1550 (1896). — Ipatjew, Russ. **31**, 426 (1899). — Ipatjew und Ssolonina, Russ. **33**, 496 (1901). — Schmidt, B. **35**, 3737 (1902); **36**, 1765 (1903); **37**, 532, 545 (1904). — Wallach und Sieverts, Ann. **306**, 279 (1898); **332**, 309 (1904). — Wallach, Ann. **343**, 49 (1905); **345**, 127, 152 (1906); **353**, 308 (1907); **360**, 37 (1908). — Francesconi und Sernagiotto, Gazz. **43**, I, 315 (1913).

a) Verbindungen $>C=C<$
liefern wahre Nitrosoderivate:



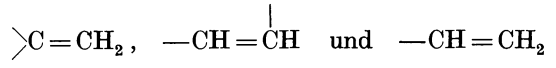
die blaue oder grüne, schwere Flüssigkeiten oder Krystalle von stechendem Geruch bilden, die durch Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in ihre Komponenten zerfallen. Sie fällen aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung rasch Chlorsilber aus und scheiden aus Jodkaliumlösung sofort Jod ab.

b) Verbindungen $>C=C-$ (H)
bilden krystallisierte Derivate nach der Formel:



also Isonitrosoverbindungen, die farblos sind und alle Eigenschaften der Oxime besitzen. Intermediär entstehn 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 Überschuß unter guter Kühlung tropfenweise hinzu (Thiele), worauf durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt auszufallen pflegt, oder man verwendet, was meist vorteilhafter ist[1]), nach Wallach Amyl- oder Äthylnitrit und Salzsäure.

Man schüttelt dann einfach ein kalt gehaltnes 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 ccm Limonen werden mit 11 ccm Äthylnitrit und 12 ccm Eisessig versetzt und in das sehr gut abgekühlte Gemenge ein Gemisch von 6 ccm roher Salzsäure und 6 ccm Eisessig in kleinen Partien eingetragen. Schließlich werden noch 5 ccm Alkohol hinzugefügt. Auf diese Weise konnten aus 120 ccm Kohlenwasserstoff bis zu 100 g Additionsprodukt erhalten werden.

Das für diese Zwecke nötige Äthylnitrit wird nach Wallach und Otto[2]) sehr bequem in folgender Weise bereitet:

In einen geräumigen Kolben bringt man eine Auflösung von 250 g Natriumnitrit in einem Liter Wasser und 100 g Alkohol. Der Kolben steht auf der einen Seite in Verbindung mit einer sehr guten Kühlvorrichtung (langes Kühl-

[1]) Semmler, Ätherische Öle **1**, 118.
[2]) Ann. **253**, 251 Anm. (1889).

rohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der andern mit einem höher stehenden Gefäß, das ein Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1.5 Liter Wasser und 100 g Alkohol enthält. Läßt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so liefert die salpetrige Säure mit dem Alkohol sofort Äthylnitrit, das regelmäßig abdestilliert. Bei gut geleiteten Operationen erhält man etwa 100% des angewendeten Alkohols an rohem Äthylnitrit, das für obige Zwecke ohne weiters verwertbar ist.

Als Krystallisationsmittel der Nitrosylchloridverbindungen dienen Chloroform, Methylalkohol und Essigester. Am besten bewährt sich Aceton[1]).

Wendet man an Stelle der Salzsäure bei der Darstellung der Nitrosylchloride Bromwasserstoff oder Salpetersäure an, so erhält man analog Nitrosylbromide bzw. Nitrosate[2]).

Letztere entstehn auch durch direkte Einwirkung von $N_2O_4$ auf die Kohlenwasserstoffe.

### 3. Addition von Halogenwasserstoff[3]).

Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole gelingt am leichtesten, leicht auch die Bromwasserstoffanlagerung, während Salzsäure oft nur träge reagiert[4]). Die Anlagerung erfolgt stets in der Weise, daß das Halogenatom vorwiegend an das Kohlenstoffatom tritt, mit dem die geringere Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist[5]) (Regel von Markownikoff). Als Nebenreaktion kann auch die umgekehrte Anlagerung erfolgen[6]).

Salzsäure wird um so leichter angelagert, je weniger Wasserstoffatome sich an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befinden; die Substanzen vom Typus:

$$CH_2=C\!<\quad \text{und} \quad -CH=C\!<$$

addieren Salzsäure schon in der Kälte, solche vom Typus $CH_2 = CH-$ erst bei höherer Temperatur[7]).

Gesättigte bicyclisch-hydrierte Kohlenwasserstoffe können durch Halogenwasserstoff aufgespalten werden[8]). So gehn $\alpha$- und $\beta$-Tanaceten $C_{10}H_{16}$, dem Trioceantypus angehörig, durch Anlagerung von 2 HCl in Limonendichlorhydrat über; Pinen, das zum Tetroceantypus gehört, liefert unter denselben Bedingungen dasselbe Produkt. In analoger Weise konnte Kondakow vom Pentoceantypus gewisser Fenchene aus unter Aufsprengung eines Fünfrings zum Carvestrendibromhydrat gelangen; dieses Dibromhydrat gibt Carvestren, nach Baeyer ein Tetracymolderivat.

[1]) Wallach, Ann. **336**, 43 (1904).

[2]) Literatur über Nitrosate: Wallach, Terpene und Campher (1909), S. 69.

[3]) Berthelot, Ann. **104**, 184 (1857); **115**, 114 (1860). — Schorlemmer, Ann. **166**, 177 (1873); **199**, 139 (1879). — Morgan, Ann. **177**, 304 (1875). — Le Bel, C. r. **85**, 852 (1877).

[4]) Erlenmeyer, Ann. **139**, 228 (1866). — Butlerow, Ann. **145**, 274 (1868). — Markownikoff, Ann. **153**, 256 (1869). — B. **2**, 660 (1869). — Saytzeff, Ann. **179**, 296 (1875).

[5]) Le Bel, C. r. **85**, 852 (1877). — Stolz, B. **19**, 538 (1886).

[6]) Michael, J. pr. (2) **60**, 445 (1899). — B. **39**, 2140 (1906). — Ipatjew und Ogonowsky, B. **36**, 1988 (1903). — Ipatjew und Dechanow, Russ. **36**, 659 (1904).

[7]) Guthrie, Ann. **116**, 248 (1860); **119**, 83 (1861); **121**, 116 (1862). — Wallach, Ann. **241**, 288 (1887); **248**, 161 (1888). — Ipatjew und Ssolonina, Russ. **33**, 496 (1901). — Schmidt, B. **35**, 2336 (1902).

[8]) Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 95 (1905).

Häufig ist zum Zustandekommen einer Anlagerung von Halogenwasserstoff an Doppelbindungen das Vorhandensein geringer Mengen von Wasser notwendig. So lagert Limonenmonochlorhydrat nur bei sehr langer Einwirkung von Salzsäure und bei Gegenwart von etwas Wasser ein zweites Molekül Salzsäure an.

Wegen der Möglichkeit einer Ringsprengung, die namentlich bei Drei-, Vier- und Fünfringen in bicyclischen Systemen leichter erfolgen kann als die Addition an die Doppelbindung, darf in derartigen Fällen die Addition von Halogenwasserstoff allein nicht als Beweis für das Vorliegen einer Doppelbindung angesehen werden. Siehe Marsh, Proc. **15**, 54 (1899).

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren lagert sich das Halogenatom an das von der Carboxylgruppe entferntere Kohlenstoffatom an[1]), $\Delta\gamma\delta$-Säuren verhalten sich umgekehrt[2]).

Indessen gibt die Atropasäure:

$$CH_2=C(C_6H_5)-COOH$$

mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sowohl $\alpha$- als auch $\beta$-Bromhydratropasäure; bei 100° nur $\beta$-Säure[3]).

## 4. Addition von Wasserstoff.

Die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung durch Natriumamalgam[4]) oder Natrium und Alkohol gelingt im allgemeinen[5]) nicht, wohl aber die der $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren[6])[7]). Ist mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoff eine negative Gruppe in Verbindung, wie z. B. in der Zimtsäure, so erfolgt die Wasserstoffanlagerung sehr glatt; einen positiven Rest enthaltende Säuren, z. B. Methylacrylsäure, werden viel langsamer und nur in der Wärme reduziert. Anwesenheit einer zweiten Carboxylgruppe wirkt natürlich auch auf die Reduktion erleichternd.

Bequemer und ökonomischer, als mit fertigem Natriumamalgam, arbeitet man nach Hans Meyer, Beer und Lasch[8]) mit elektrolytisch an einer Quecksilberkathode abgeschiednem Natrium. Zur Darstellung der Chlorhydrozimtsäure wird z. B. folgendermaßen vorgegangen:

In einen breiten, dickwandigen Glaszylinder *A* (Fig. 276) wird eine 3 cm hohe Quecksilberschicht gebracht, in die nahe am Rand des Gefäßes ein Lampenzylinder 1 cm tief eintaucht. In den Zylinder *C* wird 25proz. Natron-

---

[1]) Erlenmeyer, B. **13**, 304 (1880). — Fittig, B. **27**, 2661 (1894). — Eckert und Halla, M. **34**, 1816 (1913).

[2]) Messerschmidt, Ann. 208, **100** (1881). — Fittig und Fränkel, Ann. **255**, 32 (1889).

[3]) Fittig und Wurster, Ann. **195**, 152 (1879).

[4]) Über die Notwendigkeit, zu derlei Reduktionen reines Amalgam zu verwenden, siehe: Aschan, B. **24**, 1865 Anm. (1891). — E. Fischer und Hertz, B. **25**, 1255 Anm. (1892). — Haworth und Perkin, Soc. **93**, 584 (1908).

[5]) Die Vinyl- und die Propenylgruppe in Styrolen und Phenoläthern werden glatt reduziert, die Allylgruppe nicht: Ciamician und Silber, B. **23**, 1162, 1165, 2285 (1890). — Klages, B. **32**, 1440 (1899); **36**, 3586 (1903); **37**, 1721 (1904).

[6]) Baeyer, Ann. **251**, 258 (1889); **269**, 171 (1892).

[7]) Thiele, Ann. **306**, 101 (1899). — Semmler, B. **34**, 3126 (1901); **35**, 2048 (1902). — Bouveault und Blanc, Bull. (3) **31**, 1206 (1904). — Courtot, Thiele und Iehl, B. **35**, 2320 (1902). — Bull. (3) **35**, 121 (1906).

[8]) M. **34**, 1677 (1913).

lauge gefüllt. Als positive Elektrode dient ein dicker Nickeldraht $D$, der an seinem untern Ende eine Nickelscheibe trägt; die negative Elektrode $B$ wird durch ein Glasrohr isoliert bis nahe an den Boden des Gefäßes $A$ geführt und besteht aus einem 2 mm dicken, unten spiralig gewundenen Eisendraht.

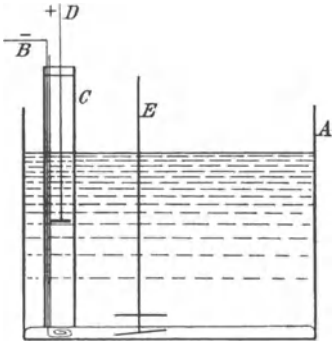


Fig. 276.

In das Gefäß $A$ werden 60 g Chlorzimtsäure, gelöst in 120 ccm Natronlauge von 25 Proz. und 1200 ccm Wasser, gebracht. Der Rührer $E$, der zwei fixe, senkrecht zueinander stehende Glasflügel trägt, taucht mit dem einen Flügel vollkommen unter das Quecksilber, während der andre die Lösung der Chlorzimtsäure durchzumischen bestimmt ist. Man läßt einen Strom von 2 Ampere pro 10 ccm Kathodenoberfläche und von 20·5 Volt hindurchgehn, während der Rührer sich in dauernder, nicht zu langsamer Bewegung befindet. Nachdem sehr wenig mehr als die berechnete Strommenge verbraucht worden ist, beginnt lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode, während vorher gar kein molekularer Wasserstoff sichtbar war.

Säuren, welche die Doppelbindung entfernter von der Carboxylgruppe tragen, lassen sich durch Natriumamalgam oder metallisches Natrium nicht[1]) oder nur schwer und in der Hitze[2]), wohl aber durch saure Mittel (Zink und Salzsäure + Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor[3]) reduzieren.

Quartäre ungesättigte Ammoniumsalze können bei der Reduktion mit Natriumamalgam gespalten werden, ohne daß es gelingt Wasserstoff an die Doppelbindung anzulagern[4]).

Ungesättigte Ketone lassen sich (mit Natrium und feuchtem Äther) nur dann reduzieren, wenn sich die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung befindet[5]).

Auch ungesättigte Alkohole lassen sich, wenn auch oft nur langsam und unvollständig, durch Natriumamalgam reduzieren[6]), besser in alkalischer Lösung mit Aluminiumspänen[7]), oder nach der Sabatierschen Methode[8]), oder elektrolytisch an Platinkathoden[9]), am besten in ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Platinschwarz[10]) oder Palladium[11]).

Dagegen lassen sich Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen durch Natrium und Alkohol, namentlich Amylalkohol, reduzieren. So konnte

---

[1]) Holt, B. **24**, 412 (1891); **25**, 963 (1892). — Fichter und Bauer, B. **31**, 2003 (1898). — Kunz-Krause und Schelle, Arch. **242**, 286 (1904).

[2]) Jayne, Ann. **216**, 97 (1882). — Sudborough und Gittins, Soc. **95**, 318 (1909) $\beta\gamma$-Phenylcrotonsäure.

[3]) Goldschmiedt, Jb. **1876**, 579.

[4]) Emde, B. **42**, 2590 (1909). — Wedekind, B. **42**, 3939 (1909).

[5]) Blumann und Zeitschel, B. **46**, 1181 (1913).

[6]) Linnemann, B. **7**, 866 (1874). — Rügheimer, Ann. **172**, 123 (1874). — Jb. **1881**, 516 usw. — Perkin, B. **15**, 2811 (1882).

[7]) Speranski, C. r. **2**, 181 (1899).

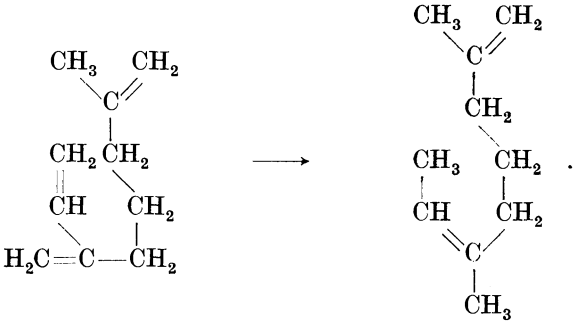
[8]) C. r. **144**, 880 (1907). — Siehe S. 966 ff.

[9]) Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 91 (1910). — Majima, B. **45**, 2728 (1912).

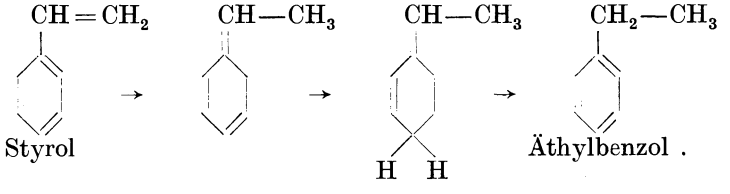
[10]) Siehe S. 943.

[11]) Wieland, B. **45**, 2617 (1912).

Semmler[1]) das Myrcen in Dihydromyrcen überführen. Letzteres ist dann natürlich nicht durch alkalische Reduktionsmittel weiter angreifbar:



Hierher gehört auch die scheinbare Ausnahme der oben gegebnen Regel, daß Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung nicht reduzierbar sein sollen: Kohlenwasserstoffe vom Styroltypus sind nämlich reduzierbar. Dies ist nach Semmler dahin zu erklären, daß in derartigen Verbindungen kein Benzolring, sondern ein Chinonring anzunehmen ist. Folgendes Beispiel illustriert diesen Gedankengang:




Danach wäre also auch hier ein Paar konjugierter Doppelbindungen vorhanden[2]).

Saure Reduktionsmittel, von denen am energischsten Jodwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Phosphor, wirkt, führen vollständige Reduktion herbei, die schließlich bei Ringgebilden zur Sprengung der Kerne und Bildung von Grenzkohlenwasserstoffen führen kann. Doch sind derartige Reduktionen in saurer Lösung im allgemeinen zur Konstitutionsbestimmung nicht verwendbar, da Methylwanderungen und Kernverschiebung, z. B. Verwandlung von Sechsringen in Fünfringe, häufig beobachtet werden. Siehe S. 438 und 451.

Säuren mit zwei konjugierten Doppelbindungen[3]):

$$C=C-C=C-COOH$$

addieren bei der Reduktion mit Natriumamalgam ebenfalls zwei Wasserstoffatome in die Stellungen 1 und 4, unter Bildung einer nicht direkt weiter reduzierbaren $\beta\gamma$-ungesättigten Säure (siehe S. 940).

---

[1]) B. **34**, 3126 (1901); **36**, 1035 (1903); **42**, 526 (1909). — Rupe und Liechtenhan, B. **39**, 1121 (1906). — Siehe hierzu Auwers, B. **42**, 4895 (1909).

[2]) B. **36**, 1033 (1903). — Siehe hierzu Klages, B. **36**, 3585 (1903). — Voigt, Diss. Rostock (1908).

[3]) Thiele, Ann. **306**, 101 (1899). — Semmler, B. **34**, 3126 (1901); **35**, 2048 (1902). — Bouveault und Blanc, Bull. (3) **31**, 1206 (1904). — Courtot, Thiele und Iehl, B. **35**, 2320 (1902). — Bull. (3) **35**, 121 (1906).

Reduktion nach Ipatjew (mit Wasserstoff und Katalysatoren unter Druck bei hoher Temperatur): B. **40**, 1281 (1907). — J. pr. (2), **77**, 513 (1908). — B. **41**, 1001 (1908); **42**, 2089, 2097 (1909); **43**, 3387 (1910); **44**, 3459, 3461 (1911); **45**, 3218 (1912); **46**, 3589 (1913). — Russ. **41**, 760, 1414 (1909); **45**, 994 (1913).

Reduktion ungesättigter Ketone: Wallach, Ann. **275**, 171 (1893); **279**, 379 (1894). — Harries, Ann. **296**, 295 (1897). — B. **29**, 380 (1896); **32**, 1315 (1899). — Ann. **330**, 212 (1904). — Thiele, Ann. **306**, 99 (1899). — Semler, B. **34**, 3125 (1901); **35**, 2048 (1902). — Darzens, C. r. **140**, 152 (1905). — Skita, B. **41**, 2938 (1908).

Von ungesättigten Aldehyden: Lieben u. Zeisel, M. **1**, 825 (1880); **4**, 22 (1883). — Vgl. Spl. **3**, 257 (1864). — B. **15**, 2808 (1882). — Charon, Ann. ch. (7), **17**, 215 (1899). — Harries u. Haga, Ann. **330**, 226 (1904) (Aluminiumamalgam). — Siehe auch S. 947.

Von ungesättigten Phenolen: Klages, B. **37**, 3987 (1904).

Von ungesättigten Säureestern und Kohlenwasserstoffen mit Aluminiumamalgam: Harries, B. **29**, 380 (1896). — Thiele, Ann. **347**, 249, 290 (1906); **348**, 1 (1906). — Henle, Ann. **348**, 16 (1906). — Staudinger, B. **41**, 1495 (1908).

### Reduktionen mit Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators.

Nachdem schon Debus im Jahre 1863 Blausäure mit Platin als Überträger durch Wasserstoff in Methylamin übergeführt hatte[1]), haben Sabatier und Senderens die Wirkungsweise des Nickels, Kupfers und Platins als Wasserstoffüberträger erprobt[2]).

Nach dem Patent von Leprince und Siveke[3]) wird die Hydrierung ungesättigter Fettsäuren mit Hilfe fein verteilter Metalle auch durch Einleiten von Wasserstoff in das erhitzte Gemisch der Substanz und des Katalysators bewirkt.

Fokin fand dann[4]), daß man bei Verwendung von Platin und Palladium[5]) die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen kann. So erhielt er durch Einleiten von Wasserstoff in ätherische Ölsäurelösung bei Gegenwart von Platinschwarz nach $^1/_2$ Stunde 24%, nach 5 Stunden 90% Stearinsäure.

Auf der gleichen Reaktion dürfte die elektrolytische Reduktion von ungesättigten Fettsäuren und deren Estern an platinierten Platinkathoden beruhen[6]).

### Methode von Willstätter.

Willstätter und Mayer[7]) haben die Reduktionsmethode mit Platin

[1]) Ann. **128**, 200 (1863).

[2]) Ann. chim. phys. (8) **4**, 344, 355, 367, 415 (1905). — Siehe unter „Methode von Bedford" S. 966. — Katalyse im Vakuum: Zelinsky, B. **44**, 2779 (1911). Siehe ferner Sabatier, Die Katalyse, Akad. Verlagsges. 1914, S. 44 ff.

[3]) D. R. P. 141 029 (1903). — D. R. P. 189 322 (1907).

[4]) Russ. **38**, 419 (1906); **39**, 607 (1907). — Ch. Ztg. **32**, 922 (1908).

[5]) Roth, Diss. Erlangen (1909), S. 40; B. **42**, 1541 (1909). — Paal und Hartmann, B. **42**, 2239 (1909). — Wallach, Ann. **381**, 51 (1910). — Borsche, B. **44**, 2942 (1911); **45**, 46 (1912). Konjugierte Doppelbindungen. — Paal, B. **45**, 2221 (1912). — Dankworth, Arch. **250**, 620 (1912). — Siehe auch S. 945.

[6]) D. R. P. 187 788 (1907).

[7]) B. **41**, 1475, 2200 (1908). — Schmidt und Fischer, B. **41**, 4225 (1908). — Grün und Woldenberg, Am. soc. **31**, 504 (1909). — Vavon, C. r. **149**, 997 (1909); **153**, 68 (1911). — Fournier, Bull. (4) **7**, 23 (1910). — Majima, B. **45**, 2727 (1912).

und Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu einer allgemein verwertbaren ausgestaltet. Nicht nur die Reduktion von ungesättigten Säuren, Estern, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen (Terpenen), sondern auch sogar die Perhydrierung von Benzolderivaten gelingt nach diesem Verfahren.

Das erforderliche Platinschwarz wird nach Löw[1]) dargestellt.

50 g Platinchlorid werden in 50—60 ccm Wasser gelöst, dann mit 70 ccm 40—50 proz. Formaldehyd gemischt und allmählich und unter guter Kühlung 50 g 50 proz. Ätznatron zugefügt. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und gewaschen, bis schwarzes kolloides Platin durchzugehn beginnt. Das fein verteilte Platin auf dem Filter beginnt nun bald lebhaft Sauerstoff zu adsorbieren, die Temperatur steigt bis gegen 40° und unter knisterndem Geräusch geht der feine Schlamm in eine lockre, poröse Masse über, die nach mehrstündigem Stehn bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Beim Einleiten von Wasserstoff in die mit diesem Platinschwarz versetzte ätherische Lösung der zu reduzierenden Substanz geht oft etwas Platin als Organosol in den Äther; um es zu beseitigen, schüttelt man mit Natriumsulfat oder dampft die Lösung wiederholt ab.

Eine andre Darstellungsart ist folgende[2]): Eine Lösung von 0.5 g Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser wird mit einem Überschuß von Aluminiumblech versetzt. Die Umsetzung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung sehr rasch. Man gibt dann überschüssige Salzsäure hinzu, um das Aluminium völlig zu lösen. Die so gewonnene, kolloide Platinlösung erscheint tiefschwarz; oftmals kommt es zur Bildung eines Platinspiegels an den Gefäßwandungen. Durch Erhitzen scheidet sich das Platinschwarz feinflockig ab. Man wäscht es wiederholt mit heißer Salzsäure und schließlich mit Wasser aus, läßt absitzen und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Es bildet so ein unfühlbares Pulver von hoher katalytischer Wirkung.

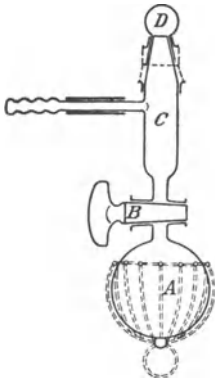


Fig. 277. Schüttelbirne nach Hess.

Der Wasserstoff muß sorgfältig gereinigt werden, damit der Katalysator nicht vergiftet werde. Man leitet ihn zunächst durch drei Waschflaschen, deren erste Kalilauge (2 : 1), die nächste gesättigte Permanganatlösung, die dritte konzentrierte Schwefelsäure enthält, dann durch ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd, dann ein solches mit stark geglühtem Asbest und endlich über ein erhitztes Rohr, das eine reduzierte Kupferdrahtspirale enthält. (Grün und Woldenberg a. a. O.) Semmler und Rosenberg[3]) reinigen den Wasserstoff durch Silbernitrat, Kaliumpermanganat, glühendes Platin und Schwefelsäure. Skita empfiehlt Permanganat, Kalilauge, Schwefelsäure und ein Glasrohr mit erwärmtem Palladiumasbest.

Hess[4]) benutzt die in Fig. 277 abgebildete Schüttelbirne, deren Gebrauch aus der Zeichnung ersichtlich ist.

[1]) B. **23**, 289 (1890). — Eine etwas modifizierte Darstellung: Willstätter und Hatt, B. **45**, 1472 (1912). — Siehe S. 1024.

[2]) McDermotte, Am. soc. **32**, 336 (1910). — Siehe auch Grün und Woldenberg, Am. soc. **31**, 504 (1909).

[3]) B. **46**, 769 (1913). — Semmler und Risse, B. **46**, 2303 (1913).

[4]) B. **46**, 3120 (1913). — Einen ähnlichen Apparat beschreiben Willstätter, Sonnenfeld und Waser, B. **46**, 2955 (1913).

Beispiel[1]): Hydrierung von Cholesterin zu Cholestanol.

In die ätherische Cholesterinlösung wird ein Drittel des Gewichts der Substanz an Platinschwarz gegeben und Wasserstoff[2]) in langsamem Strom eingeleitet; nach zwei Tagen erweist sich eine Probe als gesättigt. Der Äther hinterläßt beim Abdampfen das Reduktionsprodukt beinahe rein.

Methode von Paal[3]).

Paal arbeitet mit kolloidem Platin und namentlich Palladium, dem er als Schutzkolloid protalbinsaures Natrium beigesellt. Die Versuche werden meist in dem in der Fig. 278 skizzierten Schüttelapparat ausgeführt. Die „Liebigsche Ente" wird mit einer durch Quecksilber abgesperrten, mit Wasserstoff gefüllten Gasbürette in Verbindung gebracht und die in der Bürette enthaltene Lösung mit Schüttelanordnungen beliebiger Art durchgemischt. Die beschriebne Versuchsanordnung leidet an zwei Mißständen: der Luftsauerstoff ist nicht vollständig ausgeschlossen und es besteht die Gefahr, daß spurenweise Quecksilber in die Lösungen gelangt und somit den Überträger vergiftet. Beides wird durch die Versuchsanordnung von Stark[4]) (Fig. 279) vermieden. (Die Umkonstruktion der Liebigschen Ente ist aus der Abbildung ohne weiters ersichtlich).



Fig. 278. Apparat von Paal.

Bei geöffneten Hähnen *A* und *B* wird, während *C* geschlossen bleibt, reiner, trockner Wasserstoff bei *A* eingeleitet und durch die ganze Apparatur geschickt. Er entweicht bei *Z*. Weder in der geeichten Gasbürette noch in dem Quecksilberreservoir befindet sich Quecksilber. In der Liebigschen Ente ist die zu reduzierende Lösung eingefüllt. Nachdem bei *Z* reiner Wasserstoff nachweisbar ist, sperrt man durch Einfüllen von Quecksilber bei *Z* das Wasserstoffvolumen ab, schließt den Hahn bei *A*, erreicht durch Heben des Queck-

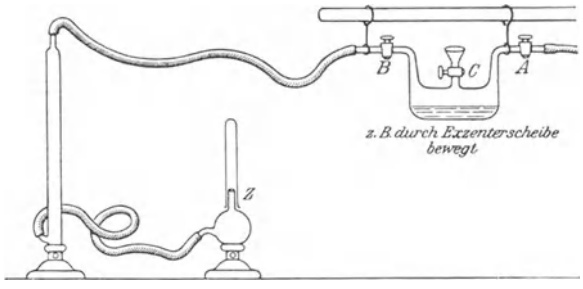


Fig. 279. Apparat von Stark.

[1]) Willstätter und Mayer, B. **41**, 2200 (1908). — Bjelous, B. **45**, 627 (1912)
[2]) Der Wasserstoff steht zweckmäßig unter Überdruck von $^1/_2$—1 Atmosphäre.
[3]) B. **38**, 1398, 2414 (1905); **40**, 1392, 2201 (1907); **41**, 805, 818, 2273, 2282 (1908); **42**, 1541, 1553, 2239, 2930 (1909). — Wallach, Ann. **381**, 52 (1911). — Kötz und Rosenbusch, B. **44**, 464 (1911). — Oldenberg, B. **44**, 1829 (1911). — Borsche, B. **44**, 1829 (1911).
[4]) B. **46**, 2335 (1913). — Einen ähnlichen Apparat beschreiben Hinrichsen und Kempf, B. **45**, 2110 (1912). — Siehe auch Albright, Am. soc. **36**, 2189 (1914).

silberreservoirs bei *Z* Überdruck und läßt jetzt bei *A* den unter Überdruck stehenden Wasserstoff durch Öffnen des Hahns bei *A* entweichen, bis nahezu Niveauausgleich des Quecksilbers im Reservoir und in der Gasbürette erzielt ist. Jetzt bringt man die Platin- oder Palladiumlösung in den bei *C* angeschmolzenen Trichter, senkt das Quecksilberreservoir und öffnet vorsichtig den Hahn bei *C*, wobei man die Platin- oder Palladiumlösung nur unvollständig einsaugt. Nach Schluß des Hahns bei *C* ist jetzt die Apparatur für die Messung des absorbierten Wasserstoffs einwandfrei gefüllt. — In weitaus den meisten Fällen wird die Absorption, wenn sie überhaupt erst einmal eintritt, sogar bei Unterdruck weiter verlaufen. In einigen Fällen ist dies sogar ein Kriterium, ob überhaupt Absorption erfolgte. Als Verbindung verwendet man Capillarschlauch, der erst selbst, ebenso wie die Apparatur, auf seine Dichtheit geprüft worden ist.

Zur

### Darstellung des kolloiden Palladiums

geht man nach Paal und Amberger[1]) folgendermaßen vor:

Um zunächst das protalbinsaure Natrium zu erhalten, trägt man[2]) 100 Teile Albumin in kleinen Anteilen in die in einem Kolben befindliche Lösung von 15 Teilen Ätznatron in 500 ccm Wasser und sorgt durch Schütteln für gleichmäßige Verteilung. Dann wird eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt und in eine geräumige Schale filtriert. Man setzt so lange verdünnte Essigsäure zu, als ein Niederschlag entsteht, und läßt 12 Stunden stehn. Man filtriert, wäscht mit wenig Wasser, löst die so erhaltene rohe Protalbinsäure in Natronlauge und dialysiert gegen Wasser. Die gereinigte Lösung wird eingeengt und das Salz entweder durch Fällen mit Alkohol oder durch Verdunsten des Wassers im evakuierten Exsiccator als weißes amorphes Pulver erhalten.

Je 1 Teil protalbinsaures Natrium wird in 75 Teilen Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Überschuß und dann 2 Gewichtsteile Palladium[3]) (in Form von in 25 Teilen Wasser gelöstem $PdCl_2$) langsam zugegeben. Die entstandene klare, rotbraune Lösung wird tropfenweise mit Hydrazinhydrat versetzt. Die Reduktion tritt sofort unter Aufschäumen ein. Nach dreistündigem Stehn wird die schwarze Lösung in den Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysiert, bis im Außenwasser keine Reaktion auf Hydrazin oder Chlornatrium mehr auftritt.

Die so gereinigte Lösung wird bei 60—70° eingeengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultieren schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösen. Das Präparat ist jahrelang haltbar.

### Regenerierung des Palladiums.

Die Rückstände werden eingedampft und mehrmals geglüht; dann wird mit Wasser zur Entfernung eventuell vorhandener Alkalisalze ausgelaugt. Die ausgelaugten Rückstände werden einige Male mit Königswasser abgeraucht, sodann in Wasser gelöst und eventuell von Ungelöstem abfiltriert.

In das Filtrat wird Wasserstoff eingeleitet, bis alles Palladium ausgefällt ist. Das abfiltrierte Palladium wird nochmals in Königswasser aufgelöst, zur Trockne gedampft, in Wasser gelöst und wieder mit Wasserstoff behandelt.

---

[1]) B. **37**, 134 (1904).
[2]) Paal, B. **35**, 2197 (1902).
[3]) 1.6 g $PdCl_2$ = 1 g Pd.

Das so erhaltene Palladium ist rein und wird nach dem Lösen in Königswasser zur Trockne eingedampft, wobei es als Palladiumchlorür wiedergewonnen wird.

Man arbeitet entweder ohne Lösungsmittel, oder in Lösung, z. B. alkoholisch wäßriger oder rein wäßriger. In neutralen und alkalischen Lösungen ist das Palladiumhydrosol beständig, durch Säuren wird es ausgeflockt.

Um in Wasser und Alkohol unlösliche Substanzen zu reduzieren (wie Olivenöl oder Lebertran) haben Paal und Roth[1]) das Fett mit Wasser emulsioniert, dem Gummi arabicum zugesetzt war. Dann haben Paal und Skita ein Patent genommen[2]), dadurch gekennzeichnet, daß zu Lösungen der zu reduzierenden Stoffe kleine Mengen Palladiumchlorür und ein Schutzkolloid zugesetzt wird, das, wie z. B. Gummi arabicum, die Einwirkung des Wasserstoffs in saurer Lösung gestattet.

Läßt man unter gelindem Druck, in der Regel $^1/_2$—1 Atm., Wasserstoff auf eine derartige Lösung einwirken, so findet zuerst die Reduktion des Palladiumchlorürs statt, worauf die pechschwarze Flüssigkeit, die kolloides Palladiumhydrosol enthält, intensive Wasserstoffaufnahme zeigt, die so lange anhält, als noch ungesättigte Substanz vorhanden ist. Die Reduktion erstreckt sich nicht nur auf die aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen C=C, sondern auch auf andre doppelte und mehrfache Bindungen.

## Methode von Skita.

Skita hat dann in Gemeinschaft mit v. Bergen und Schoßberger[3]) näher ausgeführt, daß sich unter Verwendung von kolloidem Palladium eine sehr einfache Reduktionsmethode ergibt, wenn man zu der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung der zu reduzierenden Substanz kleine Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum (letzteres als Schutzkolloid) hinzufügt und auf diese Lösung unter geringem Überdruck Wasserstoff einwirken läßt.

Auf diese Art kann man bei Gegenwart von kolloidem Palladium unter Verwendung eines Schutzkolloids, das die Reduktion im Gegensatz zu den Paalschen Schutzkolloiden auch in saurer Lösung gestattet, die Hydrierung ausführen.

Die Herstellung und Isolierung der wasserlöslichen Verbindung des Palladiums mit dem Schutzkolloid ist also hierbei nicht nötig.

Die Einwirkung des Wasserstoffs auf die oben beschriebne Lösung von Palladiumchlorür, Gummi arabicum und der zu reduzierenden Substanz geht fast immer bis zur quantitativen Aufhebung der Doppelbindungen vor sich.

Andre Schutzmittel, wie z. B. Tragant, haben für Gummi arabicum keinen gleichwertigen Ersatz gegeben.

Die Reduktion von ungesättigten Aldehyden und Ketonen erfolgt nach diesem Verfahren sehr gut und um so leichter, je näher die Doppelbindung dem Carbonyl liegt[4]).

Chinon geht bei dieser Hydrierung glatt in Hydrochinon über. Dem Chinoncharakter entsprechend findet also hier keine Aufhebung der Doppelbindung —C=C— vor der Hydrierung der CO-Gruppe statt. Eine solche Ausnahme wurde noch beim Acrolein beobachtet, das wohl zum größten Teil

[1]) B. **41**, 2288 (1908).
[2]) D. R. P. 230724 (1909).
[3]) B. **42**, 1627 (1909). — Siehe zum folgenden: Skita, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart, F. Enke (1912).
[4]) Skita, B. **45**, 3313 (1912).

in Propionaldehyd überging, zum kleinen Teil aber auch Allylalkohol lieferte.

Bei Ausführung dieser Reaktionen wurde beobachtet, daß die Hydrierung innerhalb gewisser Druckgrenzen stattfindet, die für jedes chemische Individuum eine konstante Größe vorstellen. Wird diese Druckgrenze nicht erreicht, so fällt die Ausbeute an Reduktionsprodukt, wird sie überschritten, so können weitergehende Reduktionen eintreten. Dadurch, daß leicht lösbare Doppelbindungen rasch, schwer lösbare viel langsamer abgesättigt werden, ist in vielen Fällen die Möglichkeit zu Partialreduktionen geboten. Außer bei Phoron wurde eine solche noch bei $\alpha$- und $\beta$-Jonon, sowie bei den Strychnosalkaloiden ausgeführt.

$\alpha$- und $\beta$-Jonon ergaben zuerst zwei verschiedne Dihydrojonone, ein Beweis, daß die Aufhebung der Doppelbindung nicht im Kern, sondern in der Seitenkette erfolgt war. Bei weitrer Reduktion dieser Dihydrojonone, die keine Riechstoffe sind, entstand sowohl aus dem $\alpha$- wie aus dem $\beta$-Dihydrojonon dasselbe Tetrahydrojonon.

Eine andre Partialreduktion betraf das Strychnin und das Brucin, bei welchen Tafel durch elektrolytische Reduktion zu den entsprechenden tetrahydrierten Alkaloiden gelangt war. Durch die Palladiumreduktion wurde aus Strychnin leicht ein Dihydrostrychnin und aus Brucin ein Dihydrobrucin erhalten[1]), aus denen durch weitre Hydrierung unter höherm Wasserstoffüberdruck die bereits von Tafel beschriebnen tetrahydrierten Alkaloide entstanden.

Es gibt indes Fälle (namentlich carbonylfreie Substanzen), bei denen der Katalysator nicht kolloid ausgefällt wird. In solchen Fällen empfiehlt es sich, mit kolloider Platin- oder Palladiumlösung zu impfen, worauf dann beim Behandeln mit Wasserstoff unter Druck das Metallchlorür zu kolloidem Metall reduziert wird.

Die kolloide Platin- oder Palladiumlösung erhält man, indem man in eine siedende Palladiumchlorür-Gummilösung Wasserstoff leitet und dabei allmählich durch die umgebende Luft abkühlen läßt, oder indem man einige Kubikzentimeter verdünnter mit Gummi arabicum versetzter Platinchloridlösung mit einigen Tropfen Formaldehyd und Lauge versetzt.

Hydrierung nach der Impfmethode. Eine Lösung von Platinchlorid und gleichen Mengen Gummi arabicum versetzt man mit Spuren kolloider Platin- oder Palladiumlösung in Gegenwart der zu reduzierenden Substanz. Leitet man Wasserstoff ein, so wird die vorhandene Metallverbindung in kurzer Zeit in kolloides Metall übergeführt, und die kolloide Lösung überträgt sehr rasch den Wasserstoff auf die ungesättigte Substanz. Bloß in Fällen, in denen anzunehmen ist, daß Palladiumchlorid mit der ungesättigten Substanz eine unlösliche Doppelverbindung eingehn könnte, wie dies beispielsweise bei vielen Alkaloiden der Fall ist, tut man besser, die Lösung von Platinchlorid nach dem Impfen zuerst zu reduzieren und dann erst den ungesättigten Stoff der Lösung hinzuzufügen.

Beispiele:

1. Reduktion von Heptylaldehyd (Önanthaldehyd). Eine Lösung von 1 g Platinchlorid, 1 g Gummi arabicum und 100 ccm Wasser wurden mit 10 ccm kolloider Platinlösung, enthaltend 0.01 g Platin, versetzt und

[1]) Skita und Franck, B. **44**, 2862 (1911).

mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der so erhaltenen kolloiden Lösung wurden 5.7 g Heptylaldehyd vom Sdp. 155—156°, sowie 150 ccm Eisessig gefügt. Beim Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck wurden in 55 Minuten 1.17 l (0° und 760 mm) absorbiert. Die theoretische Menge für die Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff beträgt 1.12 l.

Das isolierte Reduktionsprodukt zeigte keine Aldehydreaktion mehr und erwies sich als Heptylalkohol vom Sdp. 177°. Die Ausbeute ist quantitativ.

2. Reduktion von Dihydroisophoron. Eine Lösung von 4.6 g Dihydroisophoron vom $Sdp._{16}$ 73—75°, 1 g Platinchlorid, 1 g Gummi arabicum, 100 ccm Wasser und 125 ccm Eisessig wurde mit 10 ccm kolloider Platinlösung, enthaltend 0.02 g Platin, versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Während $^1/_2$ Stunde wurden 0.70 l Wasserstoff (0° und 760 mm) absorbiert; die theoretische Menge betrug 0.73 l.

3) Hydrierung von Zimtsäure. Eine wäßrig-alkoholische Lösung von 7.4 g Zimtsäure, 0.2 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.2 g Gummi arabicum wurde mit kolloider Platinlösung (enthaltend 0.0005 g Platin) versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Nach $^1/_4$ Stunde war die theoretische Menge Wasserstoff zur Absättigung der Doppelbindung aufgenommen.

4) Reduktion von Chinin. Eine Lösung von 0.06 g Platinchlorwasserstoffsäure und 0.06 g Gummi arabicum wurde mit einer geringen Menge kolloider Palladiumlösung versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt.

Die kolloide Palladiumlösung wurde durch Einleiten von Wasserstoff in eine heiße Lösung von 0.001 g Palladiumchlorür und 0.001 g Gummi arabicum in 5 ccm Wasser dargestellt. Die durch Keimwirkung erzielte, kolloide Platinlösung wurde mit einer noch basisch reagierenden Lösung von 10.5 g salzsaurem Chinin in 150 ccm Wasser versetzt und die Mischung mit Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Absorption betrug in 20 Minuten 0.63 l. Theoretische Menge = 0.60 l bei 0° und 760 mm.

Das durch Fällen mit Ammoniak, Trocknen und Umkrystallisieren aus Benzol erhaltene Produkt war mit dem bereits durch Reduktion auf katalytischem Weg erhaltenen Dihydrochinin identisch (Smp. 169°).

Aromatische Doppelbindungen können nicht in wäßrig-alkoholischer, sondern nur in Eisessiglösung gelöst werden[1]).

Man stellt sich eine homogene essigsaure Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure, Gummi arabicum und der zu hydrierenden Substanz dar, fügt eine geringe Menge kolloider Platin- oder Palladiumlösung hinzu und schüttelt mit Wasserstoff, bis die theoretisch erforderliche Menge Gas absorbiert ist.

Der von Skita benutzte Apparat[2]) ist in Fig. 280 skizziert.

Als Gasbehälter dient ein ungefähr 8 l fassender Messingcylinder. Ein daran befindliches Wasserstandsglas ermöglicht die Bestimmung des jeweils vorhandenen Gasinhalts. Die Druckreglung erfolgt durch ein Manometer und bei Versuchen bis zu 1 Atm. Überdruck durch eine besondere Reguliervorrichtung. Diese ist in der Weise tätig, daß beim Ersetzen des verbrauchten Wasserstoffs durch Wasser der Überschuß des in dem Gasbehälter einströmenden Wassers erst nach Überwindung einer Quecksilbersäule, die entspre-

[1]) Willstätter und Hatt, B. **45**, 1471 (1912). — Skita und Meyer, B. **45**, 3589 (1912).

[2]) Dieser Hydrierungsapparat wird vom Mechaniker des physikalisch-chemischen Instituts in Karlsruhe, F. Kirchenbauer, hergestellt.

chend dem erwünschten Überdruck auf 760 mm Höhe oder weniger gehalten wird, abfließen kann. Zur Ausschaltung der durch Niveaudifferenzen entstehenden Fehler ist die Reguliervorrichtung in ihrer Längsachse verschiebbar.

Als Reaktionsgefäß dient eine starkwandige Flasche (Sektflasche). Das mit einem Hahn versehene Gaszuleitungsrohr ist an einer Stelle erweitert und in den Hals der Flasche eingeschliffen; es ist somit gleichzeitig ein gasdichter und kautschukfreier Verschluß geschaffen. Die Verbindung mit dem Zylinder erfolgt durch eine Kupfercapillare.

Der zur Füllung des Gasbehälters erforderliche Wasserstoff wird aus Stahlbomben entnommen. Vorherige Reinigung ist in der Regel nicht erforderlich. Die durch den Sauerstoffgehalt und die Tension der Alkoholdämpfe bedingten Fehler sind sehr gering und auf die Versuche ohne Einfluß.

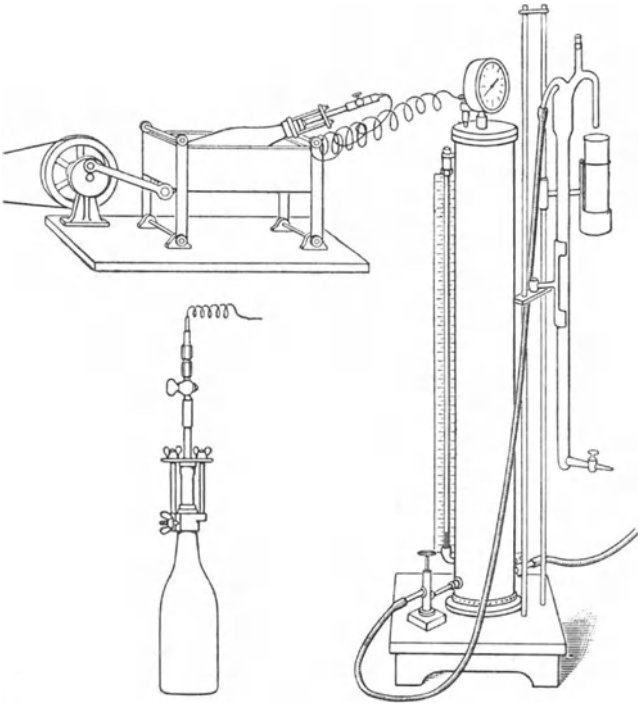


Fig. 280. Apparat von Skita.

Nach dem Einfüllen der Lösung wird das Reaktionsgefäß evakuiert, mit dem Gaszylinder verbunden und auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Einen einfachern Apparat zum Hydrieren nach Skita hat Franck[1]) angegeben:

Ein an beiden Seiten mit Schlifföffnung versehener, 75—100 cm langer Meßzylinder *A* von ungefähr 1000 ccm Inhalt wird senkrecht mit zwei Klammern an einem Stativ befestigt. Durch einen oben mit Drahtverschnürung druckdicht eingepreßten Gummistopfen geht das Gaszuleitungsrohr für das Schüttelgefäß, am einfachsten eine Sektflasche oder eine Schüttelente mit Innenheizung nach Kempf[2]), während unten ebenfalls durch einen doppeltdurchbohrten Gummistopfen ein druckdichter Verschluß erreicht wird. Die eine Bohrung ist durch den Schlauch *d* an die Wasserleitung angeschlossen, die andre steht durch *Q* mit Quecksilberregulator *B* in Verbindung. Dieser besteht am einfachsten aus einer unten zugeschmolzenen weitern Röhre, in die durch einen zweifach durchbohrten Stopfen eine engere bis auf den Boden

[1]) Ch. Ztg. **37**, 958 (1913). — Andre Konstruktionen des Apparats: Franck, Z. ang. **26**, 315 (1913). — Voswinkel, Ch. Ztg. **37**, 489 (1913).

[2]) Ch. Ztg. **37**, 58 (1913).

eingeführt ist. Man füllt den Zwischenraum zwischen äußerm und innerm Rohr von dessen unterm Ende ab 76 cm hoch mit Quecksilber auf und führt in die zweite Öffnung des Stopfens ein Abflußrohr ein. Sodann wird der Apparat folgendermaßen betriebsfähig gemacht: Man verschließt $Q$ (Quetschhahn oder Schliffhahn) und drückt mit Hilfe der Wasserleitung alle Luft aus dem Gasbehälter $A$ heraus, so daß er bis obenhin mit Wasser gefüllt ist. Nunmehr verbindet man den Schlauch $b$ mit dem Le Rossignol-Ventil der Wasserstoffbombe, öffnet die Zuleitung $d$, indem man sie abschraubt, und drückt mit dem Wasserstoff das Wasser hinaus, bis der Gaszylinder fast frei von Wasser ist. Man unterbricht die Gaszufuhr, schraubt die Leitung bei $d$ wieder an, öffnet $Q$ und drückt noch aus der Bombe solange Wasserstoff nach, bis die ersten Wasserblasen durch das Quecksilber in $B$ emporsteigen, d. h. bis der Druck 1 Atm. beträgt. Man schließt $Q$, entfernt die Bombe, verbindet mit dem Schüttelgefäß, öffnet $Q$ wieder, drückt durch $d$ vorsichtig Wasser nach, bis wieder Blasen durch das Quecksilber emporsteigen, und kann nun die Schüttelmaschine in Bewegung setzen. Durch zeitweiliges Nachdrücken von Wasser bei $d$ gleicht man die Absorption aus und erhält konstanten Druck.

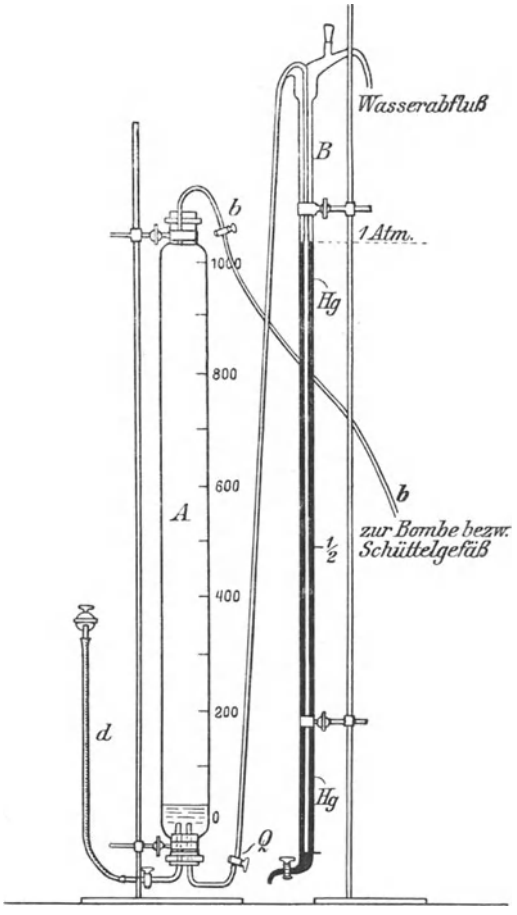



Fig. 281. Apparat von Franck.

Streng genommen müßte man mit steigendem Wasserspiegel in $A$ auch den Quecksilberregulator heben, da ja der Druck nur vom Wasserspiegel ab 76 cm beträgt, doch verändert sich das Volumen dadurch bei der geringen Höhe des Zylinders nur um einige Kubikzentimeter und auch für diese läßt sich leicht in Gestalt einer empirisch aufzustellenden Kurve, die den bei Zimmertemperatur steigenden Wasserspiegel in $A$ und den feststehenden Regulator in Beziehung setzt, eine Korrektur anbringen. Diese einfache Apparatur ist druckdicht für 4—5 Atmosphären, leicht und bequem auf einen andern Platz zu stellen und seine im Verhältnis zum Gasvolumen relativ große Länge erlaubt genaues Ablesen auch kleiner Absorptionen, so daß man mit wenigen Grammen zur Bestimmung der Zahl der aufgehobnen Doppelbindungen, der „Wasserstoffzahl", auskommt.

### 5. Addition von Wasser.

Direkte Anlagerung von Wasser wird selten beobachtet[1]).

Olefine werden durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Schwefelsäure[2]) und Wasser nach dem Schema:

$$\overset{|}{CH}=\overset{|}{CH}- + H_2SO_4 \rightarrow \overset{|}{CH_2}-\overset{|}{CH}-OSO_4 + H_2O \rightarrow \overset{|}{CH_2}-\overset{|}{CHOH} + H_2SO_4$$

in sekundäre oder tertiäre Alkohole verwandelt[3]), indem sich das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom anlagert.

Die Additionsfähigkeit der Olefine ist verschieden, manche reagieren schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure[4]) (1 Vol. $H_2SO_4 + 2$ Vol. $H_2O$), andre müssen in konzentrierter Säure gelöst und dann mit Wasser gekocht werden[5]).

Bei den ungesättigten Terpenalkoholen findet die Addition am leichtesten statt, wenn sich die Doppelbindung in der Seitenkette befindet[6]).

Gewisse ungesättigte Amine werden in gleicher Weise hydratisiert. So bildet sich Oxydecylenamin aus Menthonylamin[7]) und Oxydipropylamin aus Allylpropylamin[8]).

Trennung der Menthenole auf Grund ihrer verschiednen Additionsfähigkeit: Wallach, Ann. **356**, 218 (1907); **360**, 101 (1908).

Auch die ungesättigten aliphatischen Säuren addieren Schwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser unter Bildung der Oxysäuren abgespalten wird[9]).

Alkalien können ebenfalls bei manchen ungesättigten Säuren Wasseranlagerung vermitteln. So wird Acrylsäure beim Erhitzen mit Natronlauge in Hydracrylsäure verwandelt[10]).

$\Delta\gamma\delta$-Säuren addieren unter dem Einfluß von Lauge kein Wasser.

$\Delta\beta\gamma$-Säuren werden beim Kochen mit 10proz. Natronlauge großenteils zu $\Delta\alpha\beta$-Säuren umgelagert, wobei gleichzeitig $\beta$-Oxysäuren gebildet werden[11]).

Bei der Verseifung des Methylenmalonsäureesters mit Kalilauge erhält man die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit Wasser[12]) und ebenso findet bei der Verseifung des Benzalmalonsäureesters mit methylalkoholischem Kali Wasseranlagerung statt[13]), während in andern Fällen bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Alkohol addiert wird[14]).

---

[1]) Nef, Ann. **335**, 219 (1904).

[2]) Oder Salpetersäure: Butlerow, Ann. **180**, 245 (1876).

[3]) Berthelot, Ann. chim. phys. (3) **43**, 391 (1855). — Butlerow und Goriainow, Ann. **169**, 147 (1873).

[4]) Butlerow, Ann. **180**, 247 (1876).

[5]) Trennung der Amylene auf Grund ihrer verschiednen Additionsfähigkeit: Wischnegradsky, Ann. **190**, 354 (1878).

[6]) Wallach, Ann. **360**, 102 (1908).

[7]) Wallach, Ann. **278**, 315 (1894).

[8]) Liebermann und Paal, B. **16**, 531 (1883).

[9]) Sabanejew, B. **19**, R. 239 (1886). — Saytzew, J. pr. (2) **35**, 369 (1887). — Saytzew und Tscherbakow, J. pr. (2) **57**, 29 (1898).

[10]) Linnemann, B. **8**, 1095 (1875). — Erlenmeyer, Ann. **191**, 281 (1878).

[11]) Fittig, Ann. **283**, 51 (1894). — B. **27**, 2677 (1894).

[12]) Zelinsky, B. **22**, 3294 (1889). — Wallach, Terpene und Campher (1909), S. 56.

[13]) Blank, B. **28**, 145 (1895).

[14]) Purdie, B. **14**, 2238 (1881); **18**, R. 536 (1885). — Claisen und Crismer, Ann. **218**, 141 (1883). — Zelinsky, B. **22**, 3295 (1889). — Purdie und Marshall, B. **24**, R. 855 (1891).

Ähnlich den Mineralsäuren wirken auch die organischen Säuren. Es bilden sich, und zwar aus Kohlenwasserstoffen, die eine tertiärprimäre oder tertiärsekundäre Doppelbindung besitzen, Ester, die dann in üblicher Weise verseift werden können: Miklaschewsky, B. **24**, R. 269 (1891). — Béhal und Desgrez, C. r. **114**, 676 (1892). — Reychler, B. **29**, 696 (1896). — Wagner und Ertschikowsky, B. **32**, 2306 (1899). — D. R. P. 134 553 (1902).

Diese Veresterung findet namentlich leicht bei Gegenwart von Katalysatoren statt, so von Chlorzink (Kondakow[1]) oder von anorganischen Säuren (Bertram).

Verfahren von Bertram[2]).

Dieses vielfach angewendete Verfahren beruht auf der Bildung von Essigsäureestern durch Einwirkung von Eisessig auf Olefine bei Gegenwart von 50 proz. Schwefelsäure.

Beispiel: Hydratation des Caryophyllens[3]).

Zu einem Gemisch von 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser werden 25 g des zu hydratisierenden Kohlenwasserstoffs gegeben und 12 Stunden im Wasserbad erhitzt. Bei Operationen im größern Maßstab kann man so viel Kohlenwasserstoff eintragen, als in Lösung gehalten wird und auch die Erhitzungsdauer abkürzen. Es wird nunmehr fraktioniert im Dampfstrom destilliert, das entstandene Hydrat durch Ausfrieren und Abpressen isoliert, aus einer Retorte destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert.

Die nach Bertram erhältlichen Terpenalkohole dienen öfters zur Charakterisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, aus denen sie hervorgegangen sind, da sie gut krystallisieren und scharfe Schmelz- und Siedepunkte zeigen.

Ringsprengungen bei der Wasseranlagerung: Wallach, Ann. **360**, 84 (1908).

### 6. Addition von Alkohol[4]).

Additionen von Alkohol finden nur bei solchen Substanzen statt, die zwei konjugierte Doppelbindungen besitzen, nämlich eine Äthylenbindung und eine Carbonyl-[5]) oder tertiäre Nitro- oder Isonitrogruppe[6]).

Eine hierher gehörige Substanz, das Cyanallyl[7]) enthält an Stelle des ungesättigten Sauerstoffs dreifach gebundenen Stickstoff.

Der RO-Rest des Alkohols nimmt in allen Fällen die $\beta$-Stellung zum sauerstoffhaltigen Substituenten ein.

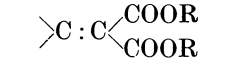
Auch sterische Behinderungen spielen bei der Additionsfähigkeit für Alkohol eine Rolle.

So addieren Acrylsäureester und seine beiden strukturisomeren Monomethylderivate und ebenso Fumarsäureester und Maleinsäureester Alkohol, dagegen nicht mehr das Dimethylderivat (Angelicasäure), ebensowenig das Phenylderivat (Zimtsäure).

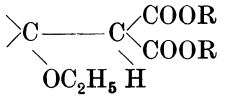
Die Anlagerung wird zumeist mit Natriumalkoholat bewirkt, selten durch Alkohol allein[5]). Besonders glatt addieren die ungesättigten Malon-

[1]) J. pr. (2) **48**, 467 (1894). — Transier, Diss. Heidelberg (1907).
[2]) D. R. P. 67 255 (1893). — Bertram und Walbaum, J. pr. (2) **49**, 7 (1894). — Aschan, B. **40**, 2752 (1907).
[3]) Wallach, Ann. **271**, 288 (1892).
[4]) Siehe auch S. 952.
[5]) Newbury und Chamot, Am. **12**, 523 (1890). — Claisen, B. **31**, 1014 (1898).
[6]) Thiele und Häckel, Ann. **325**, 1 (1902). — Meisenheimer, Ann. **323**, 205 (1902); **355**, 249 (1907).
[7]) Pinner, B. **12**, 2053 (1879).

säureester der allgemeinen Formel:



ein Molekül Natriumäthylat in ätherischer Lösung[1]), durch Wasserzusatz werden aus den entstandenen Alkoholaten die Ester:



erhalten.

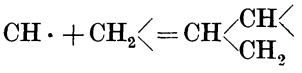
Allylessigsäure, welche die Doppelbindungen nicht in Nachbarstellung enthält, addiert auch keinen Alkohol[2]).

Stärkere Tendenz, das Wasserstoffatom des Alkohols anzulagern, als die Carbonylgruppe, besitzt die tertiäre Nitrogruppe, denn $\alpha$-Nitro-p-Nitrozimtsäureester[3]) und $\alpha$-Nitro-m-Nitrozimtsäureester addieren glatt[4]).

Addition von Alkohol unter dem Einfluß von Mineralsäuren: Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 71 (1907).

### 7. Addition andrer Substanzen.

Verbindungen mit einer reaktionsfähigen $>CH_2$-Gruppe lassen sich nach dem Schema:



an ungesättigte Säureester anlagern[5]).

Äthylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit einem Molekül Malonsäureester[6]).

Allgemeines über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester: Herrmann und Vorländer, Abhdl. Naturf. Ges. Halle **21**, 251 (1899). — Vorländer, Ann. **293**, 298 (1906). — Merwein, Ann. **360**, 323 (1908).

Ebenso glatt gelingt die Addition von Anilin[7]) und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester, Maleinsäure[8]) und Fumarsäure[9]).

Anilin wird auch leicht an ungesättigte einbasische Fettsäuren addiert (beim Erhitzen auf den Siedepunkt der Base). Die entstehenden Anilinofett-

---

[1]) Claisen und Crismer, Ann. **218**, 143 (1883). — Liebermann, B. **26**, 1876 (1893). — Hinrichsen, Ann. **336**, 202 (1904).

[2]) Purdie, Soc. **47**, 855 (1885). — Newbury und Chamot, Am. **12**, 521 (1890). — Purdie und Marshall, Soc. **59**, 468 (1891). — Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 16 (1902).

[3]) Friedländer und Mähly, Ann. **229**, 210 (1885).

[4]) Friedländer und Lazarus, Ann. **229**, 233 (1885).

[5]) Komnenos, Ann. **218**, 161 (1883). — Michael, J. pr. (2) **35**, 349 (1887). — Claisen, J. pr. (2) **35**, 413 (1887). — Auwers, B. **24**, 307 (1891). — Bredt, B. **24**, 603 (1891). — Knoevenagel und Weißgerber, B. **26**, 436 (1893). — Vorländer, B. **27**, 2053 (1894). — Walther und Schickler, J. pr. (2) **55**, 347 (1897). — Henze, B. **33**, 966 (1900). — Erlenmeyer, B. **33**, 2006 (1900).

[6]) Komnenos, Ann. **218**, 159 (1883). — Addition von Phenylessigester: Borsche, B. **42**, 4496 (1909).

[7]) Siehe auch Autenrieth und Pretzell, B. **36**, 1262 (1903). — Autenrieth, B. **38**, 240 (1905). — Blaise und Luttringer, Bull. (3) **33**, 770, 776 (1905).

[8]) Anschütz, Ann. **239**, 150 (1887).

[9]) Duden, B. **26**, 121 (1893).

säureanilide können zur Unterscheidung und Charakterisierung der Säuren benutzt werden[1]).

Aus Citraconsäure[2]), Crotonsäure[3]), Isocrotonsäure[4]), Zimtsäure[4]), Malein- und Fumarsäure[5]) können durch Kondensation mit Phenylhydrazin Pyrazolidone erhalten werden. Analog reagieren $\Delta\alpha\beta$-Aldehyde und Ketone[6]). — Addition von Hydrazin: Blaise und Maire, C. r. **142**, 215 (1906). — Riedel und Schultz, Ann. **367**, 22 (1909).

Addition von Mercaptanen an ungesättigte Verbindungen: Posner, B. **34**, 1395 (1901); **35**, 799 (1902); **37**, 502 (1904). — Posner u. Tscharno, B. **38**, 646 (1905). — Ruhemann, Soc. **87**, 17, 461 (1905). — Posner, B. **40**, 4788 (1907). — Baumgarth, Diss. Greifswald (1907).

Addition von Blausäure: Claus, Ann. **191**, 33 (1878). — Bredt und Kallen, Ann. **293**, 338 (1896). — Thiele und Meisenheimer, Ann. **306**, 247 (1899). — Lapworth, Soc. **85**, 1214 (1904). — Knoevenagel, B. **37**, 4065 (1904). — Lapworth, Soc. **89**, 945 (1906). — Clarke und Lapworth, Soc. **89**, 1869 (1906). — Bougault, C. r. **146**, 936 (1908).

Hydroxylamin[7]) wird an $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren derart addiert, daß der Wasserstoff an das $\alpha$-, der Rest NHOH an das $\beta$-Kohlenstoffatom geht[8]). Über die Konstitution des Derivats aus Zimtsäureester siehe Posner, B. **40**, 218, 227 (1907).

Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren und ungesättigte Carbonylverbindungen überhaupt siehe auch Semmler, Ätherische Öle **1**, 110 (1905). — Addition an Säuren mit konjugierten Doppelbindungen: Riedel und Schulz, Ann. **367**, 17 (1909). — Posner und Rohde, B. **42**, 2785 (1909).

Bei allen derartigen Reaktionen tritt der Wasserstoff an das $\alpha$-Kohlenstoffatom, während der übrige Rest an das $\beta$-Kohlenstoffatom wandert. Siehe Reinicke, Diss. Halle a. S. (1902).

Addition von Stickoxyden an ungesättigte Verbindungen: Wallach, Ann. **241**, 288 (1887); **248**, 161 (1888); **332**, 305 (1904). — Schmidt, B. **33**, 3241, 3251 (1900); **34**, 619, 623, 3536 (1901); **35**, 2323 (1902); **36**, 1765, 1775 (1903). — Hantzsch, B. **35**, 2978, 4120, (1902). — Ssidorenko, Russ. **38**, 955 (1906). — Demjanow, B. **40**, 245 (1907). — Wieland und Stenzl, Ann. **360**, 299 (1908). — Wallach, Terpene und Campher 1909, 71.

Addition von unterchloriger Säure: Carius, Ann. **126**, 197 (1863). — Glaser, Ann. **147**, 79 (1868). — Markownikow, Ann. **153**, 255 (1870). — Erlenmeyer und Lipp, Ann. **219**, 185 (1883). — Kablukow, B. **21**, R. 179 (1888). — Michael J. pr. (2), **60**, 463 (1899). — B. **39**, 2157 (1906). — Reformatzky, J. pr. (2), **40**, 389 (1889). — Prentice, Ann. **292**, 276 (1896). — Albitzky, J. pr. (2), **61**, 67 (1900). — Melikoff, J. pr. (2), **61**, 556 (1900). — Krassuski,

---

[1]) Blaise und Luttringer, Bull. (3) **33**, 760 (1905).

[2]) Fichter und Füeg, J. pr. (2) **74**, 307 (1906).

[3]) Knorr und Duden, B. **25**, 759 (1892).

[4]) Knorr und Duden, B. **26**, 103, 108, 117 (1893). — Cinnamenylacrylsäure: Riedel und Schulz, Ann. **367**, 30 (1909).

[5]) Knorr und Duden, B. **20**, 1107 (1887).

[6]) E. Fischer und Knoevenagel, Ann. **239**, 194 (1887). — Auwers und Müller, B. **41**, 4230 (1908).

[7]) Siehe S. 665.

[8]) Posner, B. **36**, 4305 (1903); **38**, 2316 (1905); **39**, 3515, 3705 (1906). — Harries und Haarmann, B. **37**, 252 (1904). — Posner und Oppermann, B. **39**, 3705 (1906). — Riedel und Schulz, Ann. **367**, 31 (1909). — Posner und Rohde, B. **43**, 2663 (1910).

C. **1901**, I, 996. — Wohl und Schweitzer, B. **40**, 94 (1907). — Henry, Rec. **26**, 127 (1907). — Pauly und Neukam, B. **41**, 4154, 4156 (1908).

Unterbromige Säure: Michael, B. **39**, 2158 (1906).

Unterjodige Säure: Bougault, C. r. **131**, 528 (1900); **139**, 864 (1904); **143**, 398 (1906). — Ann. chim. phys. (8), **14**, 145 (1908).

Nur $\Delta\beta\gamma$- und $\Delta\gamma\delta$-Säuren addieren unterjodige Säure, unter Bildung von Jodlactonen, aus denen man mit Zink und Essigsäure die ungesättigten Säuren regenerieren kann.

Addition von Bisulfit: Kohler, Am. **31**, 243 (1904). — Knoevenagel, B. **37**, 4038 (1904). — Dupont und Labaune, Roure-Bertrand Fils, B. (3), **7**, 3 (1913). Viele ungesättigte Säuren verbinden sich mit Natriumbisulfit nach der Gleichung:

$$R \cdot CH : CHCHR' + SO_3HNa = RCH_2 \cdot CHCH(SO_3Na) \cdot R'.$$

Die Vereinigung erfolgt um so leichter, je elektronegativer die Säure ist. Daher reagieren aromatische Säuren und Dicarbonsäuren vom Fumar- und Maleinsäuretypus leicht, Ölsäuren fast gar nicht. Neutralsalze (NaCl, $KNO_3$ usw.) vergrößern die Reaktionsgeschwindigkeit. Die entstehenden Sulfosäuren sind sehr leicht in Wasser löslich und schwer (durch Lauge bei 160°) wieder spaltbar[1]).

Addition von Ammoniak (aliphatischen Aminen): Sokoloff und Latschinoff, B. **7**, 1387 (1874). — Engel, C. r. **104**, 1621, 1805 (1887); **106**, 1677 (1888). — Körner und Menozzi, Gazz. **17**, 226 (1887); **19**, 422 (1889). — Wender, Gazz. **19**, 437 (1889). — Guareschi, B. **28**, R. 160 (1895). — D. P. R. 98705 (1898). — E. Fischer und Röder, B. **34**, 3755 (1901). — Koehl und Dinter, B. **36**, 172 (1903). — Hochstetter und Kohn, M. **24**, 773 (1903). — E. Fischer und Schlotterbeck, B. **37**, 2357 (1904). — Kohn, M. **25**, 135 (1904). — Hinrichsen und Triepel, Ann. **336**, 213 (1904). — E. Fischer und Raske, B. **38**, 3607 (1905). — Blaise und Maire, C. r. **142**, 215 (1906). — Riedel, Ann. **361**, 96 (1908). — Riedel und Schultz, Ann. **367**, 15 (1909).

Addition von Schwefelwasserstoff: Varrentrapp, B. **9**, 469 (1876). — Wallach, Ann. **279**, 385, 388 (1894); **343**, 32 (1905). — Terpene und Campher 1909, 62. — Schweflige Säure: Königs und Schönewald, B. **35**, 2980 (1902). — D. R. P. 236 386 (1911).

### e) Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen.

$\beta\gamma$-ungesättigte Säuren lagern sich beim andauernden (10—20stündigen) Kochen mit 10—15proz. wäßriger oder alkoholischer Lauge unter Verschiebung der Doppelbindung in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren um[2]).

---

[1]) Strecker, Ann. **154**, 63 (1870). — Messel, Ann. **157**, 15 (1871). — Wieland, Ann. **157**, 34 (1871). — Labbé, Bull. (3) **21**, 1077 (1899). — Bougault, Ann. chim. phys. (8) **15**, 499 (1909). — Bougault und Mouchel-la-Fosse, C. r. **156**, 396 (1913). — Journ. Pharm. Chim. (7) **7**, 473 (1913).

[2]) Baeyer, Ann. **251**, 268 (1889). — Rupe, Ann. **256**, 22 (1889). — Ruhemann und Dufton, Soc. **57**, 373 (1890); **59**, 750 (1891). — Fittig, B. **24**, 82 (1891); **26**, 40, 2079 (1893); **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 und Lingg, B. **31**, 2249 (1898). — Buchner, B. **31**, 2242 (1898). — Hans Meyer, M. **23**, 24 (1902).

Dieser Prozeß ist indessen umkehrbar, so daß nie mehr als 80% $\alpha\beta$-ungesättigte Säure gebildet werden[1]). Als Nebenprodukt entstehn $\beta$-Oxysäuren.

Auch beim Erhitzen mit Chinolin werden die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren zum Teil in $\beta\gamma$-ungesättigte umgewandelt[2]).

Dagegen ist Kalilauge auf Säuren, deren Doppelbindung noch weiter vom Carboxyl entfernt ist, selbst bei 180° ohne Einwirkung[3]).

Die Spaltung ungesättigter Säuren durch die Kalischmelze ist natürlich nicht zu Konstitutionsbestimmungen verwertbar[4]).

Theorie der Umlagerung von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$-ungesättigte: Thiele, Ann. **306**, 119 (1899). — Knoevenagel, Ann. **311**, 219 (1900). — Erlenmeyer jun., Ann. **316**, 79 (1901).

Ungesättigte labile Säuren (Maleinsäure, Angelicasäure, Isocrotonsäure) werden durch Spuren von Brom im Sonnenlicht sehr schnell in die beständigen Isomeren umgelagert. Fittig, B. **26**, 46 (1893). — Wislicenus, Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **1895**, 489. — C. **1897** (2), 259.

Von Jod und gelbem Phosphor werden $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren nicht verändert, $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigte addieren JOH und bilden Jodlactone[5]), ebenso bei Einwirkung von Jod auf die in wäßriger gesättigter Natriumcarbonatlösung gelösten Säuren. Ist Natriumcarbonat in sehr großem Überschuß vorhanden, so verläuft die Reaktion anders; es entsteht dann z. B. aus Phenylisocrotonsäure quantitativ Benzoylacrylsäure[6]).

$\alpha\beta$-ungesättigte Säuren addieren (im Dunkeln) Brom viel langsamer als die andern, die in wenig Minuten fast quantitativ reagieren[7]).

Bei 5 Minuten langem Kochen mit 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1, D = 1.84) gehn die $\Delta\beta\gamma$-Säuren in isomere $\gamma$-Lactone über, die $\Delta\alpha\beta$-Säuren dagegen nicht. Letztere sind durch Soda aus der ätherischen Lösung extrahierbar, während die Lactone gelöst bleiben (Fittig[8]).

Fichter[9]) hat gemeinsam mit Gisiger und Kiefer festgestellt, daß die von Fittig zur Trennung von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren angewendete heiße verdünnte Schwefelsäure in einzelnen Fällen die $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren umlagert. Die von Fittig und seinen Mitarbeitern untersuchten Säuren mit gerader Kette verändern sich nicht unter diesen Umständen, wohl aber die am $\beta$-Kohlenstoffatom alkylierten Acrylsäuren, indem sie eine Verschiebung der doppelten Bindung nach rückwärts erleiden. Es entstehn erst $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren, und diese werden dann durch die heiße Schwefelsäure in $\gamma$-Lactone umgewandelt. So wurden $\beta$-Methyl-$\beta$-äthylacrylsäure und $\beta$-Diäthylacrylsäure speziell untersucht; die hier eintretenden Umlagerungen sind folgende:

---

[1]) Fittig, B. **24**, 82 (1891); **26**, 40 (1893); **27**, 267 (1894). — Ann. **283**, 51, 279 (1894). — Nach Bougault, C. r. **152**, 196 (1911) geht die Phenyl-$\alpha\beta$-pentensäure nicht in $\beta\gamma$-, sondern in $\gamma\delta$-Phenylpentensäure über (zu höchstens 50%).

[2]) Rupe, Ronus und Lotz, B. **35**, 4265 (1902). — Rupe und Pfeiffer, B. **40**, 2813 (1907). — Siehe auch S. 958.

[3]) Holt, B. **24**, 4124 (1891). — Fittig, Ann. **283**, 80 (1893).

[4]) Siehe hierzu S. 431.

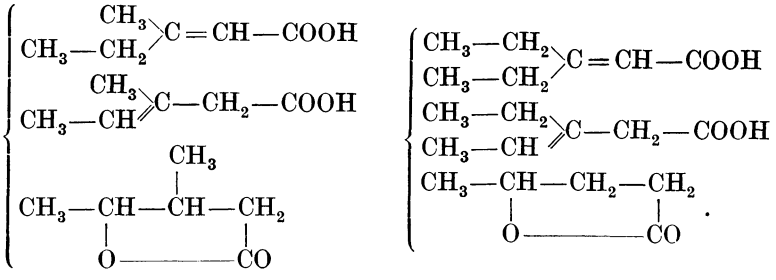
[5]) Bougault, C. r. **139**, 864 (1905). — Ann. chim. phys. (8) **14**, 145 (1908).

[6]) Bougault, Ch. Ztg. **32**, 258 (1908).

[7]) Sudborough und Thomas, Proc. **23**, 147 (1907).

[8]) B. **27**, 2667 (1894). — Ann. **283**, 51 (1894). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 106 (1910). — Bougault, C. r. **157**, 403 (1913).

[9]) Ch. Ztg. **31**, 802 (1907). — Gisiger, Diss. Basel (1905). — Bernouilli, Diss. Basel (1908), S. 49. — Fichter, Kiefer und Bernouilli, B. **42**, 4710 (1909).



Rupe beobachtete bei gewissen geradkettigen, $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren auch beim Kochen mit Pyridin oder Chinolin Verschiebung der doppelten Bindung; diese Säuren sind aber gegen heiße Schwefelsäure beständig. Die $\beta$-alkylierten Acrylsäuren dagegen repräsentieren eine Klasse von $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren, die gegen Pyridin oder Chinolin beständig sind, sich aber mit heißer (62proz.) Schwefelsäure in $\gamma$-Lactone umsetzen.

Nach Blaise und Luttringer[1]) bewirkt 80—100proz. Schwefelsäure beim längern Erhitzen unter Umständen diese Wanderung der Doppelbindung auch bei $\alpha$-Alkylacrylsäuren.

Im Gegensatz zu den übrigen $\Delta\beta\gamma$-Säuren gehn Säuren vom Typus der Vinylessigsäure, z. B. $CH_2 : CR \cdot C(CH_3)_2COOH$, bei denen sich also die Doppelbindung am Ende der Kette befindet, unter Wasseranlagerung in $\beta$-Oxysäuren über, die dann weiter im Sinn der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CROH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH = CH_3 \cdot CR : C(CH_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

zerfallen.

Vinylessigsäure selbst geht in Crotonsäure über[2]):

$$CH_2 : CH \cdot CH_2COOH = CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH .$$

Die $\Delta\alpha\beta$-Säuren schmelzen höher und sieden um 8° höher als die isomeren $\Delta\beta\gamma$-Säuren.

Zur Unterscheidung von Propenylgruppe ($—CH : CH \cdot CH_3$) und Allylgruppe ($—CH : CH_2$) in aromatischen Verbindungen dienen folgende Reaktionen:

1. Das Verhalten gegen Alkalien und Säuren.

Durch Kochen mit Alkalien[3]) oder Baryt, am besten alkoholischem[4]) Kali oder trocknem Natriumäthylat[5]), resp. durch Kochen über metallischem Natrium, werden die Allyl- in Propenylverbindungen umgewandelt.

Noch leichter (mit Halogenwasserstoffsäuren schon bei 80°) erfolgt diese Umlagerung durch Säuren[6]).

---

[1]) C. r. **140**, 148 (1905). — Bull. (3) **33**, 816 (1905). — Kondakow, B. **24**, R. 668 (1891). — Blaise und Köhler, C. r. **148**, 1772 (1909).

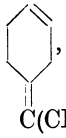
[2]) Fichter und Sonneborn, B. **35**, 940 (1902). — Blaise und Courtot, Bull. (3) **35**, 580 (1906).

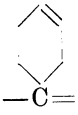
[3]) Ciamician und Silber, B. **21**, 1621 (1888); **23**, 1160 (1890). — Ginsberg, B. **21**, 1192 (1888). — Eijkman, B. **23**, 859 (1890). — Tiemann, B. **24**, 2871 (1891). — Einhorn und Frey, B. **27**, 2455 (1894). — Tiemann und Schmidt, B. **30**, 29 (1897). — Harries und Roeder, B. **32**, 3371 (1899). — Thoms, B. **36**, 3447 (1903). — Arch. **242**, 334 (1904). — Semmler, B. **41**, 2184 (1908). — Hoering und Baum, B. **42**, 3076 (1909).

[4]) Eventuell amylalkoholischem Kali: Tiemann, B. **24**, 2870 (1891).

[5]) Angeli, Gazz. **23**, II, 101 (1893).

[6]) Blaise, C. r. **138**, 636 (1904). — Wallach, Ann. **359**, 278 (1908). — Auwers und Hessenland, B. **41**, 1808 (1908).

Bei Terpenkohlenwasserstoffen und -ketonen wandert dabei die Doppelbindung in den Kern[1]), einerlei ob die Doppelbindung semicyclisch war, wie im Terpinolen:  , oder sich in der Seitenkette befand, wie im Dipenten:



2. Die Tatsache, daß sich nur die Propenylderivate mit Pikrinsäure verbinden[2]).

3. Die leichte Verharzung der Allylderivate beim Kochen mit konzentrierter Ameisensäure[3]) oder andern sauren Reagenzien[4]).

4. Das Verhalten bei der Reduktion: Siehe S. 940, Anm. 5.

5. Der Siedepunkt der „Iso"verbindungen (Propenylverbindungen) liegt höher, sie haben auch ein höheres spezifisches Gewicht. Die Molekularrefraktion zeigt bedeutende Exaltation, die Verbrennungswärme ist geringer[5]).

6. Die Allylverbindungen geben mit Mercuriacetat das Acetomercuriadditionsprodukt:

$$\dot{R}C_3H_5\begin{matrix}HgC_2H_3O_2\\OH\end{matrix},$$

während die Propenylverbindungen unter Reduktion des Quecksilbersalzes die entsprechenden Glykole $R \cdot C_3H_5(OH)_2$ liefern.

Die Acetomercuriverbindungen sind in Äther unlöslich und mit Wasserdampf nicht flüchtig. Läßt man nun auf ein Gemisch von Allyl- und Propenylverbindung eine zur völligen Umsetzung nicht ausreichende Menge Mercuriacetat einwirken, so entsteht zunächst das Derivat der Allylverbindung, worauf man die Propenylverbindung durch Wasserdampfdestillation oder Ätherextraktion entfernen kann. Aus der Acetomercuriverbindung läßt sich die Allylverbindung durch Einwirkung von Zink und Natronlauge regenerieren[6]). — Das Verfahren dient zur Isolierung von Terpenen.

7. Verhalten gegen Ozon: Semmler und Bartelt, B. **41**, 2751 (1908).

## 2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung.

Bei der quantitativen Bestimmung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen wird man auf den Charakter der Substanz Rücksicht nehmen.

Befinden sich in der Nähe der Doppelbindung positive Reste, so wird man

---

[1]) Wallach, Ann. **239**, 24, 33 (1887); **286**, 130 (1895); **360**, 29 (1908).

[2]) Bruni und Tornani, Atti Linc. (5) **13**, II, 184 (1904). — Rimini, Gazz. **34**, II, 281 (1904). — Thoms, B. **41**, 2760 (1908). Siehe auch S. 39.

[3]) Weitre Methoden zur Unterscheidung dieser Atomgruppen siehe: Eijkman, B. **23**, 862 (1890). — Angeli und Rimini, Gazz. **23**, II, 124 (1893); **25**, II, 188 (1895). — Balbiano und Paolini, Rend. Linc. **11**, II, 65 (1902); **12**, II, 285 (1903). — Balbiano und Müller, B. **35**, 114 (1902). — Auwers und Paolini, B. **35**, 2994 (1902). — Rimini, Gazz. **34**, II, 283 (1904). — Vorländer, Ann. **341**, 1 (1905). — Semmler, B. **41**, 2185 (1908). — Kobert, Z. anal. **47**, 711 (1908). — Thomas, B. **41**, 2760 (1908).

[4]) Hoering und Baum, B. **41**, 1915 (1908).

[5]) Eijkman, B. **23**, 855 (1890). — Brühl, B. **40**, 885, 889 (1907).

[6]) Balbiano, B. **36**, 3575 (1903). — Gazz. **36**, I, 237, 268, 276, 281, 286 (1906). — B. **42**, 1502 (1909); **48**, 394 (1915). — Siehe auch Leys, Bull. (4) **1**, 262, 543 (1907). — Tausz, Diss. Karlsruhe (1911). — Grimaldi und Prussia, Ann. ch. appl. **1**, 324 (1914).

negative Addenden (Brom, Chlorjod) anlagern; im entgegengesetzten Fall studiert man das Verhalten der Substanz gegen nascierenden Wasserstoff.

### a) Addition von Brom an Doppelbindungen[1]).

Von den zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagnen Methoden erscheint die von McIlhiney[2]) als die verwertbarste, da sie gestattet, neben dem addierten auch das gleichzeitig substituierte, bzw. das als Bromwasserstoff wieder abgespaltene Brom zu bestimmen. Es werden folgende Lösungen verwendet:

$^1/_3$n-Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung,
$^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung,
2proz. Kaliumjodatlösung,
10proz. Jodkaliumlösung.

0.25—1 g Substanz werden in einer 500 ccm fassenden Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst oder suspendiert, überschüssige Bromlösung (20 ccm) zugefügt, die Flasche verschlossen und ins Dunkel gestellt. Nach 18 Stunden wird die Flasche in eine Kältemischung gebracht, um partielles Vakuum zu erzeugen. In den Stopfen ist ein Geißlerhahn mit Ansatzrohr eingeschmolzen, das man in Wasser tauchen läßt. Öffnet man den Hahn, so wird Wasser in die Flasche eingesaugt, das die Bromwasserstoffsäure löst[3]). Man saugt etwa 25 ccm Wasser ein, verschließt den Hahn und schüttelt gut um.

Nun werden 20—30 ccm Jodkaliumlösung zugefügt und das in Freiheit gesetzte Jod nach Zusatz weiterer 75 ccm 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, die durch eine blinde Probe gleichzeitig bestimmt wird.

Nach Beendigung der Titration setzt man 5 ccm Kaliumjodatlösung zu, wodurch die der entstandenen Bromwasserstoffsäure äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird.

Man titriert diese Jodmenge und findet so die Menge Brom, welche substituiert hat.

Alle benutzten Reagenzien müssen neutral reagieren.

Crossley und Renouf[4]) empfehlen den nachfolgend beschriebnen Apparat (Fig. 282).

---

[1]) Allen, Analyst **6**, 177 (1881). — Commerc. org. Analysis, Second. edit. **2**, 383. — Mills und Snodgrass, Soc. Ind. **2**, 436 (1883). — Mills und Akitt, Soc. Ind. **3**, 65 (1884). — Levallois, C. r. **99**, 977 (1884). — Journ. Pharm. Chim. **1**, 334 (1887). — Halphen, Journ. Pharm. Chim. **20**, 247 (1889). — Schlagdenhaufen und Braun, Mon. sc. **1891**, 591. — Obermüller, Z. physiol. **16**, 143 (1892). — McIlhiney, Am. soc. **16**, 275 (1894). — Klimont, Ch. Ztg. **18**, 641, 672 (1894). — Ch. Rev. **2**, 2 (1894). — Hehner, Ch. Ztg. **19**, 254 (1895). — Analyst **20**, 40 (1895). — Z. ang. **8**, 300 (1895). — Haselhoff, Z. Unters. Nahr. Gen. **1897**, 235. — Evers, Pharm. Ztg. **43**, 578 (1898). — Schreiber und Zelsche, Ch. Ztg. **23**, 686 (1899). — Weger, Ch. Ind. **28**, 24 (1905). — Petroleum **2**, 101 (1906). — Telle, Journ. Pharm. Chim. (6) **21**, 111 (1905). — Moßler, Z. Öst. Apoth.-Ver. **45**, 267, 283 (1907).

[2]) Am. soc. **21**, 1087 (1899). — Bedford, Diss. Halle (1906), S. 24. — Remington und Lancaster, Pharm. Journ. (4) **29**, 146 (1909). — Erdmann und Bedford, B. **42**. 1393 (1909). — Vaubel, Ch. Ztg. **34**, 978 (1910). — Z. ang. **23**, 2078 (1910). — Klimont und Neumann, Pharm. Post, **44**, 587 (1911). — Wolff, Pharm. Ztg. **58**, 470 (1913).

[3]) Dieses Verfahren, das ein etwas unbequemeres Vorgehn nach McIlhiney ersetzt, ist recht praktisch.

[4]) Soc. **93**, 648 (1908).

In den Kolben *A* wird die genau gewogne Substanz (1—1.5 g) in ca. 30 ccm trocknem Chloroform oder einem andern passenden Lösungsmittel gelöst und der Kolben mit einem gewöhnlichen Kork verschlossen.

Der Scheidetrichter *C* wird mit dem angeschmolzenen, eingeschliffenen Stopfen *b* an *B* gesteckt und ca. 25—30 g trocknes Chloroform und 3—4 g Brom genau hineingewogen.

Dann wird *B* gegen *A*, das mittels *a* angesetzt wird, ausgetauscht, die Bromabsorption durchgeführt, dann wieder *A* gegen *B* ausgetauscht und die unverbrauchte Bromlösung zurückgewogen.

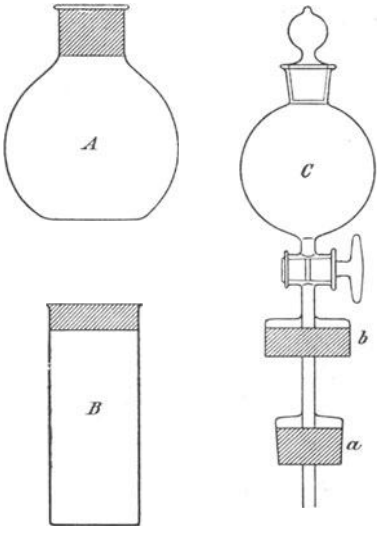


Fig. 282. Apparat von Crossley und Renouf.

Methode von Klimont und Neumann[1]).

Wenn man auf hydroaromatische, ungesättigte Verbindungen Brom nach der Gleichung:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,Br_2$$

einwirken läßt, so erhält man in der Terpenreihe quantitative Addition an die Doppelbindung. Der Zusatz von Schwefelsäure verhindert die Bildung von Bromoxylverbindungen. Man löst einige Zehntel Gramme Terpen in Chloroform, versetzt mit einer gemessenen Menge einer wäßrigen Lösung von Kaliumbromid und Bromat nach obiger Gleichung, setzt Schwefelsäure (1 : 2) zu und schüttelt um. Nach Zusatz von Jodkalium im Überschuß wird das in Freiheit gesetzte Jod titriert.

### b) Addition von Chlorjod (Bromjod).

v. Hübl[2]) hat die Fähigkeit einer alkoholischen Jodlösung, bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den un-

[1]) Pharm. Post **44**, 587 (1911).

[2]) Dingl. **253**, 281 (1884). — Morawski und Demski, Dingl. **258**, 51 (1885). — Benedikt, Z. f. chem. Ind. **1887**, Heft 8. — Lewkowitsch, B. **25**, 66 (1892). — Welmans, Pharm. Ztg. **38**, 219 (1893). — Ephraim, Z. ang. **1895**, 254. — Wijs, Z. ang. **1898**, 291. — B. **31**. 750 (1898). — Ch. Rev. **1898**, 137; **1899**, 5. — Z. Unters. Nahr. Gen. **5**, 497 (1902). — Henriques und Künne, B. **32**, 387 (1899). — Fulda, M. **20**, 711 (1899). — Kitt, Die Jodzahl, Springer, Berlin 1901. — Ch. Rev. **10**, 98 (**1903**). — Hanuš, Z. Unters. Nahr. Gen. **4**, 913 (1901) (mit Bromjod). — Gomberg, B. **35**, 1840 (1902). — Tolman und Munson, Am. soc. **25**, 244, 954 (1903). — Sanglè-Ferriere und Cuniasse, Journ. Pharm. Chim. (6) **17**, 169 (1903). — Teychené, Journ. Pharm. Chim. (6) **17**, 371 (1903). — Millian, Seifens.-Ztg. **31**, 77 (1904). — Archbutt, Ch. Ind. **23**, 306 (1904). — Panchaud, Schweizer Wochenschr. f. Pharm. **42**, 113 (1904). — Hudson-Cox und Simmons, Analyst **29**, 175 (1904). — Harvey, Ch. Ind. **23**, 306 (1904). — Ingle, Ch. Ind. **23**, 422 (1904). — Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 98 (1905). — Van Leent, Z. anal. **43**, 661 (1905). — Deiter, Apoth.-Ztg. **20**, 409 (1905). — Graefe, Petroleum **1**, 631 (1906). — Popow, Russ. **38**, 1114 (1907). — Mascarelli und Blasi, Gazz. **37**, I, 113 (1907). — Leys, Bull. (4) **1**, 633 (1907). — Richter, Z. ang. **20**, 1610 (1907). — Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette, 5. Aufl., Jul. Springer (1908), S. 145. — Remington und Lancaster, Pharm. Journ. (4) **29**, 146 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, Ann. **378**, 84, 106 (1910). — Muller, Bull. (4) **21**, 1008 (1912). — Meigen und Winogradow, Z. ang. **27**, 241 (1914).

gesättigten 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 angewendeten 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 usw. ein wertvolles analytisches Hilfsmittel. Sie kann sich gelegentlich auch für wissenschaftliche Zwecke verwendbar erweisen.

Reagenzien. 1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, anderseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95proz. fuselfreiem Alkohol gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und diese beiden Lösungen wohlverschlossen getrennt aufgehoben. 24 Stunden vor Beginn des Versuchs werden gleiche Teile der Lösungen vermischt.

2. Natriumhyposulfitlösung. Sie enthält im Liter ca. 24 g Salz. Ihr Titer wird nach Volhard in folgender Weise auf Jod gestellt: Man löst 3.874 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser auf und läßt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in die man vorher 10 ccm 10proz. Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikzentimeter Bichromatlösung macht dann genau 0.01 g Jod frei. Man läßt nun von der zu titrierenden Hyposulfitlösung aus einer Bürette so viel zufließen, daß die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, setzt etwas Stärkekleister hinzu und läßt unter kräftigem 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, oder vielleicht besser Tetrachlorkohlenstoff[1]).

4. Jodkaliumlösung. Sie enthält 1 Teil Salz in 10 Teilen Wasser.

5. Stärkelösung, frisch bereitet.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt die Substanz — 0.5 bis 1 g — in eine 500—800 ccm fassende, gut schließende Stöpselflasche, löst in ca. 10 ccm Chloroform und läßt mittels der in die Vorratsflasche eingesetzten Pipette 25 ccm Jodlösung zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch 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 ccm 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 stehn, versetzt mit mindestens 20 ccm Jodkaliumlösung, schwenkt um und fügt 300—500 ccm 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 sind. Nun wird etwas Stärkekleister zugesetzt und zu Ende titriert.

[1]) Levi und Manuel, Collegium (1909), S. 34. — Man reinigt den Tetrachlorkohlenstoff mit Natriumthiosulfat- oder Jodlösung. — Siehe S. 22.

Gleichzeitig mit der Ausführung der Bestimmung wird zur Titerstellung der Jodlösung eine blinde Probe mit 25 ccm derselben vollkommen konform der eigentlichen Bestimmung ausgeführt und die Titerstellung unmittelbar vor oder nach der Bestimmung der Jodzahl vorgenommen.

Die zahlreichen Modifikationen, die für die Ausführung der Hüblschen Methode vorgeschlagen sind[1]) (siehe die Literaturzusammenstellung auf S. 961), haben zu keinen wesentlichen Verbesserungen geführt; die Methode gibt nur dort quantitativ befriedigende Resultate, wo sich (wie bei den Säuren der Fettreihe, dem Cholesterin usw.) stark positive Reste in der Nähe der Doppelbindung befinden; sie ist aber auch in fast allen andern Fällen wenigstens qualitativ sehr wohl zu verwerten.

Am besten[2]) hat sich noch die

Modifikation von Wijs

bewährt: 13 g Jod werden in 1 l Essigsäure gelöst, filtriert und langsam so viel Chlor eingeleitet, bis der Titer verdoppelt ist, was sich auch am Farbenumschlag erkennen läßt[3]).

Mit dieser Lösung arbeitet man ganz wie mit der Hüblschen, nur ist die Reaktion in sehr viel kürzerer Zeit (meist schon nach einigen Minuten) beendet. — Oftmals empfiehlt es sich, zum Lösen der Substanz an Stelle von Chloroform Tetrachlorkohlenstoff zu nehmen[4]).

Da auch die

Methode von Hanuš

in letzterer Zeit viele Anhänger gefunden hat[5]), sei sie im folgenden nach der Vorschrift der schweizerischen Pharmakopöe mitgeteilt:

6.35 g zerriebnes Jod werden in ein 50 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht und dazu 4.0 g Brom gewogen. Es wird nun unter beständigem Umschwenken vorsichtig erwärmt, bis die Masse flüssig ist. Dann wird unter fortgesetztem Umschwenken rasch abgekühlt und nach vollständigem Erkalten das entstandene Bromjod in Eisessig gelöst. Nun wird die Lösung mit Eisessig auf 500 ccm ergänzt.

Zur Bestimmung der Jodzahl werden die betreffenden Mengen in eine 200 ccm fassende Flasche (mit eingeschliffenem Glasstopfen) eingewogen, die Substanz in 15 ccm Chloroform gelöst und aus einer Bürette 25 ccm Bromjodlösung zugegeben. Es wird tüchtig durchgeschüttelt und 15 Minuten stehn gelassen. Nach dieser Zeit gibt man 15 ccm 10proz. Kaliumjodidlösung hinzu und titriert unter tüchtigem Schütteln mit $^1/_{10}$n-Natriumthiosulfat, bis die wäßrige Lösung farblos ist.

---

[1]) Erwähnt sei nur noch, daß die offizielle französische Methode der Fettanalyse die Anwendung von mit Jodwasserstoffsäure angesäuerter Jodlösung vorschreibt, die folgendermaßen dargestellt wird: 50 g resublimiertes Jod werden in 800 ccm 95proz. Alkohol gelöst, 10 ccm Jodwasserstoffsäure (30 Bé) zugegeben und mit 95proz. Alkohol auf einen Liter aufgefüllt. Man filtriert und bewahrt in gut verschlossenen Flaschen in der Kälte und im Dunkeln auf. Knapp vor Gebrauch wird die gleiche Menge Sublimatlösung zugemischt. Auguet, Ann. falsif. **5**, 459 (1912).

[2]) Siehe auch Remington und Lancaster, Pharm. Journ. (4) **29**, 146 (1909). — Marcille, Ann. falsif. **3**, 417 (1910). — Auguet, Ann. falsif. **5**, 459 (1912).

[3]) Dubovitz empfiehlt, im Liter 7.8 g Jodtrichlorid und 8.5 g Jod aufzulösen. Ch. Ztg. **38**, 1111 (1914).

[4]) Siehe Anm. 1, S. 962.

[5]) Sie ist z. B. für die Pharm. helvetica Edit. IV vorgeschrieben. — Siehe auch Haller, Diss. Bern (1907), S. 25. — Mascarelli und Blasi, Gazz. **37**, I, 113 (1907). — Tschirch und Gauchmann, Arch. **246**, 555 (1908).

Zu gleicher Zeit wird ein blinder Versuch ausgeführt, um den Titer der Jodlösung zu ermitteln. Es werden einfach zu 15 ccm Chloroform 25 ccm Bromjodlösung gegeben und auf die gleiche Weise titriert.

25 ccm BrJ verbrauchen T ccm Natriumhyposulfit,
25 ccm BrJ + p g Substanz verbrauchen t ccm „
p g Substanz verbrauchen also (T — t)ccm „

1 ccm $Na_2S_2O_3 = 0{,}0127$ J

$$\text{Jodzahl} = \frac{100 \times [(T - t) \cdot 0.0127]}{p}.$$

An Stelle der Zahl 0.0127 ist der jeweilige Titer der Thiosulfatlösung, berechnet auf Jod, zu setzen.

Fumar- und Maleinsäure addieren gar kein Jod[1]), Crotonsäure 8%[2]), Zimtsäure 33%[3]), Styracin 43%, Allylalkohol 85%[2]).

Von den isomeren Ölsäuren geben:

| | die Jodzahl |
|---|---|
| 2.3-Ölsäure . . . . . | 9 |
| 3.4- „ . . . . . | 16.3 |
| 4.5- „ . . . . . | 27 |
| Die gewöhnliche „ . . . . . | 89,4. |

Die Jodabsorption steigt also in dem Maß, als die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt[4]). — Siehe dazu Ponzio, Gazz. **42**, II, 92 (1912).

### Chlorzahl.

Zlatarow[5]) benutzt als Chlorüberträger Phenyljodidchlorid. Es werden z. B. 0.25 g Triolein mit 60 ccm mit Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff 4 Stunden stehn gelassen, dann gemessene Mengen (40 ccm) Rhodankaliumlösung (1 ccm = 0.05 g Ag) und Eisenalaun als Indicator zugesetzt und mit Silbernitratlösung (1 ccm = 0.01 g Ag) titriert. Gleichzeitig wird eine blinde Probe gemacht. Der Unterschied beider Versuche ergibt die Menge des addierten Chlors.

Die Nachprüfung im Prager Deutschen Universitäts-Laboratorium ergab ziemlich schwankende Werte. Das Verfahren muß jedenfalls noch weiter ausgearbeitet werden.

### c) Addition von Wasserstoff[6]).

Um die Menge des Wasserstoffs zu messen, der von dem zu untersuchenden Reduktionsmittel (Zink, Magnesium usw.) entwickelt wird, kann man sich eines von Morse und Keißer[7]) angegebnen Apparats bedienen, den man nach Bedarf entsprechend modifiziert.

Das von der Flasche *A* kommende Rohr (Fig. 283) ist bei *B* ausgezogen, und unterhalb der Verengung ist ein Stopfen von Glaswolle eingeführt. Die übrigen Teile des Apparats bedürfen keiner Beschreibung.

---

[1]) Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats. II. Edit., S. 176.
[2]) Gomberg, B. **35**, 1840 (1902).
[3]) Fulda, M. **20**, 711 (1899). Dort auch weitre Angaben.
[4]) Eckert und Halla, M. **34**, 1817 (1913).
[5]) Z. Unters. Nahr. Gen. **26**, 348 (1913).
[6]) Siehe hierzu vor allem auch S. 943 ff.
[7]) Am. **6**, 349 (1885). — Über die Wertbestimmung von Zinkstaub siehe auch S. 918. — Verschiedene Wirkungsweise der einzelnen Zinkstaubsorten: Bamberger, B. **27**, 1549 (1894). — Harries und Haarmann, B. **48**, 37 (1915).

Zuerst wird eine gewogne Menge Reduktionsmittel (Zn, Al usw.) in die Flasche gebracht. Dann wird der Quetschhahn *E* geöffnet und der ganze Apparat mit Wasser gefüllt. Nun überzeugt man sich davon, ob unter dem Stopfen *F* oder in der Glaswolle Gasblasen sitzen. Wenn dies der Fall ist, lassen sie sich gewöhnlich leicht vertreiben. Falls sie sich nicht in andrer 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 Gasleitungsrohrs und läßt den größern Teil des Wassers, der in *D* zurückbleibt, durch den Apparat fließen. Schwefelsäure von der im Laboratorium gewöhnlich benutzten Konzentration (1 Teil Schwefelsäure auf 4 Teile Wasser) wird in das Reservoir *D* gegossen, bis es nahezu voll ist. Dann wird *E* geöffnet und das Wasser, das den Apparat anfüllt, durch Schwefelsäure verdrängt. Die Einwirkung der Säure auf das Metall läßt sich durch Erwärmen, Zufügen einer Spur Platinchloridlösung usw. befördern.

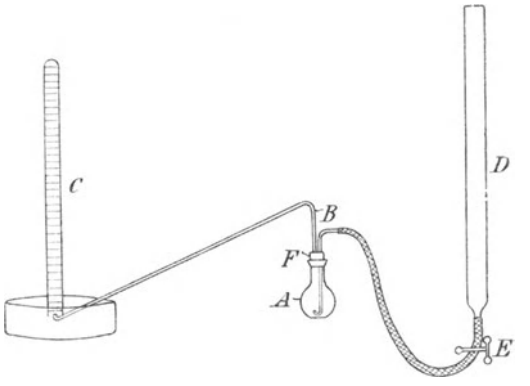


Fig. 283. Apparat von Morse und Keißer.

Wenn statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet wird, empfiehlt es sich, dem Wasser in der Meßröhre etwas Ätznatron zuzusetzen.

Wenn die Reaktion beendigt ist, öffnet man *E* und entfernt den Inhalt der Flasche durch das Gasleitungsrohr. Schließlich wird die Meßröhre in einen Zylinder mit Wasser gebracht und das Volum des Gases abgelesen.

Über den Apparat von Kaufler siehe S. 921.

De Koninck[1]) hat ebenfalls einen Apparat konstruiert, der auch noch analogen Zwecken dienen kann. Die zu analysierende Substanz wird in den Kolben *A* gebracht, man setzt dann den Aufsatz auf den Kolben und füllt bei geschlossenem unterm Hahn in die weitere Aufsatzröhre das die Zersetzung bewirkende Reagens, z. B. verdünnte Säure, ein und schließt den obern Hahn. Die Hähne an der Bürette *B* sind geöffnet; man füllt *B* mit Hilfe des Gefäßes *C* bis zur Nullmarke, die an dem Capillarrohr oberhalb der Erweiterung der Bürette angebracht ist, mit Wasser, schließt die Verbindung mit der äußern Luft ab und läßt durch Öffnen des untern Hahns am Aufsatzrohr das Reagens in den Kolben einlaufen. Alles übrige ergibt sich leicht aus der Figur. Der erweiterte Teil der Bürette *B* faßt 125, der graduierte 75 ccm. *D* ist ein durch kleine Messingfedern festgehaltenes Spiralgefäß, das als Kühler für das entwickelte Gas dient.

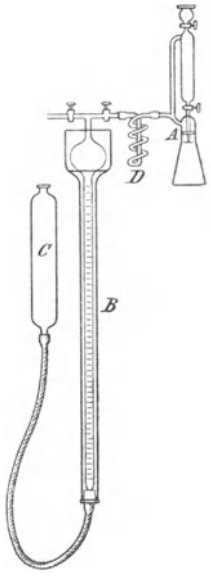


Fig. 284. Apparat von De Koninck.

[1]) Bull. Ass. Belge des chim. **17**, 112 (1903). — Siehe hierzu Wohl, B. **37**, 451 (1904).

In den meisten Fällen wird man übrigens auch mit dem S. 924 beschriebenen Verfahren von Baeyer und Villiger auskommen[1]).

### Methode von Bedford[2]).

Es ist dies eine Modifikation des von Sabatier und Senderens[3]) angegebnen Verfahrens, nach dem organische Substanzen in Dampf- oder Gasform zusammen mit Wasserstoff über fein verteiltes Nickel geleitet werden.

Dieses Verfahren läßt sich, wie Bedford fand, auch auf sehr schwerflüchtige Substanzen anwenden, wenn man sie auf Bimssteinstücke, die mit metallischem Nickel präpariert sind, allmählich auftropfen läßt und gleichzeitig Wasserstoff überleitet.

Die quantitative Bestimmung wird dadurch ermöglicht, daß man von einer genau gemessenen Quantität reinen Wasserstoffs ausgeht, dessen Überschuß durch Überführung in Wasser bestimmt wird.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 284 dargestellt.

Die Glasflasche $F$ von ca. 18 l Inhalt ist zur Aufnahme und zum Messen des Wasserstoffs bestimmt. Sie ist mit einem zweifach durchbohrten Kork $s$ verschlossen, der die Röhren $r^1$ und $r^2$ hindurchläßt und ferner mit einem Blechmantel $M$ umgeben, der Wasser enthält. Dieses $F$ umgebende Wasser dient dazu, das Wasserstoffgas auf eine gleichmäßige Temperatur zu bringen. Die in $M$ steckende Flasche $F$ ruht mit dem Hals nach unten auf einem Dreifuß, der in das weite, aus Zinkblech hergestellte und mit Wasser gefüllte Gefäß $G$ hineingestellt ist. Letzteres trägt in der Seitenwand den mit Gummistopfen verschlossenen Tubus $t$. Durch den Gummistopfen geht das Glasrohr $r^4$, das unter Wasser mit dem kupfernen Gasableitungsrohr $r^1$ verbunden wird. $r^1$ ist so gebogen, daß sein oberes, ein Stückchen Kautschukschlauch tragendes Ende den höchsten Punkt im Innern der ein wenig schräg gestellten Gasflasche bildet. Es ist auf diese Art möglich, das Gas aus $F$ bis auf die letzte Blase durch Wasser herauszudrücken, das aus der Wasserdruckleitung $r^3$ zufließt.

Der Wasserstoff geht durch das zylinderförmige Glasgefäß $E$, das vier Rohransätze $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\delta$ trägt. $\alpha$ ist eine eingeschmolzene Röhre, die sich nach innen mit rechtwinkliger Biegung fortsetzt, bis etwa 6 cm vom Boden des Zylinders; außen wird $\alpha$ mit $r^4$ durch einen Kautschukschlauch verbunden.

Der Ansatz $\gamma$ dient zur Füllung von $F$ mit Wasserstoff, $\beta$ ist die Austrittsöffnung, während der Ansatz $\delta$ durch einen längern Kautschukschlauch mit dem Wassertrichter $H$ verbunden wird.

$W$ ist eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Trockenflasche, die auch dazu dient, die Stärke des durchgehenden Gasstroms zu kontrollieren. Zwischen $W$ und $E$ befindet sich ein Dreiwegstück aus Glasrohr mit den Hähnen $h^1$, $h^2$, $h^3$. $h^1$ dient zur Verbindung mit einem Stickstoff enthaltenden Gasbehälter, $h^2$ zur Verbindung mit einer, den käuflichen elektrolytischen Wasserstoff enthaltenden, eisernen Flasche.

$S$ ist eine durch flüssige Luft kühlbare Glasschlange, die zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit aus den Gasen dient.

In $K$, dem Katalysator, erfolgt die Anlagerung des Wasserstoffs an die durch $T$ langsam eintropfende, ungesättigte Verbindung. Zu diesem Zweck

---

[1]) Für die Messung des bei elektrolytischen Reduktionen verbrauchten Wasserstoffs hat Tafel, B. **33**, 2218 (1900) einen Apparat angegeben.

[2]) Diss. Halle (1906).

[3]) Eine Zusammenstellung der Literatur befindet sich in Ann. chim. phys. (8) **4**, 319 (1905).

sind die beiden zu einem Stück zusammengeblasenen Röhren des Katalysators, das weite Rohr $k^1$ (25 mm Durchmesser) und das engere $k^2$ (10 mm Durchmesser) mit präpariertem Bimsstein beschickt. Diesen mit Nickel präparierten Bimsstein stellt man folgendermaßen dar:

Reines Nickelcarbonat wird in einem Nickeltiegel durch starkes Glühen in Oxyd übergeführt, das Nickeloxyd mit wenig destilliertem (chlorfreiem!) Wasser zu einem Brei angerührt und ausgeglühter Bimsstein in erbsengroßen Stücken in diese Masse eingetragen. Nach gutem Durchrühren werden die einzelnen Bimssteinstücke mit der Pinzette herausgenommen und auf großen Uhrgläsern im Trockenschrank bei 95° getrocknet. Der Nickeloxyd-Bimsstein wird dann in $k^1$ und $k^2$ gefüllt, so daß die Schicht in jedem Rohr 11 cm Länge hat. Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Nickel findet im Apparat selbst statt. Die Erhitzung des Katalysators auf bestimmte Temperatur erfolgt durch ein Ölbad.

Das Glasgefäß $B$ mit dem angeschmolzenen Chlorcalciumröhrchen $b$ ist ebenfalls mit flüssiger Luft zu kühlen und dient dazu, aus dem Katalysator entweichende Dämpfe der organischen Substanz zu kondensieren.

Ein zweites kleines Chlorcalciumrohr $a$ steht in Verbindung mit dem Kupferoxyd enthaltenden Verbrennungsrohr $V$. Hier findet die Verbrennung überschüssigen Wasserstoffs zu Wasserdampf statt, der in $A$ durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert wird.

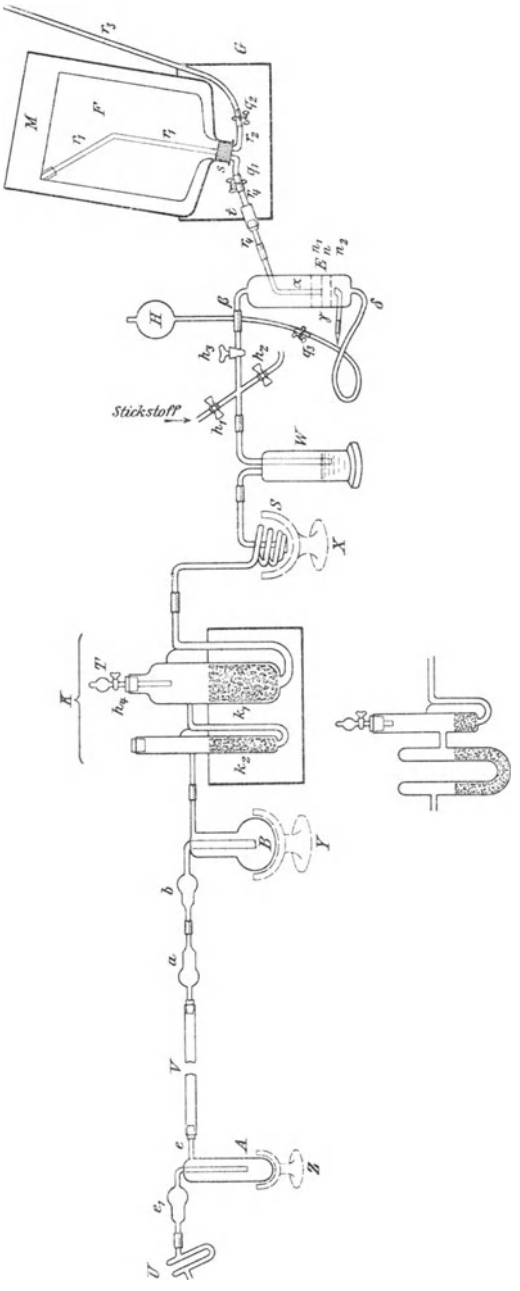



Fig. 285. Methode von Bedford.

Das Chlorcalciumrohr $e^1$ ist an $A$ angeschmolzen, $U$ ist ein ebenfalls mit Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Mit dem in beschriebener Weise zusammengestellten Apparat wird nun in folgender Weise gearbeitet:

### Bestimmung des Inhalts der Meßflasche.

Die genaue Ausmessung der zur Aufnahme des Wasserstoffs bestimmten Flasche $F$ ist für das Verfahren von ausschlaggebender Bedeutung. Sie kann in doppelter Weise erfolgen:

a) durch Auswägung der aus ihrer Umkleidung herausgenommenen Flasche mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur, wozu dann noch der Inhalt der Rohrleitung $r^4 + \alpha$ zuzuzählen ist, während das Volumen der Masse des in der Flasche befindlichen Rohrs $r^1$ und des Korks $s$ abgezogen werden muß, oder

b) durch Füllung von $F$, inklusive Rohrleitung bis Ende $\alpha$ mit Wasserstoffgas, Verbrennung des letztern zu Wasser und Berechnung des Volumens der Flasche aus dem Gewicht des Wassers.

Man erhält auf beide Arten für das Volumen fast identische Zahlen.

Zur Füllung dient käuflicher elektrolytischer Wasserstoff, der, um ihn sicher sauerstofffrei zu erhalten, vorher über glühendes Kupfer geleitet wurde. Dieser Wasserstoff wird in einer Glasrohrleitung fortgeführt, die durch Kautschukschlauch mit $\gamma$ zu verbinden ist.

Vorher wird $F$ und die Rohrleitung bis $\alpha$ mit ausgekochtem Wasser vollständig gefüllt und durch $q^1$ abgeschlossen, während die Verbindung von $r^2$ und $r^3$ unter Wasser gelöst wird. Das durch den Trichter $H$ regulierbare Wasserniveau in $E$ stehe bei Marke $n^1$. Quetschhahn $q^3$ sei geschlossen, $h^3$ zunächst geöffnet und durch $h^2$ Verbindung mit der äußern Luft hergestellt. Wenn die in $E$ befindliche Luft von $\gamma$ aus vollständig durch Wasserstoff verdrängt ist, wird $h^3$ geschlossen, das Wasserniveau in $E$ bis zur Marke $n^2$ gesenkt und $q^1$ geöffnet. $q^3$ muß jetzt geschlossen sein.

$F$ füllt sich nunmehr mit Wasserstoff, indem das verdrängte Wasser aus $r^2$ ausfließt. Während der Füllung kühlt man $F$ von außen durch kaltes Leitungswasser, dessen Abfluß aus dem Blechmantel durch einen Heber reguliert wird.

Wenn $F$ gefüllt ist und daher Gasblasen aus $r^2$ austreten, wird der Wasserstoffzutritt verlangsamt, $q^2$, dann $q^1$ geschlossen, $q^3$ geöffnet, $h^3$ langsam geöffnet und durch das wieder steigende Wasserniveau $\alpha$ eben abgeschlossen. Die Wasserstoffzuleitung wird bei $\gamma$ unterbrochen, $\gamma$ durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstöpsel verschlossen; Zufluß und Abfluß des Kühlwassers in $M$ wird abgestellt. Man läßt das Gas jetzt am besten über Nacht stehn und kann dann sicher sein, daß es die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man mißt nun diese Temperatur mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer, notiert den Barometerstand und öffnet $q^1$. Da der Wasserstoff in $F$ unter geringem Überdruck steht, so entweichen Gasblasen durch $\alpha$ nach $E$, dessen Raum durch $h^2$ mit der Atmosphäre in Verbindung steht. Demnach steht jetzt das Gas in $F$ unter Atmosphärendruck, vermehrt um die kleine Wassersäule $n n^1$ (diese beträgt gewöhnlich 4 mm = 0.3 mm Quecksilber).

Nach dem Ausgleich des Drucks wird $q^1$ wieder geschlossen. $E$ wird mit Stickstoff ausgespült, der durch $h^1$ zugeleitet werden kann.

Um nun den gemeßnen Wasserstoff quantitativ zu verbrennen, wird die Schlange $S$ mit einem kleinen Chlorcalciumrohr, dieses mit dem zuvor gewognen Chlorcalciumrohr $a$ durch ein Glasrohr verbunden. $a$ hat den Zweck,

Wasserdämpfe zu absorbieren, die zuweilen, wenn flüssige Luft in $X$ frisch eingefüllt wird, aus dem Verbrennungsrohr $V$ zurücktreten.

Die Verbrennung findet nun wie bei einer Elementaranalyse statt, indem der Wasserstoff über das in $V$ befindliche glühende Kupferoxyd (in Drahtform) geleitet und der entstandene Wasserdampf in dem gewognen Rohr $A$ aufgefangen wird. Bei der großen Menge des Wassers hat sich das mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionsrohr $A$ als praktisch bewährt, während Chlorcalcium als Absorptionsmittel schnell zerfließen würde.

Das Herausdrücken des Wasserstoffs aus $F$ erfolgt nach Herstellung der Verbindung $r^2$ $r^3$ durch den Druck einer ca. 2 m betragenden Wassersäule. Die letzten Gasblasen sind aus der Flasche eventuell durch leichtes Drehen des Rohrs $r^1$ ohne Schwierigkeit zu entfernen. Man läßt schließlich das Wasser nach $E$ übertreten, bis auch dieses Gefäß mit Wasser gefüllt ist. Dann wird $q^1$ geschlossen und der das ganze System noch erfüllende Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt.

Der Gasstrom wird so reguliert, daß in der Stunde 6—7 l Wasserstoff zur Verbrennung gelangen. Letztere nimmt also $2^1/_2$—3 Stunden in Anspruch. Während dieser Zeit ist die verdampfende flüssige Luft in $X$ und $Z$ durch Nachfüllen zu ersetzen. Nach Beendigung der Verbrennung wird $A$ abgenommen und bei $e$ verschlossen, während man $U$ bis zur Wägung verbunden läßt; letztere kann nach 2 Stunden, wenn das Eis aufgetaut ist, vorgenommen werden. $a$ wird ebenfalls gewogen und ein etwaiges Mehrgewicht dem Wasser zugezählt.

Die Brauchbarkeit dieses quantitativen Reduktionsverfahrens wurde zunächst an ungesättigten flüssigen Verbindungen von zweifelloser Reinheit geprüft.

Von der flüssigen Substanz wurden 5—10 g in den Trichter $T$ gegeben und mit diesem gewogen. Der Trichter wurde dann auf $K$ aufgesetzt, nachdem zuvor der Nickelbimsstein reduziert war.

Die Reduktion wurde durch Erhitzen von $K$ im Ölbad auf 275—285° und Durchleiten von Wasserstoff, der durch $h^2$ direkt aus einer Wasserstoffbombe zugeführt wurde, bewerkstelligt. Während dieser Operation war die Verbindung von $K$ und $B$ gelöst und $K$ am Ausgangsende mit einem kurzen Capillarrohr verbunden. Das Überleiten von Wasserstoff muß so lange erfolgen, als sich in dem Capillarrohr noch kondensiertes Wasser bemerkbar macht. Es ist ziemlich lange Zeit — ca. 8 Stunden — zur Reduktion erforderlich.

Ist der Nickelbimsstein in der Weise reduziert, so läßt man das Ölbad, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen, auf 180—170° abkühlen, setzt den gewognen Trichter $T$ auf, kühlt $S$ mit flüssiger Luft, schließt $h_2$, erhitzt das mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsrohr und verdrängt den im Apparatensystem noch vorhandenen Wasserstoff durch Stickstoff, den man durch $h^1$ 20—25 Minuten lang einströmen läßt[1]). Nunmehr wird $K$ mit $B$ und dadurch mit der andern Hälfte des Apparats verbunden, flüssige Luft in $Y$ und $Z$ gebracht, $h^1$ geschlossen und jetzt der gemeßne Wasserstoff in $F$ durch $h^3$ zugeleitet. Nach einigen Minuten wird $h^4$ so weit geöffnet, daß etwa vier Tropfen in der Minute aus $T$ auf den Nickelbimsstein fallen. Der Wasserstoffstrom wird dabei so reguliert, daß, wenn alles Öl eingetropft ist, noch $^1/_2$ Stunde lang Wasserstoff durch die Apparate streicht. Die Entfernung der

[1]) Der Stickstoff, der vollständig sauerstofffrei sein muß, wird, falls man keine Bombe besitzt, nach der Methode von Berthelot, Bull. (2) **13**, 314 (1870), dargestellt und schließlich über glühendes Kupfer geleitet.

letzten Reste Wasserstoff aus $F$ und aus dem ganzen Apparatensystem erfolgt in der schon früher beschriebnen Weise.

Das Wasser ergibt sich auch hier aus der Gewichtszunahme von $A + a$; die des Röhrchens $a$ überstieg niemals 0.01 g. Durch Wägung des Tropftrichters nach der Analyse ergibt sich die Menge des angewendeten Öls als Differenz.

Zur Gewinnung des Reaktionsprodukts, das sich in den Nickelbimsstein eingezogen hat, läßt man den Katalysator nach Entfernung des Ölbads im Wasserstoffstrom erkalten, schüttet den Inhalt in einen Soxhletapparat und extrahiert ihn mit Äther. Der Nickelbimsstein ist dann für neue Versuche brauchbar, wenn er nur kurz vorher eine Stunde lang bei 250° im Katalysator mit Wasserstoff behandelt wird.

Es wurde beobachtet, daß mit bereits gebrauchtem Nickelbimsstein genauere Werte erhalten werden, während sie mit neu reduziertem Nickeloxyd etwas zu hoch ausfallen. Es liegt dies daran, daß Nickeloxyd unter den angegebnen Verhältnissen durch Wasserstoff bei 280° nicht ganz vollständig reduziert wird, so daß bei dem spätern Versuch noch etwas von dem gemeßnen Wasserstoff zur Wasserbildung verbraucht wird; diese geringe Menge Wasser wird in $B$ zurückgehalten. Das einmal bei Gegenwart organischer Dämpfe durch Wasserstoff reduzierte Nickel ist von diesem Übelstand frei. Bei der Reduktion nicht flüchtiger Substanzen, wie Ölsäure oder Leinölsäuren, soll die Gewichtszunahme von $B$ nicht mehr als einige Zentigramme betragen.

Die Reduktion des Crotonsäureesters mit Wasserstoff z. B. wurde bei 165—170° ausgeführt. Da der Siedepunkt der Substanz niedriger liegt, so wurde die Form des Katalysators modifiziert, wie es die untere Skizze auf Fig. 285 darstellt.

Die Substanz tropft auf den erhitzten Nickelbimsstein im Rohr $k^1$, wird hier in Dampfform verwandelt und mit Wasserstoff gemischt über den in beiden Schenkeln des angeschmolzenen $U$-Rohrs befindlichen Nickelbimsstein geleitet, um dann in der abgekühlten Glaskugel $B$ kondensiert zu werden. Die Abänderung des Katalysators besteht also nur in einer Verlängerung der Nickelbimssteinschicht.

Nach Beendigung des Reduktionsversuchs mit Crotonsäureester befand sich fast die ganze Menge des Reaktionsprodukts in $B$, eine geringe Menge wird jedoch im Nickelbimsstein zurückgehalten, aus dem sich durch Extraktion ca. 0.2 g Öl gewinnen ließ. Dieses Reaktionsprodukt hatte den ausgesprochnen Geruch des Buttersäureäthylesters, siedete bei 120° und addierte keine Spur Brom. Die Reduktion zu Buttersäureäthylester war also quantitativ verlaufen.

Die Prozente Wasserstoff, die eine ungesättigte Verbindung aufnimmt, bezeichnet Bedford als „Wasserstoffzahl" in demselben Sinn, in dem v. Hübl den Ausdruck Jodzahl gebraucht. Die Wasserstoffzahl ist freilich viel umständlicher zu bestimmen als die Jodzahl, einen großen Vorzug kann man aber bei dieser Konstante darin erblicken, daß ihr eine wirklich glatt verlaufende und zu einem wohldefinierten Endprodukt führende chemische Reaktion zugrunde liegt, was bei Hübls Jodadditionsmethode keineswegs der Fall ist. Wie verschieden sich ungesättigte Säuren gegen Jod verhalten, wie wenig einfach der chemische Prozeß bei Hübls Methode ist, und wie schlecht definiert die Endprodukte dabei sind, haben besonders Liebermann und Sachse, B. 24, 4117 (1891) betont.

Wenn daher die zur Fettanalyse so häufig benutzte Jodzahl bei Ölsäure und ihren Glyceriden einen der Theorie nahekommenden Wert ergeben mag, so ist

man doch keineswegs berechtigt, ohne weiters bei Säuren mit mehrern doppelten Bindungen, die im reinen Zustand noch unbekannt sind, wie es z. B. bei der Linolensäure des Leinöls der Fall ist, auf ein gleiches zu schließen.

Über

### 3. Ketene

siehe Staudinger „Die Ketene", Enke, Stuttgart (1912).

## Zweiter Abschnitt.

# Dreifache Bindung.

### 1. Qualitative Reaktionen.

a) Charakteristisch für das Acetylen und seine einfach alkylierten Homologen und ebenso für die Acetylenalkohole[1]), Aldehyde und Säuren[2]) ist die Fähigkeit, mit ammoniakalischen Kupferoxydul-[3]) oder Silberlösungen[4]) feste krystallinische Fällungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure die Kohlenwasserstoffe usw. regeneriert werden können. Die zweifach alkylierten Acetylene zeigen diese Reaktion nicht, ebenso wenig die Di-Acetylene.

b) Mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich diese Substanzen leicht, wobei 1 oder 2 Moleküle addiert werden. Lagern sich 2 Moleküle Säure an, so gehn beide Halogenatome an denselben Kohlenstoff. Um an Säuren mit dreifacher Bindung Jod zu addieren, (wobei immer Dijodide $R \cdot CJ : JCR_1$ entstehn[5])[7]), löst man sie in der 2—3fachen Menge Eisessig und erwärmt kurze Zeit[6]) mit der berechneten Menge Jod, oder läßt in der Kälte 10 Stunden stehn.

Man kann auch im Dunkeln in Schwefelkohlenstofflösung unter Zusatz von sehr wenig Eisenjodür lange Zeit stehn lassen[7]).

c) Tertiäre Acetylenalkohole werden durch wäßrige Kalilauge in ihre Komponenten, Kohlenwasserstoff und Keton, zerlegt (Favorsky), bei sekundären und primären tritt diese Reaktion im allgemeinen nicht ein[8]).

d) Mit wäßrigen (selbst sauren) Lösungen von Quecksilbersalzen[9]) entstehn nichtexplosive Niederschläge, aus welchen durch Säuren Wasseradditionsprodukte der Acetylene (Aldehyd aus Acetylen, Ketone aus den

---

[1]) Darum der Name Propargylalkohol. Liebermann, Ann. **135**, 278 (1865).

[2]) Propiolsäureester: Baeyer, B. **18**, 678 (1885). — Propargylsäure: Baeyer, B. **18**, 2270 (1885).

[3]) Siehe Manchot, Ann. **387**, 257 (1912). — Zur Darstellung der Kupferoxydullösung löst man 1 g Kupfervitriol in wenig Wasser, fügt 4 ccm 20proz. Ammoniak und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und füllt nach dem Durchschütteln auf 50 ccm auf. Die Lösung entfärbt sich rasch. Sie ist mehrere Tage haltbar. Jlosvay v. Nagy Jlosva, B. **32**, 2698 (1899).

[4]) Alkoholische Silberlösung: Béhal, A. ch. (6) **15**, 423 (1888). — Krafft und Reuter, B. **25**, 2244 (1892).

[5]) Liebermann und Sachse, B. **24**, 2588, 4112 (1891). — Bruck, B. **24**, 4118 (1891). — James und Sudborough, Proc. **23**, 136 (1907). — Soc. **91**, 1037 (1907). — Arnaud und Posternak, C. r. **149**, 220 (1909).

[6]) Nicht über 40°, Mühle, a. a. O. — Diss. Berlin (1914), S. 12.

[7]) Mühle, B. **46**, 2092 (1913).

[8]) Moureu, Bull. (3) **33**, 151 (1905).

[9]) Fällungen mit Nesslers Reagens: Keiser, Am. **15**, 535 (1893). — Nef, Ann. **308**, 299 (1899). — Lossen und Dorno, Ann. **342**, 189 (1905).

Homologen) abgeschieden werden[1]). Weitres über Wasseranlagerung: Berthelot, C. r. **50**, 805 (1862). — Schrohe, B. **8**, 367 (1875). — Lagermarck und Eltekow, B. **10**, 637 (1877). — Zeisel, Ann. **191**, 366 (1878). — Baeyer, B. **15**, 2705 (1882). — Baeyer und Perkin, B. **16**, 2128 (1883). — D. R. P. 45 371 (1888). — Béhal und Desgrez, C. r. **114**, 1074 (1892). — Fritsch und Buttenberg, Ann. **279**, 335 (1894). — Nef, Ann. **308**, 277, 294 (1899). — Berthelot, C. r. **128**, 333 (1899). — Moureau und Delange, C. r. **131**, 710 (1900); **132**, 1121 (1901); **136**, 753 (1903). — Zincke und Fries, Ann. **325**, 74 (1902).

e) Mit Essigsäure entstehn beim Erhitzen auf 280° oder mit Wasser bei 325° dieselben Ketone[2]). Die gleiche Reaktion tritt unter Kohlensäureverlust mit den entsprechenden Säuren ein[3]).

f) Über die Addition von Wasserstoff siehe namentlich: Baeyer, B. **18**, 680 (1885). — Holleman und Aronstein, B. **21**, 2833 (1888); **22**, 1181 (1889). — Fittig, Ann. **268**, 98 (1892). — Moureu und Delange, C. r. **132**, 989 (1901); **136**, 554 (1903). — Straus, Ann. **342**, 201, 238, 249, 260 (1905). — Klages, B. **39**, 2587 (1906). — Paal und Hartmann, B. **42**, 3930 (1909). — Lespieau, C. r. **150**, 1761 (1910).

g) Umlagerungen: Die Homologen des Acetylens von der Formel $R \cdot C \equiv CH$, in der 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 zweifach alkylierter Acetylene mit metallischem Natrium ein[5]), z. B.:

$$C_2H_5 \cdot C \vdots C \cdot CH_3 \rightarrow C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH.$$

h) Über die Einwirkung von Ozon siehe S. 423.

Einwirkung von Hydroxylamin: Claisen, B. **36**, 3665 (1903). — Moureu und Lazennec, C. r. **144**, 1281 (1907). — Von Hydrazin: v. Rothenburg, B. **26**, 1719 (1893); **27**, 783 (1894). — Moureu und Lazennec, C. r. **143**, 1239 (1906).

Addition von Alkalibisulfiten an Acetylensäuren: Lasausse, C. r. **156**, 147 (1913). — Bull. (4), **13**, 894 (1913).

Phenylhydrazin: Buchner, B. **22**, 2929 (1889). — Claisen, B. **36**, 3666 (1903).

Hypochlorit: Faworsky, J. pr. (2) **51**, 533 (1895). — Hypobromit: Wittorf, C. **1900**, II 29.

Alkohol: Moureu, C. r. **137**, 259 (1903). — Claisen, B. **36**, 3668 (1903).

---

[1]) Kutscherow, B. **14**, 1540 (1881); **17**, 13 (1884). — Faworsky, B. **21**, 177 (1888). — Griner, Ann. chim. phys. (6) **26**, 305 (1892). — Keiser, Am. **15**, 537 (1893). — Erdmann u. Köthner, Z. an. **18**, 54 (1898). — Hofmann, B. **31**, 2217, 2785 (1898); **32**, 874 (1899); **37**, 4459 (1904). — Biltz und Mumm, B. **37**, 4417 (1904); **38**, 133 (1905). — Lossen und Dorno, Ann. **342**, 184, 189 (1905). — Makowka, B. **41**, 824 (1908). — Haas, Diss. Würzburg (1913).

[2]) Béhal und Desgrez, C. r. **114**, 1074 (1892). — Desgrez, Ann. chim. (7) **3**, 209 (1894).

[3]) Desgrez, Bull. (3) **11**, 392 (1894).

[4]) Faworsky, Russ. **19**, 427 (1887). — J. pr. (2) **37**, 382 (1888); **44**, 208 (1891). — Krafft und Reuter, a. a. O. — Krafft, B. **29**, 2236 (1896).

[5]) Faworsky, Russ. **19**, 553 (1887). — Béhal, Bull. (2) **50**, 629 (1888). — J. pr. (2) **44**, 236 (1891).

— Moureu und Lazennec, C. r. **142**, 338 (1906). — Gauthier, Ann. Ch. Ph. (8) **16**, 289 (1909).

Über Säuren der Formel R · C : C · COOH siehe Moureu und Delange, C. r. **132**, 989 (1901); **136**, 554, 753 (1903). — Moureu, Bull. (3), **31**, 1193 (1904). — Moureu und Lazennec, C. r. **143**, 553, 596, 1239 (1906). — Bull. (3), **35**, 843 (1906). — Feist, Ann. **345**, 100 (1906). — James und Sudborough, Soc. **91**, 1041 (1907).

Über Säuren mit größerm Abstand zwischen dreifacher Bindung und Carboxyl siehe: Krafft, B. **11**, 1414 (1878); **29**, 2232 (1896); **33**, 3571 (1900). — Hazura, M. **9**, 469, 952 (1888). — Liebermann und Sachse, B. **24**, 4116 (1891). — Holt und Baruch, B. **26**, 838 (1893). — Baruch, B. **27**, 172 (1894). — Arnaud, Bull. (3), **27**, 484, 489 (1902). — Haase und Stutzer, B. **36**, 3601 (1903). — Perkin und Simonson, Soc. **91**, 820, 835 (1907). — Gardner und Perkin, Soc. **91**, 849, 854 (1907).

### 2. Quantitative Bestimmung der dreifachen Bindung.

a) Quantitative Abscheidung der Acetylene als Kuprosalz: Holleman, B. **20**, 3081 (1887).

b) Nach Chavastelon[1]) wirkt Silbernitrat in wäßriger oder alkoholischer[2]) Lösung auf Acetylen nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 3\,AgNO_3 = C_2Ag_2,\ AgNO_3 + 2\,HNO_3,$$

auf die homologen Acetylene nach der Gleichung:

$$R \cdot C \equiv CH + 2\,AgNO_3 = R \cdot C \equiv CAg,\ AgNO_3 + HNO_3.$$

Man kann daher diese Kohlenwasserstoffe bestimmen[3]), indem man die frei gewordene Salpetersäure nach dem Filtrieren titriert.

Die angewendete Silbernitratlösung darf nicht allzu verdünnt sein (nicht unter $^1/_{10}$ normal).

c) Nach Arth[4]) läßt sich in den Silberverbindungen der Acetylene das Metall leicht durch Elektrolyse bestimmen. Man löst die Salze zu diesem Zweck in genügend konzentrierter Cyankaliumlösung.

Bequemer ist noch die Methode von Dupont und Freundler[5]), wonach die Substanz mit Königswasser eingedampft und so das Silber in Chlorsilber übergeführt wird. — Siehe auch Krafft, B. **29**, 2238 (1896).

## Dritter Abschnitt.

# Einfluß von neu eintretenden Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit substituierter Ringsysteme.

1. Die sogenannten „negativen" Gruppen, nämlich die Halogene, die Nitrogruppe[6]), Sulfo- und Carboxylgruppe wirken auf im Kern befindliche Halogenatome lockernd, d. h. die betreffenden Halogenatome werden leicht gegen andre Reste austauschbar, sobald die negativen Gruppen zu denselben in Ortho-

[1]) C. r. **124**, 1364 (1897); **125**, 245 (1897). — Denaeyer, Ph. C.-H. **38**, 606 (1897).

[2]) Nicht aber in Acetonlösung: Kremann und Hönel, M. **34**, 1089 (1913).

[3]) In den meisten Fällen kann man auch direkt die ausgeschiedne, mit Alkohol gewaschne Silberverbindung wägen: Krafft und Reuter, B. **25**, 2249 (1892).

[4]) C. r. **124**, 1534 (1897).

[5]) Manuel opératoire de chimie organique, 1898, S. 80.

[6]) Auch Fluor kann so austauschbar werden: Swarts, Bull. Belg. **1913**, 241.

oder Parastellung treten[1]), namentlich aber, wenn zwei derartige Stellen besetzt sind.

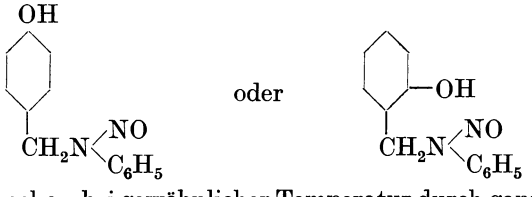
Ähnliche Verhältnisse zeigt der Pyridinkern insofern, als nur in $\alpha$- oder in $\gamma$-Stellung zum Stickstoff befindliches Halogen leicht vertretbar ist[2]).

Nach Marckwald ist das Halogen in den $\alpha$- und $\gamma$-Chlorpyridinen besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in Ortho- oder Parastellung noch andre negative Substituenten, wie Carboxylgruppen, befinden.

Auch in $\alpha$-Stellung zum Benzolkern befindliches Halogen ist leicht beweglich, und zum Teil schon beim Kochen mit Alkoholen durch Alkoxyl vertretbar[3]). Oxyalkylgruppen in o- oder p-Stellung scheinen hierfür besonders zu prädisponieren.

2. E. Fischer hat in der Puringruppe entgegengesetzten Einfluß der Hydroxylgruppe auf die Beweglichkeit von Halogenatomen konstatiert: die hydroxylhaltigen Halogenpurine sind gegen Alkali und Basen beständiger als die neutralen[4]).

Auch bei den Halogencarbostyrilen ist die Stabilität des Halogens dem Hydroxylgehalt der Substanzen zuzuschreiben; verestert man die OH-Gruppe oder ersetzt sie durch Chlor, so reagiert das entstehende Derivat wieder leicht mit Basen[5]). Ortho- oder parahydroxylierte Benzylarylnitrosokörper, z. B.:




verlieren dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch ganz verdünnte Ätzlaugen das Oxybenzylradikal unter Zerfall in Isodiazotate und Oxybenzylalkohol:

$$\begin{matrix} ArN \cdot CH_2C_6H_4OH \\ | \\ NO \end{matrix} + KOH = ArN_2OK + OHCH_2C_6H_4OH,$$

während die entsprechenden Metaverbindungen beständig sind[6]).

[1]) Körner, Jb. **1875**, 345, 365. — Jacobson, B. **14**, 2114 (1881). — Lellmann, B. **17**, 2719 (1884). — Schöpf und Fischer, B. **22**, 903, 3281 (1889); **23**, 1889, 3440 (1890); **24**, 3771, 3785, 3818 (1891). — Ferner: v. Richter, B. **4**, 460 (1871). — Walter und Zincke, B. **5**, 114 (1872) — Leymann, B. **15**, 1233 (1882) — Jackson und Bancroft, B. **22**, 604 (1889); **23**, R. 458 (1890). — Bentley und Warren, B. **23**, R. 346 (1890) — Lellmann und Just, B. **24**, 2101 (1891) — Nietzki und Rehe, B. **25**, 3006 (1892) — Schraube und Ronig, B. **26**, 580, 682 (1893) — Jackson und Bentley, B. **26**, R. 12 (1893). — Klages und Storp, J. pr. (2) **65**, 564 (1902). — Ullmann und Gschwind, B. **41**, 2291 (1908).

[2]) Friedländer und Ostermaier, B. **15**, 332 (1882). — Knorr und Antrick, B. **17**, 2870 (1884). — Lieben und Haitinger, M. **6**, 315 (1885). — Friedländer und Weinberg, B. **18**, 1530 (1885). — Conrad und Limbach, 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); **31**, 2496 (1898); **33**, 1556 (1900). — Sell und 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 und Demeles, B. **32**, 1307 (1899). — Marckwald und Meyer, B. **33**, 1885 (1900). — Marckwald und Chain, B. **33**, 1895 (1900). — Bittner, B. **35**, 2933 (1902).

[3]) Hertzka, M. **26**, 227 (1905). — Kliegl, B. **38**, 284 (1905). — Jüngermann, B. **38**, 2868 (1905). — Werner, Ch. Ztg. **29**, 1008 (1905). — Schimetschek, M. **27**, 1 (1906). — v. Braun, B. **43**, 1350 (1910). — Weishut, M. **33**, 1547 (1912). Hier auch weitre Literaturangaben.

[4]) B. **32**, 458 (1899).

[5]) Friedländer und Müller, B. **20**, 2013 (1887). — Ephraim, B. **26**, 2227 (1893).

[6]) Bamberger und Müller, Ann. **313**, 102 (1900).

3. Durch die Anwesenheit von Methylgruppen in Ortho- und Parastellung wird die Abspaltbarkeit von Halogen befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert[1]).

Ebenso verlieren diorthomethylierte Carbonsäuren, Ketone und Sulfosäuren leicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Halogenwasserstoff oder Phosphorsäure die zwischenstehende Gruppe[2]).

Umgekehrt werden Methylgruppen durch in o- oder p-Stellung befindliche negativierende Gruppen oder Atome reaktionsfähiger. So lassen sich die in $\alpha$- oder $\gamma$-Stellung methylierten Pyridin-(Chinolin)-derivate mit Aldehyden aldolartig kondensieren[3]). Die entstehenden Alkine gehn leicht unter Wasserabspaltung in Stilbazole über. Ähnlich wirkt Phthalsäureanhydrid[4]). Auch die in o- und p- negativ substituierten Toluole zeigen gegen Benzaldehyd eine derartige Reaktionsfähigkeit (Stilbenbildung[5]).

4. Ähnliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, wie bei Halogenen, wird bei von negativen Orthosubstituenten umgebenen Hydroxylgruppen in betreff ihrer Austauschbarkeit gegen Amine beobachtet[6]).

5. Über die Beweglichkeit der Amingruppen, siehe: Piccinini, B. **42**, 3219 (1909).

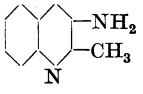
Weitre einschlägige Beobachtungen siehe: Schmidt, Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Stuttgart (1902), Ferd. Enke. — Siehe auch S. 457.

---

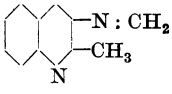
[1]) Klages und Liecke, J. pr. (2) **61**, 307 (1900). — Klages und Storp, J. pr. (2) **65**, 564 (1902).

[2]) Louise, Ann. chim. phys. (6) **6**, 206 (1885). — Elbs, J. pr. (2) **35**, 465 (1887). — V. Meyer und Muhr, B. **28**, 1270, 3215 (1895). — Klages, B. **32**, 1555 (1899). — Weiler, B. **32**, 1908 (1899). — Habil.-Schrift Heidelberg (1900). — Hoogewerff und van Dorp, Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **1901**, 173. — J. pr. (2) **65**, 394 (1902). — Siehe auch S. 455.

[3]) In Nachbarstellung zu diesem Methyl befindliche positivierende Reste heben diese Reaktionsfähigkeit wieder auf. So ist $\alpha$-Methyl-$\beta$-Aminochinolin




nicht mit Aldehyden kondensierbar, reagiert vielmehr z. B. mit Formaldehyd zu der Verbindung:




Hoffmann, Diss. Kiel (1910). — Stark und Hoffmann, B. **46**, 2698 (1913).

[4]) Jacobsen und Reimer, B. **16**, 1082, 2602 (1883). — Doebner und Miller, B. **18**, 1646 (1885). — Miller und Spady, B. **18**, 3404 (1885); **19**, 134 (1886). — Ladenburg, B. **21**, 3099 (1888); **22**, 2583 (1889). — Matzdorff, B. **23**, 2709 (1890). — Ladenburg und Adam, B. **24**, 1671 (1891). — Koenigs, B. **31**, 2364 (1898); **32**, 223, 3599 (1899). — Ladenburg, Ann. **301**, 117 (1898). — Bach, B. **34**, 2223 (1901). — Koenigs und Happe, B. **35**, 1343 (1902); **36**, 2904 (1903). — Lipp und Richard, B. **37**, 737 (1904). — Koenigs und Mengel, B. **37**, 1322 (1904).

[5]) Ullmann und Gschwind, B. **41**, 2291 (1908).

[6]) Cahours, Ann. chim. phys. (3) **27**, 439 (1850). — Beilstein und Kellner, Ann. **128**, 168 (1863). — Salkowski, Ann. **163**, 1 (1872). — Hübner, Ann. **195**, 21 (1879). — Graebe, B. **13**, 1850 (1880). — D. R. P. 22547 (1882), 27 378 (1883); 43 740 (1886); 46 711 (1888). — Thieme, J. pr. (2) **43**, 461 (1891).

Vierter Abschnitt.

## Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen.

### 1. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols[1]).

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 Benzolkern 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 (Kehrmann[2]). — Es dirigieren demnach ausschließlich oder hauptsächlich nach m-:

| | | |
|---|---|---|
| $—SO_3H$ | —CN | $—CH_2N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ |
| $—SO_2C_6H_5$ | $—CFl_3$ | —CHO |
| $—NO_2$ | $—COCH_2Br$ | —COOH |
| $—NH_3 \cdot OSO_2OH$ | $—CH(NH_2)COOH$ | $—COCH_3$ |
| $—NH_3 \cdot ONO_2$ | $—CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ | —CH—NOH.<br>\\/<br>O |
| (fünfwertiger Stickstoff) | | |

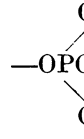
Nach o- und p- dirigieren (ausschließlich oder hauptsächlich):

| | | |
|---|---|---|
| —Cl | $—NHNO_2$ | $—CH_3$ und seine Homologen |
| —Br | —N=N— | $—CH_2Cl$ |
| —J | —N—N—<br>\\/<br>O | $—CH_2COOH$ |
| —Fl | $—NHCOCH_3$ | $—CH_2CH_2COOH$ |
| —S · R | $—NHCONH_2$ | $—CH_2CHOHCOOH$ |
| —OH | $—CH—CH(COOH)—CH_2$<br>\\ /<br>O————CO | |
| $—NH_2$ | | |
| (dreiwertiger Stickstoff) | | |

[1]) Siehe vor allem Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 324 (1902). — Ferner Bertagnini, Ann. **78**, 106 (1851). — Gericke, Ann. **100**, 209 (1856). — Glaser und Buchanau, Z. **1869**, 193. — Nagel, Jb. **1880**, 404. — Ann. **216**, 326 (1882). — Erlenmeyer und Lipp, Ann. **219**, 228 (1883). — Rapp, Ann. **224**, 159 (1884). — Plöchl und Loë, B. **18**, 1179 (1885). — Erdmann, B. **18**, 2742 (1885). — Amsel und Hofmann, B. **19**, 1286 (1886). — Otto, B. **19**, 2417 (1886). — Morley, Soc. **54**, 579 (1887). — Armstrong, Soc. **51**, 258, 583 (1887). — Fittig und Leoni, Ann. **256**, 86 (1889). — Crum-Brown und 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, Bull. Ac. roy. Belg. (**3**) 35, 375 (1898). — Thiele, Ann. **306**, 138 (1899). — Holleman, Rec. **15**, 267 (1899); **19**, 79, 188, 363 (1900); **20**, 206 (1901) — Proc. **15**, 176 (1899); **17**, 246 (1901). — Kaufler und Wenzel, B. **34**, 2238 (1901). — Vorländer und Meyer, Ann. **320**, 122 (1901). — Schultz und Bosch, B. **35**, 1292 (1902). — Friedländer, M. **23**, 544 (1902). — Blanksma, Rec. **21**, 327 (1902). — Montagne, Rec. **21**, 376 (1902). — Kauffmann, J. pr. (2) **67**, 334 (1903). — Blanksma, Rec. **23**, 202 (1904). — Cohen und Hartley, Soc. **87**, 320, 1360 (1905). — Holleman, Chem. Weekblad **3**, 1 (1906). — J. pr. (2) **74**, 157 (1906). — Flürscheim, J. pr. (2) **71** 497 (1907); **76**, 175, 185 (1907). — Obermiller, J. pr. (2) **75**, 1 (1907); **82**, 462 (1910). — Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig (1909). — Holleman, Bull. (4) **9**, I (1911). — Obermiller, Z. ang. **27**, 37, 483 (1914). — Wibaut, Rec. **34**, 241 (1915). — Holleman, Rec. **34**, 259 (1915).

[2]) B. **21**, 3315 (1888); **23**, 130 (1890). — J. pr. (2) **40**, 257 (1889); **42**, 134 (1890).

$-CH_2 \cdot OR$ $-CH_2CN$
$-CH_2CH(NH_2)COOH$ $-CH_2NHCOCH_3$
$-CH(SCN)CH_2 \cdot SCN$ $-OCH_3$ .
$-CH=CRR_1$
$-C_6H_5$



Auf Grund der Wernerschen Anschauungen[1]) erklärt Flürscheim diese Verhältnisse folgendermaßen: Haftet ein Substituent, z. B. Halogen, stark an einem Benzolkohlenstoffatom, d. h. stärker als Wasserstoff, so kann dieses an die beiden Ortho-C-Atome weniger Affinität abgeben, als wenn es mit Wasserstoff verbunden wäre; die o-Atome werden daher mehr freie Affinität besitzen und mit einem Teil derselben die m-Atome fester binden, die dadurch weniger Affinität für das p-Atom übrig behalten; letzteres muß demzufolge auch freie Affinität aufweisen.

Tritt nun ein neuer Substituent an das Molekül heran, so wird er von den Stellen größter freier Affinität, d. h. von den o-Atomen und dem p-Atom, angezogen werden; es erfolgt dort zunächst Addition, sofort darauf Abspaltung von Wasser resp. Halogenwasserstoff und Bildung eines o- resp. p-Disubstitutionsprodukts. Haftet dagegen ein Substituent, z. B. die Sulfogruppe, schwach am Benzolkohlenstoff, so wird dieser die o-Atome stark binden. Letztere binden dann die m-Atome schwach, diese dagegen das p-Atom stärker: die Reaktion erfolgt in m-.

Im allgemeinen ist die Stellung des eintretenden zweiten Substituenten von der größern oder geringern Negativität desselben (und des ersten Substituenten) abhängig; es werden aber die Gruppen:

$$-CHCl_2 \text{ und } -CCl_3$$

in m- nitriert und in p- chloriert.

Einfluß von Katalysatoren auf die Sulfonierung: Behrend und Mertelsmann, Ann. **378**, 352 (1911). — Siehe auch Dimroth, B. **40**, 2411 (1907) und S. 980.

### 2. Eintritt weitrer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern[2]).

Beim weitern Chlorieren, Nitrieren usw. von 1.2- und 1.4-Verbindungen entstehn 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 entstehn 1.2.5-Derivate.

Wird ein 1.2.4-Derivat weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymmetrische Tetraderivate 1.2.4.6- gebildet.

Nach Vaubel[3]) begünstigt OH und $NH_2$ den Eintritt von nascierendem Brom in o- und p-. Stehn zwei derartige Gruppen in m-, so wirken sie vereint zugunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen, verhindern sie aber,

[1]) Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz, Zürich 1891.

[2]) Siehe namentlich: Jul. Schmidt, Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, S. 286, 357, 363.

[3]) J. pr. (2) **48**, 75, 315 (1893); **52**, 417 (1895).

wenn sie sich in o- oder p-Stellung zueinander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome.

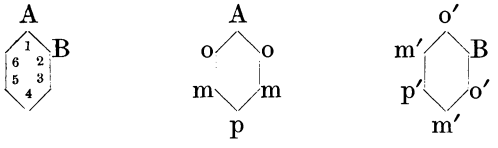
Ähnlich erleichtern[1]) zwei in m- stehende $CH_2$-Gruppen den Eintritt von $NO_2$ und Br.

Die Alkyl- und Acetylderivate der genannten Gruppen $NH_2$ und OH üben einen geringern orientierenden Einfluß aus. Die Substituenten $CH_3$, $NO_2$, Halogen, $SO_3H$, COOH, $N = N \cdot R$, $N = N \cdot Cl$ verhindern den Eintritt des Broms nicht, falls sie in o- und p-Stellung zur $NH_2$- oder OH-Gruppe stehn.

Dabei sind in den letztern Fällen COOH- oder $SO_3H$-Gruppen selbst durch Brom oder $NO_2$ ersetzbar.

Holleman[2]) gibt die allgemeine Regel: „Der dirigierende Einfluß, den jede allein im Benzolring befindliche Gruppe ausübt, wird durch den Hinzutritt einer zweiten verändert."

Um für eine Verbindung $C_6H_3ABC$ das prozentuelle Verhältnis der durch den Eintritt von C in die Verbindung $C_6H_4AB$ entstehenden Isomeren zu bestimmen,




ermittelt man die Mengen der durch den Eintritt von C in $C_6H_5A$ und in $C_6H_5B$ entstehenden Isomeren.

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 Eintritt von C in die Stellung 3 durch das Produkt

mo′

ausgedrückt; allgemein nimmt die neue Gruppe stets den Platz ein, für den dieses Produkt den größten Wert hat.

Tritt z. B. in ein o- oder p-Nitrophenol[3]) eine weitre Nitrogruppe ein, so werden OH und $NO_2$ ihre Wirkungen verstärken, bei den m-Nitrophenolen aber wirken sie in entgegengesetztem Sinn und es überwiegt der Einfluß der Hydroxylgruppe, so daß trotz des sonst bemerkbaren Widerstands 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).

### 3. Eintritt von Substituenten in den Naphthalinkern.

Beim Naphthalin hat jedes der C-Atome, die beiden Kernen gemeinsam sind, drei Ortho-C-Atome abzusättigen; von den übrigen hat jedoch jedes nur zwei Ortho-C-Atome zu binden: die $\alpha$-Atome müssen daher freie Affinität

[1]) Blanksma, Rec. **21**, 327 (1902).
[2]) Rec. **18**, 267 (1899); **19**, 79, 188, 364 (1900); **20**, 206 (1901).
[3]) Oder einen Nitrophenoläther: Kaufler und Wenzel, B. **34**, 2238 (1901).

besitzen und jede Substitution in α-Stellung erfolgen[1]), wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur.

Im besondern ist das Folgende zu beachten[2]):

a) Eintritt von Sulfogruppen[3]).

Niedrige Temperatur führt zu α-Sulfosäuren, höhere zu β-Sulfosäuren. Anwendung von rauchender Schwefelsäure ermöglicht den Eintritt der Reaktion bei niedrigerer Temperatur[4]).

Tritt eine zweite Sulfogruppe ein, so geht sie nicht in Ortho-, Para- oder Peristellung zur ersten Sulfogruppe (Regel von Armstrong und Wynne[5]). Analog sind die Verhältnisse bei den Chlor-, Nitro-, Amino- und Oxyderivaten des Naphthalins, sowie bei den Aminonaphtholen und Oxynaphthoesäuren:

α-Chlornaphthalin gibt bei niedriger Temperatur 1.4- und 1.5-, α-Chlornaphthalinsulfosäure bei 160—170° 1.6- und 1.7- und α-Chlornaphthalindisulfosäure bei 180—190° 1. 2. 7- und 1. 4. 7-Sulfosäure.

β-Chlornaphthalin liefert 2-Chlornaphthalin-8-sulfosäure als Haupt- und 2-Chlornaphthalin-6-sulfosäure als Nebenprodukt.

α-Nitronaphthalin gibt bei 100° neben etwas 1. 6- und 1. 7-Sulfosäure 1. 5-Nitronaphthalinsulfosäure als Hauptprodukt. α-Naphthol und α-Naphtholsulfosäuren werden zuerst in $\alpha_2$, dann in $\beta_1$, schließlich in $\beta_4$ sulfoniert: α-Naphthylamin und dessen Sulfosäuren geben zuerst $\alpha_2$, dann $\alpha_3$, endlich $\beta_3$, $\beta_4$ und $\beta_1$ substituierte Derivate.

β-Naphthol und seine Sulfosäuren werden bei niedrer Temperatur in $\alpha_1$ und $\alpha_4$, bei höherer in $\beta_3$ und $\beta_4$ sulfoniert[5]).

β-Naphthylamin und seine Sulfosäuren liefern bei niedrer Temperatur $\alpha_3$ und $\alpha_4$, bei höherer Temperatur $\beta_3$ und $\beta_4$-Sulfosäuren. Di- und Polysulfosäuren dirigieren auch nach $\alpha_1$, $\alpha_2$ und $\beta_2$.

Bei den α-hydroxylierten Naphthylaminen (Aminonaphtholen) und den α-Naphtholsulfosäuren gilt auch die Regel von Armstrong und Wynne; aus der 2. 1. 3. 7-β-Naphthylaminosulfosäure entstehn aber neben 2. 3. 5. 7-Trisulfosäure 2. 3. 6. 7- und 2. 1. 3. 6. 7-Tetrasulfosäure[6]), aus β-Naphthol-ϑ-mono- oder -disulfosäure F. 2. 1. 3. 6. 7-β-Naphtholtetrasulfosäure[7]) und aus 1-Naphthylamin-3. 6. 8-Trisulfosäure eine Naphthsultamtrisulfosäure 1. 8. 3. 4 (?). 6 [8]).

Die scheinbare Wanderung der Sulfogruppe ist so zu erklären, daß die durch den Sulfonierungsprozeß verdünnte Schwefelsäure imstande ist[9]), α-ständige Sulfogruppen bei höherer Temperatur wieder abzuspalten, während die bei höherer Temperatur entstehenden β-Sulfosäuren auch weit widerstandsfähiger sind und daher nicht zurückzerlegt werden können.

---

[1]) Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 328 (1902). — Vgl. Thiele, Ann. **306**, 138 (1899).

[2]) Siehe namentlich Winther, Patente der organ. Chemie, Gießen, Töpelmann, **1**, 736 (1908).

[3]) Sulfierungsregeln für die Naphthalinreihe: Armstrong und Wynne, Proc. VI. **1890**, 130. — Cleve, Ch. Ztg. **1**, 785 (1893). — Erdmann, Ann. **275**, 194 (1893). — Julius, Ch. Ztg. **1**, 180 (1894). — Dressel und Kothe, B. **27**, 1193, 2137 (1894).

[4]) Merz und Weith, B. **3**, 195 (1870). — Ebert und Merz, B. **9**, 592 (1876). — Palmaer, B. **21**, 3260 (1888). — D. R. P. 45 229 (1889); 50 411 (1889). — Houlding, Proc. **7**, 74 (1891). — D. R. P. 63 015 (1892); 75 432 (1894); 76 396 (1894); 74 744 (1894).

[5]) Di- und Polysulfosäuren auch in $\beta_2$.

[6]) D. R. P. 81 762 (1895).

[7]) D. R. P. 78 569 (1894).

[8]) D. R. P. 84 139 (1895).

[9]) Siehe S. 455.

### b) Eintritt von Nitrogruppen.

Naphthalin und seine Sulfosäuren werden vorwiegend in $\alpha$-Stellung nitriert. Bei der weitern Nitrierung entsteht aus 1-Nitronaphthalin 1. 5- und (wenig) 1. 8-Dinitro- und weiterhin ein Gemisch von Tri- und Tetranitronaphthalinen. Bei sehr vorsichtiger Nitrierung und starker Kühlung kann man auch 1. 3-Dinitronaphthalin erhalten[1]).

Die Nitrogruppe sucht beim Eintritt in 1-Sulfosäuren zuerst die Stelle 8, dann 5[2]), bei 2-Sulfosäuren ebenfalls die Stellen 8 und 5, neben Stelle 4. Sie vermeidet die Orthostellen zur Sulfogruppe[3]). Eine zweite neueintretende Nitrogruppe geht nicht in Parastellung zur ersten[4]).

In vereinzelten Fällen tritt (meist als Nebenreaktion) auch Substitution in $\beta$-Stellung ein.

So entsteht aus $\alpha_1\,\beta_3$-Naphthalindisulfosäure etwas $\beta$-Nitronaphthalin-$\alpha_2\,\beta_4$-disulfosäure[5]), aus $\alpha_1\,\alpha_3$-Disulfosäure $\beta_1$-Nitronaphthalin-$\alpha_2\,\alpha_4$-disulfosäure[6]), aus $\alpha_1$-Nitro-$\beta_2$-$\alpha_4$-disulfosäure $\alpha_1\,\beta_3$-Dinitro-$\beta_2\,\alpha_4$-disulfosäure[7]).

Über die Nitrierung von Naphthylaminen und Naphthylaminsulfosäuren siehe: Winther, Patente der organischen Chemie **1**, 742 (1908).

## 4. Eintritt von Substituenten in den Anthrachinonkern.

Die Sulfogruppe tritt hier fast ausnahmslos[8]) in die $\beta$-Stellung; läßt man aber die Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber[9]) vor sich gehn, so findet der Eintritt der Sulfogruppe in $\alpha$-Stellung statt, unter intermediärer Bildung von $\alpha$-Mercuroanthrachinon[10]).

Siehe hierüber: Jljinsky, B. **36**, 4194 (1903). — Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — D. R. P. 149 801 (1904); 157 123 (1904); 170 329 (1906). — D. P. A. W. 24 756 (1905); 23 785 (1906); 23 786 (1906).

Erleichterung der Abspaltung von Sulfogruppen durch Quecksilberzusatz: D. R. P. 160 104 (1905).

Die übrigen Substituenten treten fast nur in die $\alpha$-Stellungen[11]).

---

[1]) D. R. P. 100 417 (1899).

[2]) D. R. P. 40 571 (1885).

[3]) Cleve, B. **19**, 2179 (1886); **21**, 3264, 3271 (1888). — D. R. P. 27 346 (1883); 45 776 (1888); 56 058 (1891); 61 174 (1892); 70 857 (1893); 75 432 (1894); 82 563 (1895).

[4]) D. R. P. 67 017 (1893); 70 019 (1893); 85 058 (1895).

[5]) D. R. P. 45 776 (1888). — Schultz, B. **23**, 77 (1890).

[6]) D. R. P. 65 997 (1892).

[7]) Friedländer und Kielbasinski, B. **29**, 1982 (1896).

[8]) $\alpha$-Oxyanthrachinon liefert eine $\alpha\beta$-Disulfosäure, Anthrarufin eine $\alpha\alpha\beta\beta$-Tetrasulfosäure D. R. P. 141 296 (1903). — Geringe Mengen von $\alpha$-Sulfosäuren entstehn übrigens auch sonst nebenher. Perger, J. pr. (2) **18**, 174 (1878). — Dünschmann, B. **37**, 331 (1904). — Liebermann und Pleus, B. **37**, 646 (1904).

[9]) Über den Einfluß von Borsäure siehe Holdermann, B. **39**, 1250 (1906).

[10]) Dimroth und Schmaedel, B. **40**, 2411 (1907).

[11]) Roemer, B. **15**, 1787 (1882). — Liebermann, B. **16**, 54 (1883).

Zehntes Kapitel.

# Organische Mikroanalyse nach Fritz Pregl. — Mikro-Schwefel- und Halogenbestimmung nach Jul. Donau.

Erster Abschnitt.

## Mikroanalyse nach Fritz Pregl[1]).

Die organische Mikroanalyse, die sich bereits jetzt, drei Jahre nach den ersten Mitteilungen ihres Erfinders im „Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden" von Abderhalden (Bd. V, 2, S. 1307ff. [1912]), vielfach begeisterter Anwendung erfreut und zweifelsohne berufen ist, in absehbarer Zeit alle frühern Methoden aus dem Feld zu schlagen, ist gegenwärtig, nach rascher Überwindung aller „Kinderkrankheiten", zu solcher Vollkommenheit ausgebildet, daß sie nicht nur mit größter Eleganz und Sicherheit und natürlich mit minimalen Substanzmengen alle Bestimmungen, die dem Organiker vorkommen, auszuführen gestattet, sondern auch von Anfängern bei entsprechender Anleitung und bei genügender „chemischer Asepsis" (Pregl) in kürzester Zeit erlernbar ist.

Zunächst sei einiges über die Behandlung der zur Mikroanalyse zu verwendenden Wage[2]) und über das Wägen damit mitgeteilt, dann die Stickstoffbestimmung nach Dumas und nach Kjeldahl, die Elementaranalyse, Bestimmung von Halogen, Schwefel, Asche und Methoxylbestimmung skizziert.

### Wage und Wägungen. (Fig. 286.)

Aufstellen der Wage. Die Wage wird am besten auf eine Marmorplatte gestellt, die an einer Grundmauer möglichst erschütterungsfrei befestigt ist.

Prüfen der Wage. Der Nullpunkt wird wie bei einer gewöhnlichen analytischen Wage mittels der Fußschrauben und einer am Wagebalken angebrachten Schraube eingestellt. Die Reiterskala ist so eingerichtet, daß die Verschiebung

[1]) Die nachfolgenden Angaben basieren auf Aufzeichnungen, die Herr Dr. A. Eckert, Adjunkt am Chem. Institut der Prager deutschen Universität, in Graz gemacht hat, wo er unter der freundlichen Anleitung Prof. Pregls diese ausgezeichneten Methoden erlernt hat, nach denen seither im Prager Laboratorium mit allerbestem Erfolg gearbeitet wird.

[2]) Von W. H. F. Kuhlmann, Hamburg-Barmbeck, Steilshoperstraße 103. Kat.-Nr. 19b. — Preis samt Gewichtssatz 270 Mk. — Die andern Apparate zur Mikroanalyse nach Pregl liefern F. X. Eigner, Innsbruck, Physiol. Institut, und Mechaniker Cyrill Jedlicka, Chem. Lab. der deutschen Universität, Prag, Salmgasse 1.

des Reiters um einen Zahn 10 Teilstrichen der Skala gleich ist. Diese Forderung soll auch bei 10 und 20 g Belastung erfüllt sein. Die Empfindlichkeit der Wage ist $^1/_{500}$ mg. Da nur Differenzwägungen ausgeführt werden, ist es unbedingt nötig, falls bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen derselben Substanz oder desselben Apparats längere Zeit vergeht, vor jeder derartigen Wägung den Nullpunkt zu bestimmen. Die Bestimmung desselben geschieht wie bei einer gewöhnlichen analytischen Wage. Im Lauf des Tages zeigt der Nullpunkt Schwankungen. Zu gleichen Tageszeiten zeigen z. B. Platingeräte wochenlang gleiches Gewicht. Für die Wägungen größerer Apparate verwendet man Tarafläschchen, die mit feinem Schrot gefüllt werden, so daß also zum endgültigen Auswägen nur Zentigramme nötig sind. Die Gewichte hebt man am besten im Innern der Wage in einer Glasschale auf einem Stückchen Samt auf. Von Zeit zu Zeit ist es nötig, die Wage von Staub zu säubern. Man entfernt zunächst das Gehänge, dann den Wagebalken, wobei man besonders auf die äußerst fein ausgearbeitete Zeigerspitze zu achten hat. Man säubert hierauf mit trocknem Rehleder und einem feinen Haarpinsel sämtliche Arretierungskontakte, hierauf die Schneiden und Auflageflächen und endlich den Balken. Dann wird die Wage wieder zusammengesetzt und die Arretierung mit etwas säurefreiem Paraffinöl geschmiert.

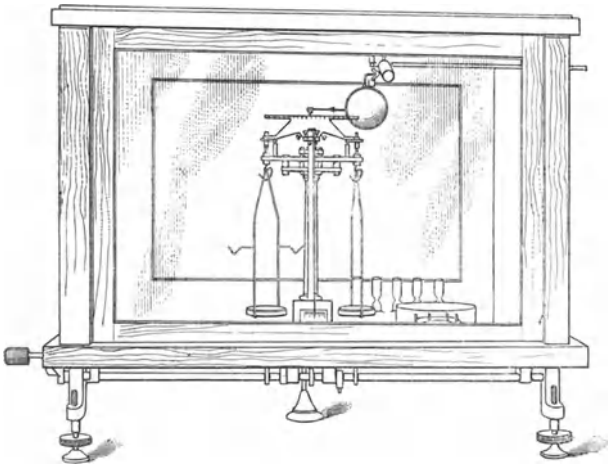


Fig. 286. Mikrowage.

Vor Beginn jeder Wägung öffnet man beide Türchen einige Zeit (es genügen 3—5 Minuten). Mittels des Reiters liest man die ganzen und Zehntelmilligramme ab. Der Zeigerausschlag gibt Hundertstelmilligramme an. Ausschläge nach verschiedenen Seiten des Nullpunkts werden subtrahiert, nach gleichen Seiten addiert. Ein Teilstrich der Skala ist gleich $^1/_{100}$ mg. Da es bei einiger Übung leicht ist, auch $^1/_{10}$ der Teilung mit Sicherheit zu schätzen, so kann man die Wägungen auf $^1/_{1000}$ mg ausführen. Bei Wägungen größerer Apparate ist die Tara so zu bemessen, daß der Reiter an den Anfang der Skala kommt, so daß die Wägung mit Hilfe des Reiters ausgeführt werden kann. Man verwendet für die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff für gewöhnlich 3—4 mg, für die Bestimmung des Stickstoffs 2—3 mg, für die Bestimmung von Halogen und Schwefel 3—6 mg, für die Bestimmung von Methoxyl 2—4 mg.

Platinschiffchen. Diese können nach 2—3 Minuten langem Stehn auf einem massiven Kupferblock, der sich in einem Exsiccator befindet, gewogen werden. Zum Einfüllen von Substanz in die Schiffchen bedient man sich einer Messerklinge. Die Schiffchen sind nur mit einer Platinpinzette anzufassen, wobei man, da letztere federn, etwas vorsichtig sein muß. Vor jedem Aufsetzen auf die Wage werden sie mit einem Pinsel gut abgewischt.

Nach einer Verbrennung reinigt man die Schiffchen durch Auskochen mit Salpetersäure. Bei Verbrennung von halogenhaltigen Substanzen nehmen die Schiffchen etwas ab. Genau wie die Schiffchen behandelt man die Neubauer-Tiegel. Verwendet man Tiegel oder Schiffchen aus Porzellan (nur für Rückstandsbestimmungen, wo Platin angegriffen wird), so läßt man sie vor der Wägung eine halbe Stunde im Wageraum stehn.

Absorptionsapparate. Die Enden derselben werden vor jeder Wägung mit etwas Watta ausgewischt, um etwa von den Schläuchen stammenden Schmutz zu entfernen. Hierauf wischt man sie mit einem feuchten Flanelllappen gut ab und reibt sie mit einem nicht zu trocknen Rehleder trocken. (Rehleder und Flanell hebt man am besten in zwei bedeckten Krystallisierschalen neben der Wage auf.) Nach dem Abwischen läßt man die Apparate 12—15 Minuten offen neben der Wage liegen. Nach dem Abwischen darf man sie nicht mehr mit den Händen berühren. Das Auflegen der Apparate auf die Wage geschieht mit einem entsprechend gebogenen Aluminiumhaken. Wesentlich ist, daß Wägezimmer und Verbrennungsraum gleiche Temperatur und Feuchtigkeit haben. Steigende Tendenz ist unschädlich. Fallende Tendenz ist schädlich, weil dann Zimmerluft durch die Apparate gesaugt wird. Befindet sich daher die Wage nicht im Verbrennungsraum, so müssen die Apparate in einem geschloßnen Exsiccator auf die Temperatur des Wägezimmers gebracht werden. Analog wie die Absorptionsapparate behandelt man auch die Filterröhrchen für Halogensilber.

## Stickstoffbestimmung.

### A. Methode von Dumas. (Fig. 287.)

#### Erfordernisse.

1. Kohlendioxydgenerator. In die mittlere Kugel des Kippschen Apparats gibt man 1—2 ccm hoch Glasscherben und füllt hierauf zu $^3/_4$ mit verdünnter Salzsäure gut gewaschene Marmorstückchen. Die angewendete

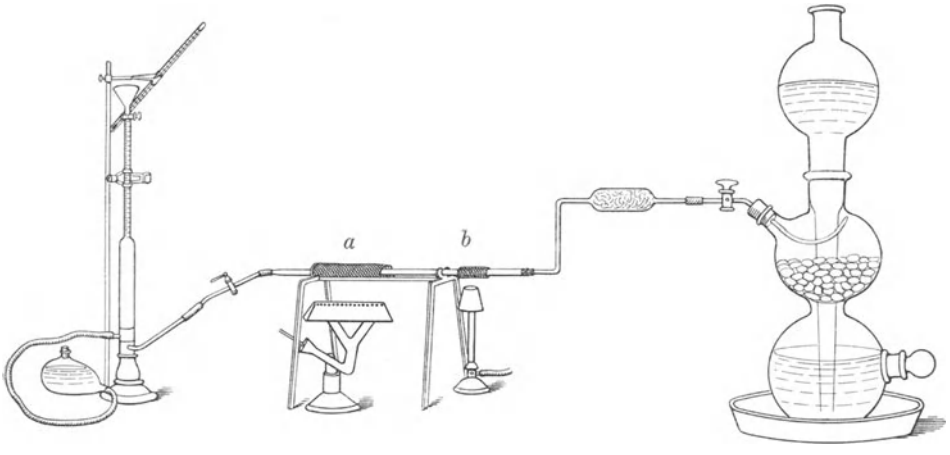



Fig. 287. Apparat zur Stickstoffbestimmung.

chemisch reine Salzsäure wird 1 : 1 verdünnt. Um vollständig luftfreies Kohlendioxyd zu erhalten, muß man es vom höchsten Punkt der mittlern Kugel entnehmen. Dies geschieht durch ein passend gebogenes Glasrohr.

Prüft man das Gas aus einem derartig zubereiteten Apparat, so wird man finden, daß es immer noch lufthaltig ist. Die beigemengte Luft stammt aus der Salzsäure. Man entlüftet daher vor jeder Bestimmung die Säure, indem man ein kleines Stückchen Marmor in die obere Kugel des Kipps wirft. Will man den Apparat verwenden, so entfernt man den Glashahn und läßt dadurch die Kohlendioxydentwicklung sehr stürmisch vor sich gehn. Nach kurzer Zeit setzt man den Hahn wieder ein. Durch 2—3 maliges Wiederholen dieser Operation („Dressieren" des Kipps) gelingt es, alle Luft zu entfernen. Läßt man das Gas aus einem derartig vorbereiteten Kipp in das Mikroazotometer eintreten, so wird es nahezu vollständig absorbiert. Mit der Lupe sieht man dann nur ganz winzige Bläschen emporsteigen, deren Durchmesser so klein ist, daß 4—5 zwischen zwei Teilstrichen der Skala des Azotometers Platz haben. Schätzt man den Durchmesser auf $^1/_{10}$ mm, so ergibt eine einfache Rechnung, daß hunderte Blasen erforderlich sind, um das Volumen von 1 cmm, also die letzte nur noch schätzbare Ablesung am Azotometer, anzufüllen.

2. Die Zuleitung des Kohlendioxyds zum Verbrennungsrohr erfolgt durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr.

Der Durchmesser des Rohrs ist gleich dem des Hahnstücks des Kipps. Die Verbindung erfolgt Glas an Glas mit einem Gummischlauch. Das Rohr ist, wie aus der Zeichnung (Fig. 288) ersichtlich, walzenförmig aufgeblasen. In den erweiterten Teil kommt reine Watte, die ziemlich fest hineingestopft wird, so daß auch bei vollständig geöffnetem Hahn die Entwicklung nur langsam von statten geht. Um mitgerissene Salzsäureteilchen zurückzuhalten, kann man eventuell etwas Natriumbicarbonatlösung auf die Watte bringen und dann scharf absaugen. Der Teil *b* des Rohrs besteht aus einer Capillare, die durch einen gut schließenden Kautschukstöpsel mit dem Verbrennungsrohr verbunden wird.

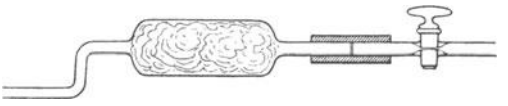


Fig. 288.

3. Als Verbrennungsrohr (Fig. 289) verwendet man eine Röhre aus Hartglas oder ein Rohr aus Quarz von 8—9 mm äußerm Durchmesser und 42—43 cm Länge. Es ist an einem Ende zu einer 3 cm langen und 3—4 mm starken Capillare ausgezogen. Das capillare Ende wird auf einer Schmirgelscheibe eben geschliffen, das andre abgeschmolzen. Vor der ersten Verwendung schiebt man durch das Rohr bis an die Capillare etwas ausgeglühten feinen Asbest,

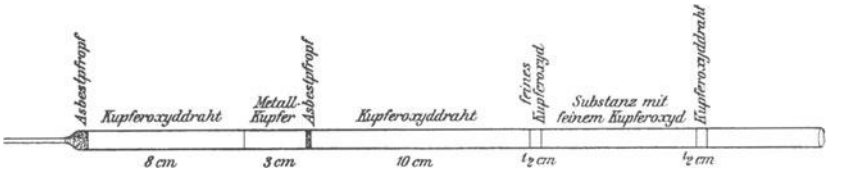



Fig. 289. Verbrennungsrohr für Stickstoffbestimmung.

den man mit einem Glasstab schwach zusammenpreßt, so daß die Schicht etwa einen halben cm dick ist, darauf 8 cm drahtförmiges Kupferoxyd und auf dieses 3—4 cm metallisches Kupfer. Letzteres erzeugt man sich aus Kupferoxyddraht durch Reduktion im Wasserstoffstrom. Es folgt wieder ein Stöpsel aus Asbest ($^1/_2$—1 cm lang). Diese Füllung bleibt stets im Rohr. Eine fixe Drahtnetzrolle von 15 cm Länge *a* (Fig. 287), über die man eventuell noch eine Lage Asbest-

papier mit dünnen Messingdrähten befestigt und eine 5 cm lange verschiebbare Drahtnetzrolle *b* dienen zum Schutz für das Rohr.

4. Kupferoxyd. Man verwendet gewöhnliches drahtförmiges Kupferoxyd, das in einer starkwandigen Eprouvette mit Korkverschluß aufgehoben wird. Als „feines" Kupferoxyd wird gut ausgesiebter feiner Kupferhammerschlag (Merck) verwendet, der vor dem pulverförmigen den großen Vorzug hat, den Gasen auch ohne Kanal ungehinderten Durchtritt zu lassen. Als Verbindung des Verbrennungsrohrs mit dem Azotometer dient eine schiefwinklig gebogene Capillare mit einem Glashahn, an dessen Zapfen ein 6—7 cm langes, dünnes Glasröhrchen angeschmolzen ist, um die Schnelligkeit des Gasstroms besser regulieren zu lassen. Das eine Ende dieser Capillare ist ausgezogen, so daß der äußere Durchmesser möglichst genau so groß ist wie der des capillaren Teils des Verbrennungsrohrs. Dieses Ende wird abgeschliffen. Die Verbindung erfolgt mit einem englumigen Kautschukschlauch Glas an Glas.

5. Das Mikroazotometer. Seine Konstruktion ist analog der des bei der Makroanalyse verwendeten Apparats. Man kann auf der Skala 0.01 ccm ablesen. Da man bei einiger Übung noch leicht $^1/_{10}$ der Teilung schätzen kann, so kann man 0.001 ccm noch mit ziemlicher Sicherheit angeben. Bei der Verwendung des Azotometers wird infolge der Capillar-Attraktion der Lauge das Stickstoffvolumen stets um 2% zu hoch gefunden. Man hat daher von dem abgelesenen Volumen stets 2% zu subtrahieren. Vor der Verwendung wird das Azotometer auf das Peinlichste mit Chromsäure-Schwefelsäure gereinigt und dann getrocknet. Man füllt in das Azotometer so viel Quecksilber, daß bei gesenkter Birne keine Luft durch das zweite Ansatzrohr eingesaugt wird. Die Verbindung des Azotometers mit dem Hahnrohr erfolgt ebenfalls mit einem Schlauch Glas an Glas.

6. Kalilauge. Für das Gelingen der Ablesung ist es unbedingt erforderlich, daß die Oberfläche der Lauge vollständig schaumfrei ist. Eine derartige Lauge erhält man nach folgender Vorschrift.

200 g Kaliumhydroxyd werden in 200 ccm Wasser gelöst. Zu dieser noch heißen Lösung gibt man eine Messerspitze voll Bariumhydroxyd, rührt gut um und filtriert nach 10 Minuten durch Asbest.

Die Ablesung wird mit einer Lupe vorgenommen. Man liest den tiefsten Stand des Laugemeniscus ab. Eine Füllung des Azotometers langt für zirka 20 Bestimmungen.

7. Wägeröhrchen (Fig. 290) und Mischröhrchen. Zum Abwägen der Substanz verwendet man kegelförmige Röhrchen von 3—3.5 cm Länge und 2—4 mm Durchmesser, die mit einem Halter aus dünnem Aluminiumdraht versehen sind. Man reinigt diese Röhrchen mit einem Rehlederlappen. Nach 2—3 Minuten langem Liegen auf der Wage sind sie gewichtskonstant.

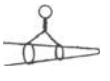


Fig. 290. Wägeröhrchen.

Durch vorsichtiges Klopfen bringt man die Substanz aus diesem Röhrchen in eine kleine, mit einem guten glatten Kork verschlossene Eprouvette (Mischröhrchen). Eingewogen werden je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz 3—8 mg.

## Ausführung der Bestimmung.

Ein neues Rohr wird selbstverständlich erst gut ausgeglüht. Nach dem Erkalten löst man die Verbindungen des Rohrs mit dem Kipp und dem Azotometer und füllt mittels eines kleinen Einfülltrichters, den man sich am besten durch Ausziehen einer Eprouvette herstellt, 10 cm Kupferoxyddraht in das

Rohr ein. Darauf kommt $^1/_2$ cm feines Kupferoxyd. Hierauf bringt man in das Mischröhrchen durch Schöpfen etwa $^1/_2$—1 cm hoch feines Kupferoxyd, setzt den Kork auf und schüttet gut durch, öffnet wieder unter fortwährendem Drehen und Klopfen und schüttelt das Gemisch in das Verbrennungsrohr. Durch dreimaliges Wiederholen dieses Vorgangs bringt man auch die letzten Substanzreste in das Rohr. Man füllt dann noch 1 cm Kupferoxyddraht ein, verbindet mit dem Azotometer, schiebt das kleine Drahtröllchen über das Rohr und verbindet mit dem Kipp. Man entlüftet die Säure, entfernt alle Luft aus dem Kipp (Dressieren) und läßt das Kohlendioxyd durch das Rohr strömen. Um die Lauge zu schonen, kann man den Zapfen des Hahns vom Verbindungsrohr herausnehmen, so daß vorläufig kein Kohlendioxyd in das Azotometer kommt. Nach 3—5 Minuten ist das Rohr gewöhnlich entlüftet. Man setzt nun den Kücken wieder ein und vertreibt noch die im Ansatzrohr des Azotometers vorhandene Luft. Dann schließt man den Hahn und füllt das Azotometer mit Lauge. Durch vorsichtiges Öffnen des Hahns reguliert man den Gasstrom so, daß sich höchstens 3 Blasen im erweiterten Teil des Azotometers befinden. Man prüft nun mit der Lupe, ob die aufsteigenden Blasen die früher erwähnten Forderungen erfüllen. Ist dies der Fall, so schließt man den Hahn des Kipps, öffnet den Verbindungshahn vollständig und erhitzt mit einem Langbrenner den vordern Teil des Verbrennungsrohrs zum Glühen. Nun verbrennt man durch vorsichtiges Weiterrücken eines zweiten Brenners die Substanz in solchem Tempo, daß sich stets höchstens drei Blasen in der Erweiterung des Azotometers befinden. Hat man das ganze Rohr ausgeglüht, so kann man mit dem zweiten Brenner noch einmal rasch durchglühen, um eventuell noch unverbrannte Teilchen zu zerstören, dann schließt man den Verbindungshahn und öffnet den Hahn des Kipps. Durch vorsichtiges Öffnen des Verbindungshahns treibt man nun den Stickstoff, der sich noch im Rohr befindet, in das Azotometer. Ist fast aller Stickstoff ausgetrieben, so läßt man das Kohlendioxyd etwas schneller durchstreichen, bis die Blasen wieder klein geworden sind. Dann schließt man den Hahn und läßt das Rohr bis zur nächsten Bestimmung unter Kohlensäuredruck stehen. Bei der folgenden Bestimmung entleert man zunächst das Kupferoxyd und geht dann wieder genau so vor, wie eben beschrieben worden ist. Neben das Azotometer stellt man ein Thermometer, so, daß das Quecksilberreservoir sich etwa in der Mitte des Gasvolumens befindet. Man stellt dann durch Hochheben der Birne Überdruck her, läßt 12—15 Minuten stehn und liest ab. Meist ist das Gasvolumen schon nach 2—3 Minuten langem Warten konstant geworden.

Bei der Berechnung sind vom gefundenen N-Wert 2% abzuziehen.

## B. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1]).

### Erfordernisse.

1. Zersetzungskölbchen. Man verwendet eine Jenaer Hartglas-Eprouvette, die an ihrem Ende birnförmig erweitert ist.

2. Destillationsapparat. Das entstandene Ammoniak wird direkt aus dem Zersetzungskölbchen durch einen Dampfstrom in die vorgelegte Säure übergetrieben. Man verwendet dazu einen Apparat von folgender Form

[1]) Andre Vorschläge, das Kjeldahlsche Verfahren mikroanalytisch durchzuführen: Pilch, M. **32**, 21 (1911). — Folin und Farmer, Journ. Biol. Ch. **11**, 493 (1912). — Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, Stuttgart 1913, S. 60. — Bang und Larsson, Bioch. **49**, 19 (1913); **51**, 193 (1913). — Kochmann, Bioch. **63**, 479 (1914).

(Fig. 291). Als Kühler verwendet man am besten ein Rohr aus Quarzglas. Doch können auch Jenaer Röhren verwendet werden, die man aber, um eine Abgabe von Alkali zu vermeiden, stundenlang im strömenden Dampf vorbehandeln muß.

3. Maßflüssigkeiten. Man verwendet $^1/_{70}$ n-Lösungen, als Indicator Methylrot. Man setzt es am besten den Maßflüssigkeiten zu. Die Büretten fassen 10 ccm und sind in $^1/_{20}$ ccm eingeteilt. Einhundertel ccm lassen sich nach einiger Übung mit Sicherheit schätzen. Die Ausläufe bestehn aus 5—8 cm langen, $^1/_2$—1 mm starken Capillaren, so daß die Flüssigkeit auch bei vollgeöffnetem Quetschhahn nur in kleinen Tröpfchen austritt.

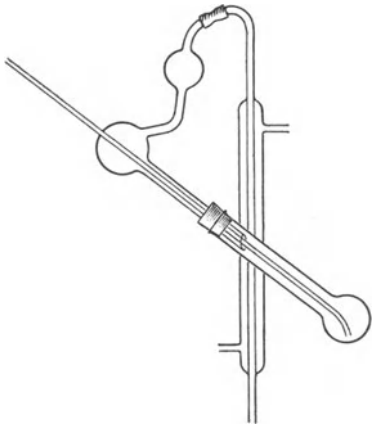


Fig. 291. Apparat nach Kjeldahl.

Ausführung der Bestimmungen.

Die Substanz wird aus einem Wägegläschen wie beim Mikro-Dumas in das Zersetzungskölbchen eingewogen. Man verwendet 4—5 mg. Nach Zufügen von $^1/_2$—1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumsulfat und Kupfersulfat wird das Kölbchen in schiefer Lage erhitzt, bis die Zersetzung der Substanz beendet ist. (Bei schwer zersetzlichen Substanzen kann man nach einiger Zeit 2—3 Tropfen Alkohol zusetzen und hierauf weiter erhitzen.) Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, schließt an den Destillationsapparat an, läßt durch das innere Rohr so viel 50proz. Kalilauge zufließen, daß der Kölbcheninhalt stark alkalisch wird. Dann wird Dampf durchgeleitet und das Zersetzungskölbchen mit einem Brenner schwach erwärmt. Die Säure wird in einem kleinen Kölbchen vorgelegt. Das Quarzrohr taucht in die Säure ein. Nach 10 Minuten langem Destillieren ist das Ammoniak ausgetrieben. Man senkt nun das Kölbchen und spült durch 2 Minuten langes Destillieren das Rohr aus. Hierauf wird der Überschuß der Säure zurücktitriert.

## Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Erfordernisse.

1. Die Gase. Man verwendet stets Sauerstoff, der aus flüssiger Luft erzeugt wurde. Ist man gezwungen, Sauerstoff aus Kaliumchlorat zu verwenden, so muß man bei der Darstellung alle Kautschukverbindungen vermeiden. Die Luft darf nicht aus einem Raum entnommen werden, wo mit organischen Flüssigkeiten gearbeitet wird. Man prüft die Gase durch einen blinden Versuch. Erlaubte Zunahme des Kaliapparats 0—0.02 mg, des Chlorcalciumrohrs 0—0.05 mg.

2. Schläuche. Neue Schläuche geben an die durchstreichenden Gase Substanzen ab, die positive Fehler bedingen. Man muß daher die Schläuche künstlich „altern". Sie werden gut mit Wasser durchgespült und hierauf wird bei 80—100° 2—3 Stunden Luft oder Sauerstoff durchgeleitet. Die Verbindungsschläuche der Absorptionsapparate werden 15 Minuten bei Wasserbadtemperatur in einem Gemisch von gleichen Teilen Vaselin und Paraffin erhitzt und dann innen und außen gut mit Watta geputzt.

3. Der Trockenapparat für die Gase. Er besteht aus einem Druckregler, aus einem Blasenzähler und aus einer mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllten Röhre. Der verfügbare Druck ist 10—14 cm Wasser.

4. Das Verbrennungsrohr (Fig. 292). Die Dimensionen des Rohrs sind dieselben wie bei der Stickstoffbestimmung. Gegen das capillare Ende zu schiebt man etwas Glaswolle, die man mit einem Glasstab festdrückt. Darauf kommt 1 cm Silberwolle, dann etwas gut ausgeglühter Asbest und 2 cm gut gekörntes

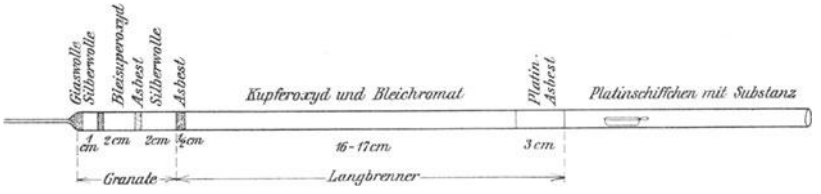



Fig. 292. Verbrennungsrohr.

Bleisuperoxyd, dann wieder etwas Asbest und 2 cm Silberwolle. Dieser Teil des Rohrs wird bei Ausführung der Verbrennung in einer Hohlgranate, die mit einer bei 170—180° siedenden Petroleumfraktion gefüllt ist, und auf konstante Temperatur gebracht wird, erhitzt. Auf die Silberwolle kommt 1 cm Asbest. Dieser Asbestpfropfen muß ziemlich dicht gepreßt werden, so daß bei vollständig eingeschobenem Druckregler etwa jede Sekunde eine Blase durch den Zähler geht. Ist der Stöpsel zu locker, so geht die Verbrennung zu rasch vor sich und die Gase bleiben nicht lange genug mit dem Kupferoxyd in Berührung, um vollständig verbrannt zu werden. Auf diesen Asbestpfropfen kommt eine 15—17 cm lange Schicht eines Gemisches von gleichen Teilen Kupferoxyddraht und Bleichromat. Abgeschlossen wird das Ganze durch einen lockern Stöpsel aus platiniertem Asbest. In einem derartig beschickten Rohr können alle Substanzen verbrannt werden[1]). Zum Schutz des Rohrs dient wieder eine längere feste und eine kürzere bewegliche Drahtnetzrolle.

5. Absorptionsapparate.

Das Chlorcalciumrohr (Fig. 293). Es hat untenstehende Form. Länge 15 cm, Durchmesser 7—8 mm. Die Enden sind glatt geschliffen. Gefüllt wird

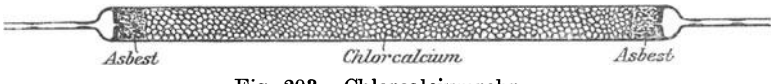



Fig. 293. Chlorcalciumrohr.

es mit feinschaumigem Calciumchlorid von Hirsekorngröße, das durch 2 Stöpsel aus Glaswolle festgehalten wird. Beim Arbeiten achte man darauf, daß stets dieselbe Seite an das Verbrennungsrohr anschließt, damit nicht etwa in der Vorkammer kondensiertes Wasser durch den Gasstrom in den Kaliapparat geführt wird. Mit einer Füllung kann man zirka 20 Analysen ausführen. Dann wird das Calciumchlorid wieder regeneriert. Man legt das Röhrchen zu diesem Zweck in den sogenannten Regenerierungsblock (Fig. 294) und erhitzt es darin langsam auf 150°, wobei man gleichzeitig trockne Luft durchsaugt. Nach 2 Stunden ist das Röhrchen wieder gebrauchsfertig.

[1]) In sehr seltnen Fällen ist die Verwendung von Platinasbest, oder wiederholtes Durchleiten der Verbrennungsgase durch das Rohr (Abderhalden, a. a. O.) notwendig. Siehe Herzig und Faltis, M. **35**, 998 (1914).

Der Kaliapparat (Fig. 295). Die Länge beträgt 18 cm, der Durchmesser 7—8 mm. Die Enden sind wieder glatt geschliffen. Gefüllt ist das Rohr mit einer 3—5 cm langen Schicht Calciumchlorid, die sich zwischen zwei Pfropfen

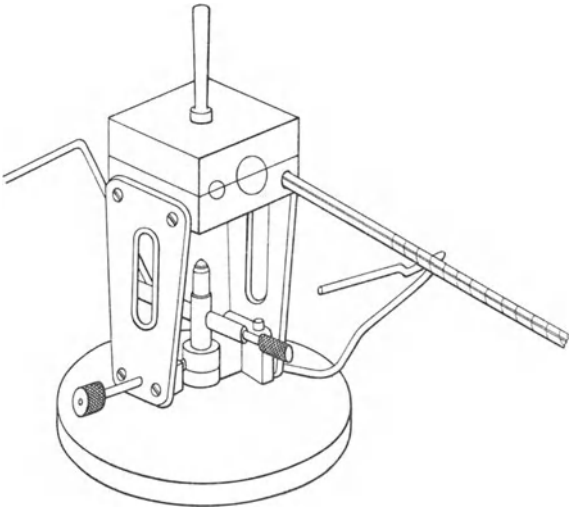


Fig. 294. Regenerierungsblock.

aus Glaswolle befindet. Der übrige Teil des Rohrs ist mit Glaswolle gefüllt. Für die Verwendung wird das Röhrchen folgendermaßen hergerichtet. Man saugt 50 proz. Kalilauge bis zur obern Höhe der Glaswolle, bläst hierauf aus und schleudert den Überschuß der Lauge ab. Dann spült man die Vorkam-




Fig. 295. Kaliapparat.

mer sorgfältig mit Wasser aus und trocknet sie dann unter fortwährendem Durchblasen von kohlendioxydfreier Luft und Drehen über freier Flamme. Dabei halte man das Röhrchen stets horizontal, so daß der Rest der Lauge nicht in die Vorkammer abfließen kann. Vor der Verwendung überzeuge man

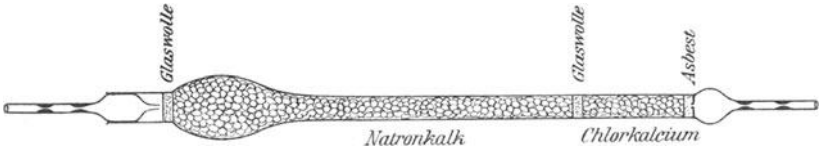



Fig. 296. Natronkalkrohr.

sich stets, ob die Capillare und die Vorkammer tadellos rein sind. Ein derartig beschicktes Rohr kann man für zirka drei Verbrennungen verwenden. Dann muß man es, wie eben beschrieben, frisch füllen, wobei man das auf der Glaswolle gebildete Kaliumcarbonat nicht erst auszuwaschen braucht, sondern

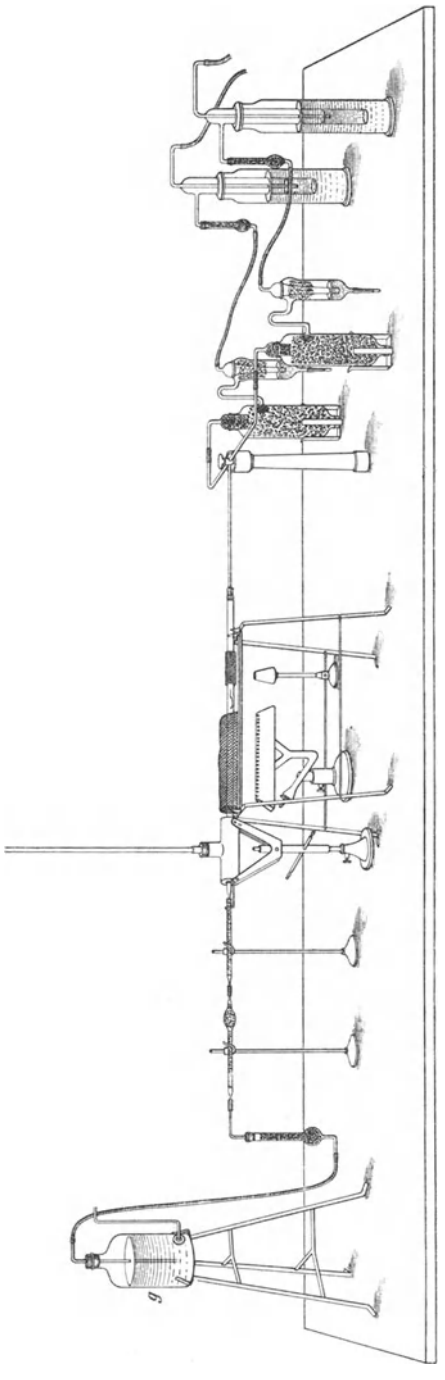


Fig. 297. Mikroverbrennung.

direkt wieder die Lauge einsaugt. Die Chlorcalciumfüllung wird nach 6—8 Analysen, wie beim Chlorcalciumrohr beschrieben, regeneriert.

An Stelle dieses Kaliapparats kann man auch ein Natronkalkrohr verwenden (Fig. 296).

Die Länge desselben beträgt 20 cm und der Durchmesser 8 mm. Gefüllt wird es mit einer 3—5 cm langen Schicht Chlorcalcium, darauf Natronkalk von Hirsekorngröße. Als Abschluß der Füllung gibt man etwas angefeuchtete Glaswolle. Zur Dichtung des Schliffs benützt man einen aus 4 Teilen Kolophonium und 1 Teil Wachs hergestellten Kitt. Der Überschuß des Kitts wird sorgfältig mit etwas Benzol entfernt. Man saugt nun durch das Rohr etwa 100 ccm Luft, um die Benzoldämpfe zu entfernen. Mit einem derartig beschickten Rohr kann man natürlich eine weit größere Zahl von Analysen ausführen, als mit dem oben beschriebenen Kaliapparat.

An die Absorptionsapparate ist mittels einer Capillare eine Mariottesche Flasche *g* angeschlossen (Fig. 297).

### Ausführung der Verbrennung.

Vor jeder Verbrennung wird das Rohr im Sauerstoffstrom gut ausgeglüht (zirka 20 Minuten), dann werden die Absorptionsapparate angeschlossen und mit der Mariotteschen Flasche verbunden. Hierauf wird das Schiffchen (Fig. 298) mit der Substanz eingeführt und mittels eines Platinhäkchens bis nahe an den Asbestpfropfen herangeschoben. Man trachte dies möglichst rasch auszuführen, damit nur wenig Zimmerluft in das Rohr eindringen kann. Nun wird das ganze System auf Dichte geprüft. Man öffnet den Gaszuführungshahn und senkt den Hebel der Mariotteschen Flasche.

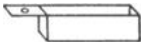


Fig. 298. Platinschiffchen.

Falls der Apparat dicht ist, treten aus der Capillare der Mariotteschen Flasche nur einige Gasblasen aus. Man legt nun den an der Granate befind-

lichen Haken auf die Capillare des Chlorcalciumrohrs, um das dort etwa kondensierte Wasser in das Rohr hineinzutreiben, dann reguliert man den Gasstrom vermittels des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche so, daß etwa 2—3 Blasen in 2 Sekunden durch den Blasenzähler gehen. Bemerkt sei, daß man die Verbrennung gleich mit Sauerstoff beginnt. Man achte peinlich darauf, daß im Rohr nie Überdruck herrsche, daß also immer Blasen durch den Zähler gehen. Kommt es zu einer Stockung, so kann die Substanz oder ihre Zersetzungsprodukte nach rückwärts sublimieren und die Analyse ist in den meisten Fällen verloren. Man verbrenne so rasch, daß man etwa 30 ccm Sauerstoff verbraucht. Ist die Substanz verbrannt, so leitet man durch Umschalten des Hahns etwa 100 ccm Luft durch das ganze System, hebt hierauf langsam den Bügel der Mariotteschen Flasche und nimmt die Absorptionsapparate ab.

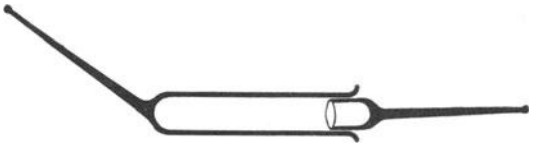


Fig. 299. Wägegläschen.



Fig. 300. Mikroexsiccator für hygroskopische Substanzen.

Bei der Analyse hygroskopischer Substanzen wägt man das Schiffchen in einem Wägegläschen von nebenstehender Form (Fig. 299).

Um die Oberfläche der mit der Hand anzufassenden Teile möglichst klein zu machen, sind die beiden Griffe des Wägegläschens capillar. Getrocknet werden derartige Substanzen entweder im Regenerierungsblock unter Verwendung eines Mikroexsiccators von der gezeichneten Form (Fig. 300) oder man gebraucht die Trockenvorrichtung Fig. 301.

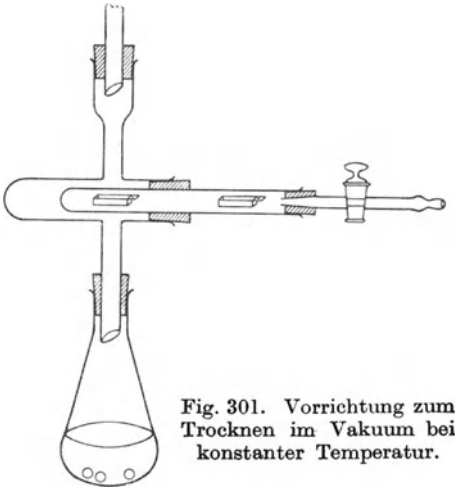


Fig. 301. Vorrichtung zum Trocknen im Vakuum bei konstanter Temperatur.

## Analyse von Flüssigkeiten.

Man stellt sich zunächst eine 2—3 mm weite, 3—$3^1/_2$ cm lange Capillare her (Fig. 302), die man einseitig zu einem dünnen Faden auszieht (I).

In diese Capillare bringt man einen Krystall reines Kaliumchlorat, den man vorsichtig zusammenschmilzt, so daß das Chlorat noch keinen Sauerstoff abgibt (II). Nun zieht man das offene Ende des Röhrchens zu einer feinen Capillare aus (III). In dieser Form wägt man das Röhrchen ab. Zur Füllung erwärmt man es schwach neben einer Flamme und taucht dann die Capillare in die zu analysierende Flüssigkeit ein. Nach dem Aufsaugen (dauert ca. 1 Minute) bringt man durch Klopfen den Flüssigkeitstropfen auf das Kaliumchlorat (Aufschlagen der Capillare auf das Knie) (IV). Hierauf wird der in dem dünnen Teil verbliebene Rest der Flüssigkeit mit einem

Brenner sorgfältig ausgetrieben. Diese Operation muß peinlichst genau durchgeführt werden, damit beim folgenden Zuschmelzen nicht etwa dieser Teil der Flüssigkeit verkohlt, wodurch falsche Kohlenstoffwerte erhalten werden könnten. Dann wird zugeschmolzen und wieder gewogen.

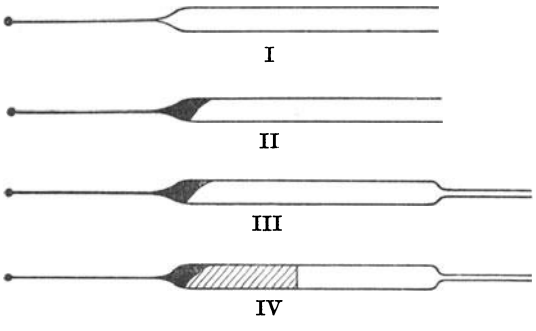


Fig. 302. Analyse von Flüssigkeiten.

Bei der Ausführung der Verbrennung legt man das Röhrchen auf ein passend gebogenes Platinblech, das man in das Rohr einschiebt. Man bricht den Stiel ab und kneift im Moment des Einschiebens die Capillare mit dem Nagel ab. Verbrannt wird nun wie gewöhnlich. Der aus dem Kaliumchlorat entwickelte Sauerstoff treibt die letzten Teile der Flüssigkeit aus dem Röhrchen heraus.

## Bestimmung von Halogen und Schwefel nach Pregl.

Erfordernisse. Halogenfreie Soda. Halogenfreies Natriumbisulfit. Das letztere stellt man sich dar durch Sättigen einer Natriumcarbonatlösung mit Schwefeldioxyd. Die Lösung bewahrt man am besten in kleinen, zugeschmolzenen Eprouvetten auf. Halogenfreie Salpetersäure. Das zur Bestim-

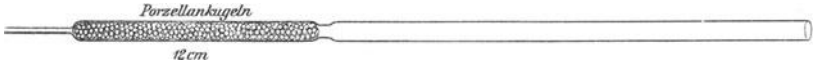


Fig. 303. Rohr für Halogen- und Schwefelbestimmung.

mung verwendete Rohr (Fig. 303) ist 47 cm lang. Der Durchmesser beträgt 8 mm. Das eine Ende ist zu einer Capillare ausgezogen. Dadurch wird erreicht, daß beim Ausspülen des Rohrs das Wasser ganz langsam abfließt.


Fig. 304. Durchschnitt eines Platinsterns.

Zu dem gleichen Zweck hat das Rohr im zweiten Drittel eine Einkerbung. Der dadurch abgeteilte Raum ist mit reinem Porzellanschrot ausgefüllt.

Platinsterne. Man verwendet am besten zwei etwa 5 cm lange Platinbleche, die man über einer Linealkante nach dem gezeichneten Querschnitt (Fig. 304) biegt.

Als Schutz des Rohrs dienen wieder eine längere feste und eine kürzere bewegliche Drahtnetzspirale.

Filterröhrchen. Zum Absaugen des Halogensilbers benützt man ein Filterröhrchen von folgender Gestalt (Fig. 305).

Bei *a* befindet sich eine enge Spirale aus dünnem Platindraht. Auf dieser Spirale befindet sich die Filterschicht aus gut gereinigtem Asbest. Zur Reinigung wird zunächst gut ausgeglüht. Dann bringt man ein Bäuschchen Asbest in das Röhrchen und drückt es mit einem Glasstab zu einer ungefähr $^1/_2$ cm dicken Schicht zusammen. Der Asbest wird jetzt zunächst mit heißer Schwefelsäure-Chromsäure, dann mit konzentrierter Salpetersäure, dann mit Lauge und endlich mit Wasser gut ausgewaschen. Ein derartig vorbereitetes

Filter kann man für etwa acht Bestimmungen verwenden. Dann entfernt man das Halogensilber mit Cyankalium oder Natriumthiosulfat. Dabei bleibt jedoch immer ein geringer schwarzer Rückstand. Dies ist wahrscheinlich der Grund, weshalb die Halogenbestimmungen stets etwas zu hoch ausfallen. Man entfernt diesen Rückstand mit heißer Schwefelsäure-Chromsäure.

### Der Gooch-Neubauer-Tiegel.

Dieser wird bei der Bestimmung des Schwefels verwendet. Man überzeugt sich stets, ob er dicht genug ist, um gefälltes Bariumsulfat zurückzuhalten. Oft erlangt ein solcher Tiegel diese Fähigkeit erst, wenn man einige Male Bariumsulfat durchfiltriert hat, wobei sich dann zu große Poren verlegen. Beim Glühen achte man darauf, daß der dünne Tiegel mit der Flamme gar nicht in Berührung kommt. Man stellt ihn am besten auf ein Platinblech (Tiegeldeckel) und erhitzt dieses zum Glühen.

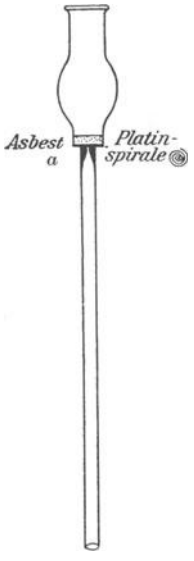


Fig. 305. Filterröhrchen.

### Ausführung der Halogenbestimmung.

Vor jeder Bestimmung wird das Rohr sorgfältigst mit Schwefelsäure-Chromsäure, Wasser und Alkohol gereinigt. Beim Trocknen des Rohrs achte man darauf, daß kein halogenhaltiger Staub hinein gelangt.

Man mischt in einer weiten Eprouvette (15 cm lang, 20—25 mm Durchmesser), die vorher gleichfalls tadellos gereinigt sein muß, 1 ccm kaltgesättigte Natriumcarbonatlösung mit drei Tropfen Natriumbisulfitlösung. Dieses Gemisch wird auf die Porzellankugeln aufgesaugt, die Kugeln durch Drehen und Klopfen des Rohrs damit gut benetzt und der Überschuß durch kurzes Ausblasen entfernt. Von jetzt ab halte man das Rohr stets horizontal. Man schiebt die ausgeglühten Platinsterne mit einem an einen Glasstab angeschmolzenen Platinhaken in das Rohr, so daß man beide mit dem Langbrenner auf Rotglut erhitzen kann. Dann wird das Schiffchen mit der Substanz eingeführt (nicht zu nahe an die Sterne). Beim Überstreifen der Drahtnetzrollen achte man darauf, daß kein Eisen in das Rohr fällt. Man verbrennt im Sauerstoffstrom, den man so einstellt, daß etwa 3 Blasen in 2 Sekunden durch die mit Kalilauge gefüllte Waschflasche gehn. Um Verluste durch etwa herausspritzende Sodalösung zu vermeiden, stülpt man über den mit Porzellanschrot gefüllten Teil der Röhre eine weitere Eprouvette, die man auch gleichzeitig für die Fällung des Halogens benützt. Die Substanz wird nun vorsichtig angeheizt, so daß sie langsam über die glühenden Platinsterne destilliert. Die Verbrennung dauert etwa 10—15 Minuten. Nach beendeter Verbrennung wird noch kurze Zeit Sauerstoff durchgeleitet. Man entfernt nun nach dem Erkalten des Rohrs das Schiffchen, die Sterne und die Drahtnetze. Dann füllt man das Rohr bis über die Einkerbung mit Wasser, läßt ohne Nachhilfe langsam ablaufen, bläst dann aus und wiederholt diesen Vorgang noch zweimal. Bei der Bestimmung von Jod kommt es vor, daß es sich in Krystallen ansetzt, wenn lokal das Alkali verbraucht ist. In diesem Fall saugt man das erste Spülwasser nochmals auf und fügt noch etwas Natriumbisulfit zu. Zur Fällung des Halogens setzt man auf einmal ein Gemisch von 2 ccm konzentrierter Salpetersäure und 1 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) zu. Dann stellt man in ein Wasser-

bad und erhitzt, bis sich der Niederschlag geballt hat. Dies geschieht sehr schnell und ist gewöhnlich schon nach 10—20 Minuten beendet. Dann wird abgekühlt und das Halogensilber auf den oben beschriebenen Filterröhrchen abgesaugt. Dazu bedient man sich eines Hebers[1]). Das Halogensilber wird mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol gewaschen. Getrocknet wird im Regenerierungsblock unter Durchsaugen von Luft bei 120°.

Ausführung der Schwefelbestimmung.

Es wird im Prinzip genau so vorgegangen wie bei der Halogenbestimmung. Der Porzellanschrot wird mit Perhydrol benetzt. Man beobachtet häufig nach der Verbrennung hinter dem Langbrenner einen Ring von Schwefelsäure. Nach dem Erkalten spült man in eine Hartglasschale (50—70 mm Durchmesser). Neue Schalen werden vorher längere Zeit mit strömendem Wasserdampf behandelt und dann mit Salzsäure ausgekocht. Zur Fällung setzt man nun ein Gemisch von 3 Tropfen verdünnter Salzsäure und 1 ccm normaler Bariumchloridlösung. Dann dampft man im Wasserbad auf 5—10 ccm ein, kühlt ab und filtriert. Es ist entschieden davon abzuraten, den Niederschlag mit einer Pumpe abzusaugen, weil man dabei gewöhnlich trübe Filtrate erhält. Man saugt besser mit dem Mund. Die letzten Reste des Bariumsulfats bringt man mit einer kleinen Federfahne und etwas Alkohol aufs Filter. Wegen des leichtern Auswaschens glüht man den Niederschlag sofort nach dem Filtrieren und wäscht nach dem Glühen nochmals nach. Enthält die Substanz nur Schwefel (also keinen Stickstoff und kein Halogen), so kann man die bei der Verbrennung entstehende Schwefelsäure auch mit Lauge titrieren. Man erhitzt zu diesem Zweck zunächst zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zu zerstören, und titriert mit $^1/_{40}$ bis $^1/_{70}$ normaler Lauge. Als Indicator dient Methylrot.

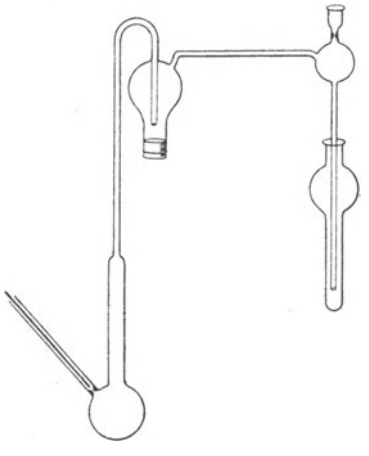


Fig. 306. Apparat zur Methoxylbestimmung.

**Methoxylbestimmung.**

Erfordernisse. Vierprozentige, alkoholische Silberlösung. Man kocht diese $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler und läßt dann 2 Tage an der Sonne stehn. Hierauf wird von dem geringen schwarzen Bodensatz abgegossen. Der Apparat ist im wesentlichen ein verkleinerter Methoxylapparat nach Hans Meyer[2]) (Fig. 306).

Ausführung der Bestimmung. Man wägt die Substanz in kleinen Hütchen aus Stanniol, die man sich selbst bereitet, indem man ein Blättchen Stanniol über einem Glasstab zusammendreht. (Gewicht des Hütchens nicht über 15 mg.) Nach der Einwage drückt man diese Hülse zusammen und wirft sie in das Kölbchen des Methoxylapparats. Zur Abspaltung des Jodmethyls verwendet man $^1/_2$ bis 1 ccm konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 3 bis 4 Tropfen Essigsäureanhydrid. Während der Bestimmung wird Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet. Die Aufarbeitung des Niederschlags ist dieselbe wie bei der Halogenbestimmung.

[1]) Siehe S. 44.
[2]) Siehe S. 743.

### Aschenbestimmung.

Silber, Gold und Platin bestimmt man durch Zurückwägen des Schiffchens nach der Verbrennung. Alkalien und Erdalkalien wägt man als Sulfate. Man wägt die Substanz in einem kleinen Platintiegel, fügt aus einer feinen Capillare einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu und bedeckt den Tiegel mit dem Deckel. Mit einem kleinen Brenner (Dackelbrenner) wird nun von oben her erhitzt, bis die Schwefelsäure verdampft ist. Der schwarze kohlige Rückstand wird nun weiß gebrannt.

## Zweiter Abschnitt.

# Mikro-Schwefel- und Halogenbestimmung nach der Methode von Carius. (Verfahren von J. Donau[1]).

### A. Herstellung von Mikrobomben.

Die Bombenröhrchen werden aus schwer schmelzbarem, sogenanntem Einschmelzglas verfertigt. Solche Röhrchen sind chemisch und auch gegen Druck widerstandsfähiger als die aus gewöhnlichem Glas hergestellten. Der Außendurchmesser beträgt etwa 8 mm, die Wandstärke $^3/_4$—1 mm. Eine unten schwach ausgebauchte Eprouvette aus dem genannten Glas von etwa 9 cm Länge erhält in geringem Abstand vom Boden noch eine mäßige, kugelförmige Ausbauchung (Fig. 307).

Die Beschickung dieser Röhrchen geschieht folgendermaßen: Die Substanz wird in einem kleinen Platinschälchen mit angeschweißtem Stiel, das mit einem gewöhnlichen Platinwägeschälchen auf der Mikrowage austariert wurde, auf die Wage gebracht und der Zeigerausschlag notiert. Arbeitet man mit der Kuhlmannschen Wage, so braucht man nur das zuerst genannte Schälchen zu tarieren.

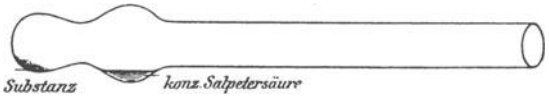



Fig. 307. Bombenröhrchen vor dem Zuschmelzen.

Der Durchmesser dieses ganz kleinen Schälchens beträgt etwa 3 mm, die Höhe 1—2 mm; es wird durch Hineinpressen eines entsprechend großen Platinscheibchens von etwa 0.05 mm Dicke in eine Gummiplatte hergestellt. Die Länge des angeschweißten Drahts von 0.1 mm Dicke beträgt 1—2 cm; das freie Ende ist, um es mit der Pinzette sicher und leicht fassen zu können, etwas breitgeklopft. Zum Anfassen bedient man sich einer Schieberpinzette von der in Fig. 308

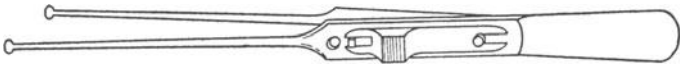


Fig. 308. Schieberpinzette zur Einführung der Substanz.

dargestellten Form. Das die Substanz enthaltende Löffelschälchen wird vorsichtig in das horizontal eingespannte Röhrchen eingeführt. Ist man bis ans Ende des Röhrchens angelangt, so wird der größte Teil der Substanz durch eine einfache Drehung der Pinzette herausgeschüttet, das Schälchen vorsichtig herausgezogen, ins Wägeschälchen gelegt und zurückgewogen. Hierauf wird

[1]) M. **33**, 169 (1912).

mit einem zweiten Löffelschälchen und der Pinzette ein kleiner Überschuß von Silbernitrat bzw. Chlorbarium zur eingewognen Substanz gebracht; diese Operation kann übrigens auch der erstgenannten vorangehn. Die beiden Reagenzien werden in grobgepulvertem Zustand eingeführt. Sodann läßt man zwei Tropfen konzentrierte Salpetersäure mit einer langen Hakenpipette in die kugelförmige Ausbauchung des noch immer in horizontaler Lage befindlichen Röhrchens einfließen und zieht die Pipette sorgsam, ohne an die Wandungen anzustoßen, wieder heraus. Endlich wird das Röhrchen, ohne es aus seiner Lage zu bringen, mit einem sogenannten Sterngebläse auf eine Länge von etwa 7 cm abgeschmolzen. In Ermangelung eines solchen Gebläses, das drei nach innen gerichtete Gebläseflammen erzeugt, kann man sich auch zweier gewöhnlicher entsprechend eingespannter Gebläse bedienen. Die ausgezogne Spitze braucht hierbei weder besonders fein noch länger als etwa $^1/_2$ cm zu sein. Jetzt erst läßt man durch Senkrechtstellung die Salpetersäure zur Substanz fließen; darauf bringt man die „Mikrobombe" in die Heizvorrichtung.

### B. Erhitzen der Mikrobomben.

Die Erhitzung der fertigen, beschickten Einschmelzröhrchen geschieht bei aufrechter Stellung in einem Kupferblock von etwa 10 cm Höhe und etwa 30—40 qcm Querschnitt. Der Block kann zylindrisch oder prismatisch geformt sein. Er soll mehrere (z. B. vier) Längsbohrungen besitzen, die symmetrisch so angeordnet sind, daß die Zwischenwände überall nahezu gleich dick erscheinen. Der Durchmesser der Bohrungen beträgt etwa 16 mm, ihre Tiefe 8—9 mm. Die Bombenröhrchen müssen bequem hineinpassen und dürfen nicht oben herausragen (Fig. 309). In eine der Bohrungen kommt ein Thermometer, in die übrigen kommen die zu untersuchenden Proben Der Boden der Bohrungen wird, um ein hartes Auffallen der Röhrchen zu vermeiden, mit etwas Asbestwolle bedeckt. Sind alle Proben eingebracht, so werden die Mündungen mit einer Asbestscheibe oder einem Kupferdrahtnetz zugedeckt. Hierauf wird mit der Erhitzung begonnen, und zwar wird der „Bombenheizblock" entweder an zwei seitlich angeschraubten Haken freihängend erhitzt, oder man stellt ihn auf einen eisernen Dreifuß, der sich über einem kräftigen Bunsenbrenner befindet. Vor einer Explosion schützt man sich durch Vorstellen einer dicken Glasscheibe. Das Anwärmen geschieht so langsam, daß in $^3/_4$ Stunden ungefähr 300° erreicht werden; bei dieser oder einer um 10—20° höhern Temperatur erhitzt man die Bombenröhrchen 1—3 Stunden, je nach der Zersetzbarkeit der betreffenden Substanz. Sodann wird der Ofen der Abkühlung überlassen. Bei sehr leicht zersetzbaren Substanzen, z. B. Schwefelharnstoff, braucht die Temperatur nicht so hoch zu sein, auch ist die Zersetzung in viel kürzerer Zeit beendet.

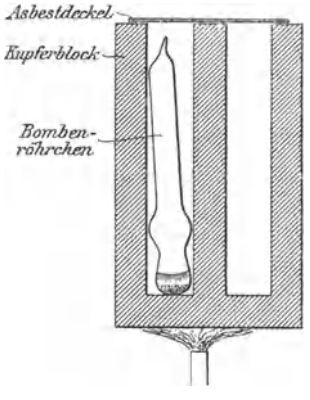



Fig. 309. Mikrobombenheizblock im Durchschnitt.

Der Bombenheizblock dürfte sich auch für andre Versuche mit Druckröhrchen eignen.

### C. Weiterbehandlung der Bomben und Filtration.

Hat sich der Heizblock abgekühlt, so nimmt man die Röhrchen vorsichtig heraus. Man benützt dazu die bereits erwähnte Schieberpinzette (s. S. 995), über deren beide Enden man je einen dünnen Schlauch zieht. Das Röhrchen wird in ein Stativ aufrecht eingespannt und hinter eine Glasscheibe gestellt. Darauf erwärmt man mit einem Bunsenbrenner vorsichtig den obersten Teil des Röhrchens, bis die Salpetersäure herunterdestilliert ist und läßt sodann die heiße Flamme die Spitze umspülen, die durch den Druck der eingeschloßnen Gase bald aufgeblasen wird. Die Stelle, aus der die Gase unter Zischen entweichen, wird durch kurzes Erhitzen etwas eingeschmolzen, damit bei der Weiterbehandlung keine feinen Glassplitter in die Röhre gelangen. Nun wird der untere Teil des Röhrchens etwa in der Mitte der Ausbauchung, die während der Beschickung zur Aufnahme der Salpetersäure diente, abgesprengt; man bewerkstelligt dies, indem man zunächst mit einem Schreib- oder Schneidediamanten auf dem Röhrchen eine kreisförmige Einritzung anbringt, die Stelle dann an einer feinen Stichflamme unter beständigem Drehen schwach erhitzt und hernach unter Drehen in einem dünnen Wasserstrahl abkühlt. Auf diese Weise erhält man nach einigen Versuchen einen längern oder kürzern Sprung an der gewünschten Stelle, den man mittels Sprengkohle ganz herumführt, worauf sich der obere Teil des Röhrchens glatt abheben läßt. Bei all diesen Operationen ist zu beachten, daß das Röhrchen nicht sehr aus der Vertikalstellung kommen darf, damit nicht Flüssigkeit und Niederschlag in die Ausbauchung gelangen. An dem abgesprengten untern Teil dieser Ausweitung wird durch eine kleine Stichflamme und mit Hilfe eines dicken Platindrahts oder dergleichen ein kleiner Schnabel angebracht (Fig. 310).

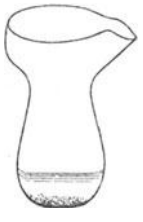


Fig. 310. Der abgesprengte mit Schnabel versehene, untere Teil der Mikrobombe.

Der abgehobne zweite Röhrenteil wird mehrmals mit einigen Tropfen heißen Wassers gut ausgespült; die Flüssigkeit läßt man jedesmal an einem Glasstäbchen ins Becherchen fließen.

### D. Bestimmung des Schwefels.

Um den Schwefel in einer organischen Substanz zu bestimmen, verfährt man folgendermaßen: Das Einwägen und Zersetzen der Substanz, sowie die Vorbereitung des Bombenröhrchens zum Filtrieren sind bereits beschrieben worden. Der Inhalt des Schnabelschälchens wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird in 3—4 Tropfen salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und mit einem dünnen Glasstab auf ein Platinschwammfilterschälchen gebracht; man benützt dabei eine kleine Spritzflasche mit nach aufwärts gebogner, capillarer Spritzröhre, indem man das nach abwärts über das Filterschälchen gehaltene Gefäß ausspritzt und die am Schnabel sich sammelnde Flüssigkeit frei oder an einem Glasstab abtropfen läßt. Es gelingt so, den Niederschlag in kürzester Zeit quantitativ aufs Filter zu bringen. Nach dem Auswaschen mit 10—20 Tropfen heißen Wassers wird der Niederschlag nach kurzem Trocknen auf einem Platinblech ganz schwach geglüht und noch heiß rasch in einen Exsiccator gestellt. Nach einer Viertel- oder halben Minute hat sich das Schälchen abgekühlt und kann gewogen werden.

### E. Bestimmung der Halogene.

Die Beschickung der Röhrchen geschieht, wie sie für die Schwefelbestimmung beschrieben wurde (s. S. 995). Nach der Zersetzung der Substanz, die 2—3 Stunden, oder bei sehr schwer zersetzlichen Substanzen noch etwas länger dauern kann, wird die Bombe geöffnet. Hat man Ursache, anzunehmen, daß die Substanz noch nicht vollständig zersetzt ist, so muß das Rohr wieder zugeschmolzen und nochmals erhitzt werden. Wenn nach wiederholtem Zuschmelzen und Erhitzen beim Öffnen der Röhre keine Gase mehr aus dem Innern herauszischen, so ist die Zersetzung sicher beendet. Nach einem derartigen Vorversuch wird man die Erhitzungsdauer für die andern Bombenröhrchen leicht bemessen können. Nach dem Absprengen usw. wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf 1—2 Tropfen eingeengt, mit einigen Tropfen destillierten Wassers verdünnt und das Halogensilber in der oben angegebnen Weise aufs Filter gebracht. Es wäre von Nachteil, den Gefäßinhalt auf dem Wasserbad bis zur Trockne abzudampfen und dann den Rückstand erst mit salpetersäurehaltigem Wasser aufzunehmen; man erhält so stets etwas zu hohe Resultate. Nach dem Waschen zuerst mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugefügt wurden, schließlich mit 1—2 Tropfen reinem Wasser wird der Niederschlag bei etwa 130° auf irgendeine Weise, z. B. im Stählerschen Block, getrocknet.

Über Mikrokryoskopie siehe S. 345.

Über Mikropolarimetrie:

Donau, M. **29**, 333 (1908).

F. Fischer, Sitzb. Pr. Ak. Wiss. Berlin 1908, S. 552. — B. **44**, 129 (1911).

# Nachträge.

## Zu Seite 4.

Nach unveröffentlichten Versuchen von Wiechowski wird die beste Kohle aus Eiweiß erhalten.

Die Prüfung der Kohle kann so ausgeführt werden, daß man ein gewogenes Quantum (etwa 0.2 g) trockner Kohle mit steigenden Mengen wäßriger Methylenblaulösung ($^1/_{200}$ normal) schüttelt, bis nach 1—2 Minuten bleibende Färbung des Wassers auftritt.

Es ist von Wichtigkeit, daß ein Zusatz von aussalzenden Mitteln (Natriumsulfat u. dgl.) die adsorbierende Kraft der Kohle sehr merklich erhöht.

Gute Kohle muß pro Zehntel Gramm mindestens 20 ccm Methylenblaulösung innerhalb einer Minute entfärben.

Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen siehe noch Gustafson, Z. El. **21**, 459 (1915).

## Zu Seite 8.

Zur Entfernung von Eiweiß aus Harn, der auf seine stickstoffhaltigen Bestandteile untersucht werden soll, empfehlen Tracy und Welker [Journ. Biol. Ch. **22**, 55 (1915)] Zusatz kolloider Tonerde, zu deren Darstellung man 1 proz. Alaunlösung bei Zimmertemperatur mit einem geringen Überschuß 1 proz. Ammoniaklösung versetzt und dekantiert.

## Zu Seite 13.

Zum Umkrystallisieren der $\alpha$-Phenylpyridin-$\alpha'$-,$\beta'$-,$\gamma$-tricarbonsäure ist keines der organischen Lösungsmittel geeignet.

Aus Wasser erhält man gut ausgebildete, derbe, prismatische Krystalle nur nach längerm Stehnlassen der heiß übersättigten Lösung in luftdicht verschloßnen Gefäßen. Bei Luftzutritt und der Möglichkeit von Wasserverdunstung scheidet sich stets ein dichter Filz feiner farbloser Nadeln aus, die viel weniger leicht auf konstanten Schmelzpunkt zu bringen sind.

Böhm und Bournot, B. **48**, 1572 (1915).

## Zu Seite 15.

Cystinnitrat wird am besten aus 30—45 proz. Salpetersäure krystallinisch erhalten. In schwächerer Säure ist es zu leicht löslich, durch stärkere tritt Zersetzung ein.

Mörner, Z. physiol. **93**, 203 (1915).

**Zu Seite 19.**

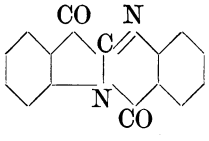
Über die Verwendbarkeit der Kaliumnatriumlegierung, die durch Schütteln in äußerst feine Verteilung gebracht werden kann, siehe Lecher, B. **48**, 527 (1915).

Zur Darstellung der Legierung werden die reinen Metalle (siehe dazu S. 188) in ein Gemisch von 1 Teil Amylalkohol und 9 Teilen Petroleum[1]) oder von Alkohol und Ligroin[2]) eingetragen und mit einem Glasstab aneinandergedrückt, bis Vereinigung zu einer silberglänzenden Metallkugel eingetreten ist. Der Alkohol wird durch Waschen mit Ligroin entfernt und die Legierung unter Ligroin aufbewahrt.

Gewöhnlich wird 1 Teil Natrium mit 2 Teilen Kalium gemischt; Lecher nimmt 1.6 g Kalium auf 0.35 g Natrium.

**Zu Seite 28, Anm. 12.**

Besonders leicht wird Indigo beim Kochen mit Phthalsäureester (Sdp. 295°) oder noch besser Phenanthren (Sdp. 340°) bei Luftzutritt zu Anhydro-α-isatinanthranilid:




oxydiert. Friedländer und Roschdestwensky, B. **48**, 1842 (1915).

**Zu Seite 31.**

Auch als Reinigungsmittel für Rheïn hat sich das technische Methylal bewährt. Es ist billig, belästigt nicht durch den Geruch, und da es zwischen 40 und 50° siedet, läßt sich der Extraktionsapparat in Anwendung bringen. Das so aus rohem Rheïn extrahierte Produkt war schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylal rein. Oesterle und Haugseth, Arch. **253**, 331 (1915).

**Zu Seite 36, Anm. 5.**

Diese Art des Umkrystallisierens ist auch bei andern Substanzen, die sonst geneigt sind, aus wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Lösung ölig auszufallen, mit Vorteil anwendbar. Methylalkohol kann besonders gute Dienste leisten. So reinigte und krystallisierte Aschan [Ann. **410**, 251 (1915)] die d-, l-Camphenolsäure durch Lösen in wenig heißem Wasser, Versetzen der nach dem Erkalten trüben Flüssigkeit mit Methylalkohol, bis nur mehr einige Öltröpfchen ungelöst waren, Filtrieren und Verdunsten des Alkohols an der Luft oder über Schwefelsäure.

**Zu Seite 42.**

Trennung und Isolierung von o- und p-Toluidin durch Impfen der übersättigten Lösungen der Chlorhydrate mit einem Krystall des entsprechenden Salzes. Rosenstiehl, Bull. **17**, 7 (1872).

[1]) Rosenfeld, B. **24**, 1659 (1891).
[2]) Lecher, a. a. O. S. 531.

## Zu Seite 55.

Einen Apparat, der dem von Holde angegebenen entspricht, hat schon J. v. Freyssmuth (gest. 1819) konstruiert. Pleischl hat ihn nech verbessert. Siehe A. M. Pleischl, „Das Chemische Laboratorium an der k. k. Universität zu Prag", Prag 1820, S. 56.

## Zu Seite 58.

Zum Extrahieren größerer Flüssigkeitsmengen dient nebenstehend gezeichneter Apparat[1]), der ohne nähere Beschreibung verständlich ist.

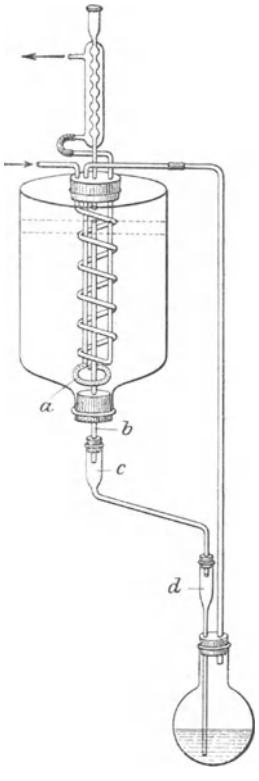


Fig. 311. Extraktionsapparat für größere Flüssigkeitsmengen.

## Zu Seite 80.

Destillationen im sog. absoluten Vakuum werden mit organischen Substanzen selten[2]) vorgenommen. Sie können, abgesehen von der Schwierigkeit, größere Substanzmengen nach diesem Verfahren zu verarbeiten, wie Lauk[3]) gezeigt hat sogar weit schlechtere Resultate ergeben als Operationen, die bei etwas höherm Druck (2 mm) ausgeführt werden.

Beim Versuch der Trennung hochmolekularer Fettsäuren im Kathodenlichtvakuum wurden durchaus keine Erfolge erzielt. Bei über 15 mm Druck (entsprechend über 250° liegenden Siedepunkten der Fettsäuren) trat Zersetzung ein.

Es ergibt sich also das interessante Bild, daß eine Trennung der Säuren bei 0 mm wie bei 15 mm unmöglich ist, wohl aber sich bei 2 mm ausführen läßt. Dieses eigentümliche Ergebnis läßt sich auch theoretisch erklären. Unterhalb 200° haben nämlich die Fettsäuren die Eigenschaft Doppelmoleküle zu bilden, wie es beispielsweise für Essigsäure nachgewiesen ist, da diese unmittelbar oberhalb ihres Siedepunkts bei ca. 130° anomale Dampfdichte zeigt, die auf die doppelte Molekulargröße hinweist. Oberhalb 200° hört diese Eigentümlichkeit auf, der Essigsäuredampf ist vollständig in Einzelmoleküle dissoziiert und besitzt nunmehr normale Dampfdichte. Wie die Essigsäure verhalten sich aber auch ihre Homologen, z. B. zeigen Dampfdichtebestimmungen der Buttersäure die gleichen Anomalien. Sollte demgemäß in einem Gemisch der verschiednen Fettsäuren die Bildung von Doppelmolekülen vermieden werden, so mußte eine Temperatur oberhalb 200° erreicht werden, was man am besten durch eine geringe Erhöhung des Drucks bewerkstelligen kann. Da anderseits 250° nicht überschritten werden durften, wegen der alsdann beginnenden Möglichkeit einer Zersetzung, so schien der Druck von 2 mm und die entsprechende Siedetemperatur in dem vorliegenden Fall für die Trennung der höhern homologen Säuren besonders geeignet.

---

[1]) Will, Diss. Würzburg (1913) S. 26.

[2]) Krafft u. Weilandt, B. **29**, 1324 (1896). — Krafft u. Dalmbert, B. **40**, 4779 (1907). Trennung von Paraffinen.

[3]) Diss. Heidelberg (1914), S. 19.

Bei einem solchen Versuch liegt die Schwierigkeit einerseits in der Regulierung und dem Festhalten des gewollten Drucks, anderseits in dem bisherigen Mangel eines bequem und genau bis auf Zehntel Millimeter, auf die es hier noch ankommt, direkt abzulesenden Druckmessers.

Zur Druckregulierung dient die Anordnung von Krafft (Fig. 26, S. 64).

Diese Vorrichtung konnte aber nicht ohne weiters auf das Vakuum der Quecksilberluftpumpe übertragen werden. Es ist nämlich nicht möglich, die einströmende Luft so genau zu regulieren, daß eine Druckeinstellung erfolgt, selbst wenn man den Außenhahn mit einer ganz feinen capillaren Öffnung in die Atmosphäre einmünden läßt. Von Lauk wurde daher die Methode dahin modifiziert, daß das Vakuum der Quecksilberpumpe zwischen Destillationsgefäß und Quecksilberpumpe anstatt mit dem Atmosphärendruck mit einem Vorvakuum von 15 mm unter Einschaltung der erwähnten Regulierhähne in Kontakt gesetzt wurde. Das Vorvakuum wurde möglichst groß gewählt in Form einer mehrere Liter fassenden starkwandigen Flasche, die den Zweck hat, größere Druckschwankungen auszuschließen. Wird nämlich diese Flasche gleichzeitig als Vorvakuum für die Quecksilberpumpe benutzt, wie es bei den Versuchen von Lauk der Fall war, so verursacht die aus der Quecksilberpumpe durch die Wasserstrahlpumpe abgesaugte Luft Stöße, deren Wirkung auf diese Weise einigermaßen unschädlich gemacht wird. Man kann übrigens bei der nötigen Übung die große Flasche durch ein kleineres Vakuumreservoir ersetzen. Auch die Handhabung der Reguliervorrichtungen ist im vorliegenden Fall etwas anders als die von Krafft beschriebene, da man auch den langsamern oder schnellern Tropfenfall der Quecksilberpumpe zur Regulierung mitverwendet. Die Handhabung dieser Apparatur gestaltet sich folgendermaßen. Man pumpt zuerst bei geschloßnem Hahn bis fast auf 0 mm aus, dann läßt man durch verschieden weites Öffnen der beiden Hähne Luft aus dem Vorvakuum einströmen, wobei zwischen den Hähnen ein Vakuum von intermediärer Verdünnung entsteht, bis der gewünschte Druck einigermaßen einsteht. Die genauere Einstellung erfolgt dann durch die Regulierung des Tropfenfalls in der Quecksilberluftpumpe.

Ein bequem direkt ablesbares genaues Manometer für geringe Drucke existierte bis jetzt noch nicht. Die Vakuummeter von Mc Leod und von Reeden erfordern immer einen gewissen Zeitaufwand, ehe man ablesen kann, zeigen also Druckschwankungen innerhalb kurzer Zeiträume nicht an. Die gewöhnlichen Quecksilbermanometer anderseits gestatten die Ablesung von 1 oder 2 mm Unterschied nicht mit genügender Genauigkeit und gerade diese Unterschiede sind bei einer Destillation unter so niedrigen Drucken mit bedeutenden Temperaturschwankungen verbunden. Nach verschiednen Versuchen mit andern Flüssigkeiten, z. B. Glycerin, wurde festgestellt, daß luftfreies Ricinusöl die geeignetste Manometerflüssigkeit ist. Ricinusöl besitzt den Vorzug der absoluten Luftbeständigkeit im Vakuum und zeichnet sich vor andern bei Zimmertemperatur flüchtigen Ölen durch seine Unveränderlichkeit aus. Sein spezifisches Gewicht bei $15.5° = 0.964$. Es ist also rund 13 mal leichter als Quecksilber, so daß einer Quecksilbersäule von 1 mm eine Säule von etwa 13 mm dieses Öls entspricht. Man kann also die Genauigkeit der Ablesung schon mit bloßem Auge bis auf Zehntel Quecksilbermillimeter treiben. Das zur Verwendung kommende Ricinusöl wird zum Einfüllen vorbereitet, indem man es unter gelindem Erwärmen bei 15 mm möglichst von Wasser und Luft befreit.

Das Manometer besteht aus einem einseitig geschloßnen U-Rohr von 25—30 cm Länge und 15 mm Durchmesser, an dessen offenem Ende eine Kugel angebracht ist, um ein Übertreten der Manometerflüssigkeit in die Leitung zur Pumpe zu verhindern. Das Manometer ist an zwei konischen Schliffen drehbar zwischen der Pumpe und dem Destillationskolben eingeschaltet, ist ferner durch einen Hahn absperrbar. Durch Drehen um die Schliffe läßt sich das U-Rohr wagrecht stellen, so daß es bei richtiger Füllung seiner ganzen Länge nach nur etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist. In dieser Stellung wird es nach Einfüllen an die Pumpe angeschlossen und unter leichtem Erwärmen bis auf das größtmögliche Vakuum ausgepumpt. Hierbei lösen sich die letzten Luft- und Wasserspuren in Blasen ab. Diese letzten Wasserspuren haften mit großer Zähigkeit. Es ist daher nötig, das Manometer stundenlang

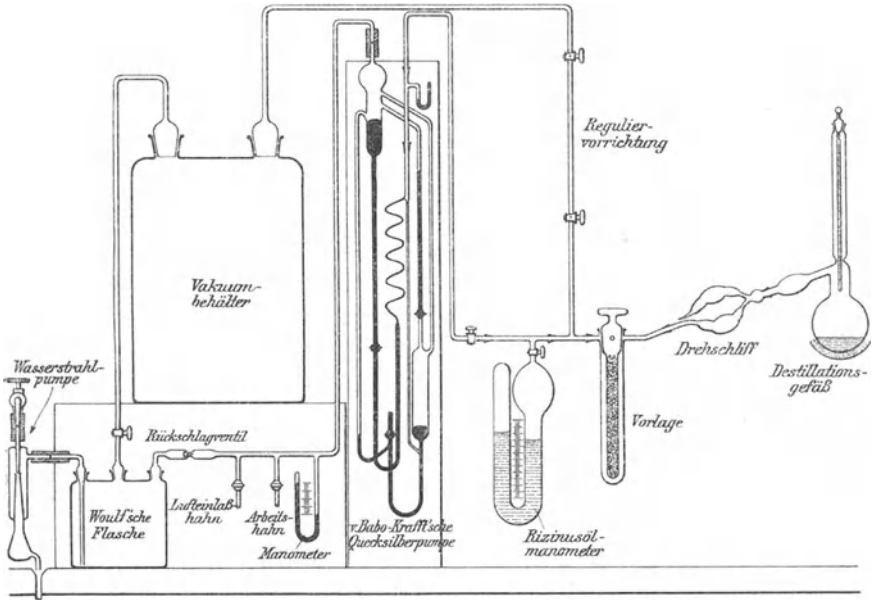



Fig. 312. Destillation nach Lauk.

an der Quecksilberluftpumpe zu evakuieren und auf 50—60° zu erwärmen. Zugleich bringt man es mehrmals in wagrechte und senkrechte Stellung, um den an der Wandung haftenden Gasteilchen Gelegenheit zum Loslösen zu geben. Sodann wird es senkrecht gestellt, das Ricinusöl steht in beiden Schenkeln gleich hoch und das Manometer ist gebrauchsfähig. Wenn das Manometer nicht in Gebrauch ist, schließt man es durch den Hahn ab und läßt im Vakuum stehn: dadurch wird erreicht, daß das Öl kein Wasser anzieht. Es ist auch deshalb von Vorteil, das Manometer im Vakuum stehn zu lassen, weil sich die Flüssigkeit, wenn der geschloßne Schenkel des U-Rohrs ganz gefüllt ist, beim Auspumpen infolge ihrer Adhäsion an der Kuppe nicht loszulösen vermag. Der Hahn wird am besten mit einer Mischung aus zwei Teilen Wachs und einem Teil Lanolin, die unter Erwärmen verrührt wird, eingefettet. Man kann dann das Manometer wochenlang im Vakuum stehn lassen.

Ein derartiges Manometer gestattet bequem Druckschwankungen von

$^1/_4$ mm Quecksilber abzulesen. Sein Verwendungsgebiet ist zwischen 0 und 10 mm Quecksilber und füllt somit eine bis jetzt noch bestehende Lücke auf dem Gebiet der Minderdruckdestillation aus.

Bei den Destillationen unter 2 mm gelangt ein Kolben mit 75 mm Steighöhe zur Anwendung; die große Steighöhe empfiehlt sich, weil die Destillation nicht wie bei 0 mm ohne Blasenbildung vor sich geht, sondern wie bei 15 mm unter starkem Stoßen und Aufschäumen der siedenden Substanz. Als Vorlagen wird eine Anzahl Säbelvorlagen um einen konzentrischen Schliff drehbar angeordnet. Um Erstarren der Substanz innerhalb des Schliffs zu verhindern, wird elektrische Innenheizung angewendet, indem im Innern des Schliffs ein $^1/_{10}$ mm dicker Platindraht eingeschmolzen ist[1]), der durch ein Bunsensches Tauchelement zum Glühen gebracht werden kann.

## Zu Seite 85.

Der von Welde [Bioch. **28**, 511 (1910)] benutzte Apparat ist in Fig. 313 abgebildet.

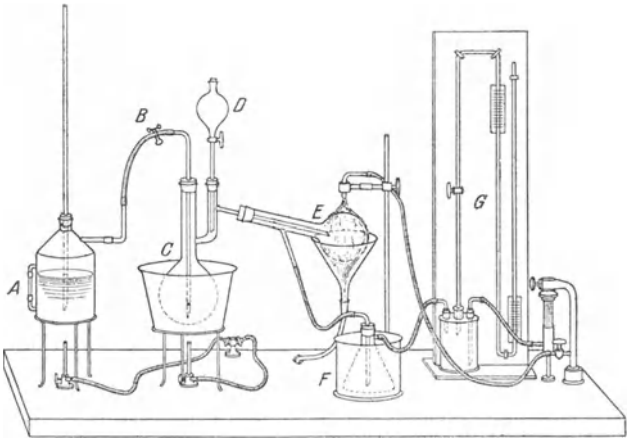



Fig. 313. Apparat von Welde.

## Zu Seite 93.

Bisdimethylchromoncadmiumjodidjodhydrat kann im Vakuum über Ätzkali getrocknet werden; beim Trocknen über Schwefelsäure tritt dagegen Zersetzung ein.

Simonis und Elias, B. **48**, 1515 (1915).

## Zu Seite 113.

Niedrig schmelzende Substanzen bleiben leicht überschmolzen. Man kann diese Erscheinung zur Schmelzpunktsbestimmung in der Art verwerten, wie dies Staden[2]) bei der Untersuchung des p-Nitrodimethyl-o-toluidins gemacht hat.

8—10 g der Base wurden in Eis abgekühlt. Es trat keine Erstarrung ein. Etwa 0.1 g wurden nun in einem offenen engen Röhrchen, an der Kugel des

[1]) Siehe S. 72 und Seidel, Diss. Heidelberg (1913).
[2]) J. pr. (2) **65**, 249 (1902).

Thermometers haftend, durch Eintauchen in Chlormethyl zum Krystallisieren gebracht. Als man darauf das Thermometer mit der an seiner Kugel haftenden festen Substanz in die unterkühlte Hauptmasse brachte, erstarrte diese rasch und das Thermometer stieg auf 14°. Der Versuch wurde mehrmals mit gleichem Resultat wiederholt.

## Zu Seite 118.

Zur Schmelzpunktsbestimmung der sehr hygroskopischen wasserfreien Naphthalin-$\beta$-sulfosäure verfährt Witt[1]) folgendermaßen:

Geringe Mengen des Hydrats der Säure werden in ein Röhrchen gebracht, das an einem Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist. Das Röhrchen wird im Toluolbad erhitzt, während gleichzeitig mittels einer Capillare trockne Luft durchgeleitet wird. Nach einer Stunde wird das Röhrchen zugeschmolzen. Die nunmehr entwässerte Sulfosäure erstarrt beim Erkalten und nun kann der Schmelzpunkt in gewohnter Weise bestimmt werden.

## Zu Seite 155[2]).

Farbe und Geruch dienen ungleich häufiger als der Geschmack zur Erkennung und Unterscheidung ähnlicher Substanzen und zur Beurteilung des Beginns und des Endes einer Reaktion. Immerhin hat man öfters den Geschmack für diese Zwecke ausgenützt. Ja bei genügender Übung erlangt die Zunge eine unglaubliche Sicherheit im Erkennen von Verunreinigungen.

In einem Gemisch der isomeren Nitrobenzoesäuren ist die o-Verbindung leicht durch ihren süßen Geschmack nachweisbar.

Der Geschmack der Aminosäuren kann manchmal zur Unterscheidung der sonst so ähnlichen Verbindungen dienen, weil er in einer Abhängigkeit von der Struktur steht[3]). Aminosäuren schmecken süß, Polypeptide bitter. Deshalb kann man die Anwesenheit der erstern in den letztern am Geschmack ersehen. Das ist zur Beurteilung der Reinheit der Polypeptide, die ja aus den Aminosäuren gewonnen werden, wichtig[4]).

5-Nitro-2-bromanilin kann durch seinen Geschmack selbst in der verdünntesten Lösung nachgewiesen werden[5]).

Veronal wurde von Conrad[6]) durch seinen Geschmack charakterisiert. Die Eigenschaft aromatischer Ester, die Geschmacksnerven zu betäuben, kann als einfaches scharfes Mittel zum Nachweis minimalster Mengen dienen[7]).

Bei Gewinnung des 2-Nitro-4-aminophenols wurde aus dem süßen Geschmack der Mutterlaugen auf die Anwesenheit des 4-Nitro-2-aminophenols[8]) geschlossen, dessen Isolierung dann auch gelang.

Als Posner[9]) Phenylalanin aus Zimtsäure mittels Hydroxylamin erhalten hatte, glaubte er lange, die $\alpha$-Verbindung in Händen zu haben. Eine

---

[1]) B. **48**, 759 (1915).
[2]) Cohn, Die organischen Geschmackstoffe, Berlin, Siemenroth (1914), 55.
[3]) Siehe S. 805.
[4]) E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren usw., Berlin 1906, Jul. Springer, S. 49.
[5]) Wheeler, Am. **17**, 700 (1895).
[6]) Ann. **340**, 317 (1905).
[7]) Einhorn, Ann. **371**, 127 (1909).
[8]) Kehrmann und Idzkowska, B. **32**, 1066 (1899).
[9]) B. **36**, 4310 (1903); **38**, 2316 (1905).

Geschmacksprüfung hätte ihn sofort überzeugt, daß das isomere β-Phenylalanin vorlag, und ihm viel Arbeit erspart. Erst nach langer Zeit kam seine Berichtigung, die auch auf den Geschmack der Körper Bezug nahm.

Durch den Geschmack verrät sich, ob eine Chinolinbase ein — bitter schmeckendes — Jodmethylat gebildet hat[1]).

Unsere Zunge ist für den Geschmack von Säuren so empfindlich, daß man diese bei genügender Übung bis auf 1—2% genau durch bloßes Kosten bestimmen kann[2]). Die Zunge ersetzt also den Indicator. Auch für Fette gilt ähnliches[3]). Man kann die geringste Verunreinigung herausschmecken, während die chemische Analyse vollständig versagt. Kenner dieses Gebiets erhalten eine staunenswerte Routine und können ein einwandfreies Urteil abgeben[4]). Weniger gut Veranlagte oder Geübte können natürlich eine Nachprüfung nicht ausführen.

Will man Saccharin zu o-sulfaminbenzoesaurem Ammonium aufspalten, so ist das Ende der Reaktion durch das Verschwinden des süßen Geschmacks gekennzeichnet[5]). Eben dieser dient natürlich stets zum analytischen Nachweis des Präparats. Ein technisches Verfahren zur Trennung des Saccharins von der p-Sulfaminbenzoesäure beruht im Auskochen des Gemisches mit Xylol, das so lange fortgesetzt wird, bis die p-Verbindung geschmackfrei ist.

Bei der Darstellung von Chininkohlensäurephenylester aus Chinin und Phenolcarbonat erkennt man gleichfalls die Vollendung der Reaktion an der Geschmacklosigkeit der Reaktionsmasse[6]).

Butlerow[7]) reinigte Äthylenchlorhydrin durch Destillation mit Wasserdampf. Er destillierte so lange, als das Destillat noch süßen Geschmack zeigte. Wenn man Thioform-p-toluid[8]) aus Form-o-toluid und Phosphorpentasulfid herstellt, soll man so lange erhitzen, bis sich bitterer Geschmack zeigt.

Diese Beispiele tun in ausgiebiger Weise dar, wie man in der präparativen und analytischen Chemie vom Geschmackssinn Gebrauch macht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dies in Zukunft noch erfolgreicher geschehen kann.

## Zu Seite 217.

Um in Doppelsalzen neben Chlor Gold, Platin oder Eisen zu bestimmen, trennen Simonis und Elias [B. 48, 1512ff. (1915)] das Chlorsilber nach der Aufschließung durch Lösen in Ammoniak von dem Metall resp. Metalloxyd und fällen es nach der Filtration wieder aus.

Nach diesen Autoren kann man auch in Quecksilberchloriddoppelsalzen das Halogen nach Carius bestimmen, wenn man das Chlorsilber kalt abfiltriert.

## Zu Seite 228.

Bekk[9]) schlägt in Anlehnung an die Methode von Baubigny und Chavanne (S. 219) zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander den

[1]) Decker, B. **24**, 1984 (1891).
[2]) Richards, Am. **20**, 18, 98, 121 (1898). — Siehe S. 596.
[3]) Hermann, Ch. Ztg. **29**, 585 (1905).
[4]) In ähnlicher Weise kann man Tee, Hopfen, Kaffee usw. bei genügender Übung beurteilen; siehe Cohn, Die Riechstoffe (1904), 193.
[5]) Fahlberg u. Barge, B. **22**, 755 (1889); D. R. P. 220 171 (1909).
[6]) D. R. P. 117095 (1899).
[7]) Ann. **144**, 40 (1867).
[8]) Senier, B. **18**, 2293 (1885).
[9]) Ch. Ztg. **39**, 405 (1915).

indirekten Weg ein und führt Silberchlorid und -bromid in Silberjodid über, wodurch eine weit sicherere Grundlage zur indirekten Bestimmung geschaffen wird, als bei der bisher üblichen Umwandlung des Chlorid-Bromidgemenges in Chlorid. Ein besondrer Apparat ist dabei nicht notwendig, die Arbeitsweise selbst ist sehr einfach und schnell und die Genauigkeit scheint, wie aus den unten aufgeführten Analysenresultaten hervorgeht, verhältnismäßig groß zu sein.

### Ausführung der Methode.

Durch Fällung mit überschüssigem Silbernitrat erhält man die Summe der Halogene, die an Silber gebunden sind. Durch ein kurzes Asbest- (oder Glaswolle)-Filterröhrchen filtriert, wird das Gemenge nach dem Trocknen und Wägen der Einwirkung einer Lösung von 2 g Kaliumbichromat in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure (auf 0.3 : 0.4 g Silberhalogenid) 2 Stunden lang bei 95° ausgesetzt, wodurch alles Jod zu nichtflüchtiger Jodsäure, alles Chlor und Brom in Freiheit gesetzt wird, ohne daß diese Halogene aufgefangen werden. Man kann die Dauer dieser Operation dadurch abkürzen, daß man die Silberhalogenide in frischgefälltem Zustand der Chromsäurebehandlung aussetzt, wodurch die Reaktion in $^1/_2$ Stunde beendet ist; dann ist die Bestimmung der Summe der Silberhalogenide in einer besondern Probe erforderlich. Gegen Ende der Einwirkung leitet man zur Entfernung des etwa gelöst gebliebenen Chlors und Broms einen Luftstrom durch die Lösung, verdünnt sie mit destilliertem Wasser auf 300—400 ccm, filtriert und reduziert die Jodsäure durch tropfenweises Zufügen einer konzentrierter Lösung von Natriumsulfit unter ständigem Umrühren, bis ein schwacher Geruch von Schwefeldioxyd auch noch nach 10 Minuten bemerkbar bleibt. (Ein Überschuß würde unter Umständen teilweise Reduktion des Jodsilbers zur Folge haben.) Das ausgefallene Jodsilber wird abfiltriert, mit heißer verdünnter Salpetersäure nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Jod. Das Filtrat vom Jodsilber enthält alles Silber, das vorher an Chlor und Brom gebunden war, in Form von Sulfat und wird durch Zufügen einiger Kristalle Jodkalium in Jodsilber übergeführt, das filtriert und gewogen wird. Aus den so ermittelten drei Werten läßt sich der Gehalt an Chlor, Brom und Jod ohne weiters berechnen.

Als Beispiel hierzu diene folgende Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| Angewendete Substanzmenge . . . . . | 0.5322 g | a |
| Summe der Silber-Halogenide. . . . . | 0.8936 g | b |
| AgJ . . . . . | 0.1973 g | c |
| AgJ aus (AgCl + AgBr) . . . . . | 1.0339 g | d |

Aus c und a ergibt sich ohne weiters der Jodgehalt zu 20.02% J (statt 20.07 der theoretischen Mischung), aus b und c die Summe des Chlor- und Bromsilbers zu 0.6963 g.

Somit gelten die Gleichungen:

$$1.0339 = \frac{\text{Mol. Gew. des AgJ}}{\text{Mol. Gew. des AgCl}} \cdot u$$

$$+ \frac{\text{Mol. Gew. des AgJ}}{\text{Mol. Gew. des AgBr}} \cdot q, \text{ wo } 0.6963 = u + q .$$

u und q bedeuten die Mengen von gefälltem AgCl bzw. AgBr und berechnen

sich aus obigen zwei Gleichungen zu: u = 0.4219, q = 0.2744, woraus der Gehalt der Probe sich zu

19.61% Cl (statt 19.71 der theoretischen Mischung) und
21.94% Br ( „ 21.77 „ „ „ ) berechnet.

Wenn nur Chlor und Brom zu bestimmen sind, ist der Zusatz von Bichromat zur Schwefelsäure und die nachfolgende Reduktion nicht notwendig; doch empfiehlt sich dieser Zusatz trotzdem, da der Angriff der Lösung auf die Silberhalogenide ein unvergleichlich viel besserer ist. Schneller ist die Analyse beendet, falls man die Summe der Halogenide in einer besonderen Probe bestimmt und das aus einer anderen Probe gefällte Gemenge noch naß der Einwirkung der Chromsäuremischung aussetzt.

**Zu Seite 248.**

Zur Analyse von Ichthyolderivaten benutzt Scheibler [B. **48**, 1821 (1915)] das Verfahren von Marcusson und Döscher [Ch. Ztg. **34**, 417 (1910)] — Verbrennen in einer mit Sauerstoff gefüllten Druckflasche — [siehe Graefe, Z. ang. **17**, 616 (1904)] und Nachoxydieren mit Brom.

Das Verfahren liefert leicht zu niedrige Werte.

**Zu Seite 249, Anm. 10.**

Um im Cheirolinsilbersulfat für Silber und Schwefel zuverlässige Werte zu erhalten, mußte Schütz (a. a. O. S. 42) die Substanz ohne Zufügung von Bariumnitrat im Rohr mit roter, rauchender Salpetersäure erhitzen. Dann wurde zunächst das Silber mit Salzsäure ausgefällt und im Filtrat die Schwefelsäure in üblicher Weise bestimmt.

**Zu Seite 262.**

Über die Bestimmung kleiner Arsenmengen siehe ferner: Smith, Un. St. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem. Nr. 102, 5 (1914). — Billeter, Z. anal. **54**, 190 (1915). — Lydia Bulyghin, Bul. Soc. Rom. de Stiinte **23**, 195 (1915). — Beck und Merres, Arb. Kais. Gesh. **50**, 38 (1915).

**Zu Seite 283.**

Über die Bestimmung kleiner Kaliummengen siehe noch Hamburger, Bioch. **71**, 416 (1915).

**Zu Seite 286.**

Zur Kupferbestimmung des Salzes der Thiopyrinphosphinsäure wurde nach Carius aufgeschlossen, dann nach dem Verdampfen der Salpetersäure in Salzsäure aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Rose als Sulfür gewogen.

Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915) S. 28.

**Zu Seite 295.**

Nach Neumann entspricht 1 ccm $^1/_2$ n-Alkali 0.554 mg P. Nach Jodidi [Am. soc. **37**, 1708 (1915)] ist es richtiger, 0.57 als Faktor zu nehmen.

Da die Werte vielfach wegen eines P-Gehaltes der Reagentien, der Anwesenheit von Kohlendioxyd und der Wirkung des kochenden Alkalis auf das Filterpapier zu hoch ausfallen, ist es angezeigt, einen blinden Versuch auszuführen und dessen Resultat in Rechnung zu stellen.

**Zu Seite 296.**

Zur Analyse des Platindoppelsalzes der Thiopyrinphosphinsäure wurde die Substanz mit Soda und Salpeter geglüht, der Rückstand mit verdünnter Säure digeriert, abfiltriert und samt dem Filter verascht. Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915) S. 27.

**Zu Seite 304.**

Strecker und Willing[1]) haben die S. 236 erwähnte Methode der Schwefelbestimmung von Pearson für die Analyse von Seleniden angewendet. Die Substanz wird mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure zerstört, die dabei gebildete Selensäure durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert. Durch Erhitzen mit Hydrazinsulfat wird dann das Selen abgeschieden, filtriert und bei 105° im Asbeströhrchen getrocknet. Über das Fällen mit Hydrazinsulfat siehe übrigens Edinger und Ritsema, S. 304 a. a. O.

**Zu Seite 306.**

Zur Selenbestimmung kann man auch nach der Dennstedtschen Methode (S. 177ff.), analog der Schwefelbestimmung, verfahren. Meissner, Diss. Freiburg i. Br. (1915) S. 23—27.

**Zu Seite 307.**

Für die Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate hat Marschner[2]) eine Methode ausgearbeitet, die nach Lehmann[3]) allgemein (z. B. bei der Untersuchung von Argentum proteinicum, Argonin, Albargin, Hegonon, Novargan und Ichthargan) vorzügliche Resultate liefert.

Es empfiehlt sich, folgendermaßen vorzugehn:

0,2—0,5—1,0 g — je nach dem Silbergehalt — der Substanz werden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben von ca. 400 ccm Inhalt in 10 ccm Wasser in der für das betr. Präparat üblichen Weise gelöst. Zu der Lösung fügt man in dünnem Strahl unter Umschwenken 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure und gleich darauf in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln 2 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat. (Bei sehr stark chlorhaltigen Präparaten, namentlich solchen, von denen man ihres geringen Silbergehalts wegen 1 g in Anwendung nehmen muß, wie z. B. Novargan, tut man gut, von vornherein 4—5 g Kaliumpermanganat zuzugeben.) Darauf läßt man 15 Minuten lang stehn und verfährt dann wie folgt weiter:

---

[1]) B. **48**, 200, 203 (1915).

[2]) Apoth.-Ztg. (1912), S. 887. — Arch. **252**, 9 (1914). — Siehe ferner: Kroeber, Apoth.-Ztg. (1913), S. 6; (1914), S. 713. — Stöcker, Apoth.-Ztg. (1914), S. 344. — Dankwortt, Arch. **252**, 69, 497 (1914). — Korndörfer, Apoth.-Ztg. (1914), S. 901. — Herzog, Arch. **253**, 441 (1915).

[3]) Arch. **253**, 42 (1915).

a) Bei chloridfreien Präparaten: Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser, setzt zur Zerstörung der Permanganat- bzw. Mangansuperoxydreste in kleinen Portionen Ferrosulfat zu, bis eine klare, gelblich gefärbte Lösung resultiert und titriert diese mit $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung auf Bräunlichrot.

b) Bei chloridhaltigen Präparaten: Man erhitzt das Reaktionsgemisch auf dem Drahtnetz zur Zersetzung des Chlorsilbers, bis durch die kondensierten Schwefelsäuredämpfe die an den Glaswandungen haftenden Braunsteinreste heruntergespült sind, verdünnt nach dem Erkalten wie vorher mit 50 ccm Wasser, entfärbt mit Ferrosulfat und titriert mit $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung.

1 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodanlösung = 0,0108 g Silber.

## Zu Seite 314.

Die Jodbestimmung im Dimethylchromonwismuttrijodidjodhydrat wird nach Carius ausgeführt und dabei durch Zufügen von Salpetersäure beim Herausspülen des Jodsilbers Sorge getragen, daß kein basisches Wismutsalz ausfällt. Im Filtrat wird nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers mit der eben erforderlichen Menge Chlorammonium das Wismut durch Ammoniumcarbonat ausgefällt und später geglüht und als $Bi_2O_3$ gewogen. Simonis und Elias, B. 48, 1515 (1915).

## Zu Seite 322.

### Aufschließen mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen[1]).

Starkes Wasserstoffsuperoxyd (15gewichtsproz. von E. Merck, Darmstadt) vermag in Gegenwart von Eisensalz (Ferrinitrat, Ferrosulfat oder -chlorid) organische Verbindungen derart katalytisch zu verbrennen, daß in ihnen enthaltene Metalloide frei werden. Man kann auf diese Weise in den allermeisten Fällen Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen, Tellur und die Halogene nachweisen, manchmal auch quantitativ bestimmen.

## Zu Seite 377.

Der Druckregulator von Beckmann wurde in neuester Zeit noch verbessert.

### Neuer Druckregulator von Beckmann und Liesche[2]).

Die Gesamtanordnung ist durch das beistehende Schema wiedergegeben (Fig. 314).

Statt eines großen Puffervolumens wurden deren zwei verwendet, $F_1$ und $F_2$. Der Regulator $R-A$ wurde an dem Weg zwischen $F_1$ und $F_2$ seitlich angeschaltet. Infolgedessen mäßigt das Volumen $F_1$ die auf den Regulator wirkenden Luftstöße, während das Volumen $F_2$ einen weitern Ausgleich gegen das Barometer und den Siedeapparat hin bewirkt. Barometer und Siedeapparat sind an gleicher Stelle mit dem Volumen $F_2$ verbunden, so daß $F_2$ sozusagen die „künstliche Atmosphäre" darstellt, unter der das Sieden stattfindet.

---

[1]) Mandel und Neuberg, Bioch. **71**, 196 (1915).

[2]) Z. phys. **88**, 13 (1914).

Die Saugpumpe wird unter Einschaltung des Dreiweghahns $H_3$ an $F_1$ oben angeschlossen, während von unten her die Regulierung der Luftzufuhr erfolgt.

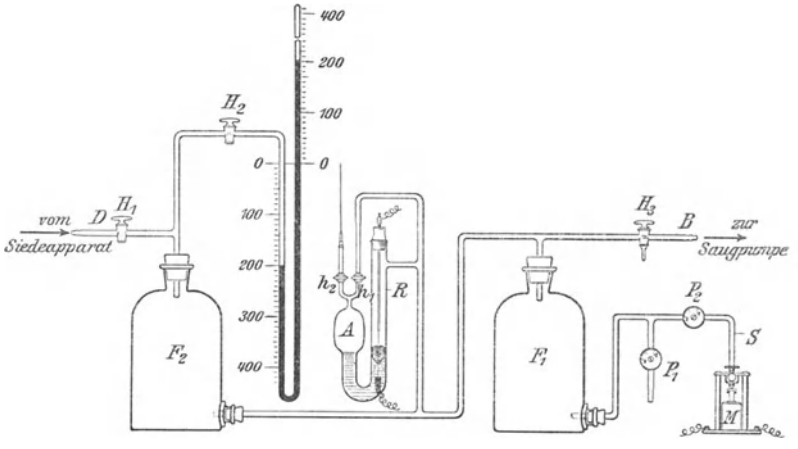



Fig. 314. Schema der Gesamtanordnung.

### Regulierung der Luftzufuhr.

Um zunächst die Wirkung der Saugpumpe dem gewünschten Unterdruck anpassen zu können, wurde der nach der äußern Atmosphäre führende Präzisionshahn $P_1$ angebracht, der nach Bedarf kontinuierlich Luft nachströmen läßt. Er wird so weit abgedrosselt, daß der Druck im Apparat sich ohne die automatische Regulierung geringer einstellen würde, als dem gewünschten Vakuum entspricht.

Der durch den Elektromagnet besorgte automatische Luftzutritt wird durch einen entsprechenden Präzisionshahn $P_2$ abgedrosselt, so daß die periodischen Luftstöße auf eine angemessene Stärke reduziert werden können, was besonders bei stark reduziertem Druck in Betracht kommt. Die Capillare $S$, welche der Elektromagnet mit einer Platte aus schwarzem Paragummi abschließt, kann für alle Drucke beibehalten werden und ist durch eine Verschraubung am Verschieben verhindert. Falls der Gummi klebt, wird er zweckmäßig mit einem Blättchen Goldschlägerhaut überzogen. Die Capillare hat bei 7 cm Länge ein Lumen von 1.2 mm.

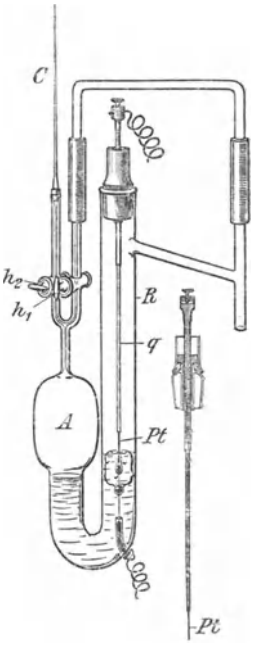



Fig. 315. Flüssigkeitsregulator.

### Veränderung des Drucks innerhalb kleiner Intervalle.

Um während des Betriebs den Druck, besonders innerhalb kleiner Intervalle abändern zu können, wurde an dem Flüssigkeitsregulator $A$—$R$ (Fig. 315) folgende Änderung getroffen: Neben dem auch in der frühern Ausführung vorhandenen Capillarhahn $h_1$, welcher die Verbindung zwischen dem Reguliervolumen $A$ und dem übrigen Apparat gestattet, ist noch ein zweiter Capillarhahn $h_2$ angebracht, der durch

die fein ausgezogne Capillare $C$ eine Verbindung mit der äußern Atmosphäre ermöglicht. Soll nun während eines Versuchs der Druck weiter herabgesetzt werden, so genügt zeitweiliges Öffnen des Hahns $h_1$; umgekehrt erhöht zeitweiliges Öffnen des Hahns $h_2$ den Druck im Raum $A$ und somit infolge der automatischen Selbstregulierung im ganzen Apparat. Wenn es sich bei diesen Druckänderungen um kleine Intervalle handelt, bedarf es keiner weitern Nachregulierung der im vorigen Abschnitt beschriebnen Luftzufuhr. Vielmehr arbeitet der Apparat nach Schließen des betreffenden Hahns wieder regelmäßig weiter.

Der starke Draht $q$ aus Kupfer mit dem Platinende $Pt$ zur Herstellung des Stromkontakts erfuhr eine sichere Zentrierung dadurch, daß er durch ein Gewinde in einem Metallgehäuse befestigt wurde. Zur Abdichtung gegen die Atmosphäre bildet der obere Teil des Metallgehäuses eine Höhlung, die nach Einstellung der richtigen Lage stets luftdicht mit Plastilina ausgefüllt wird. Anderseits ist das Metallgehäuse in einen Glasschliff eingekittet, der in das Reguliergefäß eingesetzt wird. Das Platindrahtende $Pt$ wird nicht zu dünn, sondern etwa 1 mm dick genommen und unten abgerundet.

## Der Schwimmer.

In den früher beschriebnen, oben offnen Schwimmer des Flüssigkeitsregulators konnte bei Erschütterung oder bei vorübergehendem Versagen der elektrischen Kontakte leicht Flüssigkeit eintreten, wodurch der Schwimmer natürlich außer Funktion kam. Der Versuch mußte in diesem Fall abgebrochen werden.

Daher erhielt der Schwimmer die nebenstehende, geschlossene Gestalt (Fig. 316). In der Vertiefung $a$ befindet sich etwas Quecksilber, ebenso an der tiefsten Stelle $b$ des zugeschmolzenen Hohlraums, damit der Schwerpunkt möglichst nach unten verlegt und ein Schwimmen in aufrechter Stellung erzielt wird.

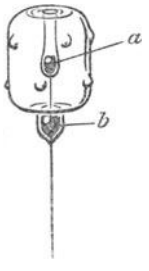


Fig. 316. Schwimmer.

Die Stromleitung durch den Schwimmer hindurch findet statt: von dem Quecksilber bei $a$ durch den eingeschmolzenen Platindraht zu dem Quecksilber bei $b$ und weiter durch den hier eingeschmolzenen Enddraht. Der Schwimmer kann so nicht untersinken. Es kann nur Flüssigkeit in die Vertiefung $a$ über das Quecksilber gelangen, die deshalb von vornherein mit Sperrflüssigkeit gefüllt wird.

Der Regulator ist soweit mit Absperrflüssigkeit zu füllen, daß der Platindraht $Pt$ (Fig. 315) bei der Gleichgewichtslage des Schwimmers, d. h. bei geöffnetem $h_1$ 2—3 mm über dem Quecksilber bei $a$ endet (Fig. 316). Mit Hilfe des obenerwähnten Gewindes kann dieser Abstand, wenn nötig, nachreguliert werden. Jedenfalls muß der Schwimmer eine nicht allzu kleine freie Hubfläche aus der Gleichgewichtslage haben, ehe der elektrische Kontakt bei $a$ betätigt wird.

## Absperrflüssigkeit.

Als Absperrflüssigkeit erwies sich das auch bei 0° dünnflüssig bleibende, chemisch beständige Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester) als sehr geeignet. Für die Konstruktion des Schwimmers ist das spezifische Gewicht (bei 4°: 1.1992) günstiger als das des Wassers, auch fällt das beim Wasser lästige Ansetzen von Tropfen an die Gefäßteile über der Flüssigkeit fast ganz fort. Die geringe Flüchtigkeit (Siedep. 224°) schließt auch bei niedrigen Drucken ein allmähliches Abdunsten fast vollständig aus. Besonders kommt aber die elektrische Isolier-

fähigkeit zustatten (Dielektrizitätskonstante = 8.8). Die Füllung des Raums *a* über dem Quecksilber mit der Sperrflüssigkeit läßt Öffnen und Schließen des Stroms innerhalb eines gut isolierenden Mediums unter Fernhaltung von Sauerstoff erzielen.

### Die elektrische Einrichtung.

Die frühere Benutzung von zwei Stromkreisen mittels Relais machte von der Zuverlässigkeit des letztern abhängig. Wenn auch die Anwendung eines Relais mit Quecksilberkontakten in zugeschmolzenen Glasröhren länger ohne Störung zu arbeiten gestattete als ein solches mit offenen Kontakten, war doch hiermit der Nachteil verbunden, daß das Fließen des Quecksilbers eine gewisse Zeit braucht und daher das Relais nicht momentan schaltet. Jedenfalls bedeutet die Benutzung nur eines Stromkreises eine wesentliche Vereinfachung und Erhöhung der Zuverlässigkeit.

Tatsächlich kann dies leicht erreicht werden, trotz Benutzung einer Stromquelle von nur 2 Volt Spannung und bei nur einigen Zehntel Ampere Stromverbrauch, wenn die vom Elektromagnet zu überwindende Gegenkraft richtig abgeglichen wird.

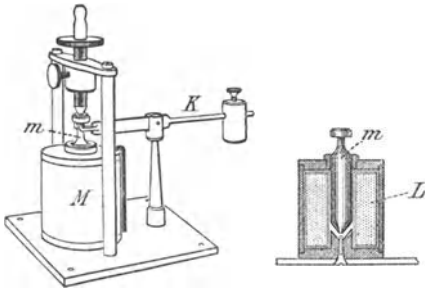



Fig. 317. Elektromagnet.

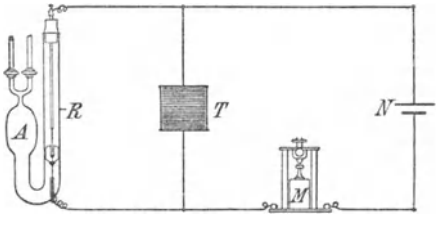



Fig. 318. Schema der elektrischen Leitung.

Hierzu kommt eine neue Konstruktion des Elektromagnets in Verwendung, bei der nicht wie früher eine Stahlfeder, sondern ein leichtbeweglicher Hebel *K* mit verschiebbarem Gegengewicht angebracht wird (Fig. 317). Statt des Hufeisenmagnets wird ein einfaches Solenoid *L* benutzt, in dessen Mitte ein Eisenkern *m* nach abwärts gezogen wird und auf einen Kupferstift aufstößt. Die Capillare ist durch ein Gewinde verstellbar und kann so mehr oder weniger dem Eisenkern genähert werden.

Durch Ummantelung des Solenoids mit weichem Eisen kann eine sehr weitgehende Empfindlichkeit bei ganz geringen Stromstärken erreicht werden (etwa 0.2 Ampere bei 2 Volt).

Das Schema der elektrischen Verbindungen erhält hiernach folgende einfache Gestalt (Fig. 318).

*N* ist die Stromquelle von 2 Volt (Akkumulator); *M* der Elektromagnet, *A*—*R* der Flüssigkeitsregulator mit Schwimmer und *T* ein Papierkondensator zur Abschwächung des Öffnungsstroms. Zu diesem Zweck werden zwei kleine parallel geschaltete technische Kapazitäten von je 2 Mikrofarad benutzt.

### Die Inbetriebsetzung (vgl. Fig. 314).

Die Glashähne $H_1$ und $h_1$ sowie $H_3$ (nach der Saugpumpe) sind zu öffnen, ebenso die Regulierhähne $P_1$ und $P_2$ auf den weitesten Durchlaß zu stellen. Der Hahn $h_2$ bleibt geschlossen.

Die Saugpumpe wird in Betrieb gesetzt und $P_1$ ganz allmählich unter Beobachtung des Barometers bei geöffnetem Hahn $h_1$ abgedrosselt. Wenn das gewünschte Vakuum annähernd erreicht ist, wird $h_1$ geschlossen und $P_1$ noch ein wenig weiter zugedreht. Der Schwimmer im Regulator $A—R$ beginnt sich zu heben und sobald er den elektrischen Kontakt hergestellt hat, tritt der Elektromagnet $M$ in Funktion und läßt durch $P_2$ Luft nachströmen. Durch Abdrosseln des letztern schwächt man die Luftstöße so weit ab, daß der Apparat regelmäßig funktioniert. Wenn der Magnetkern zu lange angezogen bleibt, ist $P_2$ zu weit geschlossen; wenn umgekehrt der Elektromagnet zu lange außer Tätigkeit bleibt, ist $P_1$ noch zu weit geöffnet. Die Capillare über dem Eisenkern ist von vornherein so einzustellen, daß dem letztern ein Spielraum von etwa 1—2 mm für die Bewegung bleibt. Durch allmähliches Herabschrauben der Capillare erfolgt nun die letzte Feinregulierung für einen gleichmäßigen und ruhigen Gang. Man hat es innerhalb gewisser Grenzen ganz in der Hand, den Rhythmus der Regulierung abzuändern. Wenn der Schwimmer leicht spielt, können mehrere Stöße in einer Sekunde und eine feste Einstellung des Barometers erzielt werden.

Die ganz genaue Einstellung auf einen gewünschten Druck erfolgt, wie oben beschrieben, durch kurzes Öffnen entweder des Hahns $h_1$, um den Druck etwas zu reduzieren, oder des Hahns $h_2$, um ihn etwas zu erhöhen. Für eine minimale Änderung empfiehlt sich rasches Drehen des betreffenden Hahns um 180°.

Um den Apparat außer Betrieb zu setzen, wird $h_1$ geöffnet, die Verbindung mit der Saugpumpe durch $H_3$ abgeschnitten und $P_1$ so weit geöffnet, daß allmählich Luft in den Apparat eindringt.

Eine noch genauere Kontrolle kleiner Intervalle als mit dem Barometer ist mittels eines in $^1/_{100}°$ geteilten Beckmannschen Thermometers möglich. Es gelingt leicht, die Temperatur auf einen beliebigen Punkt der Thermometerskala einzustellen.

Der Apparat arbeitet sicher bis auf 100 mm hinab, wobei sich Konstanz des Siedens innerhalb $^1/_{100}°$ leicht erhalten läßt. Unterhalb dieser Druckgrenze ist der Manostat auch noch zu gebrauchen, doch treten dann leichte Schwankungen des Drucks und der Temperatur auf.

Durch Anwendung von Siedecapillaren, die Luft nachströmen lassen, kann leidliche Konstanz auch bei erheblich niedrigern Drucken, bis zu etwa 6 mm herab, erzielt werden.

### Anwendung des Manostaten.

Durch den Manostaten ist ein sehr bequemes Hilfsmittel geboten, nicht nur für ebullioskopische Versuche unter vermindertem Druck, sondern auch für andre Zwecke. Schon lange ist man gewohnt, die Dämpfe siedender Flüssigkeiten als konstante Temperaturbäder anzuwenden. Man kann nun mit Hilfe des Manostaten die Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit innerhalb weiter Grenzen herabsetzen und nach Belieben, unabhängig vom Atmosphärendruck, auf eine gewünschte Temperatur einstellen. Für kryoskopische Untersuchungen mit hochschmelzenden Lösungsmitteln kann man so erreichen, daß die Konvergenztemperatur im Innern des Gefriergefäßes je nach Wunsch mehr oder weniger unterhalb der Gefriertemperatur liegt. Ebenso ist für die Untersuchung sehr langsam sich einstellender und von der Temperatur abhängiger Gleichgewichte ein bequemer Ersatz für andre, umständlichere thermostatische Einrichtungen erzielt, zumal vollkommene Konstanz für beliebig lange Zeit erreicht werden kann.

Als Wärmebad wird meist der für ebullioskopische Zwecke bewährte Siedemantel benutzt, der sich bequem mit dem Manostaten verbinden läßt (Fig. 319).

Für Siedetemperaturen über 100° wird, soweit die bloße Luftkühlung nicht genügt, am besten ein Wasserkühler aus Quarzglas angewendet, der auch bei den schroffsten Temperaturübergängen nicht springt.

Zur Kontrolle der Badtemperatur dient ein in dem Tubus befestigtes Thermometer. Um das Thermometer eventuell ohne Unterbrechung des Vakuums gegen ein andres austauschen zu können, wird in dem Tubus ein dünnwandiges, unten geschlossenes und mit wenig Quecksilber beschicktes Glasrohr befestigt. Wenn man das Thermometer mit dem Quecksilbergefäß in das Quecksilber eintaucht, nimmt es außerordentlich rasch die Badtemperatur an.

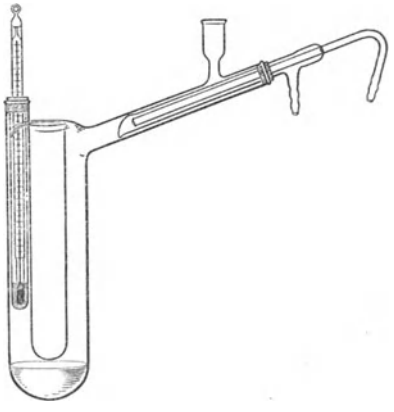


Fig. 319. Siedemantel.

Der gesamte Manostat in der neuen Ausführung, sowie die besondern Teile, Flüssigkeitsregulator und Elektromagnet (D. R. G. M.) sind von der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, zu beziehen.

## Zu Seite 393, Anm. 4.

Entfernen der Nitroverbindungen durch Kochen mit Ammoniak und Schwefelammonium. Warren de la Rue und Müller, Ann. **120**, 341 (1861).

## Zu Seite 398.

$\alpha$-Phenylchinolin-$\gamma$-carbonsäure (Atophan) liefert bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat sowohl Benzolderivate (Benzoesäure und Phenylbenzoxazol) als auch — als Hauptprodukt — Pyridinderivat ($\alpha$-Phenylpyridin-$\alpha'$-,$\beta'$,$\gamma$-tricarbonsäure.) Boehm und Bournot, B. **48**, 1570 (1915).

## Zu Seite 410.

Über die quantitative Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs bei Oxydationen mit Ferricyankalium macht Decker[1]) folgende Angaben:

Die Methode beruht auf der Eigenschaft der Nitroisochinolinmethyliumsalze, mit den geringsten Mengen Alkali eine tiefrote Lösung zu geben, die durch Ferricyankalium innerhalb weniger Sekunden entfärbt wird, wobei auf ein Molekül Ferricyankalium ein Molekül quartäres Isochinolinsalz verbraucht wird.

Man bereitet sich $^1/_{20}$-Normallösungen beider Reagenzien, die auf das leicht rein zu beschaffende feste Ferricyankalium eingestellt werden. Die Titration wird so ausgeführt, daß die zu oxydierende Substanz in 5—10proz. Natronlauge gelöst, mit einem Überschuß des $^1/_{20}$n-Ferricyankaliums oxydiert und mit der Nitroisochinolinjodmethyllösung zurücktitriert wird. Die Differenz ergibt die verbrauchte Menge Oxydationsmittel. Der Umschlag ist sehr

[1]) Ann. **362**, 316 (1908).

scharf. Ein Überschuß an Jodmethylatlösung, der sich durch dunkelrote Färbung kundgibt, wird mit Ferricyankalium bis zu hellrot oder farblos titriert.

Wenn das Oxydationsprodukt die Beobachtung des Farbenumschlags stört, wird es abfiltriert, ausgewaschen und das Filtrat titriert.

## Zu Seite 432.

Nach unveröffentlichten Beobachtungen von Hans Meyer und Eckert ist die intermediäre Bildung der Dioxysäuren bei der Kalischmelze unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher wandert bei der üblichen Ausführungsform der Schmelze die Doppelbindung bis in die $\alpha, \beta$-Stellung.

Wenn man das Erhitzen der Dioxysäuren mit wäßriger Lauge unter Druck vornimmt, erhält man Spaltung an der Stelle der ursprünglich vorhandenen Doppelbindung.

## Zu Seite 436.

Über den Austausch der Sulfogruppen durch Chlor sind von Hans Meyer [M. **36**, 719 (1915)] ausführlichere Angaben gemacht worden.

Die ersten Beobachtungen über den direkten Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor hat Carius[1]) mitgeteilt.

Wie er fand, werden Methyl- und Äthylsulfochlorid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 150 bis 160° in Chlormethyl resp. Chloräthyl, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid umgewandelt:

$$CH_3SO_2Cl + PCl_5 = CH_3Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

Die gleiche Reaktion auf das im Laboratorium von Carius durch Kimberly dargestellte „Naphthylthionchlorür" (Naphthalin-$\alpha$-sulfochlorid) angewandt, führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu $\alpha$-Chlornaphthalin.

Im Jahre 1872 hat dann Barbaglia[2]) beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium mit überschüssigem Phosphorpentachlorid Benzylchlorid und haben Barbaglia und Kekulé[3]) beim Destillieren von benzolsulfosaurem Kalium mit Pentachlorid oder beim Erhitzen unter Druck auf 200° Chlorbenzol und aus p-Phenolsulfochlorid Dichlorbenzol erhalten.

Rimarenko[4]) und Cleve[5]) haben $\beta$-Chlornaphthalin durch Destillation von Naphthalinsulfochlorid mit $PCl_5$ dargestellt.

Wie für die Darstellung der Carbonsäurechloride und der Chloride der aromatischen Sulfosäuren hat sich auch für den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor das Thionylchlorid den Phosphorchloriden als wesentlich überlegen erwiesen, ja es hat den Anschein, als ob die Reaktion von Carius ihren glatten Verlauf in Fällen, wo unter Druck gearbeitet wurde, nur dem bei der Reaktion mitentstehenden Thionylchlorid verdanke.

Läßt man Thionylchlorid bei 160 bis 180° mehrere Stunden lang auf aromatische Sulfosäuren einwirken, so wird die Sulfogruppe glatt in Form von Schwefeldioxyd abgespalten und der zugehörige chlorierte Kohlenwasserstoff gebildet.

---

[1]) Ann. **114**, 140 (1860).
[2]) B. **5**, 272 (1872).
[3]) B. **5**, 876 (1872).
[4]) B. **9**, 665 (1876).
[5]) B. **10**, 1723 (1877).

Das Thionylchlorid wirkt hier also nicht als chlorierendes Agens, sondern als nicht indifferentes oder, wie man vielleicht einfacher sagen könnte, als differentes Lösungsmittel.

Daß auch bei Abwesenheit des Thionylchlorids und wirksamer Lösungsmittel überhaupt die Reaktion

$$RSO_2Cl = RCl + SO_2$$

statthat resp. statthaben kann, wurde in mehreren Fällen konstatiert. Die Ausbeute war aber in keinem Fall gut. Die Hauptmenge des Sulfochlorids bleibt vielmehr auch beim Erhitzen auf 200° übersteigende Temperaturen unverändert (namentlich bei Benutzung von Lösungsmitteln, die wie Tetrachlorkohlenstoff ganz indifferent sind) oder wird in komplizierter Weise verwandelt.

Es ist auch nicht notwendig, die Sulfosäurechloride zu isolieren, man kann vielmehr direkt von den fast immer leichter zugänglichen Alkalisalzen ausgehn; denn auch die hierbei als Neben- oder Hauptprodukt entstehenden Sulfosäureanhydride werden bei der weitern Einwirkung des Reagens in die Sulfochloride verwandelt.

Dementsprechend kann man auch die Sulfosäureanhydride in Chlorderivate der betreffenden Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Die Reaktionstemperatur ist von der Natur der Sulfosäure abhängig. Im allgemeinen wird man bei 160 bis 180° arbeiten; in der Anthrachinonreihe muß man manchmal auf 200 bis 220° hinaufgehn.

Beispiele: 2 g Parachlorbenzolsulfosäure wurden mit 4 ccm Thionylchlorid 7 Stunden lang im Einschlußrohr auf 180° erhitzt.

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, mit Lauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein farbloses Öl über, das mit Äther gesammelt wurde. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand. Schmelzpunkt 51 bis 52°, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther und Abpressen Schmelzpunkt 52 bis 53°. Der Mischungsschmelzpunkt mit reinem Paradichlorbenzol zeigte keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

3 g benzolsulfosaures Natrium, in gleicher Weise behandelt, lieferten ausschließlich bei 132° siedendes Chlorbenzol. Dasselbe Resultat wurde mit Benzolsulfosäureanhydrid erhalten (Reaktionstemperatur 160 bis 170°).

## Zu Seite 446.

Eckert und Pollak haben[1]) gefunden, daß die im D. R. P. 201 542 (1910) erwähnte Reduktion von Anthrachinon mit Aluminium und konzentrierter Schwefelsäure auf die aromatischen Ketone verallgemeinert werden kann.

Die so erhältlichen mehr oder weniger labilen Zwischenstufen mit alkoholischem Hydroxyl lassen sich nach der Methode von Hans Meyer (S. 608) acylieren.

Zur Ausführung der Reduktion wird die Substanz (1 Teil) in der 20- bis 30fachen Menge Schwefelsäure gelöst, die zur Acylierung bestimmte Carbonsäure (1 Teil) zugefügt und unter gutem Rühren langsam $^1/_5$ der angewendeten Substanzmenge an Aluminiumpulver („Bronze") eingetragen. Es muß andauernd gut gekühlt werden. Das Ende der Reaktion gibt sich gewöhnlich durch starkes Schäumen kund.

[1]) Privatmitteilung.

**Zu Seite 458, Anm. 4.**

Diese bisher nur in der niedern Fettreihe durchgeführte Reaktion läßt sich nach Brigl [Z. phys. **95**, 178 (1915)] noch auf die Cetyloctylessigsäure anwenden. Als Bromwasserstoff und Blausäure abspaltendes Mittel empfiehlt sich Natriumäthylat.

**Zu Seite 555.**

Auf ganz reines Rheïn wirkt Thionylchlorid nur sehr schwer. Oesterle, Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. **49**, 661 (1911). — Einwirkung von Thionylchlorid auf alkoholisches Hydroxyl bei Gegenwart tertiärer Basen. Darzens, C. r. **152**, 1314, 1601 (1911). — Auwers und Krollpfeifer, B. **48**, 1396 (1915).

**Zu Seite 570, Anm. 7.**

Dagegen haben sich Mischungen von Pyridin mit Anisol oder Xylol bewährt. Krellwitz, Diss. Freiburg i. Br. (1914) S. 30, 31, 32. — Über die Anwendung von Äthyläther siehe Hess, B. **48**, 1970, 1972 (1915).

**Zu Seite 586.**

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd siehe v. Hemmelmayr, M. **34**, 388 (1913); **36**, 299 (1915).

**Zu Seite 750.**

Die Widersprüche zwischen den Angaben der zitierten Autoren haben sich folgendermaßen aufgeklärt[1]): Jodmethyl reagiert bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff so gut wie gar nicht und auch bei höherer Temperatur nur spurenweise unter Mercaptanbildung. Dagegen bildet Cadmiumsulfid mit Jodmethyl in der Wärme (also in dem von Zeisel und Bamberger benutzten Apparat, bei 60—70°) reichliche Mengen davon.

In der Kälte setzt sich ungelöstes Cadmiumsulfid, wie es bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumsulfat entsteht, mit Jodmethyl nur sehr wenig, reichlicher dagegen das bei Benutzung von Cadmiumjodid entstehende kolloide Cadmiumsulfid, um. — Man arbeite also, wofern man es nicht vorzieht, die Pyridinmethode anzuwenden, ohne zu erwärmen, im Apparat von Hans Meyer und benutze zum Waschen des Jodmethyls Cadmiumsulfatlösung.

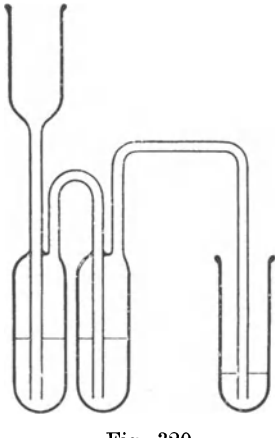


Fig. 320.
Vorlage nach Kirpal.

**Zu Seite 751.**

Jodäthyl wird von Pyridin nur unvollständig absorbiert, man benutzt daher bei äthoxylhaltigen Substanzen die Zeiselsche Methode unter Vorlage von Cadmiumsulfatlösung.

Die Kirpal-Bühnsche Methode hat sich auch für die Analyse schwefelfreier Methoxylverbindungen außerordentlich bewährt und dürfte berufen sein, das ursprüngliche Zeiselsche Verfahren zu verdrängen.

Zum Auffangen des Jodmethyls benutzt Kirpal ein Doppelkölbchen von der in Fig. 320 angedeuteten Gestalt.

[1]) Kirpal, Privatmitteilung.

**Zu Seite 787.**

Methode von van Slyke[1]).

Der Apparat ist in Fig. 321 dargestellt[2]). Die aus *D* herausragenden Glasröhren sind sämtlich Capillaren von 6—7 mm äußerm Durchmesser und, mit Ausnahme des nach *A* leitenden Rohrs, von 1 mm Lumen. Das letztere ist von 2 mm Lumen. Damit die Gasbürette rein bleibt, enthält das Sperrwasser in *E* ca. 1% Schwefelsäure. Die Reaktion wird in der 35—37 ccm fassenden Flasche *D* ausgeführt. Zuerst befindet sich die Lösung der Aminoverbindung, die am besten nicht mehr als 20 mg Aminostickstoff enthält, in der Bürette *B* und ca. 5 ccm Wasser in *A*. Man gießt in die Flasche *D* 28 ccm einer Lösung von 3 Teilen Natriumnitrit in 10 Teilen Wasser und danach 7 ccm Eisessig. Das Stickoxyd entwickelt sich sofort heftig. Jetzt bringt man den *A*, *B* und *C* enthaltenden Stöpsel in den Flaschenhals, bindet ihn mit einem Draht[3]) fest und öffnet den Hahn *a*. Darauf fließt das Wasser von *A* nieder und die Luft wird aus *D* durch *C* hinausgedrängt. Um auch die in der salpetrigen Säure gelöste Luft auszutreiben, macht man *c* zu, öffnet *a* und schüttelt die Flasche; hierdurch wird starke Stickoxyd-Entwicklung erzeugt und 10—15 ccm Flüssigkeit in *A* zurückgedrückt. Sodann öffnet man *c* wieder und drängt das Gas zusammen mit der Luft, die es aus der Flüssigkeit ausgewaschen hat, durch *C* hinaus. Um die Luft ganz sicher vollständig zu entfernen, wiederholt man die Operation. Danach erzeugt man, durch Zumachen von *c* und Schütteln der Flasche, einen Gasraum von ca. 20 ccm in *D*, macht *a* wieder zu, öffnet *c* und verbindet mit der Gasbürette *E*. Jetzt läßt man die Aminostickstofflösung aus *B* in *D* einfließenund vermischt die Flüssigkeiten in *D*. Starke Entwicklung von Stickstoff, mit Stickoxyd gemischt, tritt sofort ein. Beschleunigt man die Reaktion durch Schütteln der Flasche (4—5 mal pro Minute), so wird sie in 4—5 Minuten vollendet. Auf alle Fälle führt man die Reaktion fort, bis 30—40 ccm Überschuß Stickoxyd in der Gasbürette angesammelt sind, d. h. bis das Gasvolumen in *E* das erwartete Stickstoffvolumen um mindestens 30—40 ccm übertrifft. Sodann verdrängt man durch Öffnen von *a* und Einlassen der Flüssigkeit aus *A* in *D* alles Gas aus der Flasche und dem capillaren Ausflußrohr *C* nach *E* her-

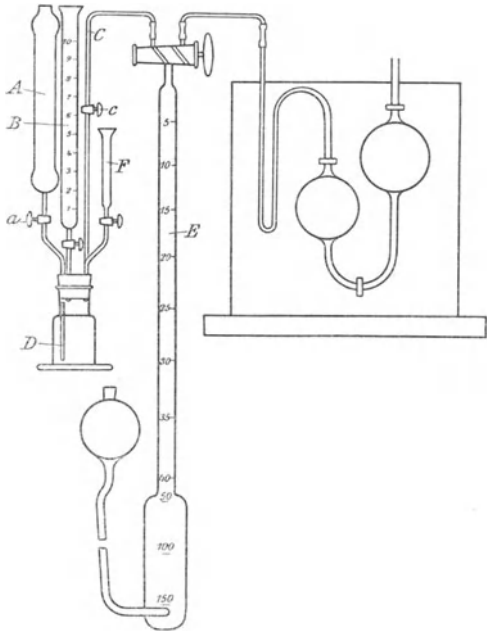



Fig. 321. Apparat von van Slyke.

[1]) Außer den Zitaten S. 787, Anm. 1, siehe: van Slyke u. Birchard, Journ. Biol. Ch. **16**, 39 (1914). — Plimmer-Matula, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Steinkopf, Dresden, 1914. S. 67.

[2]) Der Apparat wird von Robert Götze, Leipzig (Mk. 25) und von E. Machlett and Son, 143 East 23 St., New York, geliefert.

[3]) Neuerdings wird der Apparat mit einschraubbarem Stöpsel geliefert.

über. Aus *E* treibt man das Gasgemisch in die Hempel-Pipette, in der sich eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat in 2.5proz. Natronlauge befindet. Nach Absorbieren des Stickoxyds durch Schütteln mit dem Permanganat wird der reine Stickstoff nach *E* zurückgetrieben und gemessen. Bis man Übung im Absorptionsverfahren hat ist es zweckmäßig, das Gas zweimal mit Permanganat auszuschütteln.

Der kleine Zylinder *F* wird nur bei Analysen zäher Flüssigkeiten, wie Proteinlösungen[1]), eingestellt. In diesem Fall enthält er Amylalkohol, wovon wenige Tropfen, gelegentlich eingelassen, das Schäumen gänzlich verhindern.

In der oben beschriebnen Methode ist die einzige Fehlerquelle die kleine Luftmenge, welche die 10 ccm Aminolösung enthalten können. Wenn man die Aminolösung aus Wasser, das vorher von Luft durch Kochen oder Schütteln im luftleeren Raum befreit ist, darstellt, so kommt auch dieser kleine Fehler in Wegfall. Andernfalls zieht man 0.16 ccm (entsprechend 0.09 mg Aminostickstoff), das Volumen Stickstoff, welches 10 ccm mit Luft gesättigtes Wasser bei durchschnittlichen, atmosphärischen Bedingungen enthalten, von dem Gesamtvolumen des Stickstoffs ab.

Weil man durch die Reaktion doppelt soviel Stickstoff als ursprünglich im Aminostickstoff vorhanden war erhält, so bekommt man je nach Druck und Temperatur 1.7—1.9 ccm Stickstoffgas aus jedem Milligramm Aminostickstoff. Dadurch gewinnt das Verfahren an Genauigkeit und Bequemlichkeit.

Leucin, Valin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Phenylalanin, Glutaminsäure, Asparaginsäure und Serin geben alle 1 Molekül, d. h. 100%, Stickstoff ab. Lysin reagiert mit 2 Molekülen, auch 100%, seines Stickstoffs. Arginin, Histidin und Tryptophan entwickeln je 1 Molekül Stickstoff, was $^1/_4$, $^1/_3$ resp. $^1/_2$ des Gesamtstickstoffs entspricht. Prolin und Oxyprolin reagieren gar nicht, desgleichen Glycinanhydrid. Die Peptide Leucylglycin und Leucylleucin reagieren quantitativ mit den freien Aminogruppen, nicht mit den peptidartig gebundenen Iminogruppen. Dagegen reagieren Glycylglycin und Leucylisoserin teilweise mit ihrer peptidgebundenen Iminogruppe, wie auch E. Fischer und Kölker gefunden haben[2]). Guanidin und Kreatin sind nicht reaktionsfähig. Cytosin und Guanin reagieren mit ihren primären Aminogruppen, aber quantitativ nur nach längerer Zeit, ca. nach 2 Stunden. Asparagin reagiert mit nur einer Aminogruppe, wie Sachße und Kormann auch beobachtet haben. Die Säureamidgruppe ist nicht labil. Ovalbumin reagiert mit nur 3% seines gesamten Stickstoffs, Heterofibrinose und Protofibrinose jedes mit 6.4%, die Deuterofibrinose A mit 13.0%, B mit 10.2%, Glucofibrinose mit 12.6%.

Vom Lysin abgesehen, reagieren alle natürlich vorkommenden Aminosäuren in 5 Minuten quantitativ; für Lysin ist eine halbe Stunde erforderlich. Ammoniak und Methylamin benötigen $1^1/_2$—2 Stunden, Purine und Pyrimidine 2—5 Stunden und Harnstoff 11 Stunden.

Die Vollständigkeit der Reaktion kann durch Wiederholung des Verfahrens geprüft werden, wobei man nachsieht, ob sich noch mehr Gas entwickelt.

Glykokoll und Cystin entwickeln mehr Gas als theoretisch erwartet werden sollte; zur Korrektion der Werte für Cystin kann der Faktor 0.926 verwendet werden; beim Glykokoll müssen 3% des gesamten Gasvolumens abgerechnet werden.

[1]) Und immer, wenn keine $\alpha$-Aminosäuren vorliegen.

[2]) Ann. **340**, 177 (1905). — Siehe Seite 784.

Klein[1]) hat für diese Bestimmung einen noch einfachern und solidern Apparat angegeben, der in Fig. 321 dargestellt ist. Dieser Kleinsche Apparat wurde in der Folge auch von van Slyke verwendet und in vielen Punkten verbessert.

Alle Glasröhren haben das Lumen mittlerer Capillaren. Die Handhabung ist folgende:

Die Flüssigkeit wird von der Absorptionspipette durch den Dreiweghahn *A* gesaugt, der dann so eingestellt wird, daß er mit der Bürette *B* und der Luft bei *C* in Verbindung steht.

Das Reservoir *D* wird mit 28 ccm Nitritlösung gefüllt und durch Senken der Niveaukugel der Bürette *B* nach *E* gebracht, so daß noch ein wenig Flüssigkeit über dem Hahn *F* stehn bleibt.

Die Luft in der Bürette *B* wird durch *A* hinausgeleitet; es ist nicht nötig, die Capillare mit Flüssigkeit zu füllen.

Die zu analysierende Flüssigkeit wird in *G* eingefüllt. Nun werden 7 ccm Eisessig in *D* eingegossen und durch Senken der Niveaukugel der Bürette nach *E* gebracht. Etwas Säure muß über dem Hahn *F* zurückbleiben. Das entwickelte Gas verdrängt die Luft in *E*. Haben sich ca. 45—50 ccm Gas in der Bürette gesammelt, so wird *H* geschlossen und *F* geöffnet. Es bildet sich dann bald ein Gasraum von genügender Größe in *E*.

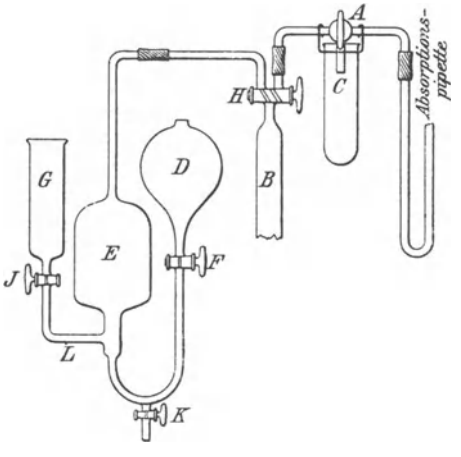


Fig. 322. Apparat von Klein.

Unterdessen treibt man das Gas aus der Bürette durch *A* aus, füllt die Capillare mit Flüssigkeit und läßt den Überschuß in die Eprouvette *C* ablaufen. *H* wird geschlossen und Hahn *A* so gedreht, daß er die Verbindung zwischen der Absorptionspipette und der Gasbürette *B* herstellt.

Man schließt nun *F* und läßt die Flüssigkeit von *G* nach *E* ein, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, daß nichts davon unterhalb des Hahns *J* austritt.

Nun wird *J* geschlossen, *G* mit ein wenig Wasser ausgespült, das wieder nach *E* abgelassen wird. Dies wird zwei- bis dreimal wiederholt.

Hat die Reaktion 5 Minuten gedauert, so wird aus *D* so viel Flüssigkeit nach *E* getrieben, bis sie *H* erreicht. Man treibt nun das Gas aus der Bürette *B* in die Absorptionspipette, bis die Säurelösung die Capillaren der Pipette erfüllt. Die zur Absorption des Stickoxyds erforderliche Zeit kann abgekürzt werden, wenn die Pipette während der Durchleitung des Gases geschüttelt wird.

Das unabsorbierte Gas wird nach der Bürette zurückgetrieben, so daß die Permanganatlösung bis *H* reicht. Das Gas wird dann gemessen; der Vorgang kann zur Kontrolle wiederholt werden.

Die Reinigung des Apparats geschieht durch Ablassen der Flüssigkeit bei *K* und Waschen mit destilliertem Wasser, das bei *G* und *D* eingefüllt und nach *E* eingelassen wird; die Gefäße werden zwei- bis dreimal gewaschen. Es ist zweckmäßig, den Apparat bei *L* mit einer Korkrinne zu unterstützen.

[1]) Journ. Biol. Ch. **10**, 287 (1911).

Falls es sich als notwendig erweisen sollte, Amylalkohol zuzusetzen, kann er vor Einlassen der Nitritlösung durch *D* oder durch *G* nach *E* gebracht werden.

Beispiel. Quantitative Bestimmung des Prolins bei der Estermethode der Proteinhydrolyse. Prolingehalt des Caseins.

Gewöhnlich bestimmt man das Prolin bei der Esterhydrolyse durch alkoholisches Ausziehen der Aminosäuren, die aus den unter 90° bei weniger als 1 mm Druck siedenden Estern stammen. Berechnet man den Prolingehalt aus den gesamten Auszügen, so fallen die Resultate zu hoch aus, weil das Prolin immer untrennbare Teile der andern Aminosäuren mitnimmt. Auch wenn man das Prolin racemisiert und in Form des d, l-Prolinkupfersalzes umkrystallisiert, ist die Trennung sehr unvollständig, wegen der Fähigkeit der Kupfersalze der andern Säuren, zusammen mit dem des Prolins zu krystallisieren.

Durch Bestimmung des Gesamt- und Aminostickstoffs kann man diese Schwierigkeiten leicht umgehn und den Prolingehalt des Gemisches genau feststellen. Jede der Aminosäuren, deren Ester zusammen mit dem des Prolins destillieren und die daher dem Prolin beigemengt auftreten können, gibt bei der Aminostickstoff-Bestimmung ihren ganzen Stickstoff ab. Dagegen reagiert Prolin gar nicht. Darum kann man durch Abziehen des Aminostickstoffs vom Gesamtstickstoff den Prolingehalt des Gemisches quantitativ berechnen.

464 g Casein wurden hydrolysiert, nach E. Fischer esterifiziert, die Ester dreimal durch Baryt nach Levene und van Slyke freigemacht[1]), sodann destilliert. Die gesamte Ausbeute an destillierten Estern betrug 347 g. Die Aminosäuren aus den unterhalb 90° bei 0.5 mm Druck siedenden Estern wurden mit Alkohol ausgezogen. Danach wurden die Auszüge wiederholt eingedampft und mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen, bis alles klar löslich war. Der gesamte Stickstoffgehalt des Auszugs nach Kjeldahl war 5.441 g, der Aminstickstoffgehalt 1.666 g. Daher betrug der Prolinstickstoff 3.775 g, entsprechend 31.10 g Prolin, was 6.70% des Caseins ausmacht.

Ein Teil des Gemisches, enthaltend 3.44 g Stickstoff, wurde in das d, l-Kupfersalz umgewandelt. Ausbeute 38.6 g wasserfreies Kupfersalz. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wurden 19.0 g beinahe reines d, l-Prolinkupfer, entsprechend 61.5% des berechneten Prolingehalts erhalten.

## Zu Seite 871.

Zur Analyse des o-Nitro-p-diazoniumphenols geht Klemenc[2]) folgendermaßen vor:

Da von vornherein eine Verbrennung des o-Nitro-p-diazoniumphenols wegen der ungemein starken Explosibilität unausführbar war, wurde die Substanz nur auf ihren Stickstoffgehalt hin analysiert. Da aber eine direkte Bestimmung nach Dumas ebenfalls zur Explosion Veranlassung gab, wurde zuerst der beim Behandeln der Substanz mit Kalilauge freiwerdende Stickstoff bestimmt und dann in einer andern Probe nach dem Zersetzen mit Kalilauge die Lösung eingedampft und davon die Stickstoffbestimmung in der gewöhnlichen Weise nach Dumas ausgeführt. Die Summe der gefundenen Prozentgehalte gibt den Gesamtprozentgehalt an Stickstoff des Nitro-diazoniumphenols.

1. Bestimmung des Diazostickstoffs. Der Apparat besteht aus

[1]) Journ. Biol. Chem. **6**, 419 (1909).
[2]) B. **47**, 1414 (1914).

einem Rundkolben mit einem seitlichen Ansatz zur Aufnahme des abgewognen Diazoniumphenols, einem Tropftrichter und einem capillaren Gasentbindungsrohr, das mit dem untern Teil des T-Stücks in ein Gläschen, das mit Quecksilber gefüllt ist, eintaucht. Der obere Teil ragt unter das Eudiometerrohr und trägt einen Stopfen, an den letzteres angesetzt wird. Zur Kühlung muß beständig kaltes Wasser in die Wanne einfließen.

In den Rundkolben werden etwa 150 ccm Wasser gegeben; man setzt den obern Stopfen mit dem Tropftrichter, dessen Stiel ganz mit Wasser gefüllt ist, und der Gasentbindungsröhre auf.

In den seitlichen Ansatz wird das Gläschen mit dem abgewognen Diazoniumphenol in der aus der Abbildung zu ersehenden Weise eingeführt.

Nun wird das Wasser im Kolben zum Sieden erhitzt, bis die ganze Luft aus dem Apparat vertrieben ist, was man mit einem Probierröhrchen leicht entscheiden kann. Ist dies der Fall, wird das Gläschen mit der Substanz durch Wegdrehen des Kupferdrahts in das siedende Wasser fallen gelassen. Es beginnt sofort eine schwache Stickstoffentwicklung. Man läßt dann durch den Tropftrichter ganz langsam 10 proz. Kalilauge zufließen. Gleich beim Einfallen der ersten Tropfen Lauge zersetzt sich das Diazoniumsalz fast momentan; nach wenigen Minuten ist die Gasentwicklung beendet.

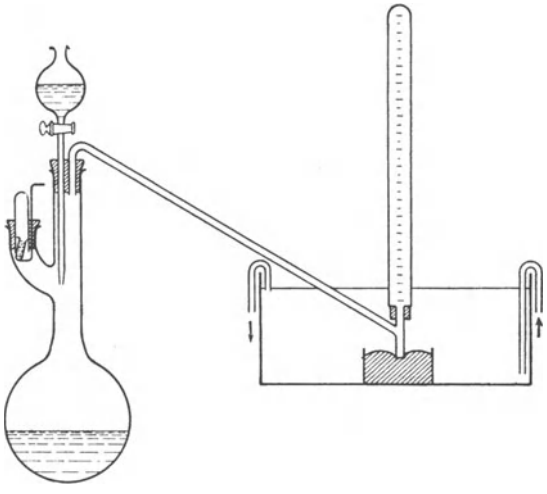


Fig. 323. Apparat von Klemenc.

Es wird bis auf etwa 2% der ganze Diazostickstoff mit Kalilauge in Freiheit gesetzt.

2. Bestimmung des durch Kalilauge nicht in Freiheit gesetzten Stickstoffs. Eine abgewogne Menge Substanz wird mit wäßriger Natronlauge in einem Becherglas vom Diazostickstoff befreit und die blutrote, alkalische Lösung unter beständigem Darüberleiten von Kohlendioxyd eingedampft. Der Rückstand wird hierauf in wenig Wasser gelöst und von ausgeglühtem Kupferoxyd aufsaugen gelassen. Dann wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, die Masse hierauf unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln gepulvert und quantitativ in die Stickstoffröhre gebracht.

## Zu Seite 919.

Der direkte Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor gelingt nach Hans Meyer [M. **36**, 723 (1915)] leicht und glatt durch Erhitzen der Substanz mit Thionylchlorid auf 160 bis 200°.

## Zu Seite 920.

Nach den Untersuchungen von Piccard[1]) beschleunigt der Zusatz von Weinsäure (wie ihn schon Knecht vorgeschlagen hat) und gewisser anderer

[1]) B. **42**, 4341 (1909).

Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Titrationen mit Titanchlorid katalytisch. Im allgemeinen sind die mehrwertigen Säuren (und Phenole) wirksam, die einwertigen nicht.

Sehr stark wirksam sind: Flußsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Brenzcatechin, Pyrogallol — unwirksam Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, die Fettsäuren, Benzoesäure usw. Schwefelsäure[1]) ist schwach wirksam. Oxalsäure kann zu Fehlbestimmungen Veranlassung geben[2]), während Flußsäure sehr geeignet ist. Es empfiehlt sich allgemein, bei der titrimetrischen Reduktion mit Titantrichlorid, der Lösung ca. 1% Flußsäure zuzufügen[2])[3]).

Man arbeitet z. B. in Eisessiglösung, die man mit der entsprechenden Menge verdünnter Flußsäure versetzt.

## Zu Seite 944.

Das mit überschüssigem Formaldehyd und konzentrierter Natronlauge gewonnene Platinschwarz setzt sich gut ab und läßt sich rasch auswaschen, wenn man nach der Fällung etwa eine Viertelstunde auf 50° erwärmt. Man wäscht dann durch Dekantation in einem hohen Zylinder wiederholt mit destilliertem Wasser, bis die Chlorreaktion verschwindet und das Platin beginnt, eine kolloide Lösung zu bilden. Dann saugt man den Schlamm an der Pumpe ab und bringt ihn sofort, ohne ihn der von Loew beschriebenen Einwirkung von Luftsauerstoff auszusetzen, in den Vakuumexsikkator. Das Platinschwarz zeigt noch nach 8 Wochen gute Wirksamkeit. (Willstätter und Hatt, a. a. O.)

## Zu Seite 963.

Die Jodzahlbestimmung nach Winkler[4]) ist die offizielle Methode der Ung. Pharmakopöe, doch bietet sie in dieser Form einige Schwierigkeiten, wogegen sie mit nachfolgenden kleinen Abänderungen den weitgehendsten Ansprüchen der Fabrikpraxis bestens entspricht (Dubovitz). Man bereitet eine $^1/_5$n-Kaliumbromatlösung, von der ein Liter auch 40 g Bromkalium in Lösung hält. In diesem Fall ist sowohl die abzuwägende Fettmenge als die Flüssigkeitsmenge gleich mit denen der Methoden von Wijs oder Hübl. Die Fettmenge wird in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wozu 25 ccm der oben angegebenen Bromatlösung und 10 ccm verdünnte Salzsäure gegeben werden, wobei gut durchgeschüttelt wird. Nach 2stündigem Stehn gibt man zu jeder Flasche 150 ccm Wasser, das 1 g Jodkalium gelöst enthält. Das freiwerdende Jod wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Die Vorteile dieser Methode sind Einfachheit, Beständigkeit und Billigkeit der Lösung und Schnelligkeit des Verfahrens.

## Zu Seite 974, Anm. 2.

Eintritt von Aminogruppen in den Pyridinkern macht indes $\alpha$-ständiges Halogen wieder resistenter. Hans Meyer und v. Beck, M. **36**, 733 (1915).

---

[1]) Entgegen den Angaben von Stähler, B. **38**, 2619 (1905).
[2]) Pummerer, Eckert u. Gassner, B. **47**, 1501, 1505 (1914).
[3]) Piccard, B. **42**, 4341 (1909).
[4]) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **28**, 65 (1914). — Dubovitz, Ch. Ztg. **39**, 744 (1915).

# Sachregister.

Abkürzungen: Ac. = Acylierung. — Acet. = Acetylierung. — Alk. = Alkylierung. — An. = Analyse. — B. = Bildung. — D. = Darstellung. — El.-An. = Elementaranalyse. — Gefr. = Gefrierpunktsbestimmung. — K. = Konstante. — Kr. = Krystallisieren, Krystallisationsmittel. — Kal. = Kalischmelze. — Lös. = Lösungsmittel. — Ox. = Oxydation. — Red. = Reduktion. — Tr. = Trocknen, Trocknungsmittel. — Z. = Zinkstaubdestillation.


Abbau v. Carbonsäuren 457, unges. Säuren 461, Säurehydraziden 457, Amiden 853, Imiden 859, Methylketonen 401, Terpenen 405, bei Acet. 528, durch Ox. 389, von Subst. m. dreifach. Bdg. 425.
Abietinsäure 33.
Abkühlen z. Einl. v. Kr. 42.
Abnorme Absorption elektr. Schwing. 518.
— Dibenzolsulfonamide 774.
— Neutralisationsphänomene 636, 829 f.
— Reaktionen von Ammon.-Basen 828 ff.
Abnormer Verlauf der Alkylierung 494.
Abpressen 48.
Absaugen unt. Abkühl. 35, 48.
— von Krystallen 48.
Abscheiden von Aminosäuren 38.
— — empfindl. Basen 38.
— — Kohlenw., Phenolen usw. mit arom. Nitrov. 39. Siehe auch Isolieren.
Absieben 12.
Absorptionsapparate für El.-An. 163, 179, 988 ff., nach Bärenfänger 203, Dennstedt 180, Peligot 201, Will-Varrentrapp 201, Pregl 988 f. Siehe auch Azotometer.
Abspaltung, Alkylamin- 837, 844, Ammoniak- 819, Carboxyl 583, 975, $NO_2$- 793, Sulfogruppe 455, 975, 979, 980.
Acenaphthen 412.
Acenaphthylen 412.
Acetal, Kr. 31.
— B. 642.
Acetaldoxim 659.
Acetamid, Kr. 27.
Acetanthranilsäure 398.
Acetate von tert. Alk. 478.
Acetessigester, Kr. 27, Titr. 513 u. $NH_3$ 562, Oxime 665, Oximier. 661.
Acetessigsäure 584.
Acethäminamyläther 757.
$\beta$-Acetobromglucose 43.
$\beta$-Acetochlorgalaktose 103.
Acetodiphosphorige Säure 293.
Acetol = Oxyaceton.
Acetolyse 521, 526.
Acetomercuriverbindungen 959.
Aceton, Acetalis. 643, Entf. z. Extr. 6, Kr. 20, Rein. 20, Vbdg. m. JNa 20, Lös. f. Permang. 391, 419, 458, f. Benzoyl. 548, Chlorkohlens.-Est. 559, Best. 402, 686, Hydrazon 646.
Acetondicarbonsäureester 606.
Acetondioxalsäureester 103.
Acetonitril 613.
Acetonoxalsäureester 644.
Acetonsemicarbazon 667, 668.
Acetonylaceton 88.
Acetophenon 681, Red. 439.
Acetophenone 439.
Acetoxim 665.
Acettoluid 710.
Acetyl, Nachw. 533, Best. 533, n. Wenzel 540, Verdräng. 616, Absp. bei Sdp.-Best. 349.
Acetylaceton 515.
Acetylaminooxyanthrachinon 104.
Acetyläthylquercetin 746.
Acetylbromid 822.
Acetylbromphenylhydrazin 648.
Acetylchlorid, Kr. 26, Filtr. 46, Rein. 522, f. Hydroxyl 522, Amine 766, Synaldoxime 907, Beckmannsche Uml. 909.
Acetylderivate 522.
Acetyldibenzoylmethan 517, 596.
Acetyldioxypyridin 533.
Acetylen 97.
Acetylenderivate u. aliph. Diazok. 861, u. amm. Kupferoxydul- u. Silberlös. 97, Quecksilbersalze 971, Best. 973.
Acetylentetrachlorid = Tetrachloräthan.
Acetylfluorid 279.
Acetylgallussäuren 545.
Acetylgerbsäuren 543.
Acetylglykol 533, 537.
Acetylierung 34, **522**, z. Rein. 38, bei Red. 442, b. Kr. 34, Oxydierende 392, Reduzierende 442, 1017, prim. u. sek. Amine 766, 818.
Acetylindigweiß 444.
Acetylkomenaminsäureester 482.
Acetylleukoanthraflavinsäure 443.
Acetylphenylhydrazin 645, 719.
Acetylschwefelsäure 528.
Acetylsemicarbazid 670.
Acetylsuperoxyd 924.
Acetylterebinsäureester 534.
Acetyltetronsäurederivate 577.
Acetyltribromphenol 541.
Acetyltriphenylcarbinol 532, 534.
Acetylvanillin 526.
Aci-Formen d. Nitrophenole 3.
Acidität der Aminosäuren 578, 597, der Phenole 596, der Oxysäuren 634.
Acridin 415.
Acridiniumbasen 35.

Acridon 409.
Acridonsulfosäure, Ba-Salz 14.
Acrolein 947.
Acroleinacetal 422.
α-Acrose 442.
α-Acroson 442.
Acrylsäuren 957, Ester 461, 953.
Acylieren der OH-Gruppe 519, der primären u. sek. Amine 766, 818, der Aminosäuren 810.
Acylphenylhydrazide 885.
Acylschwefelsäuren 608.
Additionsmethode 543.
Additionsreaktionen d. Aldehyde 684, Alkylenoxyde 760.
Addukte 11, 39.
Adenin 781.
Adrenalin 770.
Adsorption 4.
Aktiver Sauerstoff, Best. 922 ff.
— Wasserstoff 574.
Aktivierung von Phenylisocyanat 566.
Alanin 772, 808, 1020.
Alaunwasser 14.
Albargin 1009.
Albumosen 808.
Aldehydalkohole 759. — Siehe auch Aldosen.
Aldehydammoniak 659, 687, u. Senföle 930.
Aldehyde, Titr. 597, Reakt. 681, Best. 686, Rein. 39, Tr. 98, Ox. 400, Red. 440, 452, Acetalb. 642, — Best. u. Isol. 693, Kondens. Reakt. 693, Farbenreakt. 679, 682, u. o-Diamine 811.
Aldehydgruppe, Schützen 419.
Aldehydine 811.
o-Aldehydoparaoxybenzoesäure 482.
o-Aldehydosalicylsäure 437.
Aldehydsäuren 436, Isom. Ester 610.
Aldol 402.
Aldolkondensation 688.
Aldosen 727 ff., u. Methylphenylhydrazin 652, Best. n. Romijn 731, neben Ketosen 732.
Aldoxime 659, Konfig.-Best. 906.
Aldoximsäuren 662.
Alizarin, Umkr. 25, Bild. 432, Zinkst.-Dest. 447, Red. 452.
Alizarinstellung 504 f.
Alkaliblau 595.
Alkalien u. 1-,2-Diketone 712.
Alkalischmelze 427.
Alkaliunlösliche Phenole 501 f.
Alkaloide, Entfärben 5.
Alkannin 444.
Alkine 975.
Alkohol, Entf. 95, aus Äther 62, Tr. 96, Kontrolle d. Entwäss. 147, u. Na zu Red. 438, Lös. 512, f. alk. Lauge D. 536, Add. an Doppelb. 953, u. dreifache B. 972, Dampfdest. 87.
Alkohole, Ox. 398, Untersch. 437 (Ätzkali), Primäre Reakt. 465, Best. 467, der Wachsarten 469, Sekundäre Reakt. 470, Tertiäre Reakt. 471, 521, 522, 528, 531, Einwertige, weitere Reakt. 473, Mehrwertige 478, Identif. 553, Vbdg. mit $CaCl_2$ 38.
Alkoholische Lauge D. 535, f. Kalischm. 431, u. Zn f. Red. 440, z. Vers. 500, 535, 834, amylalk. Lauge 500, 534, 834, 958, methylalk. 535, 636, 952, propylalk. 534, Glycerin-Lauge 534, 535, Salzsäure 539, 759, D. 606, methylalk. Salzsäure 759, alk. Schwefelsäure 263, 283.
Alkoholmethode 866.
Alkoholyse 18, 494, 616.
Alkyl am Stickstoff 97, Absp. 837, 844, Nachw. 837, Best. 839 ff.
Alkylamine, Konstanten 838.
Alkylammoniumhydrate 828, 846 ff.
Alkylcarbonamidobenzylaniline 851.
Alkylchinoliniumhydrate 831, 847.
Alkylchlorophyll 18.
Alkylene 472, 528.
Alkylenoxyde 757.
Alkylfluorindine 771.
Alkylgruppen, höhermol. Best. 751.
Alkylidenbisdimethylhydroresorcine 696.
Alkylierung v. Aminen 824 ff., Phenolen 492, 569, Carbinolen 494, Alkoholen 492, 569, von Zuckerarten 497, Oximen 910, z, „Schützen" 396, Katalytische 499. — Reduz. 446.
Alkylindolcarbonsäuren 886.
Alkyljodide aus Alkohol 465.
Alkylnaphthochinoline 694.
Alkylnaphthocinchoninsäuren 693.
Alkylphloroglucine 497.
Alkylpyridiniumhydrate 831.
Alkylpyridone 664.
Alkylschwefelsäuren 469.
Allantoin, Entf. 10.
Allelotrope Verbindungen 509.
Allokaffursäure 494.
Allophansäureester 563, 779.
Alloxan 685.
Allylalkohol, Kr. 18.
Allylamin 422.
Allylderivate, Unterscheidg. von Propenylder. 39.
Allylessigsäure 954.
Allylgruppe, Umlag. in Propenylgr. 10, 958, Red. 940, Untersch. v. Propenyl 958.
Allylketone 665.
Allylphenylhydrazin 886.
Allylpropylamin 952.
Allylsenföl 812.
Allylsulfid 251.
Aloin 13.
Aluminium, Best. 254, z. Red. 941, 1017, in Faeces 254, Alkoholat 689, Amalgam 97, 424, 441, 456, 648, 912, 943, Zusatz z. Verhütg. v. Ox. 28, Chlorid z. Rein. 10, 27, z. Vers. 499, 756, -hydroxyd z. Klär. 8, -sulfat 392, f. Est. 609.
Aluminiumphenyl 184.
Aluminiumpropyl 254.
Amalgame 455.
Ameisensäure, Kr. 24, Rein. 25, Ester 25, 55, 707, K-Salz f. Einf. d. Carboxylgr. 435.
Amidchloride 857.
Amide siehe Säureamide.
Amidosäuren 259.
Amidoxime 832.
Amine d. Pyridinreihe u. salpetr. Säure 799, Salze u. Doppelsalze 799.
Aminoacetaldehyd 422, 803.
Aminoaldehyde 422.
Aminoazobenzol 679, 765, 792.
Aminoazoverbindungen 869.
Aminobenzaldehyd 508, 767.
Aminobenzamide 796.
Aminobenzoesäuren 805, 806.
Aminobenzophenon 854.
Aminobenzylamin 781.
Aminobromchinolin 793.
Aminobuttersäuren 804, 805.
α-Aminocampholsäure 8, Rein. 8.
Aminocapronsäure 426.
Aminocarbinole 103.

β-Aminocrotonsäureester 103, 768.
Aminocumarilsäure 183.
Aminocyclohepten 856.
Aminodiarylarsinsäuren 790.
Aminodiäthylphthalid 897.
Aminodimethylanilin 677, 678.
Aminodinitrophenylarsinsäure 798.
Aminogruppe, Best. 574, primäre Nachw. 762ff., Best. 784ff., sek. 816, Best. 818, tert. 820, Beweglichkeit 975.
Aminoguanidin u. Carbonylvbdgn. 675, 712, 719, Pikrate, Nitrate 675.
Aminohydrazoverbindungen 894.
Aminoisobuttersäure 770.
Aminoisonicotinsäure 810.
Aminoisovaleriansäure 805.
Aminolutidindicarbonsäure 810.
Aminomercaptane 795.
Aminomethoxybenzaldehyd 864.
Aminomethyläther 865.
Aminonaphthol 770, 874, 979.
Aminonaphtholdisulfosäure 456.
Aminonaphtholsulfosäuren 434.
Aminonicotinsäuren 810.
Aminonitronicotinsäure 810.
Aminooxypropionsäure siehe Serin.
Aminooxyvaleriansäure 805.
Aminophenole 778.
Aminophenylarsinsäure 867.
Aminophenylchinolin 397.
Aminopicolinsäure 810.
Aminopyridincarbonsäuren 579.
Aminopyridine 799, 854, 1024.
Aminoresorcindimethyläther 769.
Aminosafranone 662.
Aminosäuren, Umkr. 14, 17, Esterif. 34, 580, 607, Esterfrakt. 76, Isol. 609, N-Best. 203, 1014, Acidität 578, u. Halogenalkyl 614, u. Sulfochloride 774ff., und Phenylisocyanat 777, aliphatische, Reakt. 804, aromatische, Reakt. 809. — Der Pyridinreihe 810.
Aminostilben 765.
Aminosulfosäuren 578, 767.
Aminovalerianaldehyd 682.
Aminovaleriansäure 804.
Aminoverbindungen, Rein. 10.
Aminowasserstoffe, Best. 823 ff.
Aminozimtsäuren 522, 867.
Aminozucker 652, 777.
Aminperoxyde 925.
Ammoniak, flüssiges 16, 537, z. Verseif. 537, u. Ester 582, u. Lactone 637, u. Aldehyde s. Aldehydammoniak, u. Ketone 687, Alkylenoxyde 760, Absp. aus Imiden 819, 820, u. Säureimide 858, u. Doppelb. 956.
Ammoniakmethode 598.
Ammoniakreaktion 510.
Ammoniakwasser z. Umkr. 14.
Ammoniumbasen 828.
Ammoniumchlorid siehe Salmiak.
Ammoniummetapurpurat 191.
Ammoniummolybdat u. Phenole 503.
Ammoniumnitrat, Kat. 643.
Ammoniumsalze, Beständigkeit 38, von Sulfosäuren, trockne Dest. 456.
Ammoniumsulfat, Kat. 643.
Amphiformen 906.
Amylal, Kr. 31.
Amylalkohol, Kr. 18, Rein. 18, u. Na zu Red. 438.
Amyläther 570, 573, 616.
Amylbromid 24.
Amylbutyrolacton 634.
Amylene 952.
Amylenhydrat 531.
Amyljodid 751.
Amylnitrit 484, 708, 792, 938.
Amyloxanthranol 447.
Amyloxydgruppe, Best. 751.
Anethol 500.
Angelikasäure 953.
Anhydridbildung 104f., 521f.
Anhydride, Smp. 121, gemischte 521, 522, 560.
Anhydroisatinanthranilid 1000.
Anhydroverbindungen 795, 810.
Anile 105.
Anilide siehe Säureanilide.
Anilin, Kr. 29, Rein. 29, z. Vers. 537, Benzolsulfoder. 775, u. Doppelb. 954, Salze 583.
Anilinofettsäureanilide 955.
Anilinschwarz 195.
Anilsäuren, Smp. 105.
Anisaldehyd 493.
Anisidin 865.
Anisol 29, 500. 1018.
Anisotrope, flüssige Phasen 102, 116.
Anisoylchlorid 554.
Anisoylterephthalsäureester 121.
Anissäure 437.
Anisylzimtsäuren 503.
Anthracen 16, 29, 39, 393, 448, 451, Dihydrid 452, Hexahydrid 452.
Anthrachinon, Umkr. 28, Bild. 415, Red. 452, 1017, u. Phenylhydrazin 647, 717.
Anthrachinonakridone 29.
Anthrachinonazhydrin 28.
Anthrachinonazin 28, 29.
Anthrachinonnitrile 28.
Anthrachinonreihe, Substitutionsregeln 980, Red. Alk. 446.
Anthrachinonsulfochlorid 775, D. 776.
Anthrachrysonderivate 28.
Anthradiol 492.
Anthraflavinsäure 443.
Anthramine 762.
Anthranil 819.
Anthranilsäure 806, 859, Ester, Best. 809.
Anthranol 28, 709, 717, subst. Anthr. 28, u. Brom 512, Acetat 393.
Anthranoylanthranilsäure,
Anthrol 492, 495. 797, Na-Salz 14.
Anthrarufin 980.
Anthroläther 492, 495.
Anthron siehe Anthranol.
Antialdoximacetate 906.
Antiformen 906.
Antimon, Best. 254, in Kautschuk 255.
Antimonäthyl 255.
Antimonfluorür 504.
Antimonigsäureester 255.
Antimonpentachlorid-Vbdgn. El.-An. 171, 254.
Antimonsalze 503.
Antimontribromid 937.
Antimontrichlorid 499.
Antipyrindiazoniumsalze 794.
Antipyrinsamariumnitrat 301.
Apiolsäure 753.
Apophyllensäure 103, 846, Ag-Salz 593.
Apparat von Anschütz u. Schultz 107.
— Arctowski 50.
— Bamberger 742.
— Barlow 244.
— Baumann u. Fromm 342.
— Baumann u. Kux 602.
— Baxter 48.

Apparat von Beckmann 338, 340, 349, 352, 356 bis 359, 368—374, 377—383.
— Beckmann u. Liesche 1007.
— Beckmann u. Paul 377.
— Bedford 76, 967.
— Benedikt u. Grüssner 742.
— Berl u. Innes 183.
— Berzelius 159.
— Bistrzycki u. Siemiradski 590.
— Bleier u. Kohn 334.
— Bogdándy 226.
— Bredt 70.
— Bredt u. van der Maaren-Jansen 72.
— Brühl 50, 69.
— A. u. P. Buisine 468.
— Burstyn 70.
— Christomanos 117.
— Clauser 901, 902.
— Crossley u. Renouf 960.
— Curtius 862.
— Daniel u. Nierenstein 561.
— De Koningk 965.
— Delbridge 92.
— Dennstedt 166.
— Desaga 71.
— Diepolder 52.
— Dinglinger 45.
— Doht 55.
— Donau 995ff.
— Drucker 375.
— Ehmann 752.
— Eijkman 344.
— Erdmann 76, 563.
— E. Fischer 46, 560.
— Franck 951.
— Freyssmuth 1001.
— Fuchs 599, 600.
— Gallenkamp 88.
— Gay-Lussac u. Thenard 158.
— Göckel 139.
— Haak 57.
— Haehn 71.
— Harries 422.
— Heizmann 86, 87.
— Hell 468.
— Hempel 62.
— Hertkorn 50.
— Herzig u. Hans Meyer 839, 841.
— Hess 162, 944.
— Hodgkinson 117.
— Holde 55.
— Hopkins 138.
— Hunter u. Edwards 601.
— Kahlbaum 62.
— Kaufler 921.
— Kaufler u. Smith 702.
Apparat von Kempf 53, 54, 58, 950.
— Kenrik 143.
— Kirpal 1018.
— Kjeldahl 202.
— Klein 1021.
— Klemenc 1022.
— Krafft 64.
— Kuhara u. Chikashigé 114.
— Kutscher u. Otori 118.
— Kutscher u. Steudel 58.
— Landolt 50.
— Landsberger 360, 361.
— Landsiedl 108.
— Lassar-Cohn 86.
— Lauk 1001.
— Lavoisier 157.
— Lefèvre 587.
— Lehner 365.
— Liebermann 430.
— Linnemann 62.
— Löwe 116.
— Ludlam u. Young 364.
— Maler 117.
— Maquenne 118.
— McCoy 363.
— Mehner 870.
— Meslans 280.
— Hans Meyer 743.
— L. Meyer 51.
— V. Meyer 89, 326.
— Meyerhofer 138.
— Morse u. Keißer 965.
— Müller 863.
— Nierenstein u. Spiers 574.
— Noyes 136.
— Olberg 110.
— Oppé 863.
— Ostwald 137.
— Paal 945.
— Pauly u. Neukam 79.
— Pawleswki 139.
— Piccard 110.
— Pregl 983, 987ff.
— Radolesku 46.
— Remsen u. Reid 852.
— Rice 140.
— Richards 48.
— Riiber 50.
— Rinne 45.
— Roth 108.
— Rüdorff 140.
— Schaefer 247.
— Schenk 241.
— Schröder 138.
— Schwinger 112.
— Sckworzon 50.
— Skita 949.
— Skraup 70.
— van Slyke 1019.
— Soxhlet 5, 57, 208.
Apparat von Staněk 787.
— Stark 945.
— Steinkopf 46.
— Stephani u. Böcker 60.
— Storch-Habermann-Zulkowsky 91.
— Strache 699, 701.
— Stritar 44.
— Tarugi u. Bianchi 243.
— H. Thiele 119.
— J. Thiele 109.
— Timmermans 148.
— Tolmacz 60.
— Trevor 144.
— Tschugaeff u. Chlopin 141.
— Turner u. Pollard 367.
— Volhard 50.
— Vollrath 57.
— Warren 57.
— Welde 85, 1004.
— Wenzel 542.
— Will 1001.
— Willstätter u. Cramer 878.
— Wislicenus 319.
— Wohl u. Losanitsch 78.
— Wolf 117.
— Wörner 56.
— Young u. Caudwell 196.
— Zeisel 741.
— Zelmanowitz 58.
— Zerewitinoff 571.
Araban 735.
Arabinose 729, 733.
Araeopyknometer 151.
Arecaidin 846.
Arecain 839.
Arginin 808, 1020.
Argonin 1009.
Arsacetin 262.
Arsanilsäuren 810.
Arsen, Best. 256, 257, Spuren, Nachw. u. Best. 261, 1008, 1010.
Arsenäthyl 256.
Arsenchlorür 817.
Arsenige Säure 195, 533, 747, 890.
Arsenmethylsulfid 256.
Arsenoxyde 923.
Arsensäure 258, 890.
Arsine 257.
Arsinsäuren 790.
Arsoniumbasen, Pt-Salze 296.
Arylsulfinsaure Diazosalze 872.
Arylthiosulfosaure Diazosalze 872.
Asche, Best. 318, 995.
Aschehaltige Substanzen, El. An. 170.
Asparagin 773, 1020.
Asparagine 805.

Asparaginsäure 805, 1020.
Assoziation 348.
Asymmetrisches C-Atom, Hydroxyltrag. 519.
Äthan, Best. 628, 761.
Äthenyldiparatolyltriaminotoluol 42.
Äther 755, 1018. Siehe auch Äthyläther.
Äther-Salzsäure 20, 833.
Ätherdampfdestillation 87.
Ätherester 750.
Ätherificieren d. Phenole 492, Carbinole 34, 103, 494.
Ätherische Öle, An. 466 f., 502, 525, 530, 657, 683. 962.
Äthoxybenzalresacetophenonmonoäthyläther 502.
Äthoxylgruppe, Nachw. 739, Best. 749, — in schwefelhalt. Subst. 749.
Äthoxyphenylisocyanat 567.
Äthylacetanilid 42.
Äthylalkohol, Kr. 17, Nachw. 401, Ident. 552. Siehe auch Alkohol.
Äthylamin 838.
Äthyläther, Kr. 19, R. 19, Entf. 93, 97, Spalt. 521. Siehe auch Äther.
Äthylbenzol 942.
Äthylbutylketon 21.
Äthylcarbithiosaures Blei 265.
Äthylcarbylamin 837.
Äthylchinolin 398.
Äthyldimethylamin 838, 839.
Äthylenäther 504.
Äthylenblau 445.
Äthylenbromid, Rein. 11, Kr. 24.
Äthylenchlorhydrin 1006.
Äthylenglykol 665.
Äthylenoxyde 757. Siehe auch Alkylenoxyde.
Äthylfluorid 279.
Äthylidenmalonsäureester 954.
Äthylidenpropionsäuredibromid 42.
Äthylimidgruppe, Nachw. 837, Best. 845.
Äthylnitrit 24, 414, 484, 938.
Äthylnitrolsäure 740.
Äthylorange 595.
Äthylphenylhydrazin 653.
Äthylphenylurethan 739.
Äthylpyrrol 841.
Äthylschwefelsaures Kalium 611.
Äthylsuperoxyd 19.
Äthyltetrahydrochinolin 885.
Ätioporphyrin 41.
Atomigkeit 573.
Atophan 1015.
Atoxyl 262.
Atropasäure 940.
Ätzbaryt 96.
Ätzkali 96, 429.
Ätzkalk 96, D. 240.
Ätznatron 429.
Auflockernde Wirkung von Substit. auf Halogen 457, von Metallen 457.
Aufschäumungspunkt 105.
Aufschließen 318.
Aufspaltung cyclischer Ketone 437, cyclischer Oxyde 437, Lactone 634, acyclischer Äther 755, Säureimide 858, 859, bicyclisch-hydrierter Kw. d. Halogenw. 939.
Auraminbildung 633.
Aurosalze 282.
Ausfällen von Lactonen mit $CO_2$ 636, von Phenolen und Säuren 38, 502, von Krystallen 37.
Ausflocken 7, 8, 55.
Ausfrieren unter Feucht.- u. Luftabschluß 35.
Auskrystallisieren 33.
Aussalzen 37, 54.
Ausschütteln **54**, 56.
Ausspritzen 32.
Aussüßen 32.
Autoklaven 186.
Automatische Verbrennung 182.
Autoxydation d. Aldehyde 681, Ketone 682.
Azelainketon 783.
Azelainsäure 423.
Azide 457.
Aziminoverbindungen 795, 798, 895.
Azine 504.
Azoanilin 879, 880.
Azobenzol, Kr. 30, Verb. m. Pikr. 39.
Azodiäthylphthalid 897.
Azofarbstoffe 486, 788, 869.
Azogruppe, Nachw. 873, Best. 877.
Azoimide 790.
Azoimidmethode 790.
Azomethine 708.
Azoniumbasen 887.
Azophorrot 488.
Azotometer 191, 206, 602, 985.
Azoverbindungen, N-Best. 203, -Red. 873, 877.
Azoxybenzol 448.

Bäder 67, 106, 430, 1014. Siehe auch Luftbäder.
Badflüssigkeiten 90, 106.
Badtemperatur 105.
Bajonettrohr 167.
Bakterienkulturflüssigkeiten, Klär. 8.
Barbitursäure 736.
Barium, Best. 263.
Bariumnitrit 783, 792.
Bariumoxyd z. Tr. 93, 570, und Alkoh. 472.
Bariumpermanganat 390.
Bariumsalze, S-haltige An. 249, P-haltige An. 263.
Bariumverbindungen der Pentosen 736.
Barythydrat 523, 537, 538, 562, 770.
Barytmethode 831.
Basen, empfindl., Absch. 38.
Basizitätsbestimmung an Leitf. 617.
Bebirin 16, 34, 525.
Beckmannsche Mischung 399, 909.
Beckmannsche Umlagerung 855, 908, 912.
Behenolsäure 425.
Behenoxylsäure 425.
Beilsteinsche Probe 209.
Beizenfarbstoffe 504, 505.
Benetzen 538, 540.
Benzalaceton 528.
Benzalbenzylphenylhydrazin 654.
Benzalchlorid 222.
Benzaldehyd, Kr. 29, Red. Acet. 442, 639, 643, und Methylengr. 705, -Phenylhydrazon 885, 892.
Benzalmalonsäureester 952, 954.
Benzalphthalid 638.
Benzamaron 720.
Benzamid 676.
Benzaurin 722.
Benzazimid 795, 883.
Benzbetaine 847.
Benzhydrazide 676.
Benzhydroxamsäure 912.
Benzhydrylessigcarbonsäure 521.
Benzidin 765, D. 893.
Benzidinderivate, gechlorte 30.
Benzidinumlagerung 892.
Benzil 693, 712, 897, Aldol 712, Osazon 712, Dioxim 911.
Benzochinon 520, 528, 647, 925, 927. Siehe auch Chinone.
Benzoesäure 38, 585, f. Aschebest. 319, Entf. 547, Best. 556, Cu-Salz 285, Na-Salz 551, 770, Äthylester 30, z. Acyl. 771, Benzylester 30, Methylester 30, Ester, Rein. 11, Anhydrid 550, 551, 770.

Benzoin 496, 693, 712.
Benzoingelb 537.
Benzol, Rein. 27, Kr. 27, Absorb. 702.
Benzolazoaceton 886.
Benzolazodiazobenzolchlorid 793.
Benzolazonaphthol 875.
Benzolazoparaoxybenzoesäure 486.
Benzolcarbonsäuren, hydrierte, Dehydr. 408.
Benzoldiazoniumchlorid 710.
Benzoldiazoniumsulfonat 794.
Benzolhexabromid 405.
Benzolhomologe, Ox. 395.
Benzolhydrazoveratrol 894.
Benzolreihe, Subst. Regeln 644.
Benzolsulfinsäure 528, 529, 719, Anhydrid 93.
Benzolsulfosäure, Smp. 118, z. Vers. 539, z. Est. 606, Chlorid 553, 773, 909, 1016, D. 554, Amide 773.
Benzophenon 135, Chlorid 930.
Benzophenone, Red. 439.
Benzopurpurin, Umkr. 35.
Benzopyranole 715.
Benzoylaceton 514, 517, 644.
Benzoylacetophenon 714.
Benzoylacrylsäure 957.
Benzoylameisensäure 580, 722.
Benzoylaminooxybuttersäure 13.
Benzoylaminozimtsäure 522.
Benzoylanthranilsäure 796.
Benzoylbenzoesäure 94, 579, 610, Amid 854.
Benzoylbrómid 550, 822.
Benzoylchlorid, Kr. 30, Dest. m. Wasserd. 86, z. Benzoyl. v. OH 546, und Amine 767, 770, Reduzier. Wirk. 771.
Benzoylcyclomethylhexanonoxim 43.
Benzoylderivate, An. 556.
Benzoylessigester 517.
Benzoylformoxim 910.
Benzoylgruppe, Best. 556.
Benzoylierung von OH 546, Aminen 770, Hydrazok. 892, reduz. 446, 1017, z. Rein. 38.
Benzoyllysin 772.
Benzoylmorphin 557.
Benzoylornithin 772.
Benzoyloxyacanthin 803.
Benzoylphenylhydrazin 719.
Benzoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid 522.
Benzoylthiophen 438, 439.
Benzoyltolylnitrosamin 191.
Benzsulfhydroxamsäure 691.
Benzylalkohol 466.
Benzylalkoholorthocarbonsäure 635.
Benzylamin 764, 775.
Benzylarylnitrosoverbindungen 974.
Benzylbenzopyrazolon 842.
Benzylchlorid 222, 501.
Benzylcyanid 30, 709.
Benzylderivate, An. 569.
Benzylierung d. Phenole 501, Hydroxylgr. 569.
Benzyljodid 501, 842.
Benzylphenylhydrazin 654, 891, 892.
Benzylsulfochlorid 777.
Berberin 409.
Bergkork 6.
Bernsteinsäure 591, saure Ester 467.
Beryllium 264.
Berylliumacetylaceton 264.
Berylliumalkyle 264.
Beständige Salze 38, 503, 594, 777.
Betain 803, Gruppe 845.
Betaine 14, 105.
Beweglichkeit von Halogen 457, 973.
Bianthron 415.
Bienenwachs 556.
Bilirubin 664.
Bimsstein 6.
Bindungswechsel bei Phenolen 497 ff., 507.
Biochemischer Nachweis von Zuckern 737, Glucosiden 737 f.
Biphenol 760.
Biphenylenoxyd 499.
Bisbenzoylcyanid 833.
Bisdiazoessigsäure 583.
Bisulfit und Carbonylverbindungen 684, cyclische Äther 757, Doppelb. 956, Dreifache B. 972.
Biuret 848.
Biuretreaktion 848, 849.
Blausäure 166, 349, 760, 910, 955.
Blei, Best. 265.
Bleiacetate z. Fäll. 7, Bleicarbonat, bas. Bleinitrat 7.
Bleichromat 169, 195, Oxydhydrat 394, Oxyd z. Dehydr. 412, f. Kalischm. 430.
Bleimethode 7.
Bleisalze z. Fäll. 7, S.haltige An. 247.
Bleischwärzender Schwefel 252.
Bleisuperoxyd, D. 168, z. Dehydr. 412, f. Kalischm. 430, a-Oxysäuren 629.
Bloc Maquenne 118.
Blut 321, Serum, Enteiweiß. 9.
Blutkohle 8. Siehe auch Kohle.
Bolus alba 6.
Bor 266, als Katal. 615.
Borax, Lösungen z. Umkr. 14, und mehrwert. Alkoh. 479.
Boraxjodlösung 732.
Borneol 25.
Borsäure 630, Phenylester 266.
Bortrichloridverbindungen 267.
Brasilein 154.
Brasilin 412.
Brassidinsäuremethylester 746.
Braunstein siehe Mangandioxyd.
Brenzcatechin 432, Reihe, $FeCl_3$-Reakt. 481, 503, Ätherif. 494, Azof. 507, Kohlensäurehydrazid 695.
Brenzschleimsäure 772, Chlorid 562, 772.
Brenztraubensäure 34, 402, 693, Ester 478, 607, 722, 771, 886, Halogenderiv. 13.
Brom, Best. n. Kekulé 224, Baubigny u. Chavanne 220, Bogdándy 226, Kraut 225, Monthulé 225, z. Dehydr. 405ff., u. Zuckerarten 729, Diazoaminovbdgn. 873, Abwägen 408, u. prim. Alkoh. 469, sek. 470, tert. 471, 472, Phenole 484, Enole 911, Doppelb. 935, 957, 960, z. Umlag. im Sonnenlicht 957. Siehe auch Halogene.
Bromacetophenon 597.
Bromacetylchlorid 768.
Bromal 908.
Bromalhydrat 211.
Bromallyl 799.
Bromamide 853, 855.
Bromanthrachinon 217.
Bromanthron 512.
Bromäthyl 24.
Brombenzhydrazid 676.
Brombenzoesäure 432, 433, Anhydrid 552, 554.
Brombenzol 28.
Brombenzoylchlorid 552, 554.
Bromcarmin 404.
Bromchinizarin 52.
Bromcumarin 409.
Bromcyan 822, 825.
Bromdinitroanilin 798.
Bromfettsäuren, Amide 458, Ester 459, 461.
Bromhaltige Substanzen, Entf. 408.

Bromhemipinimid 662.
Bromhydrate, Tr. 94, An. 222.
Bromhydratropasäuren 940.
Bromierung, erschöpfende 405, der Enole 511, von Säuren n. Hell-Volhard-Zelinsky 460, 591.
Bromisatin 445.
Bromisobutyraldehyd 689.
Bromjod 961.
Bromketone, Best. 513.
Bromkresolsulfosäure 433.
Bromlaccain 396, 404.
Bromlignocerinsäure 460.
Brommelilotsäure 409.
Brommethylate 223.
Bromnitromethan 914.
Bromnitrosovbdgn. 680.
Bromoform 403.
Bromopianoximsäureanhydrid 662.
Bromparaoxybenzoesäure 84, 581.
Brompepton 225.
Bromphenol 432, 493.
Bromphenolphthaleinester 746.
Bromphenylhydrazin 648, 704, 760.
Bromphenylhydrazone 646, 648.
Bromphenylosazone 729.
Bromphenyltriazenkupfer 217.
Bromphloroglucide 843.
Brompropionsäure 42.
Bromwasserstoff und prim. Alkoh. 470, sek. 470, z. Vers. 499, 553, u. Lactone 639, u. Zuckerarten 729, Alkylenoxyde 758, Verseif. Nitril. 834, Unschädlichmachen 937, u. Doppelb. 939.
Brucinperoxyd 925.
Brückensauerstoff 755.
Bufotalin 37.
Butan 166.
Butenyltriacetin 533.
Butter 146.
Buttersäure, Trenn. v. Essigs. 85, Ox. 390, Anhydrid 558, Chlorid 558.
Butylalkohol 477.
Butylamin 775.
Butylbutyrolacton 634.
Butyrolacton 846.

Cadmium 268, Sulfat 751, 1018, Chlorid 802, Bromid 802, Jodid 1018.
Caesium 269.
Calainsäure 14.
Calcium z. Rein. 10, und Aceton 20, z. Tr. 96, Best. 170, **270**, z. Red. 441, 911.
Calciumacetat 318.
Calciumamalgam 441.
Calciumcarbid 97, 99.
Calciumcarbonat 432, 433.
Calciumhydroxyd 433.
Calciumnitrat 98.
Calciumoxyd 318. Siehe auch Kalk.
Calciumpermanganat 390.
Calciumphosphat 318.
Calciumsalze, S-halt. An. 249.
Camphen 104, Hydrat 41.
Camphenolsäure 1000.
Campher 403, 410, 730, Semicarbazon 670.
Camphercarbonsäureester 511, 548, 550.
Campherglucuronsäure, Ag-Salz 593.
Campherpinakon 531.
Campherpinakonanol 530.
Campersäure 403.
Camphersäureester 612.
Camphersulfosäure 529, 551, 558.
Canadin 409.
Cantharidinmethylester 531.
Cantharidinsäure, Ag-Salz 593.
Cantharsäure 521, 599.
Capillarröhrchen f. Smp. 106.
Capriblau 520.
Caprinsäure 462.
Caprylalkohol 439.
Carbamid = Harnstoff.
Carbaminoreaktion 808.
Carbanilid 565.
Carbäthoxylgruppe 514.
Carbazol 451, 755.
Carbazolin 451.
Carbinoläther 35, 103.
Carbinole, Est. 34, 103, Chloride An. 222, D. 473, 523, Ätherif. 494.
Carbomethoxyderivate, D. 559f.
Carbomethoxyvanilloyloxybenzoyloxybenzoesäure 579.
Carbonate der Phenole 562, aus Brenzcatechinen 504.
Carbonatmethode 597.
Carbonsäuren, Salzbild. 579, 593, $CO_2$-Absp. 587, CO-Absp. 589, Ester Red. 439.
Carbonyldiurethan 569.
Carbonylgruppe, Nachw. 641, Best. 673, **698**.
Carbonylsäuren 733.
Carbostyrile 974.
Carboxäthylisocyanat 568, 779, 910.
Carboxyl, Nachw. 575, Best. 593, Absp. 583, quant. $CO_2$-Absp. 587, CO-Absp. 589, Ester. 603.
Carboxylzahl 573.
Carbylamine = Isonitrile.
Carbylaminreaktion 762, 880, 882.
Carminsäure 396, 448.
Carminzucker 726.
Carnallit 98.
Caros Reagens 401, 477, D. 478.
Carvacrol 410, 480.
Carvenonoxim 911.
Carvenylimin 911.
Carvestren 405, 939.
Carvon 683.
Carvoxim 44, 910.
Caryophyllen 953.
Caryophyllinsäure 15.
Casein, An. 233, 1022.
Cedron 103.
Celluloseacetate 523, 529.
Cellulosederivate, El. An. 183.
Cer 272, Dioxyd f. El. An. 177, Salze als Katalys. 396.
Cerebronsäure 458.
Cespitin 30, 62.
Cetylalkohol 467.
Cetyljodid 466.
Cetyloctylessigsäure 1018.
Chalkone 498.
Cheirolinsilbersulfat 1008.
Chelidamsäureester 105.
Chelidonsäureester-Perbromid 223.
Chemische Fernwirkung 825.
Chemische Reinheit, Kriter. 100.
Chinaldin, Kr. 31.
Chinaldinsäure 394.
Chinasäure 430.
Chinazoline 398, 410.
Chinhydrone 507, 719, 925.
Chinin 949, Kohlensäureester 1006.
Chinoide Substanzen 520, Best. 878.
Chinolin, Kr. 31, z. Entf. von Br. 461, z. Rein. v. $SOCl_2$ 556, f. Acetyl. 524, Benzoyl 550, z. Umlag. 957, 958.
p-Chinolinaldehyd 94.
Chinolincarbonsäuren, Ag-Salz 306.
Chinolinderivate, Gesetzmäß. bei Ox. 397, Jodmethylate 1004.
Chinolinsäure, Cu-Salz 594, Anhydrid 23.
Chinolinsulfosäure 435.
Chinolintricarbonsäure 593.
Chinon siehe Benzochinon,

Azin 880, Oxime 508, 661, 663, 717, 719, Semicarbazone 670, 672.
Chinone, Red. 452, und Phenylhydrazin 647, 717, und Hydroxylamin 663, 716, Best. des akt. Sauerstoffs 878, 925, Red. 947.
Chinophthalonanil 647.
Chinoxaline 410, 710.
Chinoxalinreaktion 812.
Chitosamin 652.
Chlor, Best. nach Edinger 221, Baubigny und Chavanne 220, in Seitenketten 222, Säurechloride 222, Chlorhydraten 222, Best. n. Bogdándy 226, Wallach 296, in thalliumhalt. Subst. 311, 312, Ersatz durch Br und J 456, H 456, z. Dehydr. 409, Ersatz durch CN 435. Siehe auch Halogene u. 1006.
Chloraceton 616.
Chloracetylchlorid 531, 768.
Chloral 908, Kr. 31, α-Oxyss. 630, Alkoholat 642, 747.
Chloralhydrat 31, 642.
Chloralidreaktion 630, 632.
Chloranil 520.
Chloranilsäure 578.
Chloräthyl 24, 423.
Chlorbenzaldehyd 697.
Chlorbenzhydrazid 676.
Chlorbenzoesäure 432, 433.
Chlorbenzol, Kr. 28, Kalisch. 434.
Chlorbenzolsulfosäure 432.
Chlorbenzoylchlorid 549, 552.
Chlorbrombenzol 349.
Chlorcalcium, z. Tr. 21, 97, Vbdg. 98, mit Alkoh. 38, 477.
Chlorchinoline 43, 457.
Chlorcumaron 759.
Chlordinitrobenzol 570.
Chloressigsäureester 26, 769.
Chloressigsäuren 529, Anhydrid 768.
Chlorfettsäuren 806.
Chlorformaldoxim 506.
Chlorhydrate, Umkr. 18, von Aminosäuren, Est. 34, An. 222.
Chlorhydrozimtsäure 433, 940.
Chlorjod 937, **961**.
Chlorkalk z. Rein. 9.
Chlorkohlenoxyd 524, 559, 563, 567, 631, 632.
Chlorkohlensäureester 559, 616.
Chlorkresolmethyläther 480.
Chlormethyl, flüss. 24, Rein. 24, Lös. f. Ozonide 423.
Chlormethylate 223.
Chlormethylheptanon 759.
Chlornaphthaline 979.
Chlornitrotoluol 349.
Chloroform z. Extr. 6, Rein. 11, 22, z. Kr. **22**, Best. 22, Lös. f. Enole 516.
Chlorophyll 18, 37.
Chloroplatinate 105.
Chloroximidoester 834.
Chlorphenol 432, 527.
Chlorphenylharnstoffe 213.
Chlorphenylhydrazin 658.
Chlorphosphine 504.
Chlorpropionsäureester 606.
Chlorpyridine 974.
Chlorsalicylsäure 796.
Chlorschwefel z. Rein. 10, 27.
Chlorzahl 964.
Chlorzink, z. Rein. 10, z. Acetyl. 522, 529, 767, Benzoyl. 546, Est. 609, Doppelsalze An. 316, Zinkstaubschmelze 449, Kondens. 696, Wasseradd. 953.
Cholalsäure 34.
Choleinsäure, Ba-Salz 17.
Cholestanol 439, 945.
Cholesterin 403, 424, 439, 945.
Cholestrophan 841.
Cholin 802.
Cholsäure 37, 424.
Chrom 272, Oxalate, komplexe 273.
Chromsäure, z. Rein. 9, Umlag. d. 390, Ox. 392, von Chinolinder. 397, Ox.-Alkoh. 398, Ketone 400, z. Dehydr. 413, Ox. unges. Alk. 419, Abbau von α-Oxysäuren 458, Ox. Hydrazine 883, Anhydrid 392, 420, und tert. Alkoh. 473, Salze 694.
Chromylchlorid 250.
Chrysanissäure 793.
Chrysazol 492.
Chrysen 451.
Chrysensäure 437.
Chrysochinon 437, 712.
Chrysoidin = Diaminoazobenzol.
Chrysoidingesetz 506, Reaktion 813, 869.
Chrysotil 6.
Cinchomeronsäure, Anhydrid 88, saur. Methylest. 103, 846.
Cinchonin 32, 440, 837.
Cinchoninon 440.
Cinensäure 603.
Cineol 528.
Cinnamenylacrylsäure 417, 955.
Cinnamenylpropionsäure 417.
Cinnamoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid 522.
Citraconsäure 822, 955, Anhydrid 43.
Citral 418, Best. 682, Naphthylhydrazon 657.
Citronellal 440, 467, Acetal 419.
Citronellol 440, 466.
Citronellöl 467.
Citronensäure 15, 472.
Cocain 551.
Coccinon 26.
Cochenillesäure 522.
Coeroxonol 494.
Colchicin 22, 34, 105.
Collidinsäureester 414.
Conchairamin 18.
Conicein 824.
Coniin 42, 93, 411, 415.
Conyrin 411, 415.
Coralydin 410.
Cordit 208.
Corydalin 410.
Crotonsäure 603, 955, 964, Ester 970.
Cumalinsäure 606.
Cumarin 409, 410.
Cumaron 759.
Cumaroxim 664.
Cuminsäure 589.
Cumol, Kr. 27.
Cyamelid 563.
Cyan 861.
Cyanacridane 834.
Cyanallyl 953.
Cyanbenzoesäureester 121.
Cyanbenzylselencyanid 304.
Cyanchinolin 435.
Cyankalium 708.
Cyankupfer 435, Beilsteinsche Reakt. 210.
Cyanmesitylen 835.
Cyanpyrene 834.
Cyanpyridin 30.
Cyansäureäther 763.
Cyansilber 214, 836.
Cyanursäure, Rein. 9.
Cyanverbindungen, An. 177.
Cyclaminole 847.
Cyclaminene 847.
Cyclammoniumhydroxyde 847.
Cyclische Äther 757.
Cyclobutylamin 783.
Cyclogallipharsäure, Cd-Salz 269, Cu-Salz 285.
Cycloheptencarbonsäureamid 856.
Cyclohexane 349, 415.
Cyclohexanol 415, 783.

Cyclohexanolone 721.
Cyclohexanone 520, 783, Oxim 665, Semicarb. 670.
Cyclohexene 415.
Cyclohexenone 682.
Cyclohexylamin 415.
Cyclooctadienhydrobromid 407.
Cyclopentanon 520.
Cyclopentenoxyd 758.
Cyclopentylmethylamin 783.
Cymol 405, 406, 410, 412.
Cystein 252.
Cysteninhalt, opt. Unt. 8.
Cystin 804. Nitrat 999.
Cytosin 1020.

Dampfdestillation 83.
Dampfdichtebestimmung 326, von Alkohol 477.
Dampfdruckerniedrigung, Best. 385.
Dampfdruckmessung siehe Dampftension.
Dampfentwickler 84.
Dampftension, Best. 130ff., u. d. Mikroskop 385.
Decarboxylierende Bakterien 587.
Dehydracetsäure 27.
Dehydrieren 405.
Dehydrocholsäure 34.
Dehydrocorydalin 678.
Dehydrofichtelit 410.
Dekacyclen 120.
Depolymerisierende Lösungsmittel 348.
Depressimeter 344.
Desoxyheteroxanthin 412.
Desoxykaffein 412.
Desoxytheobromin 412.
Destillation, frakt. 61, Vak. 63, 1001, mit Wasserd. 83, m. überhitzt. Dampf 86.
Dextrin 629, 727.
Diacetbernsteinsäureester 885.
Diacetylaceton 524, 548.
Diacetylene 971.
Diacetylhydantoin 819.
Diacetylhydrochinon 520.
Diacetylierung 527, 768.
Diacetylindigweiß 444.
Diacetyljacarandin 537.
Diacetylleukoisorosindon 445.
Diacetylmorphin 533.
Diacetyloxanthranol 443.
Diacetyltetrachlorhydrochinon 520.
Diacylierung von Hydrazinen 884.
Dialdehyde 422, 691.
Dialkylhydrazine 881.
Dialkylpropylcarbinol 417
Dialkylrhodamine 612.
Dialkylsulfide 928.
Diamide, Smp. 105, Bild. 858, Abbau 856.
Diamine, arom. 810.
m-Diamine, Farbenr. mit Carbonylvbdgn. 680, u. salpetrig. Säure 798.
Diaminoazobenzol 765.
Diaminolutidin 799.
Dianthrachinonyl 449, Derivate 29.
Dianthranoylanthranilsäure 797.
Diarylhydrazide 884.
Diäthylacrylsäure 957.
Diäthylamin 38, 838.
Diäthylaminophenylessigsäureamid 851.
Diäthylanilin 461, 524, 550.
Diäthylgoldbromid 281.
Diäthylsulfat 613.
Diazoaceton 197, 862.
Diazoaminobenzol 872.
Diazoaminobenzolcarbonsäure 796.
Diazoaminohydroisochinolin 868.
Diazoaminoverbindungen 868, Best. 870, Titr. 872.
Diazoanisolsulfosäure 794.
Diazoarylsulfosäuren 794.
Diazoäthansulfosäure, K-Salz 283, 860.
Diazobenzaldehydchlorid 870.
Diazobenzoesäuren 794.
Diazobenzol u. Hydrazine 880, 883.
Diazobenzolazid 880.
Diazobenzolbromid 872.
Diazobenzolgoldchlorid 282.
Diazobenzolimid 645, 883.
Diazobenzolplatinchlorid 295.
Diazobenzolsilber 306.
Diazobenzolsulfosäuren 13, 15, 683, 794.
Diazobutan 616.
Diazoessigsäure 584, Ester Rein. 85.
Diazofettsäureester 806, 861.
Diazogruppe, aliph. Nachw. 860, Best. 861ff., arom. Nachw. 864, Ers. d. OH 864, Halogene 790, 866, H 866, andere Reste 868, Kuppl. Reakt. 868, Best. 870, 1022, Red. 867, 868.
Diazoimide 883.
Diazolösungen, Einstellen 489.
Diazomethan 494, 497, 498, **614**, 772, D. 614, Best. 615, Entf. 615, u. Alkohole, Aldehyde, Aldehydsäuren 616, nascierendes D. 616, Nitrosovbdgn. 900.
Diazomethylbenzoesäureester 863.
Diazonitrobenzol 486, 490.
Diazoniumsalze u. Nitrok. 915.
Diazooxyde 794.
Diazoperbromide 790.
Diazopropan 616.
Diazostickstoff, Best. 862, 870ff., 1022.
Diazosulfide 795.
Diazothiodimethylanilin 795.
Diazotieren 788.
Dibenzoylindigweiß 446.
Dibenzoylmetaphenylendiamin 885.
Dibenzoylmethan 517.
Dibenzoylphenylendiamin 885.
Dibenzoylpseudomorphin 557.
Dibenzoylstyrolacetat 528.
Dibenzyl 39.
Dibenzylarsinsäure 261.
Dibenzylessigsäureanhydrid 627.
Dibenzylmethylacetamid 851.
Dibromanetholdibromid 747.
Dibromanthrachinone 432.
Dibromanthranilsäurenitril 769, 797.
Dibrombenzol 349.
Dibrombrenztraubensäure 722.
Dibromfettsäuren 425.
Dibromindigo 28.
Dibromkresol 596.
Dibrommethyloxyphthalsäure 404.
Dibromnitromethan 914.
Dibromoxyxylylnitromethan 537.
Dibromparaoxybenzoesäure 84, 593.
Dibrompentan 782, 816, 822.
Dibromphenol 578.
Dibromphenoltricarbonsäure 404, 596.
Dibromphenylhydrazin 658.
Dibromretenchinon 712.
Dibromsulfanilsäure 798.
Dicarbonsäuren, aliph. Umkr. 25, ar. D. 436, Titr. 597.
Dicarboxyglutaconsäureester 511, 576.
Dichloranilin 797.
Dichloranthrachinone 432.
Dichloräthylen 23.
Dichlorbenzol 28, 435.
Dichlorchinizarin 52.
Dichlorhydrin 24.
Dichlormuconsäure 581.
Dichroine 483.

Dichten von Glashähnen usw. 75, 83.
Dicinnamenylchlorcarbinole 35, 523.
Dicyanäthyl 546.
Dicyanmethyl 546.
Dicyclohexylamin 415.
Difluorchlortoluol 281.
Difluortoluol 281.
Difuraltropinon 706.
Difuroylresorcin 562.
Digitogensäure 34.
Digitonin 17.
Digitoxonsäure 729, Rein. 7.
Dihydrazone 648.
Dihydrobromide der Terpene 405.
Dihydrobrucin 948.
Dihydrocarveol 417.
Dihydrochinin 949.
Dihydrocollidincarbonsäureester 414.
Dihydroisochinoline 413.
Dihydroisoindole 781.
Dihydroisophoron 949.
Dihydrojonon 948.
Dihydrolutidindicarbonsäureester 414, 416, 934.
Dihydromethylfuran 758.
Dihydromethylketol 411.
Dihydromyrcen 942.
Dihydrophytol 466, 469.
Dihydropyridine 414.
Dihydropyrone 667.
Dihydroresorcin 520.
Dihydrostrychnin 948.
Dihydroterephthalsäure 937, Ester 413, o-Dihydroxylierte Pyridinderivate 504.
Diisoamylzinnoxychlorid 317.
Diisonitrosocumarandiacetat 907.
Dijodparaoxybenzoesäure 480.
Dijodphenylhydrazin 658.
Dijodsalicylsäure 104.
Diketone 520, **710**, Cu-Vbdgn. 285, 1.2-Diketone 710, Oxime 661, Silbersp. 682, 1.3-Diketone 713, Acetal. 644, Oxime 714, ster. Beh. 663, Vbdgn. mit $BCl_3$ 267, 1.4-Diketone 715, Nachw. 716, 1.5-Diketone 720, 1.6- u. 1.7-Diketone 721.
Diketonsäuren 425.
Dimethoxybenzoin 449.
Dimethyladipinsäuren 15, Trenn. 36.
Dimethylamin 529, 838.
Dimethylaminobenzaldehyd 693, Bishydrochlorid 42.
Dimethylaminobenzoesäure 521.
Dimethylaminobenzophenone 633.
Dimethylaminobuttersäureester 846.
Dimethylaminessigsäureester 846.
Dimethylaminopropionsäureester 846.
Dimethylanilin, Kr. 29f., Benzoyl. 550, Rein. von $SOCl_2$ 556, Auraminbild. 633, u. Ketonsäuren 722, u. Nachw. Alkoxylgr. 739, Nitros. 820.
Dimethylapionol 753.
Dimethyläthylamin 838.
Dimethyläthylbenzol 406.
Dimethyläthylnaphthalin 396.
Dimethyläthylphenyliumjodid 739.
Dimethyldiaminodiphenylmethan 657.
Dimethylengluconsäure 755.
Dimethylfuran 759.
Dimethylgentisinaldehyd440.
Dimethylheptadien 422.
Dimethylhomophthalimid 21.
Dimethylhydroresorcine 577, 696.
Dimethylnicotinsäure 803.
Dimethylnitrobarbitursäure 613.
Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid 501.
Dimethylphloroglucin 508.
Dimethylphloroglucincarbonsäure 586.
Dimethylphthalsäure 396.
Dimethylpyranthren 431.
Dimethylpyron 524.
Dimethylpyrrolincarbonsäure, Cu-Salz 286.
Dimethylsulfat, Kr. 24, Rein. 24, f. Phenole 495, alkoh. Hydroxyl 495, 496, u. Sulfosäuren 496, Carbonsäuren 496, 611, f. Acetyl. 529, Amine 612, 824, 827, Entf. 613.
Dimethyltolan 449.
Dimethylureidamidoazin 15.
Dimethylviolansäure, Ag-Salz 593.
Dimorphie 803.
Dinaphthylessigsäure 611.
Dinaphthylharnstoff 568.
Dinaphthyltellur 310.
Dinitroaniline 797.
Dinitroanisidin 793.
Dinitrobenzaldehyd 784.
Dinitrobenzol 39, 680, 920.
Dinitrobenzoylderivate 553.
Dinitrobrombenzol 780.
Dinitrochlorbenzol 39, 780.
Dinitrodibenzylhydrazin 652.
Dinitrohydrocumarsäure 593.
Dinitronaphthalin 680.
Dinitrooxydimethylbenzoesäure 593.
Dinitroparaoxybenzoesäure 593.
Dinitrophenyläther 570.
Dinitrophenylhydrazin 652, 719.
Dinitroresorcin 527.
Dinitrosobenzol 899, 900.
Dinitrosoverbindungen 717.
Dinitrotoluol 680, 709.
Dinitrozimtsäure 585, Ester 954.
Diole 478, 479.
Dioxime 661, 910.
Dioxindole 496.
Dioxyanthrachinone 505.
Dioxybenzaldehyde 597.
Dioxybenzoesäuren 481.
Dioxycapronsäure 418.
Dioxydesoxybenzoin 498.
Dioxydihydrocitronellalacetal 419.
Dioxydinicotinsäureester 38.
Dioxydiphenylsulfone 719.
Dioxyhemimellithsäure 596.
Dioxymethylenkreatinin 548.
Dioxynaphthaline 493, 495.
Dioxynaphthalinsulfosäuren 434.
Dioxynaphtholsulfosäure 434.
Dioxypyridincarbonsäureester 527.
Dioxypyridine 482, 505, 507.
Dioxysäuren, Bild. d. Permang. aus unges. SS. 416, Umlag. in Oxylactone 417, u. KOH 1016.
Dioxysebacinsäure 630.
Dioxystilben 880.
Dipentenderivate 49.
Diperoxyde 924.
Diphenyl 135.
Diphenylamin 898, Kr. 29, Bild. 415, Best. 565, Na-Vbdg. 826.
Diphenyläther 499, Diphenyläthylaldehyd 684.
Diphenyläthylendiamin 911.
Diphenylbasen 897.
Diphenylbiphenylchlormethan 16.
Diphenylcarbonsäuren 56.
Diphenyldihydropyridazincarbonsäure 586.
Diphenylenessigsäure 584.
Diphenylenglykolsäure 36.
Diphenylenoxyd 759.
Diphenylessigsäureanhydrid 627.

Diphenylfluorindin 771.
Diphenylharnstoff = Carbanilid.
Diphenylharnstoffchlorid 564.
Diphenylhydantoin 15.
Diphenylhydrazin 654.
Diphenylin 897.
Diphenylinumlagerung 893.
Diphenylketon 437.
Diphenylmethanbasen 825.
Diphenylmethandimethyldihydrazin 657.
Diphenylmethanreihe 831.
Diphenylmethylacetaldehyd 684.
Diphenylnitrosamin 903.
Diphenylphthalid 638.
Diphenylpiperidondicarbonsäureester 413.
Diphenylpyridazincarbonsäure 586.
Diphenylpyridondicarbonsäureester 413.
Diphenylumlagerung 892.
Diphenylurethane 564.
Dipicolinsäure 594.
Dipropionylindigweiß 446.
Dipropylketon 706.
Direkte Siedemethode 349.
Diresorcin 754.
Disazoverbindungen, Farbr. 877.
Dissoziationsvermögen und Isomer.-Geschw. 511.
Dissoziierende Substanzen, Smp. 111, Tr. 94.
Disulfide 928.
Dithioacetylacetonkupfer 286.
Dithiocarbazinsäureester 698.
Dithiophenylbuttersäureester 724.
Dithiophenylpropionsäuren 722.
Ditoluylhydrazone 655.
Diureine 819.
Dodekahydrotriphenylen 415.
Doppelbindungen, Spreng. 416, Ermittl. d. Lage 416, Best. d. Zahl 418, Enole, Titr. 511, Best. mit $SnCl_2$ 921, Nachw. **933**, Add. Reakt. 935, u. Brom 960.
Doppeloxyde aus Glykolen 479.
Dreifache Bindung 425, **971**, u. Ozon 426, 461.
Dreiweghahn v. Leemann 196.
Druck, notw. f. Absp. von Sulfogr. 455, f. Diaz. 793, f. Red. mit Wasserstoff 943.
Druckregulatoren 63f., 375, 377, 1000, 1010.
Dulcit 727.
Düngemittel, An. 251.
Durchgehn der Kohle 6.
Durolsulfosäure 455.

Ecgonin 551.
Eidotter 273.
Eisen 273, Best. in organisch. Subst. 273, 1006, auflock. Wirkg. 457, Acetat z. Fäll. 8, Chlorid, Doppelvbdgn. 277, 804, u. Formylketone 707, Semidine 897, Eisenchloridreaktion d. Phenole 479, f. Konst. Best. 481, Pyridind. 482, Enole 510, Hydroxyd, kolloides z. Fäll. 8, Oxyd f. Verasch. 319, Staubdest. 448, Ammoniumsulfat 483, Vitriol 98, 483, 529, Jodür 971.
Eisessig siehe Essigsäure.
Eistrichter 35.
Eiweiß, Fäll. 6, 7, 999, als Fällm. 9, N-Best. 205, S-Best. 249, Cl-Best. 279, P-haltige El. An. 291; und Naphthalinsulfochlorid 776, N-Methyl 843.
Elaidinsäure 428.
Elektrische Heizung 72, 122, 181, 185, 356, 375.
— Leitfähigkeit f. Lösl. Best. 143. Bas. Best. 617, Erhöh. d. Borsäure 630, Oxysäuren 634.
— Methode der Schmelzpunktsbest. 116.
Elektrolytische Aufschließg. 322.
— Bestimmung v. Schwefel 250, Cs 269, Cu 286, Zn 316, Acetylender. 973.
— Reduktionen 940, 966.
Elektromagnetische Drehung d. Polarisationsebene 518.
Elektromagnetischer Rührer 341.
Elementaranalyse, allg. 154, Geschichtliches 156ff., n. Liebig 162, nach Benedict 168, halogen- oder schwefelhalt. Subst. 169, gasf. Subst. 166, schwer anal. Subst. 166, stickstoffh. Subst. 167, aschenhalt. Subst. 170, hygroskop. Subst. 171, explosive Subst. 172, 298, im Vakuum 173, nach Blau 174, Lippmann und Fleißner 176, Kopfer 176, Dennstedt 177, auf nassem Weg 182, auf elektrothermischem Weg 185, in der Bombe 186, Berechnung der Analysen 187, aschehalt. Subst. 257, B-halt. Vbdgn. 266, F-halt. Vbdg. 278, 279, K 282, Li 287, P 291, Hg 296, Se 303, Si 308, Te 310, Th 311, Ti 312, Bi 313, Sn 317, Zr 318, von Naphthylurethanen 568, von Dihydrazonen 648, von Naphthalinsulfoderiv. 777.
Empfindliche Substanzen, Umkr. 34, Basen-Abscheid. 38.
Empirische Formel, Ermittl. 323.
Emulsin 737.
Emulsionen 54, 55.
Energiearme Lösungsmittel 510.
Enolacetate 462, 520.
Enoläther, Vers. 500.
Enole 509, u. Phenylisocyanat 509, Säurechloride, Ammoniak, Eisenchlorid 510, Titr. 511, Konst. Best. m. Ozon 514, Physik. Unters.-Meth. 518.
Enolisierung cycl. Ketone 520, Aldehyde 520.
Entalkylieren 437. Siehe auch Verseifen.
Entchloren 456.
Ente siehe Liebigsche Ente.
Entfärben 3, 7.
Entfernen von Harzen 3.
Entpolymerisierung durch Äther 19.
Entschwefeln 763—765.
Entwässern 14.
Epichlorhydrin 24, 757.
Erschöpfende Bromierung 405. — Methylierung 824.
Erstarrungspunkt 100, 109.
Erucasäure 934.
Erucylalkohol 934.
Erythrite B. 417.
Erythronitrolate 466, 914.
Essigsäure, Kr. 25, 532, Rein. 25, Best. 25, Entf. 26, z. Acetyl. 530.
Essigsäureamylester 26.
Essigsäureanhydrid 25, 26, Nachw. 26, 524, Entf. 26, 532, u. tert. Alkoh. 472, z. Acetyl. 524, u. Wasser 526, Rein. 526, Kr. 532, 548, Beständ. 584, Best. 627, u. Amine 766, u. Alkohol 767.

Essigsäureäthylester 26, Kr. 532, Extr. 646, z. Acetyl. 769.
Essigsäurebenzylester 442.
Essigsäuremethylester 26, 615.
Essigsäurephenyläthylester 442.
Essigsäurepropylester 26.
Ester, Umkr. 14, 16, Isol. 609, Geschmack 1005, Bildung d. Kochen m. Alkohol 17, 25, 34, mit Säuren 603, aus Säurechlorid 610, Red. 439, Bild. durch ultraviol. Licht 609, Isomere von Aldehyd u. Ketonsäuren 610, mit Halogenalkyl 613, Rein. 613, mit Diazomethan 614, mit Chlorkohlensäureester 616, mit Chloraceton 616.
Esterase 18, 609.
Esterifizierungsgeschwindigkeit von Alkoholen u. Phenolen 473, 478, Säuren 590, Anhydriden 627.
Estersäuren, konst. Best. 481, 854. Siehe auch Phthalestersäuren.
Eugenol 480.
Eutektische Gemische 44.
Euterpen 406.
Euxanthinsäure 734.
Euxanthon 437, 666.
Explosionen d. unrein. Äther 19.
Explosionspunkt 118.
Explosive Salze, Ba 263, Pb 265, Cs 270, Ca 271, Ce 272, Cr 273, Fe 277, F 281, Au 282, K 283, Co 284, Cu 286, Se 286, Li 287, Mg 287, Mn 288, Na 289, Ni 290, Hg 298, Rb 301, Ag 306, 593, Zr 318, Pt 881.
— Substanzen, El. An. 172, 182, N-Best. 197, Hal.-Best. 217, Smp. 117.
Exsiccatoren 92, 93, 991.
Extrahieren 54ff., **57**, Klebr. Stoffe 58.
Extrakte, S-Best. 233.
Extraktionsapparate 58, 999.

Fadenthermometer 126.
Faeces 225, 254, 273.
Faecesextrakte, Klär. 8.
Fällbarkeit von Phenolen u. Säuren durch $CO_2$ 38, 502, 503.
Fällungsmittel z. Entfärb. u. Klär. 7ff.
Fällungsvermögen, abh. v. d. Valenz 9.
Fallvorrichtungen 328, 381.
Faltenfilter 33.
Farbbasen 831.
Farbe u. Konstitution 3.
Farbenreaktionen 155, der Carbonylvbdgn. 679, 682, 712, α-Ketonsäuren 722, der Zucker 730, 731, Methylenäther 752, Amine 781, Aminosäuren 807, Diamine 813, 814, Azo-, Disazo-, Trisazokörper 877, Hydrazine u. Hydrazone, Hydrazide 884, 885, Semidine 897, Nitrosovbdgn. 898, Synaldoxime 907, unges. Vbdg. 935.
Farbige Substanzen 3, Smp. 110.
Farbstoffe, gelbe Red. Acetyl. 445.
Farnesensäurenitril 836.
Fäulnislösungen, Klär. 8.
Fehlingsche Lösung 682, 701, 727, 736, 839, 849, 881, 887, D. 699.
Fenchen 939.
Fenchylisocyanat 566.
Fermente 18.
Ferribenzoate 276.
Ferricyankalium 408, **410**, 717, 1015.
Ferricyanwasserstoff 845.
Ferrisalze, farbige 480, 511.
Ferrisulfat, D. 918.
Ferrocyankalium z. Klär. 8, z. Einf. v. CN 434, Trenn. v. Amin. 823.
Ferrocyanwasserstoffsäure 821, 832, 845, 887, Entf. 832.
Ferrosulfat siehe Eisenvitriol.
Feste Lösungen 104.
Fettalkohole, hochmol. 467.
Fette, Smp. 114, Anal. 146, 213, 227, 479, 523, 534, 631, 961, Red. 947, 970, Geschm. 1006.
Fettsäuren, höhere Rein. 10, Titr. 595, Ester. 17, Tr. 96, 1000, aliph. Kalisch. 431, 1016, Z. 449, Ammons. Dest. mit $H_2O_2$ 462, Est. u. Chloraceton 616.
Feuchtigkeit, Abschluß von 45, 46, 47, Spuren, Entf. 99, Nachw. 99.
Fibrinosen 1020.
Fibroidtonerde 7.
Fichtelit 40.
Fichtenspanreaktion 716.
Filtrieren 33, 44ff.
Filtrierpapier z. Tr. 98.
Filtriersteine 48.
Flavanone 667.
Flavanthren 447.
Flavanthrin 447.
Flavindulin 831.
Flavone 666.
Flavonole 498.
Fließende Krystalle 102, 116.
Flüchtige Verbindungen, El. An. 165, N-Best. 197, Hal.-Best. 213, 215, 216, S-Best. 234, 238, 241, Sdp.-Best. 375.
Fluor 278, 973.
Fluoralkyle 280.
Fluoran 638.
Fluorbenzol 278.
Fluorborverbindungen 267, 279.
Fluordiphenylvbdgn. 278.
Fluoren 584.
Fluorenäther 912.
Fluorenon 912.
Fluorenonmethylsäure 725.
Fluorenonoxim 912.
Fluorescein 493, 638.
Fluoresceinreaktion 505, 628.
Fluorindine 195.
Fluornitrobenzoesäure 278.
Fluoronreaktion 508.
Flüssigkeiten, Extrahieren 58, Trocknen 95.
Flußsäure 15, 1024.
Formaldehyd, Nachw. 17, 689, Phloroglucid 753, 754.
Formaldehydsulfoxylat z. Rein. 10.
Formalresorcin 755.
Formamid, Kr. 27.
Formisobutyraldol 689.
Formylacetophenon 693.
Formylderivate der Phenole 562.
Formylieren 525.
Formylketone 707.
Formylphenylessigester 510.
Fortwachsen d. Krystalle als Ident.-Mittel 42.
Fraktionieraufsätze 62.
Fraktionierkolben 65, 66, 67, 69, 71.
Fraktionierte Destillation 61, mit Wasserd. 84, im Vak. 63.
— Fällung 44.
— Krystallisation 43.
— Löslichkeitsbestimmung 144.
— Sublimation 52.
Fraktioniertes Ausschütteln 56.
— Umscheiden 50.
Fructose = Lävulose.
Fructosemethylphenylosazon 653.

Fuchsinschweflige Säure 682, 757.
Fucose 733.
Fullererde 6.
Fumarsäure 954, Ester 422, 953.
Furacrylsäure 759.
Furalaceton 759.
Furalbrenztraubensäure 607.
Furaldehyd siehe Furol.
Furalkohol 564.
Furan 759.
Furane 759.
Furazane 398.
Furol 455, 678, 689, 706, Best. 734.
Furolphloroglucid 735.
Furoylalanin 772.
Furoylierung 562, 772.
Furoyltoluidin 772.
Furylidenmercaptal 678.
Fuselöl 523.

G-Säure 490, 492, 797.
γ-Säure 491.
Galaktose 729, 733.
Gallacetophenon 532.
Galloflavin 531.
Gallussäure 752.
Gasdruckreglung 351.
Gasförmige Substanzen, El. An. 166, 280.
Gaultheriaöl 1012.
Gefärbte Substanzen 3, Smp. 110.
Gefrierpunkt siehe Erstarrungspunkt.
Gefrierpunktserniedrigung, Best. Siehe Kryoskopie.
Gefrierpunktskonstanten 348.
Gelbe Farbstoffe 498, 537.
Gemische, Trennung 11f., untrennbare 43.
Gemischte Anhydride 521, 522, 560.
Gentianose 737.
Gentisinsäure 560.
Genußmittel, Aufschl. 319.
Geraniol 417, 467, 493, 559, 564, 936.
Geraniumnitril 836.
Gerbstoffe 561, Lösungen, Klär. 8.
Geruchsreaktionen 155, 596.
Geryk-Pumpe 74.
Geschichte d. Elementaranalyse 156, d. Kalischmelze 427.
Geschmack 1005ff., v. Säuren 596, 1006, Aminosäuren 805, 1005.
Getreide, Anal. 251.
Gewachsene Tonerde 7.
Gliadine 32.
Glucogen 738.
Glucose 441, **693**, 729, 733.
Glucoside 497, 537, 730.
Glucoson 693, Oxim 911.
Glucuronsäure 587, 649, 732, 733, 734.
Glutaminsäure 805, 1020, $NH_4$-Salz 93.
Glutazin 843, 1014.
Glycerin, Kr. 19, u. JH 479, Best. 523, Äther 756.
Glycin = Glykokoll.
Glycinamid 849.
Glycinanhydrid 1020.
Glycylglycin 776, 1020.
Glycylvalinanhydrid 41.
Glykokoll 808, 843, 1020, Ester 779, Amid 849.
Glykoläther 756.
Glykole 479.
Glykolsäure 713, 1024.
Glykolsäureester 609.
Glyoxal 597, 691, 812.
Glyoxalinbildung 711.
Glyoxalonglykole 493.
Glyoxime 661, 711, N-Äther 900.
Glyoxylsäure 422, Ester 422.
Gold 281, 1006, -Asbest 300.
Golddoppelsalze, Umkr. 13, 17, 282, 803, d. Betaine 845.
Grignards Reagens 761.
Guajacol 495, 503, 865, Reihe 865.
Guanidin 771, 1020, Doppelsalze 214.
Guanin 781, 1020.
Gummi arabicum 947.
Gummiharze, Lös. 14.
Guvacin 839.
Gynocardin 94.

Habermannscher Hahn 163.
Halochromie 608.
Halogen, Nachw. 209, 1010, n. Beilstein 209, Erlenmeyer 210, Schützenberger, Messinger, Thoms, Raikow, Kastle, Beatty, Pringsheim, Dittrich 211, Best. 180, **211**, 1010, nach Kopp u. Klobukowski 216, Piria u. Schiff 215, Rose-Finkener, Feez, Schraube u. Burckhardt 214, Carius 216, Klason 217, Zulkowsky u. Lepéz 214, 217, Pringsheim 218, Moir 218, Warunis 219, Grandmougin u. Smirous 219, Baubigny u. Chavanne 219, Kekulé 224, Kraut 225, Monthulé 225, Bogdándy 226, Brügelmann 236, Bekk 1006, Ersatz durch OH 432, Alkoxyl 974; u. doppelte Bdg. 935, 960, u. dreifache Bdg. 971, Lockerung 973, Einfl. auf Reakt.s. 974, 1024.
Halogenalkyl u. Amine 824, Phenole 494, Säuren 613.
Halogencarbostyrile 974.
Halogenpurine 974.
Halogensilber, Fällung 211, Abfiltr. 44.
Halogenwasserstoffsäuren u. Alkoh. 470, 473, Betaine 845, Nitrosovbdg. 900, doppelte Bdg. 939, dreifache Bdg. 971.
Hämatein 154.
Hämatoxylin 412, 537.
Hämin 664.
Hämoglobin 698.
Hämopyrrolidin 568.
Harn, Klären 7, 8, 999, Anal. 146, K. L. T. 148, Jodbest. 225, 226, S-Best. 233, Ca-Best. 271, Fe-Best. 273, 276, K. 283, Hg 299, Aufschließ. 321.
Harnsäure, Rein. 9, Umkr. 25, Derivate N-Best. 203.
Harnstoff 210.
Harnstoffchlorid 563.
Harze, Lös. 14, Entf. 3, 15.
Harzsäuren 595.
Hefe 737.
—Gärungsrückstände, Klär. 8.
Hegonon 1009.
Heizflüssigkeiten 90.
Helianthron 449.
Helicin 692.
Hemellithol 406.
Heptachlortoluol 217.
Heptennaphthensäure 412.
Heptylalkohol 949.
Heptylamin 775.
Heterocyklische Ringe, Dehydr. 408 ff.
Heterohydroxylsäuren 596.
Heteroringbildung 504.
Hexachlorbenzol 28, 211, 217.
Hexahydroaromatische Säuren 416.
Hexahydrobenzoesäure 416.
Hexahydrobenzylamin 783.
Hexahydroreten = Fichtelit.
Hexahydrotoluol 423.
Hexamethylen 408, 416.
Hexamethylentetramin 204.
Hexamethylhexamethylentriol 532.
Hexamethylphloroglucin 573.

Hexamethyltriaminooxytriphenylmethan 501.
Hexan 21, 423, 526.
Hexanitroazobenzol 15.
Hexanone 657.
Hexaoxysäuren 417.
Hexit 417.
Hippursäure, Rein. 9.
Histidin 1020.
Hochschmelzende Substanzen, Smp. 111, Dest. 71.
Hofmannscher Abbau d. Carbonsäuren 457, 853 ff., Säureimide 859, von Basen durch erschöpf. Methyl. 824 ff., 848.
Homobrenzcatechin 481.
Homooxybenzoesäuren 481.
Homoprotocatechusäure 481.
Hüblsche Lösung 961.
Hydantoin 680, N-Chloride An. 223.
Hydramide 687.
Hydratation von dreifach. Bdg. 426.
Hydrate, abnorme 830, der Betaine 845, feste v. flüss. Subst. 95, aus Anhydriden, Bild. Geschw. 627.
Hydraulische Presse 48.
Hydrazide, Zers. d. $CHCl_3$ 22, aus Säureanh. 628, 884.
Hydrazin u. Doppelb. 955, Dreifach. Bdg. 972.
Hydrazine, Best. v. N 191.
Hydrazingruppe 880, Aliph., Primäre Basen 880, prim.-tert. 881, bisek. quat. 882, Arom.-prim. 883, sek. 886, tert., sek. u. ditert. 887, Best. 888 ff.
Hydrazinhydrate 638, 911, z. Kr. 16.
Hydrazinprobe 886.
Hydrazinsulfat 529, 652, 674.
Hydrazobenzol 893.
Hydrazodiäthylphthalid 897.
Hydrazogruppe 891.
Hydrazone, Smp. 105, Red. 453, Titr. 596, aus Anil. 647, aus Isoxazol 647, aus Azinen 647, N-Best. 647, Isomere 658, Phototropie 658, Mess. d. Bild. Geschw. 884, Zers. d. $CHCl_3$ 22. — Siehe auch Phenylhydrazone.
Hydrazophenylmethyl 882.
Hydrazotriphenylmethan 882.
Hydrierte Alkylenoxyde 758, Aminosäuren 806, Benzolderivate 408, 410, 416, 424, Heterocyclische Ringe 408, 410, Indole 411, Naphthalinderivate 408, Phenole 408.
Hydroanthracene 40.
Hydrochinon 507.
Hydrochinoncarbonat 696.
Hydrochinonkohlensäurehydrazid 695, 696.
Hydrochinonreihe 507.
Hydroergotinsulfat 16.
Hydrokaffeesäure 481.
Hydrolyse 56, 528, Verhind. 595, Zuckerart. 726, durch Thioessigsäure 768, Säureamide 851. Siehe auch Verseifung.
Hydrolysierbare Salze, Entfärb. 5.
Hydronaphthaline 40.
Hydropyrone 706.
Hydroresorcine 575, 596, 714.
Hydrostatische Wage 152.
Hydrosulfit z. Rein. 10, Red. 875, Best. 875.
Hydrosulfitküpe, D. 445.
Hydrosulfitlösung, D. 445.
Hydroxamsäuren 628, 633, 664, 671, 691.
Hydroxonsäure, Ag-Salz 593.
Hydroxycyancampher 835.
Hydroxylamin, Nachw. 912, u. Hydrochinone 507, Säureanhydride 628, Säuren, Säureamide, Ester 664, o-Oxysäuren 633, Lactone 639, 664, Aldehyde u. Ketone 659, Zucker 660, Safranone 662, Pyrrole 664, unges. Carbonylvbdg. 665, Xanthon, Flavond. 666, Lösung, alkoh. D. 660, 691, festes 660, Titr. 703, 1.2-Diketone 711. 1.3-Diketone 714, 1.4-Chinone 716, 1.5-Diketone 720, o-Ketonsäuren 725, Nitrile 832, Nitrosovbdgn. 899, Ketoxime 909, Senföle 930, Doppelb. 955, Dreifache B. 972, Sulfat 529, 667, Sulfosäure, K-Salz 662.
Hydroxylaminobenzoesäure 16.
Hydroxylgruppe, Ersatz d. Wasserstoff 456, d. Halogen 456, Nachw. 456, Best. 519, 561, 570, orthoständige, schwer alkyl. 498, Alkylierung 492, 569, Benzylierung 501, 569.
Hydroxylieren von Ketonen 400, unges. Vbdgn. 416.
Hydroxylion, Einfl. auf d. Durchgehn der Kohle 6.
Hydroxylzahl 485, 571.
Hygroskopische Substanzen, Smp. 118, 1005, El. An. 171, Wägen 171.
Hypobromit u. Alkohole 403, Isonitrile 837, Ketonsäuren 403, Methylketone 403, Dreifache Bdg. 972, Säureamide 853, Säureimide 859, Aminosäuren 807.
Hypochlorit u. Diamine 814, Doppelbdg. 955, dreifache B. 972, Methylketone 404, Säureamide 853. 854, Säureimide 859, z. Rein. 9.
Hypojodit u. Alkohole 401 ff., Methylketone, Ketonsäuren 401, Säureamide 856.
Hypokaffein 12.

Ichthargan 1009.
Ichthyol 248, 1008.
Identifizieren durch Mischungsschmelzp. 49, durch Fortwachsen d. Krystalle 42, durch Impfen 42, a. d. Lösl. Zahl 144, von Alkoholen 567, von Phenolen 565.
Identitätsproben 42, 100.
Imidazole 771, 810.
Imidchloride 857.
Imide 816, Best. 574, 818.
Imidoäther 857.
Iminodicarbonsäureester 569.
Iminosulfosäuren 711.
Impfen 12, 42, 1000.
Impfmethode 948.
Impfstift 339.
Indaminreaktion 814.
Indanthren 15, 28, 446, 520, 771.
Indazole 795.
Indicatoren 595.
Indigo, Umkr. 25, 28, 29, Subl. 52, mol. Gew. 348, Ox. 1000, Red. 444, Red. Acyl. 446, 520, 819, Z. 448.
Indigosulfosäure, Na-Salz 595.
Indigweiß 444, 448, 771.
Indirekte Methoden d. Basizitätsbest. 597, d. Aminbest. 789, d. Imidbest. 818, d. Halogenbest. 1006.
— Oxydation 425, 426.
— Siedemethode 359 ff.
Indol 685, 716.
Indolaldehyd 693.
Indole, hydrierte 411.
Indolinone 884.
Indolreaktion 680.
Indon 555.
Indopheninreaktion 27, 155.
Indophenolreaktion 814.

Infusorienerde 6.
Innere Diazoniumsalze 794.
— Reibung 6, 519.
Inosinsäure 154.
Inosit 402.
Invertin 737.
Iretol 404.
Iridium, Best. 295.
Iridiummercaptide 928.
Ironbromphenylhydrazon 648.
Isatin 445, 722, 819.
Isatinreaktion 716.
Isatoxim 912.
Isoamylamin 775.
Isobehensäure 461.
Isoborneol 25, 493.
Isobuttersäure 543, Anhydrid 558.
Isobutylalkohol, Kr. 18, Ox. 398.
Isobutylamin 775, 782.
Isobutylenoxyd 757.
Isobutyraldehyd 689.
Isocantharidin 521.
Isocinchomeronsäure, $NH_4$-Salz 191.
Isocodein 38.
Isocrotonsäure 955.
Isocyanursäure, Ag-Salz 306.
Isodiazohydrate 899.
Isoeugenol 420.
Isogeraniolen 406.
Isoimide 859.
Isolieren von Säuren aus Ox.-Gemisch 394, von Acetylprodukten 532, von Estern 609, Aminos. 38, 609. von Hydrazonen 646, Zuckern 654, arom. Aldehyd 686, Aldeh. 693.
Isomere Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren 610.
Isomerisation bei Acetylierungen 521, durch Chlorzink 530, durch Schmelzen 43, Umkrystallisieren aus Eisessig 34, Methylalkohol 34, Äther 103. Siehe auch unter Umlagerung.
Isomorphe Mischungen, Smp. 49.
Isonicotinsäure Ester 846.
Isonitrilgruppe 836, 837.
Isonitrilreaktion 762.
Isonitrosoacetessigester 912.
Isonitrosoaceton 912.
Isonitrosogruppe, Nachw. 905, Best. 921. Siehe auch Oxime.
Isonitrosoketone 661, 711, 911.
α-Isonitrososäuren 911.
Isonitrosoverbindungen siehe unter Oxime.
Isonitroverbindungen 913.
Isopropylalkohol 471, 477.
Isopropylphenylaminonaphthoglyoxalin 887.
Isopulegolacetat 467.
Isorosindone 445.
Isosaccharin 726.
Isosafrol 420.
Isoserin 805.
Isovaleriansäure, Chlorid 558.
— Cu-Salz 285.
Isovanillinsäure 481.
Isoxazole 665, 714.
Isoxime = Lactame.
Itaconsäureanhydrid 43.

Jod, Entf. 10, 99, 497, Best. n. Kekulé 224, Baubigny u. Chavanne 219, Kraut 225, Monthulé 225, in Harn u. Kot 225, in Ölen 227, colorim. Best. 227, Ers. durch H 456, und Phenole 485. Siehe auch Halogene und 1010.
Jod-Sauerstoffmethode 601.
Jodacetonitril 825.
Jodalkyl z. Ätherif. 497.
Jodammonium 839.
Jodanthrachinon 211, 217.
Jodäthyl 24, 739.
Jodbenzoesäure 433.
Jodcasein 213.
Jodfettsäuren 459.
Jodhydrate, An. 222, Entst. 827.
Jodidchloride, An. 230.
Jodlactone 956, 957.
Jodlignocerinsäure 460.
Jodlösung nach Hanuš 963, Hübl 962, Wijs 963, normale, D. 916.
Jodmethyl 24, 739, 824, 825, 932.
Jodmethylate 223, 1006.
Jodnatriumaceton 20.
Jodoformreaktion 401, 740.
Jodogruppe 922.
Jodometrische Bestimmung von Fe 275, des Hydrier-Grades 409, von Säuren 600, 603, von Aldehyden 686, Phenylhydrazin 703. Aldosen 732, von Furol 736, aliph. Diazovbdgn. 861, Hydrazinen 888, Nitrogruppe 916, Jodo- u. Jodosogruppe 923, Arsenoxyden 923, Peroxyden u. Persäuren 925, Chinonen 925, Mercaptanen u. Thiosäuren 929, Doppelb. 960ff.
Jodoniumbasen 922.
Jodophenylarsinsäuren 923.
Jodosobenzoesäure 521, 922.
Jodosobenzol 857.
Jodosogruppe 922.
Jodosophenylarsinsäuren 923.
Jodparaoxybenzoesäuren 217.
Jodphenylhydrazin 658.
Jodphosphonium 450.
Jodpropionsäure 606.
Jodsalicylsäure 104.
Jodsalze, Katal. 433.
Jodsäure, Ca-Salz 213, 215.
Jodsilberzahl 748.
Jodstickstoff 401.
Jodtannin 225.
Jodthalliumverbdgn. 311.
Jodwasserstoffsäure, Entf. 10. z. Red. 450, u. Alkoh. 470, 479, z. Vers. 543, f. Methox. 743, u. Methylenäther 752, u. acyclische Äther 755, Alkylenoxyde 758, u. Arylsulfonamide 774, Nitrile 834, Nitrosok. 898, u. $SCH_3$-haltige Subst. 932, u. Doppelbind. 939.
Jodzahl n. Hanuš 963, Hübl 961, 970, Wijs 963, Winkler-Dubovitz 1024.
Jonen 406.
Jonon 948, Bromphenylhydrazon 648, Semicarbazon 670.

K.L.T. = Kritische Lösungstemperatur.
Kaffursäure 494.
Kakodylreaktion 533.
Kakodylverbindungen 257.
Kali, anders wirkend als Natron 427.
Kaliapparat 163.
Kalikalk 428, 468.
Kalilauge f. Verbrennungen 164, reine nach Pregel 985, für N-Bestimmungen 193, alkoholische, reine D. 535, z. Umkr. 16.
Kalischmelze 429, Anwend. 436, von unges. Säuren 432, 1016, von Sulfosäuren 434, Nitrilen 834. Siehe auch Alkalischmelze.
Kalium, z. N-Nachw. 188, Rein. 188, Best. 283.
Kalium-Natrium-Legierung 19, 1000.
Kaliumacetat 106, 526, 537, 544, 669.
Kaliumalaun 38.
Kaliumaminvbdgn. 826.
Kaliumbicarbonat 196, 547, 560, 770.
Kaliumbichromat 195, 204, 250.

Kaliumbisulfat 98, 420, 529f., Est. 609.
Kaliumbleijodid 99.
Kaliumcarbonat 98, 432.
Kaliumchlorat 195.
Kaliumchromat 250.
Kaliumnatriumacetat 106.
Kaliumnatriumcarbonat 233.
Kaliumnatriumnitrat 106.
Kaliumpermanganat 390. Siehe auch Übermangansäure.
Kaliumpersulfat 390, 396, 648.
Kaliumpyrosulfat 98, 529.
Kaliumsalze besser als Na-Salze 549.
— der Säureimide 858.
Kaliumsulfat 98, 106, 202.
Kaliumsulfhydrat 598, 639.
Kaliumxanthogenat 203.
Kaliunlösliche Phenole 501, Oxyaldehyd-Hydrazone 651, Oxyisonitrile 836.
Kalk 96, 537.
Kalkmethode 211.
Kalkwasser 538.
Kalte Verseifung 535, 537, 539, 540.
Kältemischungen 76, 79, 217.
Kandiszucker f. El. An. 169.
Kaolin 6.
Karboxylase 587.
Katalysatoren b. Dd.-Best. 327, b. d. Ox. 396, 409, 433, 457, 518, 521, 528, 558, 566, 588, 609, 615, 643, 767, 881, 933, 937, 943ff., 953, 977, 980, Red. 1024.
Katalytische Alkylierung 499.
Kathodenlichtvakuum 80.
Kautschuk 93, 255.
Kernacetylierung 521, 528, 529.
Kernalkylierung 497, 505.
Kernbenzoylierung 546.
Kernmethylierung 614.
Kernsubstitution, Einfl. auf Ox. d. Seitenk. 395, auf Reakt. v. Carbonyl 681.
Kernverschiebung bei Red. 942.
Keten, El. An. 166.
Ketene 642, 971.
Ketine 912.
Ketoalkohole 646.
Ketoenolisomerie 509 ff., 934.
Ketohexosen 729.
Ketone, Rein. 39, Tr. 96, 98, Best. neben Alkoholen 403, Red. 452, 1017, Cykl. Acetyl. 520, Semicarbazid 670, Acetalb. 643.
Ketonsäuren 431, 721, und $SOCl_2$ 580, isom. Ester 610, Hydrazone 646, Ester, Acetal. 644, $\alpha$- 721, $\beta$- 722, $\gamma$- 724, $\delta$- 725, o- 725.
Ketonspaltung 723.
Ketonsuperoxyde 401.
Ketophenole 646.
Ketosen u. Methylphenylhydrazin 652.
Ketotetramethylpyrrolidin 856.
Ketoxime, methylreiche N-Best. 197, D. 660, Vbdgn. 665, Konfig. Best. 908.
Ketoximsäuren 661.
Kieselgur 41, 48, 173.
Kieselsäure 171, 173, 211.
Kjeldahlverfahren z. Aufschließen 319, für N-Best. 202, in Hydrazonen u. Osazonen 647, Hg-Best. 298, Pb-Best. 265, Si-Best. 308.
Klären 6, 7.
Klebrige Substanzen, Smp. 114, Extr. 58.
Knallquecksilber 506.
Knallsilber 306.
Kobalt 284, Salze als Katalys. 396, Salze f. Biuretr. 850.
Kochpunkt = Siedepunkt.
Kodein 495, 497.
Kohle, Rein. 6. Siehe auch Tierkohle. Prüf. 999.
Kohlendioxyd b. Z 447, z. Luftverdr. 451, u. Lactone 634, Phenole 505, Absp. 587, 633, 1015.
Kohlendioxydentwickler 192, 196, 901, 983.
Kohlenoxydabspaltung, aus Säuren 589, Säurechloriden 590, $\beta$-Ketonsäureestern 723.
Kohlensäure u. Phenolate 502, 503, -ester 560f., Hydrazide 695.
Kohlenstoff, Nachw. 154, Best. 154 ff. Siehe auch El. An.
Kohlensuboxyd 166.
Kohlenwasserstoffe, Rein. 10, hochmol. Umkr. 18, Vbdg. mit Nitrok. 39, konst. Best. 40, Tr. 96.
Kokosnußkohle 76, 78.
Kolloide: Eisenhydroxyd z. Fäll. 8, Braunstein 391, Kupfer 286, Palladium 945, D. 946, Platin 945, Tonerde 999.
Kolloide Ndschl., Absaugen, 48.
Kolophonium 19, 62.
Komenaminsäure 482.
Kondensationsmittel, z. Rein. 10.
Kondensationsreaktionen d. Aldehyde 693, Diamine 812, 813.
Kongopapier 395.
Konjugierte Doppelbindungen 937, 942.
Konstanten, physikal. f. Gefr. 348, Siedep.-Best. 385.
Konstanz des Schmelzpunkts 103, Siedepunkts 61.
Konstitutionswasser 92.
Kontaktstern 167.
Korke, Schützen d. Blei- oder Zinnfolie 58.
Korksäure 104.
Korrigierter Schmelzpunkt 119, Siedepunkt 124.
Kot = Faeces.
Kreatin 203, 1020.
Kreatinin 203, 680.
Kreide 538.
Kresole, Kr. 29, o-Kresol 430, m-Kresol 29, 42, p-Kresol 453.
Kresorcinsulfosäure 433.
$\beta$-Kresotid 11.
Kresylschwefelsäure 396.
Kriechen von Krystallen 33.
Kriterien der chemischen Reinheit 100.
Kritische Lösungstemperatur 146.
— Trübung 146.
Krokodilexsiccator 92.
Krokonsäure 813.
Kryoskopie 337, d. Alkohole 476, Hydroresorcine 580, Ketone 476, Oxylactone 580, Phenole 503, Säureamide 857, Säuren 580.
Kryptophenole 502.
Krystalle, Prüf. auf Reinh. 43.
Krystallisation a. d. Schmelzfluß 41, d. Sublim. 41, Geschwind. Beeinfl. d. Verunr. 43, Methoden d. 10, fraktionierte Kr. 43, Geschwindigkeit d. Kr. 11.
Krystallverbindungen, von Aceton 20, Allylalkohol 18, Amylalkohol 18, Anilin 29, Äther 20, 32, Äthylalkohol 17, 18, 803, Best. 747, Äthylenbromid 11, 24, Benzoesäureester 30, Benzol 27, Chloroform 22, 34, Essigester 26, Essigsäure 25, 523, Essigsäureanhydrid 26, Hexan 21, Jodmethyl 24, Methylalkohol 16, 17, Best. 747, Phenol 29, Picolin 31,

Pyridin 31, Tetrachlorkohlenstoff 23, Toluol 33.
Krystallwasser **14**, 18, 28, 803, Best. 94, 573, Vertreib. 94, -haltige Subst., Smp. 105.
Kupfer 285, 1008, z. Dehydr. 415, auflock. Wirk. 457.
Kupferbronze 791.
Kupfercarbonat, Beilsteinsche Reakt. 210.
Kupferchlorür, D. 790.
Kupferdibromacetessigester 286.
Kupferoxyd, z. El. An. 162, N-Best. 192, u. Aminosäuren 807.
Kupferoxydasbest 192, Oxydulsalze u. Acetylene 971.
Kupferoxydhydrat, Koll. z. Fäll. 8, Pulver, D. 791, als Kath., Kal. 433, f. Red. 868, Spiralen 168, 192, $CO_2$-Absp. 588.
Kupferoxydkatal. 432, 436.
Kupfersalze 594, Lösl. 145, d. Hydroxamsäuren 693, 1.3-Diketone 713.
Kupfersulfat, z. Tr. 98, N-Best. 204, z. Dehydr. 412, Acetyl. 529.
Kupferverbindungen, d. Acetylene 971, Amidoxime 832, $\beta$-Ketonsäureester 285, 723, z. Verkochen 865.
Kupferwasserstoff 868.
Kupplungsreaktionen 868, sterische Behind. 869.
Kynurinäther 749.

Laccainsäure 15, 396.
Lackbildung 538.
Lactame 637, 908.
Lactase 738.
Lactide 459, 629.
Lactobiotit 442.
Lactone 634, 957, $CO_2$-Absp. 634, 636, und $NH_3$ 637, Amine 639, als Pseudosäuren 636, und Säuren 639, und Phenylhydrazin 638, 647, und arom. Nitrok. 39, Hydrazin 638, Sulfhydrate 599, 639, Hydroxylamin 639, Esterifizierung 612, 635, 636, Benzoylierung 549, Salzbildung 634, Bildungsgeschw. 635, Reduktion 639, u. Thionylchlorid 639.
Lactonsäuren 599, 636.
Lactose 693, 729.
Lanthan 287.
Laurinsäure 426, Chlorid 559.
Lävulinaldehyd 693.
Lävulinsäure 454, Acetat 520, Ester 609, Nachw. 726.
Lävulose 729.
Lebertran 947.
Legierung, leicht schmelz. 173.
Leichenteile 299, 319.
Leicht lösliche Substanzen, Lösl. B. 142.
Leicht razemisierbare Subst., Smp. 105.
Leicht schmelzende Subst., Kr. 42.
Leicht zers. Subst., Aufbew. 93.
Leinöl 556.
Leitfähigkeitsbestimmung, Acetylaceton 714, Säuren 617, Oxysäuren 630, 634, Ammoniumhydrate 831.
Leitfähigkeitswasser, D. 619.
Lemongrasöl 657.
Leprarinchloroform 22.
Leuchtgas 446, 547, S-Best. 241, S-Gehalt 234.
Leucin 805, 843, 1020.
Leucylglycin 1020.
Leucylisoserin 1020.
Leucylleucin 1020.
Leukoalkannin 444.
Leukosantalin 444.
Leukotrop 501.
Licht, Einfl. auf Bromaddit. 937, auf Krystallwasserabgabe 95, Umlag. von Säuren durch Spuren Brom 957, und Oxime 910, notw. f. Diazot. 793, Verkochen 866, polarisiertes u. Zucker 726, ultraviolettes, f. Est. 609.
Lichtempfindliche Substanzen 306, 593, 646, 658, 915.
Liebermanns Reagens, D. 483.
Liebigsche Ente 144, 945.
Lignocerinsäure 458, 459.
Ligroin 21.
Limonen 406, 940.
Limonetrit 418.
Linalool 417, 467, 493, 525.
Lindenkohle 78.
Linolensäure 603.
Liquor ferri subacetici z. Fäll. 8.
Lithium 287, Salze 395, 461, Hydroxyd 594, Carbonat 287, Nitrat 106.
Lophine = Glyoxaline.
Löslichkeit, Best. 135, Bez. zw. Lösungsmitteln u. gelöst. Stoff 145.
Löslichkeitsregelmäßigkeiten 145.
Löslichkeitszahl 135, für Id. und Reinheitsprüfung 144.
Lösungsgenossen, Einfl. auf Krystallgeschwind. 11, auf Lösl. 12.
Lösungsgeschwindigkeit 12, 525.
Lösungsmittel, Rein. 12, Ausw. 13, Einfl. auf Reakt. Geschw. 525, 526 936, auf Verl. d. Nitr. 978, auf Abspalt. von $CO_2$ 1018, für Brom 936, Einfl. auf Bromadd. 936, für Hydrazone und Osazone 658, für Permanganat 391, 934.
Lösungstemperatur, kritische 146.
Lösungsvolumen, molekulares 519.
Luftabschluß 13, 35, 45.
Luftbad, nach Bredt 67, Brühl 68, Kutscher u. Otori 111, 118, L. Meyer 51.
LuftempfindlicheSubstanzen, Umkr. 13, Anal. 197, 306, Smp. 113, Dd. Best. 329, Ag-Salze 306.
Luftfeuchtigkeit, Abhaltung nach Auwers 339, Beckmann 340, 368. Siehe auch Luftabschluß.
Lummer-Kurlbaumsche Lösung 617, D. 618.
Luthers Reagens 595.
Lutidindicarbonsäureester 414.
Lutidine 31.
$\gamma$-Lutidon 646, 664.
Lutidoncarbonsäure, Ag-Salz 306, 593.
Lysimeter 140.
Lysin 778, 1020.

Magnesia 214, 319, 538, 770, 827, 851.
Magnesiastäbchen 122.
Magnesit 196.
Magnesium 287, Acetat 523, Amalgam 97, Chlorid 761, Diphenyl 32, 287, Permanganat 390, Sulfat 98, 392,
Magnesiumorganische Vbdgn. 476, 570, 631.
Malachitgrün 500, 633, Leukobase 722.
Maleinsäure 422, 954, Ester 953.
Malonsäure 584, 614, Ester 698, 934, 954, Amid 848.
Maltase 738.
Maltose 17, 729.

Mangan 288.
Mangancarbonat 196.
Mangandioxyd 167, 204, 629.
Mannose 733.
Manometer 65, 75, 79, 81, 1002 f.
Manostat = Druckregulator.
Margarine 146.
Margarinesäure 458.
Mastix 9.
Mäusegeruch der Säureamide 155.
Mekonindimethylketon 636.
Mekoninmethylphenylketon 636.
Melilotsäure 434, Anhydrid 409, 410.
Melitose 727.
Mellithsäure 15, 38, 607, Anhydrid 30.
Mennige 168.
Menthen 412.
Menthenole 952.
Menthol 412, 730.
Menthon 406, 520.
Menthonylamin 952.
Menthylisocyanat 566.
Mercaptan u. Doppelb. 955.
Mercaptane 928, Best. 929, u. Phenylisocyanat 566, Ketonsäuren 722.
Mercuriacetat 959.
Mercurisalze f. Eiweißfäll. 7, α-Oxysäuren 629.
Mercuroanthrachinon 980.
Mercurosalze 588.
Mero-aci-Nitrophenole 3.
Mesitol 481.
Mesitylendiamin 814.
Mesityloxyd 630, 697.
Mesodibromanthron 717, 718.
Mesoporphyrin 664.
Mesoxalsäure 642. Phenylhydrazon 885.
Metacetaldehyd 349.
Metachinaldinacrylsäure, Ag-Salz 593.
Metacyanchinolin 435.
Metacymol 405.
Metadiamine 680, 813.
Metallsalze z. Carboxylbest. 593 — u. Isonitrile 836.
Metanitrophenylhydrazin 650.
Metaoxybenzoesäure 437.
Metaphosphorsäure 780, 823.
Methan 477.
Methebenol 34.
Methenyldiparatolyltriaminotoluol 42.
Methenylverbindungen 576.
Methode von Anschütz 68.
— Aron 271.
— Asboth 232.
— Auwers 339.
Methode von Bader 486.
— Baeyer 405.
— Baeyer u. Villiger 924.
— Barger 377.
— Barlow 244.
— Baubigny u. Chavanne 219.
— Bauer 305.
— Baumann u. Fromm 342.
— Baumann u. Kux 601.
— Baumhauer 302.
— Beckmann 337, 349, 458.
— Bedford 76, 966.
— Beilstein 209.
— Bekk 1006.
— Benedikt u. Zikes 213.
— Berl u. Innes 183.
— Bertram 953.
— Bistrzycki 590.
— Blau 174, 195.
— Bleier u. Kohn 330.
— Bogdándy 226.
— Boswell 303.
— Bourquelot 737.
— Bouveault 850.
— Bredt u. van der Maaren-Jansen 72.
— Breteau u. Leroux 185.
— Brügelmann 236, 243.
— Brunner 182.
— Bucherer 487.
— Bunte 124.
— Busch 224.
— Carius 216, 1006 (Hal), 248, 1008 (S).
— Causse 890.
— Claisen 523, 549.
— Clauser 900.
— Clemensen 452.
— Clowes u. Tollens 753.
— Crossley u. Le Sueur 461.
— Curtius 457, 861.
— Daniel u. Nierenstein 561.
— Denigès 891.
— Denninger 524.
— Dennstedt 177, 1009.
— Drucker 375.
— Drucker u. Schreiner 345.
— Dumas 190.
— Eckert 203, 204.
— Edinger 221.
— Eijkman 344.
— Einhorn u. Hollandt 524, 559.
— Erdmann 76.
— E. Fischer u. Harries 74.
— E. Fischer u. Speier 606.
— Frerichs 305.
— Fresenius 544.
Methode von Fuchs 598.
— Gasparini 250, 322.
— Gattermann 919.
— Gehrenbeck 200.
— Gilson 349.
— Göckel 139.
— Goldschmiedt u. Hemmelmayr 597.
— Grandmougin 219, 905.
— Gras u. Gintl 319.
— Green u. Wahl 918.
— Gregor 747.
— Gröger 511, 603.
— Hanuš 704.
— Harries 421.
— Hell 467.
— Hell-Volhard-Zelinsky 591.
— Herzig 544.
— Herzig u. Hans Meyer 839, 845.
— Hesse 502.
— Hilpert 184.
— Hinsberg 774.
— Hoehn u. Bloch 247.
— Hofmann 824, 853.
— Hoogewerff u. van Dorp 296, 853 f.
— Hübl 961.
— Jeffreys 855.
— Jegorow 420.
— Kahlbaum 62, 66, 69.
— Kaufler 749, 921.
— Kaufler u. Smith 702.
— Kekulé 224.
— Kenrick 142.
— Kerbosch 322.
— Kirpal u. Bühn 750, 1018.
— Kjeldahl 202, 308.
— Klason 217.
— Klimont u. Neumann 961.
— Klobukowski 216.
— Knecht u. Hibbert 877, 905, 919, 927.
— Kopfer 176, 177.
— Kopp 216.
— Kopp u. Cook 115.
— Krafft 80, 113.
— Krämer 402.
— Kraut 225.
— Küster 800.
— Ladenburg 302, 438, 632, 634, 911, 940, 941.
— Landsberger 359.
— Lassaigne 188.
— Lehmann 1009.
— Le Sueur u. Crossley 114, 540.
— Liebermann 442.
— Liebermann u. Hörmann 519, 526.
— Liebig 161, **162**, 211,

Methode von Liebig und Du Ménil 234.
— Limpricht 877, 916.
— Lippmann u. Fleissner 176, 177.
— Lossen 457.
— Lossen siehe auch Schotten u. Baumann.
— Lyons u. Shinn 306.
— Mai 867.
— Marie 292.
— Maumené 302.
— McIlhiney 598, 960.
— Messinger 182, 250, 292, 402.
— E. von Meyer 703, 888.
— Hans Meyer 222, 608, 615, 785.
— Menschutkin u. Wasilijew 627.
— Kurt H. Meyer 511.
— V. Meyer 136, 326.
— Michael 673.
— Michaelis u. Röhmer 304.
— Mitscherlich 302.
— Monthulé 225.
— Mörner 253.
— Mossler 458.
— Neumann 223, 233, 274, 321, 1008.
— Nölting 826.
— Paal 945.
— Palmer u. Dehn 257.
— Pawlewski 122, 139.
— Pechmann 614.
— Pechmann u. Vanino 924.
— Perkin 545.
— Petrenko-Kritschenko u. Eltschaninoff 884.
— Petrenko-Kritschenko u. Lordkipanidze 703.
— Phelps 303.
— Piccard 110.
— Pictet 925.
— Piria u. Schiff 215.
— Pohl 115.
— Polis 265, 308.
— Ponzio 459.
— Pregl 987.
— Pringsheim 218, 259.
— Purdie u. Lander 496.
— Radziszewsky 835.
— Remsen u. Reid 851.
— Reverdin u. De la Harpe 818.
— Rice 140.
— Rieger 293.
— Riegler 701.
— Ripper 276, 686.
— Romijn 732.
— Rupp 249, 1008.
— Rupp u. Lehmann 263.
Methode von Rupp u. Nöll 298.
— Russel 235.
— Sabatier u. Senderens 941, 943.
— Scheiber u. Herold 514.
— Scheibler 282.
— Schenk 241.
— Schiff 215, 538, 823.
— Schleiermacher 130.
— Schmidt 872.
— Scholl 195.
— Schotten u. Baumann 519, 546.
— Schulze 222.
— Schumacher u. Jung 299.
— Silberrad, Philips u. Merriman 208.
— Siwoloboff 123.
— Skita 947.
— van Slyke 787, 1019.
— Smith u. Menzies 123, 131.
— Soubeiran 211.
— Staněk 785.
— Staudinger u. Kupfer 615.
— Stephan 440, 466.
— Strache 698.
— Strache, Kitt u. Iritzer 889.
— Tarugi u. Bianchi 243.
— Tiemann 687.
— Tollens 732, 733.
— Tschugaeff u. Chlopin 141.
— Tschugaeff u. Zerewitinoff 570.
— Vanino 307.
— Varrentrapp u. Will 200.
— Vaubel 872.
— Volhard 217.
— Votoček u. Vesselý 755, 791.
— Wallach 296.
— Walther 918.
— Warunis 219, 260.
— Wenzel 540.
— Wijs 963.
— Willstätter u. Cramer 878.
— Willstätter u. Meyer 943.
— Winkler 1024.
— Witt 873.
— Wohl u. Losanitsch 78.
— Wolff 453.
— Young u. Sloan 349.
— Zeisel 740.
— Zerewitinoff 570, 631, 929, 1018.
— Zulkowsky u. Lepèz 217.
Methoxybenzoylbenzoesäure 448.
Methoxydiäthylphthalid 437.
Methoxydimethyltriphenylessigsäure 611.
Methoxyl, Verh. b. d. Z. 448f., Nachw. 739, Best. n. Zeisel 740, Gregor 747, Klemenc 748, Kirpal u. Bühn 750, 1017, Kaufler 749, Best. in S-haltigen Substanzen 749, 842, 932, 1017, nach Pregl 994, -haltige Substanzen, El. An. 167.
Methoxystilben 747.
Methyl, Beeinfl. d. Reaktf. d. Subst. 975, Wanderung 451, 497, 942.
Methylacetanilid 42.
Methylacrylsäure 940.
Methyladipinsäure 419.
Methylal 31, 615, 1000.
Methylalkohol, Rein. 16, z. Kr. 16, Nachw. 17, f. Lauge, D. 536, z. Entf. v. Permang. 391.
Methylamin 838, 844.
Methylaminoacetobrenzcatechin 441.
Methylaminochinolin 975.
Methylaminotriphenylmethan 841.
Methylaminovaleriansäure 804.
Methylanilin 818.
Methylanthracen 449.
Methylanthrol 500.
Methyläthersalicylsäureester 612.
Methyläthylacrolein 418.
Methyläthylacrylsäure 957.
Methyläthylamin 838, 839.
Methyläthylketon 21, 43.
Methylarsinbisulfid 257.
Methylcarbazol 841.
Methylchinoline 398.
Methyldihydroresorcin 493.
Methyldioxychinolincarbonsäure 483.
Methyldiphenylamin 29, 843.
Methylellagsäure 843.
Methylen, labil gebundenes, Best. 755, saures Nachw. 705.
Methylenäther 752.
Methylenblau 445, 520, 920, 927, 999.
Methylenester 753.
Methylenitan 726.
Methylenketone 715. Siehe auch 1.3-Ketone u. saures Methylen.

Methylenmalonsäureester 952.
Methylenoxydgruppe, Nachw. 752, Best. 753.
Methylester 603, z. Rein. 38, Smp. 121.
Methylfluorid 279.
Methylformiat 25, 55.
Methylfuran 455.
Methylfurolphloroglucid 734.
Methylhexamethylen 416.
Methylhexylketon 683.
Methylhydantoin 680.
Methylimid, Nachw. 837, Best. 839, 844.
Methylindolaldehyd 693.
Methylketol 412.
Methylketone 401, 403.
Methylketonsäuren 403.
Methylmagnesiumjodid 571.
Methylmorphimethin 839.
Methylnaphthalin 396.
Methylnaphthocinchoninsäure 694.
Methylnitrolsäure 740.
Methylnonylketon 683.
Methylnorpapaveriniumbetain 847.
Methyloellagsäure 843.
Methylorange 203, 595.
Methylpentamethylen 451.
Methylpentosane 734.
Methylphenylhydrazin 652, 775, 885.
Methylphenylnitrosamin 653.
Methylphenylosazone 652.
Methylphenylurethan 739.
Methylphenylzimtsäure 555.
Methylphloroglucine 508, 601, Carbonsäure 508.
Methylpicolinsäure 395.
Methylpikrat 499.
Methylpropylketon 683, Oxim 911.
Methylpyridazinon 454.
Methylquercetin 746.
Methylrot 203, 596, 597, 987.
Methylthymol 453.
Methylurethan 614.
Methylviolett 473.
Methylzahl 841.
Michlersches Keton 439.
Mikroanalyse, n. Pregl 981, N-Best. 983 (Dumas), 986 (Kjeldahl), El. An. 987, Halog. Best. 992 (Pregl), 995 (Carius-Donau), Schwefel 994 (Pregl), 997 (Carius-Donau), Methoxyl 994, Asche 995.
Mikrokryoskopie 345.
Mikropolarimetrie 998.
Mikrosublimation 53.
Milch, Klär. 8, Fettbest. 98, Fe-Best. 277, P-Best. 293, Aufschl. 321.
Milchsäure 402, 630, 807.
Milchzucker 442.
Minderdruck siehe Vakuum.
Mischkrystalle 43, 44.
Mischschmelzpunktskurve 49.
Mischungen von Lösungsmitteln 32.
Mischungsschmelzpunkt 49.
Modifizierte Salze 803.
Mohr-Westphalsche Wage 152.
Molekulargewicht, Best. a. chem. Weg 325, a. d. Dd. 326, a. d. Gefrierp.-Ern. 337, Siedep.-Erh. 349, Indir. Best. 384, d. Dampfdruckm. 385, von Alkoholen 534, 551, Phenolen 551.
Molekularrefraktion 518.
Molekularrotation 518.
Molybdän 289.
Molybdänacetylaceton 289.
Molybdänsäure 478, Alkylarsinate 289.
Monoalkylacetessigester 511.
Monoalkylfluorindine 771.
Monochloraceton 597, 616.
Monochlorformaldoxim 506.
Monokaliumsulfat 643.
Morin 493.
Morindin 768.
Morphin 495, 497, 616, 839.
Morphinbetaine 847.
Morpholylhydrazin 887.
Mosslers Abbau d. Carbonsäuren 458.
Muconsäure 581.
Munjistin 505.
Murmannsche Schiffchen 173.
Myrcen 418, 942.
Myrcenhexit 418.
Myrtenol 398.
Myrtensäure 399, Nitril 399.

Nahrungsmittel, Anal. 319, 321.
Naphthalin 135, z. Kr. 29, Add. 39, Lös. 448, 503, Entf. 29, Subst. Reg. 978.
Naphthalinderivate, Ox. 436.
Naphthalinsulfochlorid 776, 1016, D. 777.
Naphthalinsulfosäuren, Smp. 1005, Kalisch. 434, 455, z. Vers. 539, z. Est. 606, Na-Salz 777.
Naphthazarin 29.
Naphthene, Dehydr. 408.
Naphthionat 492.
Naphthionsäure, Salze u. Aldehyde 687.
Naphthochinaldin 694.
Naphthochinoline 398, 694.
Naphthochinolinsulfosäure 398.
Naphthochinone 647, 717, 719, 925, 926.
Naphthochinonsulfosäure 709, 779.
Naphthoesäure 396.
Naphthohydrochinon 506.
Naphthohydrochinonsulfosäure 506.
α-Naphthol 730.
β-Naphthol 25, 29, 488, 494.
β-Naphthol-α-carbonsäure 585.
β-Naphthol-β-carbonsäure 633.
Naphthole 492, 495.
2. 3. 6-Naphtholdisulfosäure 788.
2. 6. 8-Naphtholdisulfosäure = G-Säure.
Naphtholsulfosäuren 489, 529, 789.
2. 6-Naphtholsulfosäure = Schäffersche Säure.
Naphthooxycumarin 596.
Naphthoresorcinprobe 733.
Naphthylamindisulfosäuren 434, 456, 490, 491.
Naphthylamine, α- 28, 762, 764, β- 693, 764.
Naphthylaminsulfosäuren 455, 490, 491.
Naphthylamintrisulfosäuren 491.
β-Naphthylbromid 217.
Naphthylcarbithiosaures Blei 265.
β-Naphthylchlorid 217.
Naphthylendiamin 710.
Naphthylendiaminsulfosäuren 874.
Naphthylhydrazid 677.
Naphthylhydrazin 656, 704.
Naphthylisocyanat 567, 778.
Naphthyloldinaphthoxanthen 501.
Naphthylurethane 568.
Natrium, z. Rein. 10, z. Tr. 19, 20, 96, z. Nachw. v. Stickst. 188, Best. 289, als Katal. 566, Staub 549, Red. 941. Siehe a. Methode von Ladenburg. — Aluminat 661, Acetat 106, 526, 537, 547, 770, Amylat 439, Bisulfit z. Rein. 10, Bicarbonat 196, 547, 598, 615, 770, 773, Sulfat z. Tr. 98, Pyrosulfat 203, Superoxyd 204, 218, 221, 232, 259, 260, Carbonat f. Hal.-Best. 213, Amal-

gam f. Halog.-Best. 224, 296, f. Red. 440, 441, 911, unges. Vbdg. 940, Absp. Sulfos. 455, Wolframat 267, Fulminat 289, Pikrat 289, Permanganat 390, Formiat 435, Äthylat 439, 453, 454, 537, 548, 557, 595, 705, 706, 770, 775, 953, 958, 1018, Amid 485, 826, Methylat 557, 855, Nitrit, Wertbest. 789, 792, u. Hydrazine 883, Salze, schwerlösl. 630, Hypophosphit 791, Aminvbdgn. 826, Hydrosulfit 868, 905, Hyposulfit 962, Salicylatlösung z. Lös. 14.
Natronkalk 98, 164, 201, 214, u. prim. Alkoh. 467, D. 239, z. Z. 448, z. $CO_2$-Absp. 588, $\alpha$-Oxysäuren 630.
Nerol 564, 936.
Nesslers Reagens 473, 971.
Neumethylenblau 520.
Neutralisationsphänomene, abnorme 636.
Neutralisationswärme 634.
Nicht acetylierbare Amine 768, Imide 819, Hydroxyle 527, 531.
— benzoylierbare Amine 771.
— diazotierbare Amine 797.
— entalkylierbare Äther 747.
— verseifbare Amide 851.
— — Acetylgruppen 769.
— — Nitrile 835.
Nickel 290, z. Dehydr. 415, als H-Überträger 966, Pikrat 290, Salze 594, f. El. An. 167, Biuretr. 850, Bimsstein 967.
Nicotin 410.
Nicotinsäure 104.
Nicotyrin 410.
Niedrigschmelzende Substanzen, Smp. 113, 1004.
Nilblau 520.
Ninhydrinreaktion 807.
Nitramine 899, 916.
Nitrate 800.
Nitrazol 488.
Nitrierungsregeln 977, 978, 980.
Nitrile, Rein. 435, Verseif. 437, 833, Reakt. 832, 836, Best. 833.
Nitrimine 819, 916.
Nitrite von Basen 783.
Nitroaldehyde 399.
Nitroaldehydobenzoesäure 589.
Nitroaldehydrazone 915.
Nitroalizarinblau 29.
Nitroalkyle 465.
Nitroaminobenzoesäuren 806.
Nitroaminophenole 1005.
Nitroaniline 486, 487, 650, 790, 797.
Nitroanthranilsäure 806.
Nitroazoparaffine 915.
Nitroazoverbindungen 875.
Nitrobarbitursäure 575.
Nitrobenzaldehyde 692, 694, 903, 919. Siehe auch Nitroaldehyde.
Nitrobenzhydrazide 676, 677, 705.
Nitrobenzoesäure 1005, Ester 771.
Nitrobenzol, Kr. 28, Rein. 28.
Nitrobenzolazonaphthol 596.
Nitrobenzoylchlorid 552, 554, 771, 881.
Nitrobenzoylderivate, Spalten 553.
Nitrobenzylchlorid 501.
Nitrobenzylmercaptan 678, Zn-Salz 678.
Nitrobenzylnitroanilin 769.
Nitrobenzylrhodanid 678.
Nitrobromanilin 1005.
Nitrocellulose 48, 208.
Nitrocumarilsäure 588.
Nitrodialkylaniline 88.
Nitrodiazoniumphenol 1022.
Nitrodimethyltoluidin 1004.
Nitrodiphenyltriketonhydrat 93.
Nitroessigsäure, K-Salz 16, 584.
Nitroestersäuren 913.
Nitroglycerin 88, 146, 173, 208.
Nitrogruppe, Nachw. 913, Best. 916, Eintr. in Naphth.-Kern 980, Ers. d. Cl 919, 1023.
Nitroguanidin 675.
Nitroharnstoff 668.
Nitrohemipinestersäuren 44.
Nitrohydroxylaminsäure 691.
Nitrokohlenwasserstoffe, Umkr. 15.
Nitrokörper, Entf. 393.
Nitrokresoläther 707.
Nitrokresylbenzyläther 500.
Nitrolsäuren 465, 740, 914.
Nitrolsäureprobe 465.
Nitrometer = Azotometer.
Nitromethan 709, 914.
Nitron 208, 800.
Nitronaphthalin 917, 979.
Nitronaphthonitril 835.
Nitronaphthylamin 769, 791.
Nitroopiansäure 500.
Nitroparaffine 760.
o-Nitrophenol 25, 527.
Nitrophenole 495.
Nitrophenylbenzyläther 500.
Nitrophenylglycidsäuren 405.
Nitrophenylhydrazine 650, 719, 734.
Nitrophenyllutidylalkin 551.
Nitrophenylmilchsäureketone 405.
Nitrophenylpropiolsäure 585.
Nitropiperonal 692.
Nitropropylen 87.
Nitroprussidnatrium 679, 781.
Nitroresorcylsäure 596.
Nitrosalicylaldehyd 919.
Nitrosalicylsäure 586, Nitril 835.
Nitrosamine 817, 820, 881, 886, 903.
Nitrosaminrot 487.
Nitrosate 939.
Nitrosäuren 913.
Nitrosieren 396.
Nitrosoaldehyde 902.
Nitrosoalkylharnstoffe 691.
Nitrosoantipyrin 903.
Nitrosoarsenvbdgn. 898.
Nitrosobenzol 898, 900.
Nitrosodiarylhydroxylamine 900.
Nitrosodiäthylamin 903.
Nitrodimethyltoluidin 1004.
Nitrosodihydrocarbazol 37.
Nitrosodimethylanilin 708, 820.
Nitrosogruppe 898, Best. 878, 900, 921.
Nitrosohydroxylamin 691.
Nitrosomethylurethan 614.
Nitroso-$\beta$-naphthol 905.
Nitrosophenole 483.
Nitrosopinen 911.
Nitrosoreaktion 817.
Nitrososäuren 902.
Nitrosothymolfarbstoffe 905.
Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon 903.
Nitrosovbdgn., N-Best. 203.
Nitrosulfobenzolazonaphthol 596.
Nitrosylbromide 939.
Nitrosylchlorid und prim. Amine 782, sek. Amine 817, tert. Amine 818, Doppelb. 937, D. 783.
Nitrosylschwefelsäure 792, 793.
Nitrotoluidin 711.
Nitrotoluol 28, 707.
Nitroverbindungen, Entf. 393, 1015, N-Best. 203, Lichtempf. 915. Siehe auch Nitrogruppe.
Nitroxylol 707.
Nitroxylreaktion 691.
Nonanolsäure 634.
Nonylaldehyd 423.

Norpinsäure 458.
Novargan 1009.

Octanolsäure 634.
Octylalkohol 439, 466.
Octylamin 855.
Olivenöl z. Rein. v. $CS_2$ 24, Red. 947.
Ölsäure, Kr. 26, Ox. 423, Red. 943, isomere 964, Chlorid 558.
Önanthaldehyd 823, 948.
Opiansäure 559, 611, 662, 679, 693, 698.
Optisch aktive Subst., Smp. 49.
Optische Antipoden 12, 49.
Orange II 874.
Orcin 586.
Orcinreaktion 732.
Organbrei, Tr. 98.
Orsellinsäure 585, 607.
Orthoaldehydosalicylsäure 437.
Orthoameisensäureester 643, 707, 756.
Orthochinolinsulfosäure 435.
Orthochinon 710, Dioxime 505.
Orthodiamine 810.
Orthodicarbonsäuren, Smp. 105, Anhydride, Umkr. 15.
Orthodimethoxybenzoin 449.
Orthodioxyphenole 505.
Orthooxyacetophenon 502.
Orthophenylbenzoesäure 437.
Orthosemidine 895.
Orthoverbindungen, Ox. 392.
Orthozimtcarbonsäure 521.
Osamine 728.
Osazonacetylglyoxylsäure 712.
Osazonbildung 647.
Osazondioxyweinsäure 712.
Osazone 712, Rein. 30, Smp. 105, D. 645, der Zuckerarten 728.
Osazonreaktion 712.
Osmium 290, 409.
Osmiumtetroxydreaktion 934.
Osone 728.
Ostruthin 558.
Ostwaldsche Pipette 136, 151, 351.
Ovalbumin 1020.
Oxalaceton 517.
Oxalacetophenon 517.
Oxalessigester 517, 723.
Oxalsäure, Est. 34, f. Ca-Best. 270, f. Aschen-Best. 319, u. Isonitrile 837, Ag-Salz 306, 593, Ester, Kr. 26, Kondens. 707, z. Trenn. v. Amin. 823, Amid 848.
Oxalsäurehaltiges Wasser z. Umkr. 14.
Oxamäthan 677.
Oxaminoketone 666.
Oxaminoxime 665.
Oxanilid 120.
Oxanthranol 443.
Oxazine 504.
Oximacetate 534, 906.
Oximanhydride 665, 725.
Oximäther 741.
Oxime, Aufbewahr. 93, 662, Methylier. 497, D. 659, Spalt. 662, Rein. 662, aus Thiovbdgn. 664, Einw. v. Wärme 664, Doppelvbdgn. 665, Red. 911, Acetyld. 534, 906. Siehe auch Isonitrosogruppe.
Oximidoessigsäure 910.
Oximidoketone, Ag-Salze 307.
Oxindol 447.
Oxoniumbasen 299.
Oxoniumsalze 804.
Oxozonide 421.
Oxyaceton 616.
Oxyacetonester 616.
Oxyaldehyde, Red. 452, Alkyl. 495, Vers. 499, Acetyl. 527, 531, Hydrazone 651.
Oxyaminosäuren 776, 805.
Oxyanthrachinone 496, 498, 505, 633.
Oxyazoverbindungen 496, 500, 869, 873.
Oxybenzalacetophenon 531.
Oxybenzaldehyde 453, 493, 597, 689. Siehe auch Oxyaldehyde.
Oxybenzaldehydmetacarbonsäure 480.
m-Oxybenzoesäuremethylester 41.
Oxybenzoesäuren 437, 581, 869, Stabilit. 586.
Oxybenzylnitroanilin 769.
Oxybetaine 596.
Oxybiphenyl 104, 760.
Oxybuttersäure 402, 635.
Oxychinaldin 398, Äther 749.
Oxychinaldincarbonsäuren 483.
Oxychinolincarbonsäuren 482.
Oxychinoline 94, 210, 505, 527, 546.
Oxychinolinsäure 397, 482.
Oxychinone 505.
Oxychlornaphthoësäure 587.
Oxycholestenon 529, Äther 500.
Oxydable Substanzen, Entfärben 5, Umkr. 34.
Oxydation, durch hochsied. Lösungsmittel 28, 1000, Ferricyankalium 410, 1012, Permanganat 390, 397, in neutr. Lös. 391, Chromsäure 390, 392, 397, 400, Salpetersäure 393, Hypojodit 401, Luftsauerstoff 585, von Alkoholen 398, 401, 471, 472, Aldehyden 400, Ketonen 400, Chinolinderiv. 397, Methylketonen 401, Diaminen 814, Hydrazinen 881, indirekte 425, 426. d. Superoxyde 935. — Siehe auch b. d. einz. Ox.-Mitteln.
Oxydationsmittel z. Entf. v. Verunrein. 9, Allgemeines über 390.
Oxydationsschmelze 429, 430, 436.
Oxydationsvorgänge, Mechanismus 390.
Oxydative Sprengung von Doppelbindungen 416.
Oxyde aus mehrwert. Alk. 418, aus Glykolen 479, cyklische 437. — Siehe auch Alkylenoxyde.
Oxydecylenamin 952.
Oxydierende Acetylierung 392.
— Wirkung von unreinem Äther 19.
α-Oxydimethylbernsteinsäure 629.
Oxydiphensäure 29.
Oxydiphenylessigsäurelacton 639.
Oxydipropylamin 952.
Oxyfenchensäuren 43.
Oxyflavone, Smp. 121, Äth. 498.
Oxyhexamethylencarbonsäuren 634.
Oxyhydrazoverbindungen 894.
Oxyhydrochinone 507, 508.
Oxyisobuttersäure 629.
Oxyisophthalsäure 437.
Oxyketone u. Phenylhydrazin 502, 647, u. Zinntetrachlorid 500, Äther 756.
Oxylactone 577, 596, aus unges. SS. 417.
Oxylignocerinsäure 460.
Oxymercarbide 298.
Oxymethoxybenzaldehyd 437.
Oxymethoxybenzoesäure 437.
Oxymethylanthrachinone 449.
Oxymethylenacetessigester 575.
Oxymethylencampher 512.

Oxymethylengruppe 509, 523, 595. — Siehe auch Enole.
Oxymethylenverbindungen 575, 596.
Oxymethylfurol 731.
Oxymethylpyridiniumbetain 847.
Oxynaphthoëdisulfosäuren 434.
Oxynaphthoësäuren 481, 482, 633.
Oxynicotinsäure 581.
Oxyprolin 1020.
Oxypyridinbetain 842.
Oxypyridincarbonsäuren 482.
Oxypyridine 527, 847.
Oxypyrrolidincarbonsäure 778.
Oxysäureamide 637.
Oxysäuren u. Anilin 586, Titr. 597, α-Oxysäuren 458, 629, β, γ, δ-Oxysäuren 631, o-Oxysäuren 632, m-Oxysäuren 633, p-Oxysäuren 634, in Fetten, Best. 631, Anilide 633, Hydrazide 638.
Oxystearinsäure 458.
Oxyterephthalsäure 581.
Oxytetrahydrochinoline 483.
Oxytetramethylharnsäure 12.
Oxytriazolcarbonsäureester 511.
Oxytriphenylcarbinol 532.
Oxyxanthone 498.
Ozon z. Ox. v. Aldehyden 400, v. Doppelbdg. 420ff., 461, 934, D. 424, Rein. 424, Best. 425, u. dreifache Bdg. 426, u. Enolacetate 462, u. Enole 514, u. Allyl- u. Propenylvbdgn. 959.
Ozonide 421, D., Rein. 423, Zers. 423.
Ozonidreaktionen 424, 934.

Palladium, Best. 291, f. Halog.-Best. 224, z. Dehydr. 416, -Schwarz, D. 416, kolloides, D. 946, f. Red. 945ff., Chlorür 947.
Palmitinsäure 458, Chlorid 559, Ester 558, Amid 855.
Papaverin 801, 847, 848.
Parabromphenylhydrazin 648.
Parachinone siehe Chinone.
Paracymol 406.
Paradiamine siehe Diamine.
Paradimethyltolan 449.
Paraffin z. Lös. 22, z. Tr. 93.
Paraldehyd 31, 63.
Paraorsellinsäure 585.
Paraxylol 119.
Pastillenpresse 329.
Pelargonsäure 423.
Pentabenzoyltraubenzucker 548.
Pentachloräthan 23, 24.
Pentadecylamin 855.
Pentadecylsäure 458.
Pentamethylbenzolsulfosäure 455.
Pentamethylendiamine 782.
Pentamethylenoxyd 758.
Pentan 21.
Pentantriolsäurephenylhydrazid 729.
Pentite 417.
Pentosane 732, Best. 734.
Pentosen 729, 732, Best. 734.
Pentylenoxyd 758.
Pepsin 738.
Peptide 12, 1020.
Pepton 11.
Peptone, Kr. 36, 778, 808.
Perbromide 223, 866, 868.
Perchlorate 802, 861.
Perchloräthylen 23.
Perchlorinden 217.
Perhydrierung 943.
Perhydrol 396.
Peridiaminodiphenyl 897.
Perjodide 222, 223.
Permanganat z. Entf. von Verunr. 9, Ox. Alkoh. 398, Ketone 401, Ox. zu Konst.-Best. 419, doppelte Bdg. 933, dreifache Bdg. 425, Abbau v. α-Oxysäuren 458, u. Enolacetate 462. — Siehe auch die einzelnen Permanganate u. Übermangansäure.
Peroxydase 188.
Peroxyde 923, 935.
Peroxydsäuren 923.
Perozonide 421.
Persäuren 923.
Persulfate z. Ox. 396, Umlag. 390, Hal.-Nachw. 211.
Petroläther 21. — Siehe auch Ligroin.
Petroleum 22, 147.
Pfeifenerde 6.
Pflanzenfarbstoffe 436, 445.
Pflanzenschleim 6, 727.
Pflanzenstoffe, Alkal.-Best. 283.
Phenanthrazine 812.
Phenanthren, Kr. 1000, Add. 39, Perhydrür 415, Carbonsäuren 589, Chinon 647, 662, 712, 812, Sulfosäuren 248.
Phenanthroline 398.
Phenetidin 567.
Phenetol 500.
Phenol 29, z. Kr. 43, K. L. T. 148, Reakt. 480, Ätherif. 493.
Phenolaldimine 506.
Phenolaldoxime 506.
Phenolate, m. Äther ausschüttelbare 56, Best. 502.
Phenoläther u. Nitrok. 39, Entalk. 437, Z. 449, Verseif. 499, 756, Red. 940.
Phenolbetaine 846.
Phenoldisazobenzol 486.
Phenole, Rein. 38, 39, Ausschütteln 56, Reakt. 479, Farb.-Reakt. 484, u. Brom 484, Jod 485, Ätherif. 492, 505, 507, Benzyl. 501, Kaliunlösl. 501f., Acidität 502, komplexe Salze 503, u. Phenylhydrazin 503, Carbonate, Formyld. 562, zweiwertige 503, dreiwertige 507, mehrwertige, Silbersp. Reakt. 682.
Phenolphthalein 638, Umkr. 35.
Phenolsulfosäure 434, 480, 529.
Phenoltetrachlorphthalein 595.
Phenotriazone 795.
Phenoltrisazobenzol 486.
Phenoxazine 445.
Phenoxyaceton 706.
Phenylacridin 831.
Phenylacetaldehyd 442, 856.
Phenylacetonphenylhydrazon 885.
Phenylalanin 805, 1005, 1020.
Phenylaminobuttersäure 805.
Phenylaminoessigsäure 805.
β-Phenylaminoglutaconsäure, Ester, Anilid 103.
Phenylaminomalonsäureester 681.
Phenylaminonaphthoglyoxalin 887.
Phenylarsinsäure, Cu-Salz 286.
Phenyläther 756.
Phenyläthoxytriazol 500.
Phenylbenzoesäure 437.
Phenylbenzoyloxytriazolcarbonsäureester 549.
Phenylbenzyläther 500.
Phenylcarbamide 585.
Phenylcarbaminsäureester = Phenylurethane.
Phenylcarbithiosäure 248, Hg-Salz 298, Pb-Salz 249, 265, Zn-Salz 316.
Phenylchinolin 398.
Phenylchinolincarbonsäure = Atophan.
Phenyldibiphenylchlormethan 16.

Phenyldihydroisochinolin 413.
Phenyldihydronaphthotriazin 14.
Phenyldimethylacetaldehyd 684.
Phenylendiamine 710, 765, 798, 814, 869. — Siehe auch Diamine.
Phenylessigsäure 584, 589, Chlorid 562, Ester 954.
Phenylglycincarbonsäure 766.
Phenylglyoxylsäure 661, 722.
Phenylhydrazide 729.
Phenylhydrazin, Kr. 30, Rein. 645, u. Phenole 503, Säureanhydride 628, Lactone 638, Carbonylvbdgn. 644, 698, z. Pentosenbest. 734, 1. 2-Diketone 711, 1. 3-Diketone 715, 1. 4-Diketone 716, 1. 4-Chinone 717, o-Ketonsäuren 725, Zuckerarten 727, Alkylenoxyde 760, Oxyazovbdgn. 873, Azovbdgn. 878, Nitrosovbdgn. 899, 900, Nitrovbdgn. 918, Doppelbdg. 954, dreifache Bdg. 972.
Phenylhydrazincarbamat 878.
Phenylhydrazinsulfosäure 648.
Phenylhydrazone 644, Rein. 648, Phenylhydrazin, Zersetz. 648, Red. 648. — Siehe auch Hydrazone.
Phenylhydrazonhydrate 644.
Phenylhydroresorcylsäurenitril 577.
Phenylisochinolin 413.
Phenylisocrotonsäure 957.
Phenylisocyanat, D. 567, u. Enole 509, Hydroxyl 565, Mercaptane 566, Aktivierung 566, u. Methoxyl- u. Äthoxylgr. 739, Amine 777, Diazoaminoverbindgn. 869, Hydrazovbdgn. 892, Oxime 910, 911.
Phenyljodidchlorid 964.
Phenyllactazame 725.
Phenylmaltosazon 728.
Phenylmercaptan 722, 724.
Phenylmethylpyrazolon 596, 801.
Phenylnaphthalindicarbonamidsäure 851.
Phenylnaphthylcarbithiosäure, Pb-Salz 249.
Phenyloxytriazolcarbonsäureester 511.
Phenylparaconsäure 14.
Phenylpentensäure 957.
Phenylphentriazon 796.
Phenylpropiolsäure 426, 585.
Phenylpseudoharnsäure 778.
Phenylpyrazole 715.
Phenylpyridintricarbonsäure 999, 1015.
Phenylpyrrolin 771.
Phenylsemicarbazid 672.
Phenylsemicarbazone 672.
Phenylsenföl 892.
Phenylsulfochlorid = Benzolsulfochlorid.
Phenylurethan 567.
Phenylurethane 565.
Phloroglucin, Ätherif. 492, 520, Probe 732, Reaktion d. Methylenäther 753, Prüf. auf Diresorcin 754.
Phloroglucincarbonsäuren 497, 586, 613, 614.
Phloroglucine 497, 508.
Phosgen = Chlorkohlenoxyd.
Phosphor, Best. 257, 291, 1008, Rein. 745, als Katalys. 409.
Phosphorchloride als Kr.-Mittel 15.
Phosphorhaltige Vbdgn., El. An. 182, 183, 184.
Phosphormolybdänsäure 804.
Phosphoröl 294.
Phosphoroxychlorid z. Acetyl. 522, 524, 529.
Phosphorpentachlorid z. Vers. 499, u. o-Oxysäuren 632, Beckmannsche Uml. 908.
Phosphorpentasulfid 768.
Phosphorpentoxyd z. Tr. 19, 21, 24, 94, 95, Rein. 95, z. Acetyl. 529.
Phosphorsäure, Best. 258, 294, z. Acetylbest. 544, Metaphosphorsäure 780.
Phosphorsulfochlorid 780, 817.
Phosphortrichlorid u. prim. Alkohole 469, sek. 471, tert. 471, z. Acetyl. 524, u. Aldehyde 698, Amine 817.
Phosphorwolframsäure 315, 804.
Phosphorylierung 780.
Phthalaldehydsäure 639, 662.
Phthalate, racem. Spalt. 467.
Phthaleinreaktion 628.
Phthalestermethode 466.
Phthalestersäuren z. Rein. 440.
Phthalid 579, 635, 638.
Phthaliddimethylketon 636.
Phthalidmethylphenylketon 636.
Phthalimid 858, 859.
Phthalonsäure 104, 722.
Phthalsäure, Ester, Kr. 30, 1000. — Saure 466.
Phthalsäureanhydrid, Kr. 30, z. Zers. Semicarbazone 399, u. prim. Alkoh. 466, γ-Ketonsäuren 725, Thiosemicarbazone 674.
Phthalsäuren, subst. Umkr. 25.
Phthalylchlorid 909.
Phylline 20.
Physikalische Konstanten 100.
— Methoden z. Mol.-Gew.-Best. 326.
— — z. Konst.-Best. von Enolen 518.
Phytadien 466.
Phytansäure 469.
Phyten 466.
Phytol 50, 466, 568, Reihe 419.
Phytosterin 103.
Piazthiol 765.
Picen 415.
Picolin 550.
Picoline 31.
Picolinsäure 395, Amid 854.
Pikramid 39, 173.
Pikrate 39, v. Basen 800, v. Oxoniumbasen 39, z. Rein. 412, 648, aus Trinitroanisol 822.
Pikrinsäure, Add.-Prod. 39, El. An. 173, u. Toluolsulfochlorid 553, Phenylisocyanat 566, Titr. 596, 603, 800, u. Basen 800, Red. 916, 920.
Pikrolonsäure, D. 801, Salze 295, 801.
Pikrylchlorid 39, 553, 780, 909.
Pikrylhydrazone 658.
Pilocarpidin 837.
Pilotysche Säure 691, 693.
Pimelinsäure 426.
Pinakone 440.
Pinen 939.
Pinenglykol 418.
Pinonsäure 418.
Pinsäure 458.
Pinylamin 911.
α-Pipecolin 87.
Piperazin 415, 781.
Piperidin 408, 411, 415, 537, 557, 639, 816.
Piperidinderivate, Dehydr. 410.
Piperidylhydrazin 887.
Piperinsäure 417.
Piperonal 417, 420, 597.
Piperonylpyrazolincarbonamid, U-Salz 312.
Piperonylsäure 753.
Pipette von Beckmann 340. Landolt 136, Ostwald

136, 151, 351, Schweitzer u. Lungwitz 152.
Platin, Best. 295, 1006, 1009, in tellurh. Subst. 310, Asbest 167, Doppelsalze 803, 1009, Umkr. 13, 17, An. 213, 221, 296, explos., An. 295, 881, d. Betaine 845, Hydrazine 881.
Platinmercaptide 928.
Platinmohr (Platinschwarz) z. Dehydr. 416, D. 943, 1024, z. Red. 943.
Platinquarz 177.
Platinschwamm f. El. An. 167.
Platinstern siehe Kontaktstern.
Platintetraeder 353.
Polymerisation d. Alkohol 18, d. $CHCl_3$ 22.
Polyosen, Hydrolyse 528, 726.
Polypeptide 594, 784.
Popowsche Regel 400.
Porphyrinogen 664.
Präzisionshahn 64, 351.
Prolin 1020, 1022.
Propargylalkohol 971.
Propenylderivate u. Pikrinsäure 39.
Propenylgruppe 940, 958.
Propionaldehyd 948.
Propionsäure 458, Anhydrid 558, Chlorid 558.
Propionylierung 558, reduz. 446, 1017.
Propylalkohol, Kr. 18.
Propyläther, An. 751.
Propylenoxyd 757.
Propylidenessigsäuredibromid 42.
Propylisopropyläther 756.
Propyljodid 751.
Protalbinsäure 946.
Protocatechualdehyd 481.
Protocatechusäure 753, Umkr. 25, Hydrol. d. Salze 56.
Pseudoammoniumbasen 828.
Pseudobaptisin 17.
Pseudobasen 761.
Pseudobetaine 848.
Pseudobutylamin 782.
Pseudocumol 406.
Pseudoester 610, 746.
Pseudojodalkylate 827.
Pseudokodeinon 708.
Pseudonitrole 470, 914.
Pseudophenylessigsäure 861.
Pseudosäuren 509, 636, 717, 858, 915.
Pulegon 685.
Purine 412, 1020.
Purpurin 14.
Pyknometer von Brühl 150, 151, Eichhorn 151, Minozzi 149, Ostwald 149, Perkin 149, Sprengel 149.
Pyrazin 415.
Pyrazole 398, 647, 714, 715, 861.
Pyrazolidone 955.
Pyrazoline 715, 861.
Pyrazolinreaktion 715.
Pyrazolone 707.
Pyren 4, 40.
Pyridazin 586.
Pyridin, Rein. 11, 31, Kr. 30, 532, Tr. 30, 96, 570, f. Acetyl. 530, Benzoyl. 550, Vers. 561, Lös. 564, 570, 579, 595, 631, 632, 646, 1018, u. Doppelbdg. 958, Jodmethylat 571, 751.
Pyridinamidosäuren 859.
Pyridinbasen 30, 96.
Pyridinbetain 842.
Pyridincarbonsäuren, Isolieren 394, Est. 580, 606, Stabil. 586, Ester-Isol. 609, u. Halogenalkyl. 614, Jodmethylattitr. 751.
Pyridinderivate, Smp. 120, Umkr. 13, N-Best. 203, Eisenreakt. 482, orthohydrox. 504, parahydr. 507; der $\alpha$-Reihe 210, 483, 586, 614, 975, $\gamma$-Reihe 975.
Pyridindicarbonsäureamide 856.
Pyridinhydrat = Cespitin.
Pyridinketone 440.
Pyridone siehe Oxypyridine.
Pyridylcarbinole 440.
Pyrogallol 495.
Pyrogallole 507.
Pyrokomenaminsäure 482.
Pyromekazonsäure 482.
Pyrone 667.
Pyrrol 684, 716.
Pyrrolaldehyd 693, 694.
Pyrrolcarbonsäuren 483, 584.
Pyrrolderivate 41, Nachw. v. N 189, u. Hydroxylamin 664.
Pyrrolidincarbonsäure 805, Amid 850.
Pyrrolreaktion 716.
Pyrroporphyrin 521.
Pyryliumvbdgn. 277.

Quarz 173.
Quarzglas 171.
Quarzsand 173, 319.
Quaternäre Ammoniumsalze 847.
— aliph. Hydrazine 882.
— Basen, Best. 832.
Quecksilber, Best. 296, b. Absp. v. Sulfogr. 456, z. Sulfon. 980, f. Kjeldahl 202, z. Rein. v. $CS_2$ 24, Oxyd 195, 881, 882, 883, 892, 896, Acetat z. Dehydr. 410, Chloriddoppelsalze, Cl-Best. 217, 1006, Bromiddoppelsalze, Br-Best. 217.
Quecksilbersalze f. Eiweißfäll. 7, u. Acetylene 971.
Quecksilberverschluß nach Marek 163, Siemens u. Halske 422.
Quercetin 326.
Quercit 402.

R-Salz 489, 788.
R-Säure 796.
Raffinose 653, 737.
Reaktion von Anderson 803.
— Angeli u. Rimini 691.
— Bacovesco 478.
— Baeyer 933.
— Bittó 679, 680.
— Bülow 884.
— Cannizzaro 688, 689, 760.
— Chancel 471.
— Curtius u. Struve 639.
— Dakin 462.
— Denigès 471.
— Doebner 693.
— Ehmich 231.
— Ehrlich u. Sachs 708.
— Einhorn 695.
— Gabriel 858.
— Grignard 457, 476, 522, 570, 761, 929.
— Hell 467.
— Jaroschenko 469.
— Konowalow 915.
— Krafft 462.
— Lassaigne 188.
— Lauth 766.
— Legal 679.
— Lieben 401.
— Liebermann 483, 887, 898, 904, 912.
— Marsh 231.
— V. Meyer u. Locher 465, 471.
— Michael u. Ryder 698.
— Molisch 730, 731.
— Neubauer 934.
— Nölting 633.
— Perkin 688, 721.
— Sabatier u. Senderens 477.
— Sandmeyer u. Gattermann 790.
— Scholl u. Bertsch 505.
— Schotten u. Baumann 519, 546, 549, 550, 551, 562, 770, 771, 772.

Reaktion von Seliwanoff 730, 731.
— Siegfried 808.
— Skraup 483.
— Stephan 466.
— Tafel 885.
— Tschugaeff 476, 570, 930.
— Vohl 231.
— Vorländer 696.
— Wallach 630.
— Wienhaus 473.
Reaktionsfähigkeit, Einfl. v. Kernsubst. 455 ff., 973 ff., 1024, Katalysatoren 457.
Reduktion durch hochsied. Lös. 28, mit Zinkstaub 941, Jodwasserstoff 450, 942, — u. Zn 451, u. P. 941, Na u. Alkohol 632, 634, 940, Amylalkohol 941, — elektrolytische 940, 941, Na 941, Aluminium 941, Amalg. 943, Platin 941, 945, Palladium 941, 945; von tert. Alkoholen 472, 473, Aldehyden 440, 452, Aldosen 441, Azokörp. 873, 877, Carbonylgruppen 452, Chinonen 452, Diazok. 866, Doppelbdg. 940, Hydrazonen 453, Hydrazovbdgn. 892, Ketonen 438, 452, Ketosen 441, Lactonen 639, Methylenäther 752, Nitrilen 833, Oximen 911, o-Oxysäuren 632, m-Oxys. 634, Säureamiden 857, Semicarbazonen 453, Terpenen 406.
Reduktionsmittel z. Entf. v. Verunr. 9.
Reduktionsmethoden 438.
Reduktionswirkung von Aldehyden 681, Alkylenoxyden 760, Aminen 682, Phenolen 682, Phenylhydrazin 873, 900, 918, 921.
Reduzierende Acetylierung 442, 1017.
— Alkylierung 446.
— Benzoylierung 446, 1017.
— Kalischmelze 429.
— Propionylierung 446, 1017.
Reduziersalz 662.
Reduzierter Schmelzpunkt 101.
Regel von Armstrong u. Wynne 979.
— Carnelley u. Thomsen 44, 145.
— Grieß 506.
— Holleman 978.
— Liebermann u. Kostanecki 504.
Regel von Markownikoff 939.
— Popow 400.
— Schulze 9.
Reimannsche Wage 153.
Reinigungsmethoden f. org. Substanzen 38.
Resacetophenon 532.
Resorcin 432, 698, 730, 754.
Resorcinbenzein 18.
Resorcincarbonat 695.
Resorcinkohlensäurehydrazid 695.
Resorcinreihe 505.
β-Resorcylsäure 560, 614.
Restmethode 540.
Resubstitutionen 455.
Reten 39, Chinon 712, Dekahydrür. 415.
Rhamnetin 746.
Rhamnose 653, 729, 733.
Rheïn 1000, 1018.
Rhodanammonium 812, 813.
Rhodanate 799.
Rhodanide 868.
Rhodeose 653.
Rhodinol = Geraniol.
Rhodophyllin 20, 35, 171.
Ribose 648.
Ringbildung 795.
Ringerweiterungen 783.
Ringsprengungen 795, 940.
Ringverengerungen 783.
Rohrzucker 737. — Siehe auch Zucker, Kandiszucker.
Rosindone 445, 831.
Rosindonoxim 664.
Rosinduline 831.
Rosolsäure 595.
Rubidium 269, 301, Salze 594.
Rufol 492.
Rührer nach Beckmann 340, 341.
— Kaiser 341.
— Meyerhofer 138.
— Moufang 342.
— Stobbe u. Müller 342.

Säbelkolben 68, 69, 71.
Saccharin 597, 638, 1006.
Saccharinsäure 729.
Saccharose = Rohrzucker.
Safranine 831.
Safraninreaktion 815.
Safranone 662.
Safrol 755.
Salbenartige Substanzen, Smp. 114.
Salicylaldehyd 508, 597, 692, 697, 896.
Salicyloanthranilsäure 480.
Salicylsäure 480, 585, Reihe, Eisenchloridreakt. 481, Est. 606, Ester 558, 1012, Amid 596, Hydrazid 596. — Siehe auch Oxybenzoesäuren.
Saligenincarbonsäure 482.
Salmiak als Kat. 643.
Salol 610.
Salpetersäure z. Rein. 9, z. Umkr. 15, 38, 999, z. Ox. 393, 394, 401, Entf. 394, Ester, Aufbew. 93, An. 207, z. Dehydr. 414, u. dreifache Bdg. 425, u. Alkohole 471, z. Vers. 499, u. sek. Säuren 592, z. Est. 606, u. Zucker 726, f. Diaz. 793.
Salpetersäurereaktion 898, 924.
Salpeterschwefelsäure 394.
Salpetrige Säure z. Rein. 9, z. Dehydr. 414, u. Phenole 483, 506, u. Methylenketone 708, u. Amine 783, 784 ff., 1019, Diamine 798, Aminopyridine 799, Imide 817, tert. Amine 818, 820, Hydrazine 880, 881, 882, 883, 886, aliph. Nitrok. 914, Ester 902.
Salzsäure z. Umkr. 15, Best. 223, z. Dehydr. 414, f. Absp. v. Sulfogr. 456, f. Acetyl. 529, 530, z. Vers. 539, 540, f. Est. 603, α-Oxysäuren 630, β-Oxysäuren 631, Lactone 639, u. Zucker 727, Vers. Nitrile 833, Beckmannsche Uml. 908.
Salzsäure-Äther 20, 833.
Samarium 301.
Santalin 444.
Santalol 559.
Saponin 171.
Sauerstoff, D. 163, Absorption 207, Best. 301, 1015, Aktiv. d. Aldehyde 681, Aktiver Best. 923, 924, z. Dehydr. 409, z. Ox. bei Gegenw. v. Katalys. 409.
Saure Acetylierung 522, 523.
— Alkylierung 492.
— Benzoylierung 546.
— Esterifizierung 603.
— Methylengruppen 705.
— Salze 594.
Säureamide 36, 155, D. 581, Nachw. 848, Best. 850, Hydrolyse, Best. 851, Abbau 853, u. Natriumamid 826.
Säureanhydride 626, Rein. 26, D. 53, Best. 627, addit. Reakt. 626, u. $NH_3$, Anilin 627, Zinkäthyl 627, Hydroxylamin 628, Hy-

drazinhydrat 628, Phthaleinreakt. 628, Phenylhydrazin 628, 647.
Säureanilide 583, Farb.-Reakt. 885, aus Anhydr. 627.
Säurebromamide 853, 855.
Säurechloride, Rein. 26, An. 222, organ. u. mehrw. Alkohole 478, u. Enole 510, D. mit $SOCl_2$ 554, 580, CO-Absp. 590, z. Est. 610, u. Hydrazine 881, 884.
Säurecyanide R · COCN u. Phenylhydrazin 644, 883.
Säuregemisch-Veraschung 223, 321.
Säurehydrazide 583, Abbau 457.
Säureimide 857.
Säuren, Kr. aus $NH_3$-Wasser 56, Verest. d. Koch. m. Alkoholen 17, 25, aliphat. Kalisch. 431, Leitf. 617. — Siehe auch Carbonsäuren.
Säurenitrile siehe Nitrile.
Säurespaltung 723.
Säuretoluide 583.
Scandium 303.
Schäffer-Säure 492, 796, -Salz 789.
Schäumen, Verhindern 85.
Schiffsche Basen 721, 827.
Schleimige Niederschl., Absaug. 48.
Schleimsäure 522, 527, 727.
Schmelzpunkt, Best. 100, der Hydrazone u. Osazone 105, Chloroplatinate 105, Benzoylaminosäuren 772, Best. u. d. Mikroskop. 115, mit elektr. Strom 116, niedrig schmelz. Subst. 113, 1004, hygrosk. Subst. 118, 1005.
Schmelzpunktsapparat von Anschütz u. Schultz 107.
— Christomanos 117.
— Landsiedl 108.
— Maquenne 118.
— Piccard 110.
— Roth 108.
— Schwinger 112.
— H. Thiele 119.
— J. Thiele 109.
Schmelzpunktsregelmäßigkeiten 120.
Schuller-Steine 48.
Schüttelvorrichtungen 54, 944, 945, 950.
Schützen von $NH_3$- u. OH-Gruppen 395, Aldehydgr. 419.
Schutzkolloide 946, 947.
Schwebemethode 12.
Schwefel, Nachw. 231, 1010, Best. 180, **231**, 994, 997, 1008, Best. im Leuchtgas 241, im Handelsbenzol 241, in Thioharnstoffen 931, bleischwärzender 252, z. Dehydr. 410, Senfölreakt. 762.
Schwefeldioxyd z. Entfärben 5, flüss. z. Umkr. 16, z. Est. 611, z. Fällen v. Aminosäuren 855, z. Red. 925, 926.
Schwefelhaltige Substanzen, N-Best. 195, Methoxylb. 749, 750.
Schwefelkohlenstoff, Kr. 24, Rein. 24, Entf. 27, u. Amine 762, 823, Semidine 895.
Schwefelsäure z. Rein. 10, z. Umkr. 13, 15, — maßanal. Best. 243, z. Absp. von Sulfogr. 456, z. Acetyl. 527, z. Vers. 540, f. Est. 603, u. α-Oxysäuren 630, 721, Äther 756, f. Diaz. 793, rauchende 885, z. Tr. 98, Sulfon. 979, Vers. Nitrile 834, 835, Dampftension 870, Nitrosovbdgn. 900, Beckmannsche Uml. 908, Uml. von unges. Säur. 957.
Schwefeltrioxyd 784.
Schwefelwasserstoff z. Entfärb. 5, Farb.-Reakt. 814, u. Doppelbdg. 956.
Schwefelwasserstoffmethode 598.
Schweflige Säure z. Rein. 10, Add. 956.
Schweiß 226.
Schwer flüchtige Substanzen Dest. 80.
— lösliche Substanzen, Entfärb. 5, Umkr. 35.
— verbrennliche Substanzen, El. An. 166, 777, N-Best. 195.
Schwimmer, versenkter 142.
Schwimmexsiccator 93.
Scoparin 551.
Seignettesalz 877.
Seitenketten, Aboxydieren 395.
Selbstzersetzung von Hydrazonen 646, Oximen 662.
Selen 303, 1009, 1010, z. Dehydr. 410.
Selenazolverbindungen 303.
Selendioxyd 524.
Selenoxen 303.
Selenverbindungen, Hal.-Best. 216.
Semicarbazid 399, 667, freies D. 668, An. 673, u. 1, 2-Diketone 712, 1, 3-Diketone 714, 1, 4-Diketone 719.
Semicarbazidmethode 673.
Semicarbazone 647, **669**, An. 673, Umkr. 31, Zers. 399, Red. 453, Spalten 672, von Brenztraubensäureestern 478, 671, z. Char. von Ketons. 616, Zuckerarten 671, aus Oximen 671, u. Hydroxamsäuren 671, u. Phenylhydrazin 672, Anilin 672.
Semidinumlagerung 893.
Semioxamazid 677, 705, 735, Best. 673, D. 677.
Senföle 814, 929, Best. 930.
Senfölreaktion 762.
Serin 805, 1020.
Serum 273.
Siedepunkt 61, 121, Best. mit klein. Subst.-Mengen 122ff. Regelmäß. 131, Erhöhung, Best. f. M.-G. 349, bei Unterdruck 375.
Siedestäbchen 122.
Siedeverzug 63, 75, 122, 203, 353, 734.
Silber 306, 674, 1008, 1009, f. Aschenbest. 318, f. Kalisch., Katal. 433, f. $CO_2$-Absp. Katal. 588, Best. in Acetylenderiv. 973, Entf. von Selen 306, Entf. von Schwefel 307.
Silberacetat 411.
Silbercarbonat 729.
Silberjodat 302.
Silbermethode 831.
Silbernitrat 106, 763, 973.
Silbernitrit 783, 807.
Silberoxyd 729, z. Alkyl. 496.
Silberpermanganat 390.
Silbersalze, D. 36, Zers. 588, z. Bas.-Best. 593, Anal. 307, 674, 973, 1006, von Thioharnstoffen 932.
Silberspiegelreaktion 681, 760, -Lösung f. 681.
Silbersulfat 411.
Silicium 308.
Siliciumphenylchlorid 309.
Siliciumtetrachlorid 98.
Silicobenzoesäure 309.
Silicoheptylkohlensaures Natrium 308.
Silicowolframsäure 804.
Silvestren 406.
Skatol 415.
Sobrerol 418.
Sodalösung z. Kr. 14.
Sodaquarz 245.
Solvate 34.
Solventnaphtha 21.

Sorbinose = Sorbose.
Sorbit 441.
Sorbose 729.
Spalten von Azokörpern 876, 892, 897, von Hydrazonen, Osazonen 659, 728, Dioxysäuren 419, Bromphenylhydrazonen 650, Benzylphenylhydrazonen 654, Oximen 662, Semicarbazonen 672, Thiosemicarb. 674, Arylsulfonamiden 774, Hydrazinen 887, Hydrazovbdgn. 892, Ammoniumsalzen 941.
Spartein 97.
Spektroskopische Unterscheidung von Aldehyden u. Ketonen 698.
Spezifisches Gewicht, Best. 149, von sulfos. Salzen 144.
Sprengung von Doppelbdg. 416ff.
Spriteosin 493.
Stabilitätsverhältnisse der Oxime 910.
Stachyose 737.
Stammsubstanz, Ermittlg. 389.
Stärke 727.
Stärkelösung, D. 275.
Stearinsäure, Kr. 26, Bild. 462, Lösl. 579, Ester 558, Anhydrid, Chlorid 559.
Stearolsäure 425.
Stearoxylsäure 425.
Stereoisomere Hydrazone 658.
— Oxime 906 ff.
Sterische Beeinflussung der Alk. 616, 825.
— — der Carboxylabspaltung 583 ff.
— — der Abspaltung von Sulfogruppen 434, 455.
— — der Semidinbildung 897.
— Behinderung der Acet. von Aminen 769, von Hydroxyl 532, Imiden 819.
— — der Alkoholaddition 953.
— — der Alkyl. von Basen 825.
— — der Amidbildung 582.
— — der Azofarbstoffbildg. 869.
— — der Benzoylierung 771.
— — der Betainbildung 614.
— — der Bülowschen Reaktion 885.
— — der Diazotierung 798.
— — der Esterbildung 607, aus Säurechloriden 611, Anhydriden 627.
Sterische Behinderung der Fluoresceinreaktion 505.
— — der Halogenaddit. 936.
— — der Hydrazonbildung 647, 717.
— — der Kondensation von Aldehyden mit Methylenketonen 706.
— — der Nitrosierung 821.
— — der Oximierung 662, 663, 717.
— — der Reduktion von Nitrokörpern 919.
— — der Ringbildung 725.
— — der Semicarbazonbildung 671.
— — der Verseifbarkeit von Nitrilen 834.
— — der Verseifbarkeit von Säureamiden 851.
Stibäthyl 255.
Stickoxyde u. Doppelb. 955.
Stickstoff, Nachw. 188, Best. n. Dumas 190, Scholl 195, Blau 195, Gehrenbeck 200, Varrentrapp u. Will 200, Kjeldahl 202, 647, Eckert 204, Schiff, Ronchèse und Bennett 204, Dennstedt 205, Pregl 983, 986, D. 969.
Stickstoffhaltige Substanzen, El. An. 167.
Stickstofftetroxyd 420.
Stickstoffzahl 879.
Stilbazole, B. 975.
Stilbazoniumbasen 897.
Stilben 39, Bildung 975, Chinon 879, 880.
Strigauer Erde 6.
Strontium 309.
Strychnin 885, 948.
Strychninperoxyd 925.
Stuppfett 40.
Styphnate 39, 40.
Styphninsäure = Trinitroresorcin.
Styrazin 964.
Styrol 940, 942.
Styrylhydantoin 819.
Suberon 520, 783.
Suberylmethylamin 783.
Sublimieren 50, z. Kr. 41, im Einschmelzr. 53, Kathodenl.-Vak. 53.
Sublimierende Substanzen, Smp. 111, 119.
Substituenten, Einfluß auf Reaktionsf. 973.
Substituierte Phenylhydrazone 648.
Substitutionsregeln 976.
Succindialdehyd 759.
Sulfanilsäure 486, Na-Salz 789.
Sulfhydrate 598.
Sulfieren 976, 979, 980.
Sulfinsäuren 868.
Sulfitverbindungen 684. Siehe auch Bisulfitvbdgen.
Sulfobenzoesäure 435.
Sulfoessigsäure 528.
Sulfogruppe, Ers. d. OH 434, durch CN 434, durch COOH 435, durch $NH_2$ 436, Cl 436, 1016, Absp. 455, Ers. durch Aryl 456.
Sulfoharnstoff 210.
Sulfoharnstoffe 896.
Sulfone 248.
Sulfopersäuren 924.
Sulfosäuren, Umkr. 13, Beständ. Alkalisalze 38, Zers. d. Wasserdampf 84, 455, Lösl. Zahl 144, u. Dimethylsulfat 496, u. $SOCl_2$ 1016, Anal. 932, Anhydride 1017.
Sulfozimtsäure 456.
Sulfurylchlorid 784.
Superoxyde im Äther 19. Siehe auch Peroxyde.
Suspensionen, Entf. 8.
Sylvan 455, 759.
Synaldoxime 906 ff.

Tabelle zur Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer 331ff.
— — nach Bleier u. Kohn 336.
— der Gefrierpunktskonstanten 348.
— — Konstanten der Alkylamine 838.
— von Obach 620, 621.
— von Rimbach 127ff.
— der Siedekonstanten 385.
— zur Stickstoffbestimmung nach Dumas 198 f.
— der Tensionen von Benzol-Wasserdampf 700.
— zur Wasserstoffbestimmg. nach Baumann 604f.
Talk 6.
Tanaceten 939.
Taririnsäure 426.
Tartrazin 712.
Taurin 154.
Tautomerie 509.
Teerfarbstoffe, An. 319.
Teilungskoeffizient 54.
Tellur 310, 1010.
Tellurmethyljodid 310.
Tellurplatinvbdgn. 310.
Tellurtriäthyljodid 310.
Terephthalaldehyd 393.
Terephthalsäure 25, 435.
Terpenalkohole 470, 473, 493, 525, 568, 952, 953, Lös. 14.

Terpene 43, 403, 405, 417, 568, 861.
Terpenisoxime 43.
Terpenketone 403, 439 (Red.), 665, 959.
Terpenkohlenwasserstoffe 959.
Terpenolacetat 899.
Terpentinöl 31, 525.
Terpindiacetat 528.
Terpinenderivate 49.
Terpineol 417, 418, 525, Acetat 528, Naphthylurethan 568.
Terpinole 959.
Tertiäre Alkohole siehe Alkohole.
— Amine 768, **820**, 869.
— Säuren 585.
Tetraacetylglucosepyridiniumbromid 43.
Tetraäthyldiaminobenzophenon 439.
Tetraäthyltetrazon, Pt-Salz 295.
Tetrabromanthrachinon 432.
Tetrabrombenzol 408.
Tetrabrombenzonitril 835.
Tetrabrombenzoylchlorid 611.
Tetrabrombiresorcin 546.
Tetrabromdimethylcumaron 407.
Tetrabromkohlenstoff 403.
Tetrabromkresol 407.
Tetrabrommorinäther 493.
Tetrabromphenoltetrachlorphthalein 213.
Tetrabromphenylhydrazin 658.
Tetrabromxylol 395.
Tetrachloräthan 23, 24.
Tetrachlorhydrodiphenazin 28.
Tetrachlorisocymol 395.
Tetrachlorkohlenstoff **22**, 563, Rein. 22, 962, Verdünn. 426.
Tetrachlortoluol 395.
Tetrachlorxylol 395.
Tetrahydroacridon 409, 415.
Tetrahydrobenzol 416.
Tetrahydroberberin 409.
Tetrahydrobiphenylenoxyd 760.
Tetrahydrocarbazole 412.
Tetrahydrochinaldin 411.
Tetrahydrochinolin 408, 410, 415.
Tetrahydrochinolincarbonsäure 411.
Tetrahydrogeraniumsäure 418.
Tetrahydrojonon 948.
Tetrahydronaphthochinolin 411.
Tetrahydrooxychinolin 847.
Tetrahydropapaverin 17.
Tetrahydropyrone 665.
Tetrajodhistidinanhydrid 12.
Tetramethylammoniumchlorid 42.
Tetramethyläthylennitrosochlorid 899.
Tetramethyldiaminobenzaldehyd 508, 647.
Tetramethyldiaminobenzhydrol 103.
Tetramethyldiaminobenzophenon 439.
Tetramethyldiaminotriphenylmethan 722.
Tetramethyldianthrachinonyl 432.
Tetramethylenoxyd 758.
Tetramethyloxeton 758.
Tetramethylpyrrolincarbonamid 856.
Tetranitrodichlorazobenzol 28.
Tetranitrohydrodiphenazin 28.
Tetranitromethan 935.
Tetranitronaphthalin 15.
Tetranitrosobenzol 900.
Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin 15.
Tetraoxyanthrachinon 505.
Tetraoxychinon 578.
Tetraoxypyridin 482.
Tetraoxysäuren 417.
Tetraphenylzinn 317.
Tetrasalicylid 11, 633.
Tetratolylhydrazinantimonpentachlorid 255.
Tetrazone 691, 717, 881, 886.
Tetrinsäure 577, 596.
Tetronsäure 577, 596.
Thallin 483.
Thallium 311.
— Dialkylverbindungen 311.
Thalliumhaltige Substanzen, El. An. 182.
Thein 16.
Thenoylbenzoesäure 610.
Thermometer, Prüfung 134, nach Beckmann 338, n. Landsberger 360.
Thermostaten 136f., 618.
Thiazime 831.
Thiazine 842.
Thiazol 804.
Thienylglyoxylsäure 722.
Thioamide 930.
Thiobenzilsäure 590.
Thiobiazolbildung 698.
Thiocarbonylchlorid 814.
Thiocumarin 664.
Thiodiazoldicarbonsäure 586.
Thioessigsäure 768.
Thioflavanone 667.
Thioformamid 930.
Thioformtoluid 1006.
Thioharnstoffe 812, 930, An. 249, 931.
Thiohydantoin 680.
Thioniumsalze 804.
Thionylamine 763.
Thionylaminobenzoesäureester 765.
Thionylaminreaktion 764.
Thionylanisidin 765.
Thionylchlorid, z. Rein. 10, z. Umkr. 15, z. Tr. 98, und alkoh. Hydroxyl 1018, tert. Alkoh. 473, z. Acet. 524, z. D. von Säurechloriden 554f., 562, 580, Entf. 555, Rein. 556, Anhydridb. 580, Einw. auf Ketons. 580, α-Oxysäuren 630, p-Oxys. 634, Lactone 639, Ketonsäuren 722, Sulfosäuren 436, 1016, Nitrok. 1023, prim. Amine 763, sek. Am. 816, Betaine 845, Hydrazine 881, 885, z. D. von Säureamiden 581.
Thionylnaphthylamine 764.
Thioparatolylharnstoff 27.
Thiophen, Entf. 27, Prüf. auf 27, Kr. 31, Geschichte 155, Bild. 438.
Thiophenaldoxim 910.
Thiophencarbonsäuren 43, 44.
Thiophenderivate, S-Best. 249, Ox. 398, Farb. Reakt. 484.
Thiophengrün 722.
Thiophenolsulfosäuren 43.
Thiopyrinphosphinsäure 1008, 1009,
Thiosäuren 928, Best. 929.
Thiosemicarbazid 673.
Thiosemicarbazone 673.
Thiosulfatlösung, D. 275.
Thiotetronsäure 577.
Thioverbindungen u. Hydroxylamin 664.
Thordioxyd, Katal. 499.
Thorium 312, Salze 312.
Thoriumacetylaceton 312.
Thuyonsemicarbazone 43.
Thymol 480, 730.
Thymonucleinsäure 726.
Thymotinaldehyd 453.
Tierkohle 4, 999.
Titan 312.
Titanacetylaceton 312.
Titantetrachloridvbdgn. 312.
Titantrichlorid, Best. v. Azok. 877, Titerstell. 877, Nitrosovbdgn. 905, 920, Nitrovbdgn. 919, Chinone 927, Beschl. d. Reakt. durch Säurezusatz 1023, 1024.

Titrieren von Enolen 595, 596, Phenolen 596, Säuren 594, 600, Aminosäuren 578, 597, Estern 788, Oxylactonen 596, Aldehyden 597, Ketonen 597, Oxysäuren 597, Aminen 788, Diaminen 788, Hydrazinen 888.
Tolan 39.
Tolidin 765.
Tolidinderivate, gechlorte 30.
Tollens Reagens 681.
Toluchinon 647.
Toluidine, Best. 789, Trenn. 1000.
Toluol, Rein. 27, Kr. 27, 28, 635.
Toluolsulfochlorid, Rein. 553, und OH 553, Amine 773.
Toluylendiamin 710.
Toluylsäuremethylester 349.
Tolylhydrazone 646.
Ton 6.
Tonerde, gewachsene 7.
Tonerdebeize 504.
Toxikolog. Untersuchgn. 251.
Traubenzucker = Glukose.
Trehalose 727.
Trennung von Alkoholen und Aldehyden 441, von Alkoh. u. Ketonen 440, von ungesätt. Säuren u. Oxysäuren 459, 461, von Hydraziden 886, hydroxylhaltiger Substanzen von Kohlenwasserstoffen 477, schwer u. leicht veresterbarer Säuren 17, 608, hochmol. Fettsäuren 1001, aromat. u. hydroar. Subst. 40, von Gemischen durch mechan. Op. 12, prim., sek., tert. Basen 773, 822, Leucinfraktion 807, von Cystin u. Tyrosin 804, von Glykokoll u. Alanin 808, o- u. p-Toluidin 1000.
Triacetotriketohexamethylen 653.
Triamine 767.
Triarylcarbinole 34, Chloride 222.
Triäthylamin 838.
Triäthylpyrogallol 479.
Triäthylselenjodid 304.
Triazoldimethylpyrroldicarbonsäure 597.
Triazole 398.
Triazopropionsäureester 863.
Tribenzoylmethylpseudomorphin 557.
Tribenzylarsin 261.
Tribiphenylchlormethan 16.
Tribromanilin 798, 872.
Tribromanisol 746.
Tribromanthrachinon 432.
Tribrombrenztraubensäure 722.
Tribromoxyxylylenjodid 223.
Tribromphenol 349, 494.
Tribromphenylhydrazin 658.
Tribromthiotolene 43.
Tricarbomethoxygallussäure 560.
Tricarbomethoxyphloroglucincarbonsäure 560.
Trichloranisol 746.
Trichloräthylen 23.
Trichlorbenzoylchlorid 611.
Trifluortoluol 281.
Trigonellin 803, 846.
Triketohydrindenhydrat 807.
Triketone 520, 710.
Trimethoxyvinylphenanthren 34.
Trimethylamin 739, 838.
Trimethylbrenztraubensäure 722.
Trimethylbutyrobetain 846.
Trimethylchinolinsäure 483.
Trimethylcolchidimethinsäureester 843.
Trimethyldehydrohexon 759.
Trimethylenalkohol 783.
Trimethylenbromid 782.
Trimethylennaphthalin 40.
Trimethylgallussäure 585.
Trimethylnaphthalin 406.
Trimethyloxydiisocyanbenzol 837.
Trimethylphenyliumjodid 739, 740.
Trimethylphloroglucin 492, 508.
Trimethylplatiniumhydroxyd 295, Jodid 295, Sulfat 295.
Trimethylpropiobetain 846.
Trinitroaminophenol 793.
Trinitroanisidine 793.
Trinitroanisol 822.
Trinitrobenzoesäure 586, 611.
Trinitrobenzol 39.
Trinitrochinolone 15.
Trinitrokresol 919.
Trinitronitramine 780.
Trinitrophenol 531. Siehe auch Pikrinsäure.
Trinitrophenylhydrazin 719.
Trinitroresorcin 39, D. 41.
Trinitrotoluol 28.
Trinitroxylenol 919.
Trioxybenzoesäuren 481.
Trioxyglutarsäure, Ca-Salz 271.
Trioxypicolin 682.
Trioxypyridin 482.
Tripeptide 808.
Triphendioxazin 29.
Triphenylcarbinol 16, 472, 523, 566.
Triphenylchlormethan 16, 556.
Triphenyldinitrowismutnitrat 314.
Triphenylen 415.
Triphenylessigsäure 611, 835, Amid 850.
Triphenylglyoxalin 819.
Triphenylmethan 39.
Triphenylmethanreihe 920.
Triphenylmethyl 16.
Triphenylsilicol 309.
Trisazoverbindungen 877.
Tritolylessigsäure 611.
Trixylylphosphin 291.
Trockene Dest. im Vakuum 79.
Trockenmittel 92, 93, 94, 991.
Trockenschränke 88, 89.
Trocknen von Äther 19, fester Körper 88, im Vak. 90, 991, 1004, von Krystallen auf Tonplatten 48, v. Flüssigk. 95, im App. von Riiber 52, im Leuchtgasstrom 90, im Regenerierungsblock 989.
Tropidin 408, 409.
Tropinon 706.
Tropinpinakon 532.
Truxillsäuren 521.
Trypsin 849.
Trypsinfibrinpeptone 808.
Tryptophan 1020.
Tyrosin 804, 805, 843, 1020.
Tyrosinsulfosäure 482.

Überchlorsäure 529.
Überführen in Derivate 37.
Überhitzer 86, 87.
Überhitzter Wasserdampf 86.
Übermangansäure, Ox. 390, Entf. 391, Ox. Chinolind. 397, 398, Dehydr. 413, Anlag. v. Hydroxyl an Doppelb. 416. Siehe auch Permanganate.
Übersättigte Lösungen 36.
Übersättigung 12, 36, 42, 136. 999, 1000.
Überschäumen, Verhindern von 85, 318.
Überschmelzung 42, 1004.
Übertragungskatalyse 510.
Umestern 18, 494, 616.
Umkrystallisieren 32, unter Druck 35.
Umlagernde Medien 510, 908.
Umlagerung, bei Acetyl. 530, Dehydr. 412, beim Smp. 846, Ersatz von Sulfogruppe durch CN 435, $NH_2$ 436, Kal. 431 ff., Bromadd. 937, Ox. 390, Red. 438, durch JH 450, 451, 942, Br 957, durch Na 10, $H_2SO_4$

957, bei Zn 448, von Acetylenen 972, von Alkylenoxyden in Aldehyde 757, 760, Betainen in Ester 845, 846, Estern in Betaine 846, Ketonsäureestern 610, O-Estern der Enole 526, Hydrazovbdgn. 892, Keto- in Enolform 509, o- u. p-Semidinen 894, von Diphenylbasen 897, Acetylenen 972, unges. Vbdgn. 10, 956, Diazoaminovbdgn. 869, unges. Hydrazone in Pyrazole 647, von O- in N-acylierte Vbdgn. 769, 772, von N-acylierten in O-acylierte 772, Nitrosaminen 818, Oximen 908.
Umlagerung, Beckmannsche, 885, 908, 912.
Umscheiden 49.
Umwandlungsgeschwindigkeit von Synaldoximacetat in Nitril u. Essigsäure 907.
Undecylamin 426.
Ungesättigte Aldehyde 413, 685, 943, 947.
— Alkohole 417, 419, 531, 941, 952.
— Amine 952.
— Ammoniumsalze 941.
— Carbonylvbdgn. 418, 421, 685, 955. Siehe auch unges. Aldehyde u. Ketone.
— Diketone 716.
— Ester 945.
— Hydrazine 886.
— Ketone 418, 672, 682, 685, 941, 943, 947.
— Kohlenwasserstoffe, Entf. 400, Ox. 417, Ozon. 421, Red. 941, 943, Add. 952.
— Lactone 724.
— Methylenäther 752.
— Phenoläther 420.
— Phenole 943.
— Säureamide, Abbau 856.
— Säureester, Rein. 943.
— Säuren, Überf. in Dioxysäuren u. Sprengung d. Kette 416ff., 461, Kalisch. 431, Est. 603, Abbau 856, Halogenadd. 940, Wasseradd. 952, Add. Reakt. 956, Umlag. 956.
— Verbindungen u. Ozon 420, Stickstofftetroxyd 420, Bisulfit 685, Malonsäureester 954, Permanganat 416, Osmiumtetroxyd 934, Alkohol 953, Wasser 952, Hydroxylamin 665, Additionsreaktionen 935, Entf. 406, 408.
Unterbromige Säure 956.
Unterchlorige Säure 821, 955.
Unterjodige Säure 956, 957.
Unterphosphorige Säure 867.
Unterscheidung von Allyl- u. Propenylgr. 958,
— Aldosen u. Ketosen 729.
— aliph. u. arom. Aminen 784.
— Alkylenoxyden u. Aldehyden 760.
— Aminosäuren u. Säureimiden 858.
— Äthern u. Estern 750.
— Azo- u. Diazovbdgn. 873.
— Carboxyl u. Enol bei Tetronsäuren 580.
— Carboxyl u. Hydroxyl in Oxysäuren 569.
— Carboxyl- u. Phenolwasserstoff 603.
— Diaminen 811.
— Hydraziden u. Hydrazonen 884.
— Jodmethyl u. Jodäthyl 740.
— Mono- u. Diaminosäuren 804.
— Nitrilen u. Isonitrilen 836.
— Nitroso- u. Isonitrosoverbindungen 899.
— O-Acetyl u. N-Acetyl 772.
— O-Alkyl u. N-Alkyl 843 f.
— o- u. p-Semidinen 896.
— Pentosen u. Methylpentosen 736.
— prim., sek. u. tert. Alkoholen 477.
— prim., sek. u. tert. Basen 773, 822 f.
— prim., sek. u. tert. Säuren 590.
— Semidinen u. Diphenylbasen 897.
— ungesättigten $\alpha\beta$- u. $\beta\gamma$-Lactonen 639.
Unverseifbare Äther 747.
— Acetylderivate 769.
— Nitrile 835.
— Säureamide 851.
Uramid 777.
Uramidosäuren 809.
Uramil 777.
Uran 313.
Uransalz z. Rein. 313.
Uranylnitrat 519.
Ureidosäuren 777.
Urethane, D. 563.
Urushinsäure 190.

Vakuum, Erzeug. mit Schwefelsäure u. Äther 95.
Vakuumdestillation nach Anschütz 63, 64, 68.
Vakuumdestillation nach Bedford 76.
— Bredt 66, 67, 70, 72.
— Erdmann 76.
— E. Fischer u. Harries 74.
— Kahlbaum 65, 66.
— Krafft u. Weilandt 80.
— Wohl u. Losanitsch 78.
— mit Wasserdampf 84, 85.
— trockene 79, 80.
Vakuumregulatoren 64, 65.
Valeraldehyd 675.
Valeriansäure 454, Chlorid 558.
Valerolacton 638.
Valeron 21.
Valine 805, 1020.
Vanadinsäure 204.
Vanillin, Smp. 102, Bild. 420, 495, Best. 597, 677.
Vanillinsäure 482.
Vegetabilien, F-Best. 281.
Veratrol 500.
Veratroylchlorid 554.
Veratrylaldehyd 495.
Veratrylalkohol 496.
Verbrennung siehe Elementaranalyse.
Verbrennungsofen 165, 180, 185.
Verbrennungsschiffchen nach Dennstedt 205, Kempf 173, Murmann 173.
Verdrängung von Acetyl durch Benzoyl 532, 771, durch Alkyl 18, durch Methyl (Diazomethan) 616.
— Äthoxyl durch Acetyl 532, durch Wasserstoff 521.
— Azo- durch Diazoreste 486.
— Benzoyl durch Acetyl 532.
— Brom durch Chlor 793.
— gegenseitige von Alkylen 616, 827.
— von Hydrazinresten 659. Siehe auch Oxime aus Thiovbdgn.
— Isobutyl durch Acetyl 532.
— der Isonitroso- durch die Hydrazido- u. Phenylhydrazidogruppe 884, 911.
— $NH_2$ durch den Hydrazinrest in Säureamiden 884.
Verdünnen 525, 613, d. Oxalsäure 270, 271, Benzoesäure 319, Phenanthren 760, Naphthalin 448, Acetonitril 613, bei Ox. 391, Einfl. auf Est. 613.
Verdunsten 36.
Verfahren siehe Methode.
Veronal 1005.
Verseifung d. Wasser 532,

533, Lauge 534, schmelz. Kali 535, kalte 535, 537, im Vakuum 536, m. Na-Alkoholat 537, K(Na)-Acetat 537, 545, $NH_3$ 537, Anilin, Piperidin 537, Barythydrat 537, Kalk 538, Magnesia 538, Säuren 539, Salzsäure-Äther 833, nach Wenzel 540, von Methylenäthern 753, Säureamiden 850.
Verunreinigungen, Beeinfl. d. Kryst.-Geschw. 43, d. Smp. 103, u. $SOCl_2$ 555, 1018, Beeinfl. d. Diacetyl. 769.
Verwandlung von Oximen in Hydrazone 911.
Vesuvinreaktion 798.
Vinylacetylen 166.
Vinylalkohol 509.
Vinyläthyläther 500.
Vinylessigsäure 958.
Vinylgruppe 940.
Vorbereitung z. Analyse 3ff.
Vorlagen 69ff., 73, n. Bärenfänger 203.
Vulpinsäure 577.

Wachsalkohole 469.
Wachsarten 469.
Wage von Kuhlmann 981.
— Mohr-Westphal 152.
— Reimann 153.
Wägeglas f. hygr. Subst. 171.
Waldensche Umkehrung 555.
Walker-Erde 6.
Wanderung von O-Acetyl an N 772.
— von N-Acetyl an O 772.
— Doppelbindungen 956, 957, 958.
— von Hydroxyl 829, 831, 847.
— von Methylgruppen 449, 451, 497, 942.
— von Sulfogruppen 979.
Warmwasserapparat 752.
Wasser, Sdp. 135, Rein. 13, für Leitf. 619, als Lösm. 13, 999, Nachw. 99, Best. 52, 99, 570, Leitf. Wasser, D. 619, als Katal. 940. Siehe auch Krystallwasser.
Wasserabspaltung aus mehrwert. Alk. 418.
Wasseraddition 952, 971.
Wasserdampfdestillation 83, Überhitzt. Dampf 86.
Wasserfänger 57, 58.
Wasserstoff, Rein. 944, Best. 182, 200. Siehe auch Elementaranalyse.
— aktiver 574, u. Zinkstaub 447, elektr. entw. f. Absp. d. Sulfogr. 455, typischer d. Amine, Best. 823, u. Doppelb. 940, 943ff., **964**ff., dreifache B. 972.
Wasserstoffsuperoxyd, zum Rein. 10, z. Ox. 396, 401, 1010, α-Oxysäuren 629, Aldehyde 705, 1.2-Diketone 713, Ketonsäuren 722, Nitrile 835.
Wasserstoffzahl 970.
Wein 251, 523.
Weinsäure 34, 754, 1023.
Weinsäureester 609, 754.
Weinsteinlauge z. Klär. 8.
Wismutalkyle 313.
Wismutbestimmung 313, 1010.
Wismutoxyd f. S-Best. 253.
Wismutthioharnstoffrhodanid 314.
Wismuttriphenyl 314.
Wittsche Spaltung 873.
Wolframbestimmung 315.
Wolframsäure 171.

Xanthin 12.
Xanthion 664.
Xanthogenbernsteinsäure 105.
Xanthogensäurereaktion 473.
Xanthon 498.
Xanthonderivate 498, Oxim, Hydrazon 664.
Xanthydrol 667.
Xeroform 314.
Xylan 735.
Xylenole 481.
Xylidin 775, 789.
Xylidinsäure, Zn-Salz 143.
Xylochinon-4.5-dichlordiimid 217.
Xylol 1018, Kr. 28.
Xylosafranine 815.
Xylosazon 49.
Xylose 654, 729, 733.
Xylosebenzylphenylhydrazon 654.
o-Xylylenbromid 781, 816, 821, D. 782, -diamin 815.

Zähflüssige Substanzen 67, 69, Dichtebest. 151.
Zähne, F-Best. 281.
Zentrifugieren 48, 54.
Zersetzliche Substanzen, Smp. 104, 117.
Zersetzungspunkt 105.
Zieglerscher Kolben 87.
Zimtaldehyd 677, 706.
Zimtsäure 422, 584, 856, 940, 949, 953, 964, Chlorid 558.
Zink 316, amalgamiertes 452, f. Red. 924, Pulver gegen Siedeverzug 203.
Zinkacetat 523.
Zinkalkyl 690.
Zinkäthyl 627, 690, 761, 784.
Zinkchlorid, Doppels., An. 316.
Zinkchloridbihydroxylamin 663.
Zinkoxyd, f. Verasch. 319.
Zinkpermanganat 390.
Zinkpikrat 316.
Zinkreagens 275.
Zinksalze 594.
Zinkstaub, z. Dehydr. 415, Oxyd. Wirk. 415, u. tert. Alkohole 447, 473, Wertbest. 918, versch. Wirk. der einz. Sorten 964.
Zinkstaubdestillation 447.
Zinkstaubküpe 443, 445.
Zinn 317, Oxydulnatron 868.
Zinnbromid 349.
Zinnchlorür, z. Rein. 10, z. Kjeldahlbest. 203, Doppels. 317, Red. 867, 868, 873, 877, 916, 924, 926.
Zinnsalz 873.
Zinntetrachlorid, Doppels. 317, u. Oxyketone 500, z. Acet. 529.
Zirkon 318.
Zirkonacetylaceton 318.
Zirkonpikrat 318.
Zucker für N-Bestimmung 200, 203, für Hal.-B. 218, El. An. 169.
Zuckerarten 726, Rein. 10, Alkyl. 497, Benzoylder. 537, Urethane 566, Naphthylhydrazone 656, und Aminguanidin 675.
Zuckerkalk 538.
Zuckersäure 727, 753, 754.