

HANS MEYER

LEHRBUCH DER
ORGANISCH-CHEMISCHEN
METHODIK

I

ANALYSE UND KONSTITUTIONS-
ERMITTLUNG ORGANISCHER
VERBINDUNGEN

VIERTE AUFLAGE

LEHRBUCH DER ORGANISCH-CHEMISCHEN METHODIK

VON

DR. HANS MEYER
O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE
AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT ZU PRAG

ERSTER BAND
ANALYSE UND KONSTITUTIONS-ERMITTLUNG
ORGANISCHER VERBINDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1922

ANALYSE UND KONSTITUTIONSERMITTLUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN

VON

DR. HANS MEYER

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

VIERTE
VERMEHRTE UND UMGEARBEITETE AUFLAGE

MIT 360 FIGUREN IM TEXT



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH 1922

ISBN 978-3-662-35866-5 ISBN 978-3-662-36696-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-36696-7

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.

COPYRIGHT BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG 1922
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1922
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 4TH EDITION 1922

SEINEM VEREHRTEN LEHRER
UND FREUND

HERRN PROF. DR. JOSEF HERZIG
IN WIEN

ZUGEEIGNET VOM VERFASSER

Vorwort zur ersten Auflage.

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

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

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

Anschließend wird das Verhalten und die Bestimmung der doppelten und dreifachen Bindungen abgehandelt und schließlich das Wichtigste 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 Mitbenutzung 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 Windaus¹⁾ — welche im Durchschnitte C = 71.22% und H = 10.06% ergaben — berechtigen in gleicher Weise zur Aufstellung der drei Formeln:

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

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

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

ersetzt.

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 mittels 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, vorliebnehmen 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, ebenso oft Irrtümer als Wahrheiten aufzuzeichnen, denn er kann viele Versuche nicht selbst machen, er muß sich auf anderer Treu und Glauben verlassen und oft das Wahrscheinliche statt des Wahren aufnehmen.“

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

Prag, im April 1903.

Hans Meyer.

Vorwort zur zweiten Auflage.

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

Neu hinzugekommen ist vor allem der „Ermittlung der Stammsubstanz“ überschriebene zweite Teil des Buches, welcher im wesentlichen die Oxydations- und Reduktionsmethoden, einschließlich natürlich der Alkalischemelze, 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 sind¹⁾.

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 andererseits 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 nichtdeutschen 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.“

Vorwort zur vierten Auflage.

Mehrfach geäußerten Wünschen entsprechend habe ich einen größeren Abschnitt „Qualitative und quantitative Bestimmung der wichtigsten Abbauprodukte“ eingefügt, der über eine Anzahl von Verbindungen Rechenschaft gibt, die beim Zurückführen komplizierterer Moleküle auf die Stammsubstanz erhalten werden.

Auch sonst mußten verschiedene Umarbeitungen vorgenommen werden, die den Umfang des Buches wesentlich vergrößern und so seiner Handlichkeit Eintrag tun konnten, zumal ja die Registrierung aller neugewonnenen Erkenntnisse — darunter eine größere Anzahl unveröffentlicher Beobachtungen aus dem Chemischen Laboratorium der Prager Deutschen Universität — viel Raum beanspruchte.

Durch knappere Fassung des Textes und mancherlei Kürzungen, vor allem aber durch kleineren Druck der Formeln und gedrängtere Anordnung der Anmerkungen konnte indes diesem unerwünschten Zustande entgegen gearbeitet werden, so daß trotz der gewaltigen Vermehrung des Inhalts doch der Umfang des Buches um nicht mehr als etwa 130 Seiten zugenommen hat.

Wieder kann ich vielen Fachgenossen aus aller Herren Ländern für Privatmitteilungen und Zusendung von Separatabdrücken danken, die, soweit das möglich war, berücksichtigt wurden.

Auch meine treue Mitarbeiterin, jetzt meine liebe Frau, Dr. Alice Hofmann-Meyer, hat wieder eifrigst beim Lesen der Korrekturen geholfen.

Die Verlagsbuchhandlung Julius Springer hat in der gewohnten musterhaften Weise für Druck und Ausstattung des Werkes gesorgt.

Eine französische Ausgabe ist im Werden.

Prag, September 1922.

Hans Meyer.

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	7
4. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel	9
5. Oxydations- und Reduktionsmittel. — Kondensationsmittel	12
Zweiter Abschnitt: Krystallisieren und Umkrystallisieren	13
I. Auswahl des Lösungsmittels	15
Wasser	16
Anorganische Lösungsmittel	19
Alkohole	20
Äthyläther	23
Aceton und seine Homologen	25
Fettkohlenwasserstoffe	25
Chloroform	26
Tetrachlorkohlenstoff.	27
Chlorierte Derivate des Äthylens und Äthans	28
Schwefelkohlenstoff	29
Aliphatische Säuren und ihre Derivate	29
Lösungsmittel der aromatischen Reihe	32
Pyridin und seine Derivate	35
Weitere Krystallisationsmittel.	36
Mischungen von Lösungsmitteln	37
II. Umkrystallisieren	38
1. Auskrystallisieren	38
2. Krystallisation durch Verdunsten	41
3. Ausfällen von Krystallen	43
4. Überführen in Derivate	43
5. Krystallisation aus dem Schmelzfluß und durch Sublimation	50
6. Impfen	50
III. Prüfung von Krystallen auf Reinheit (Einheitlichkeit)	51
IV. Filtrieren	52
V. Absaugen und Trocknen der Krystalle. — Zentrifugieren	56
VI. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung	57
VII. Umscheiden	58
Dritter Abschnitt: Sublimieren	59

	Seite
Vierter Abschnitt: Ausschütteln und Extrahieren. — Dialyse	63
1. Ausschütteln	63
2. Extraktionsapparate	66
Extraktion fester Stoffe	66
Extraktion von Flüssigkeiten	68
A. Apparat von Kutscher und Steudel	68
B. Extraktionsapparat für spezifisch leichte Flüssigkeiten von Zelma- nowitz	69
C. Extraktionsapparat für spezifisch schwere Flüssigkeiten von Stephani und Böcker	70
3. Dialyse	71
Fünfter Abschnitt: Fraktionierte Destillation	72
1. Allgemeines	72
2. Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck	73
3. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries	84
4. Minderdruckdestillation nach Bedford	86
5. Verfahren von Wohl und Losanitsch	88
6. Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam	89
7. Destillation im sog. Vakuum des Kathodenlichts	90
Sechster Abschnitt: Destillation mit Wasserdampf	96
Fraktionierte Destillation mit Wasserdampf	96
Destillation mit gespanntem Wasserdampf	98
Dampfdestillation unter vermindertem Druck	100
Vakuumwasserdampfdestillation mit überhitztem Dampf	100
Siebenter Abschnitt: Trocknen fester Substanzen und Krystallwasser- bestimmung	102
1. Trocknen bei höherer Temperatur	102
2. Trocknen im Vakuum	105
3. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur	106
4. Weitere Angaben	108
Achter Abschnitt: Trocknen von Flüssigkeiten	109
Nachweis von Feuchtigkeitsspuren in organischen Substanzen	113
Bestimmung von Wasser in Alkoholen	115
Entwässern von Alkoholen nach Young	116

Zweites Kapitel.

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

Erster Abschnitt: Schmelzpunktsbestimmung	117
Allgemeine Bemerkungen	117
Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung in Capillarröhrchen	123
Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz	125
Apparat von Roth	126
Apparat von Landsiedl	126
Apparat von Johannes Thiele	127
Schmelzpunktsbestimmung farbiger oder gefärbter Substanzen	128
Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten un- schmelzbaren Verbindungen	129
Schmelzpunktsbestimmungsapparat für hohe Temperaturen von Schwinger	130
Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luft- empfindlich sind	131
Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen	131
Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen	134
Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen salbenartiger Konsistenz	134
Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop	135
Schmelzpunktsbestimmung mittels des elektrischen Stroms	136
Bestimmung des Schmelzpunkts in der Wärme zersetzlicher oder explosiver Substanzen	137
Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Substanzen	137
Schmelzpunktsbestimmung mittels des „Bloc Maquenne“	138

	Seite
Apparat von Herrmann Thiele	139
Ermittlung des korrigierten Schmelzpunkts	139
Schmelzpunktsregelmäßigkeiten	140
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Siedepunktes	141
Allgemeine Bemerkungen	141
Apparat von Paul und Schantz	142
Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen	143
Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunkts	146
Bestimmung der Dampftension	152
Siedepunktsregelmäßigkeiten	153
Prüfung der Thermometer	157
Dritter Abschnitt: Löslichkeitsbestimmung	157
I. Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten	157
A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur	158
B. Löslichkeitsbestimmung bei höherer Temperatur	162
α) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu	162
Methode von Pawlewski	162
Lysimeter von Rice	163
Verfahren von Tschugaeff und Chlopin	164
Löslichkeitsbestimmung von sehr leicht löslichen Substanzen	166
β) Die Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab	167
C. Fraktionierte Löslichkeitsbestimmungen	167
D. Identifikation und Reinheitsprüfung mittels der Löslichkeitszahl	168
E. Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff	168
Literatur über Löslichkeitsregelmäßigkeiten	169
II. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur	169
Vierter Abschnitt: Bestimmung des spezifischen Gewichts	173
Anwendung des Pyknometers	173
Dichtebestimmung mit der Pipette	175
Anwendung der hydrostatischen Wage	176

Drittes Kapitel.

Elementaranalyse.

Erster Abschnitt: Elementaranalyse	182
1. Geschichtliches	182
2. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Substanzen, die außer diesen beiden Elementen nur noch eventuell Sauerstoff enthalten. (Methode von Liebig)	187
A. Nicht besonders flüchtige Substanzen	187
B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen	191
C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen	192
D. Schwer analysierbare Substanzen	192
3. Analyse stickstoffhaltiger Substanzen	193
4. Analyse halogen- und schwefelhaltiger Substanzen	195
5. Analyse von Kohlenstoffverbindungen, die anorganische Bestandteile enthalten	195
6. Analyse hygroskopischer Substanzen	197
7. Analyse explosiver Substanzen	198
8. Modifikationen des Liebigschen Verfahrens	199
A. Verbrennung nach Blau	199
B. Methode von Lippmann und Fleissner	201
C. Methode von Dennstedt	202
9. Elementaranalyse auf nassem Weg	207
10. Elementaranalyse auf elektrothermischem Weg	211
11. Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven	212
12. Mikroelementaranalyse nach Pregl	213
13. Berechnung der Analysen	220
A. Bestimmung des Kohlenstoffs	220

	Seite
B. Bestimmung des Wasserstoffs	220
C. Formeln, um die Kohlenstoffprozentzahlen älterer Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren	220
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Stickstoffs	221
1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs	221
A. Identifizieren des Stickstoffs	221
B. Reaktion von Lassaigne	221
2. Quantitative Bestimmung des Stickstoffs	224
A. Methode von Dumas	224
B. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff	235
C. Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas von Pregl	236
D. Methode von Varrentrapp und Will	239
E. Methode von Kjeldahl	240
F. Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl (Pregl)	244
G. Stickstoffbestimmung evtl. unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche (Mineralbestandteilen) nach Dennstedt	245
H. Analyse von Salpetersäureestern	247
Dritter Abschnitt: Bestimmung der Halogene	249
1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod	249
A. Methode von Beilstein	250
B. Andere Methoden zum Nachweis der Halogene	250
2. Quantitative Bestimmung der Halogene	252
A. Allgemein anwendbare Methoden	253
1. Kalkmethode	253
2. Ähnliche Methoden	255
Methode von Piria und Schiff	256
3. Methode von Kopp und Klobukowski	257
4. Methode von Carius	257
5. Methode von Zulkowsky und Lepéz	259
6. Methode von Pringsheim	259
7. Methode von Baubigny und Chavanne	261
8. Methode von Chablay	263
9. Methode von Stepanoff	264
10. Methoden, die auf katalytischer Reduktion beruhen	264
a) Methode von Busch und Stöve	264
b) Methode von Kelber	265
c) Verfahren von Rosenmund und Zetzsche	266
B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit	266
1. Methoden zur Chlorbestimmung	266
Methode von Edinger	266
Bestimmung von Chlor in den aliphatischen Seitenketten aromatischer Verbindungen (Schulze)	267
Analyse von Säurechloriden (Hans Meyer)	267
Salzsäurebestimmung bei der Säuregemisch-Veraschung nach Neumann	268
2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung	269
Methode von Kekulé	269
Methode von Kraut	269
Verfahren von Monthulé	270
Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten nach v. Bogdandy	271
Brombestimmung im Harn nach Hartwich	272
C. Mikrobestimmung von Halogen und Schwefel nach Pregl	274
D. Mikroschwefel- und Halogenbestimmung nach der Methode von Carius (Verfahren von Donau)	276
E. Berechnung der Analysen	279
F. Halogenbestimmung und Berechnung der Analyse, wenn mehrere Halogene gleichzeitig vorhanden sind	280
1. Die Substanz enthält Chlor und Brom	280
2. Die Substanz enthält Chlor und Jod	280
3. Die Substanz enthält Brom und Jod	280

4. Die Substanz enthält alle drei Halogene	281
5. Analyse der Jodidchloride	282
6. Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, die bereits ein anderes Halogen enthalten	282
Vierter Abschnitt: Bestimmung des Schwefels	283
1. Qualitativer Nachweis des Schwefels	283
Reaktion von Vohl	283
Reaktion von Marsh	283
Mikrochemische Reaktion von Emich	284
2. Quantitative Bestimmung des Schwefels	284
A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen	284
a) Methode von Asbóth	284
b) Methode von Liebig und Du Ménil	286
c) Methoden von geringerer Bedeutung	287
B. Methoden, bei welchen die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz durch gasförmigen Sauerstoff bewirkt wird	288
I. Methode von Brügelmann	288
1. Feste Substanzen aller Art sowie flüssige, nicht flüchtige Verbindungen	289
2. Flüssige, flüchtige Verbindungen	290
Darstellung von reinem Natronkalk	291
Darstellung von reinem Ätzkalk	292
II. Methode von Schenk	293
Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure	294
a) Nach Brügelmann	294
b) Methode von Tarugi und Bianchi	295
III. Methode von Barlow	296
IV. Methode von Höhn und Bloch	298
C. Methoden der Oxydation auf nassem Weg	299
1. Methode von Carius	299
Verfahren von Rupp	300
2. Methode von Messinger	301
3. Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Weg	302
D. Bestimmung des „bleischwärenden“ Schwefels	303
Fünfter Abschnitt: Bestimmung der übrigen Elemente, die in organische Substanzen eingeführt werden können	305
1. Aluminium	305
2. Antimon	306
3. Arsen	307
4. Barium	317
5. Beryllium	318
6. Blei	319
7. Bor	321
8. Cadmium	323
9. Caesium	325
10. Calcium	326
11. Cer	328
12. Chrom	328
13. Eisen	329
14. Erbium	333
15. Fluor	333
16. Gold	337
17. Kalium	338
18. Kobalt	340
19. Kupfer	341
20. Lanthan	343
21. Lithium	343
22. Magnesium	344
23. Mangan	345
24. Molybdän	346
25. Natrium	346
26. Nickel	347
27. Osmium	348
28. Palladium	348
29. Phosphor	348
30. Platin	355
31. Quecksilber	356
32. Rubidium	364
33. Samarium	364
34. Sauerstoff	364
35. Scandium	366
36. Selen	366
37. Silber	371
38. Silicium	374
39. Strontium	375
40. Tellur	375
41. Thallium	376
42. Thorium	378
43. Titan	378
44. Uran	379
45. Vanadium	379
46. Wismut	380
47. Wolfram	382
48. Zink	383
49. Zinn	384
50. Zirkon	385

	Seite
Sechster Abschnitt: Aschenbestimmung und Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg	386
1. Aschenbestimmung	386
Verfahren von Grussfeld	386
Mikroaschenbestimmung nach Pregl	387
2. Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg	387
Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl	388
Aufschließungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) von Neumann	389
Verfahren von Kerbosch	391
Aufschließen mit Wasserstoffsperoxyd und Eisensalzen	391
Aufschließen mit Caroscher Säure	391
Aufschließung durch Elektrolyse	392
Siebenter Abschnitt: Ermittlung der empirischen Formel	392

Viertes Kapitel.

Ermittlung der Molekulargröße.

Erster Abschnitt: Ermittlung des Molekulargewichts auf chemischem Weg	394
Zweiter Abschnitt: Bestimmung des Molekulargewichts vermittle physikalischer Methoden	395
1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte	395
A. Dampfdichtebestimmung bei Atmosphärendruck nach V. Meyer	395
B. Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck	402
Verfahren von Bleier und Kohn	402
2. Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung	406
A. Verfahren von Beckmann	406
B. Apparat von Baumann und Fromm	411
C. Depressimeter von Eijkman	312
D. Berechnung der Resultate bei den Gefrierpunktbestimmungen	412
E. Mikrokryoskopische Methode von Drucker und Schreiner	413
F. Wahl des Lösungsmittels	416
3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung	417
A. Direkte Siedemethode	417
Verfahren von Beckmann	417
a) Älterer Apparat	417
b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel)	420
B. Indirekte Siedemethode	427
1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Landsberger	427
2. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von McCoy	431
3. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von Ludlam und Young	432
4. Apparat von Lehner	433
5. Apparat von Turner und Pollard	435
6. Siedeapparate für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann	436
7. Siedepunktbestimmung bei Unterdruck	442
Apparat von Drucker	442
Druckregulator von Beckmann	444
Manostat für Unterdrucke	448
8. Indirekte Bestimmung des Molekulargewichts	455
C. Berechnung des Molekulargewichts	455
D. Wahl des Lösungsmittels	456
4. Mikro-Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck	456
5. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung	456
Mikro-Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat	457

Zweiter Teil.

Ermittlung der Stammsubstanz.

Erstes Kapitel.

Abbau durch Oxydation.

	Seite
Erster Abschnitt: Allgemeine Bemerkungen über Oxydationsmittel . . .	462
1. Übermangansäure	462
2. Chromsäure	464
Oxydierende Acetylierung	465
Isolierung der Reaktionsprodukte	465
3. Salpetersäure	466
Abscheidung von Pyridincarbonsäuren	466
Zweiter Abschnitt: Aboxydieren von Seitenketten	467
Benzolderivate	467
Naphthalinreihe	469
Pyridinreihe	469
Oxydation von Chinolinderivaten mit Chromsäure	469
Oxydation von Chinolinderivaten mit Permanganat	470
Dritter Abschnitt: Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren	471
Vierter Abschnitt: Oxydation der Ketone	473
1. Chromsäure	473
2. Kaliumpermanganat	473
Fünfter Abschnitt: Abbau der Methylketone $R \cdot COCH_3$ zu Säuren $R \cdot COOH$	474
1. Oxydationen mit Hypojodit (Liebens Jodoformreaktion)	474
2. Oxydationen mit Hypobromit	476
3. Oxydationen mit Hypochlorit	477
Sechster Abschnitt: Dehydrierung cyclischer Verbindungen	478
1. Methode der erschöpfenden Bromierung von Baeyer	478
Abbau der monocyclischen Terpene	478
Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren	480
Dehydrogenierung der Terpeneole	481
Heterocyclische Ringe	482
2. Chlor	482
3. Sauerstoff	482
4. Jod	483
5. Ferricyankalium	483
6. Schwefel	483
7. Selen	484
8. Quecksilberacetat	484
9. Silberacetat	485
10. Silbersulfat	485
11. Bleioxyd	485
12. Bleisuperoxyd	486
13. Kupfersulfat	486
14. Chromsäure	486
15. Übermangansäure	487
16. Salpetrige Säure (Äthylnitrit)	487
17. Salpetersäure	487
18. Salzsäure	488
19. Zinkstaub	488
20. Nickel	488
21. Kupfer	489
22. Palladium	489
23. Platinmohr	491
Siebenter Abschnitt: Oxydative Sprengung der Doppelbindung	491
1. Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung	491
2. Abbau mit Chromsäure	494
3. Methode von Jegorow	494
4. Oxydation mit Ozon	495
5. Indirekte Oxydation	500
Achter Abschnitt: Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung	500
1. Einwirkung von Oxydationsmitteln	500
2. Indirekte Oxydation	501

Zweites Kapitel

Alkalischemelze.

1. Geschichtliches und allgemeine Bemerkungen	502
2. Ausführung der Alkalischemelze	504
3. Kalischemelze der aliphatischen Säuren	506

	Seite
4. Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe	507
5. Ersatz der Sulfogruppe aromatischer Verbindungen durch Hydroxyl	509
6. Ersatz der Sulfogruppe und von Halogen durch den Cyanrest	509
7. Direkte Überführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat	511
8. Anwendungen der Kalischmelze	513

Drittes Kapitel.

Reduktionsmethoden.

Erster Abschnitt: Verwandlung von Ketonen und Aldehyden in die zugehörigen Alkohole	515
1. Reduktion von Ketonen	515
2. Reduktion von Aldehyden	517
3. Reduzierende Acetylierung	519
4. Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung	523
5. Reduzierende Alkylierung	523
Zweiter Abschnitt: Zinkstaubdestillation	523
Dritter Abschnitt: Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure	529
Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe	531
1. Methode von Clemmensen	531
2. Verfahren von Wolff und Kishner	533
Vierter Abschnitt: Resubstitutionen	535
1. Abspaltung der Sulfogruppe	535
2. Ersatz von Hydroxylgruppen durch Wasserstoff	536
3. Abbau der Carbonsäuren	537
Hofmannscher Abbau	537
Methode von Lossen	537
Methode von Curtius	538
Methode von Beckmann	538
Methode von Zernik	538
Abbau von Säuren $R \cdot CH_2COOH$ in $R \cdot COOH$	538
Abbau von Säuren $R \cdot CH_2CH_2COOH$ in $R \cdot COOH$	538
a) Verfahren von Ponzio	539
b) Verfahren von Crossley und Le Sueur	541
c) Reaktion von Krafft	542
d) Reaktion von Dakin	542
e) Abbau nach Barbier und Locquin	542
4. Abbau der Aldehyde $R \cdot CH_2CHO$ und $R \cdot R_1CHCHO$ zu $R \cdot COOH$ und $R \cdot COR_1$	542

Dritter Teil.

Qualitative und quantitative Bestimmung der wichtigsten Abbauprodukte.

Abbauprodukte der Eiweißkörper	545
Hydrolyse der Proteine durch Säuren	545
Isolieren der Aminosäuren	547
1. Methode von E. Fischer	547
2. Methode von E. Fischer	548
Methode von B. Pribram	549
Fraktionierte Destillation der Aminosäureester	550
Trennung und Erkennung der einzelnen Monoaminosäuren	551
Glykokoll	551
Alanin	552
Prolin	553
Valin	554
Leucin	554

Trennung der Leucinfraction nach Levene und van Slyke	555
Trennung von Leucin und Isoleucin	556
Phenylalanin	557
Asparaginsäure	558
Glutaminsäure	558
Serin	559
Diaminosäuren	560
Histidin	560
Arginin	561
Lysin	563
Tryptophan	564
1. Gravimetrische Bestimmung	564
2. Colorimetrische Bestimmung	564
Oxyprolin	566
Cystin und Tyrosin	566
Ameisensäure	567
Anthracen	577
Benzoesäure	578
Benzol	578
Benzoldicarbonsäuren	594
Benzoltricarbonsäuren	579
Benzoltetracarbonäuren	580
Bernsteinsäure	580
Blausäure	581
Buttersäuren	582
Dioxybenzole	583
Formaldehyd	583
Harnstoff	585
Malonsäure	587
Methylalkohol	587
Äthylalkohol	587
Monosaccharide	588
Trennung der Monosaccharide	588
Wiedergewinnung der Monosaccharide aus den Hydrazonen	590
Oxalsäure	593
Oxybenzoesäuren	594
Phthalsäuren	594
Protocatechusäure	595
Pyridinmonocarbonäuren	595
Pyridindicarbonäuren	596
Pyridintricarbonäuren	597
Pyridintetracarbonäuren	598
Toluylsäuren	598
Trioxybenzole	598

Vierter Teil.

Qualitative und quantitative Bestimmung der organischen Atomgruppen.

Erstes Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Hydroxylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Hydroxylgruppe	601
1. Reaktionen der primären Alkohole	601
A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher	601
B. Reaktion von Stephan	602
C. Reaktion von Hell	603
D. Reaktion von Jaroschenko	605
E. Überführbarkeit in Aldehyd und Säure	606

	Seite
F. Esterifizierungsgeschwindigkeit	606
G. Alkylschwefelsäuren	606
H. Reaktion mit Brom	606
I. Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren	606
2. Reaktionen der sekundären Alkohole	606
A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher	606
B. Reaktion mit Brom	606
C. Reaktion mit Chlorwasserstoffsäure	606
D. Reaktion mit Bromwasserstoffsäure	607
E. Reaktion von Chancel	607
F. Reaktion von Jaroschenko	607
G. Oxydation der Alkohole	607
H. Esterifizierungsgeschwindigkeit	607
3. Reaktionen der tertiären Alkohole	607
A. Verhalten der Jodide	607
B. Verhalten gegen Brom	607
C. Verhalten gegen Phthalsäureanhydrid	607
D. Reaktion von Chancel	607
E. Einwirkung von Phosphortrichlorid	607
F. Reaktion von Denigès	608
G. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid	608
H. Verhalten bei der Oxydation	608
I. Verhalten gegen Bariumoxyd	608
K. Reaktion von Hell und Ürech	608
L. Reaktion von Semmler	609
M. Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren und Säurechloride	609
N. Verhalten gegen Nessler's Reagens	609
O. Bildung von Alkoholaten	609
P. Reaktion von Wienhaus	609
4. Weitere Reaktionen der einwertigen Alkohole	609
A. Reaktion von Bittó	609
B. Xanthogensäurereaktion	610
C. Esterifikation mit Essigsäure	610
D. Kryoskopisches Verhalten der Alkohole	612
E. Reaktion von Tschugaeff	612
F. Säurechloridreaktion	613
G. Verhalten gegen Chlorcalcium	613
H. Verhalten beim Erhitzen	613
I. Reaktion von Sabatier und Senderens	613
K. Reaktion von Bouveault	614
L. Reaktion von Bacovesco	614
M. Reaktion von Henry	614
5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole	614
A. Esterifizierungsgeschwindigkeit	614
B. Verhalten gegen organische Säurechloride	614
C. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure	614
D. Einwirkung verdünnter Säuren	615
E. Reaktion von Klein und Jehn	615
6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls	615
A. Eisenchloridreaktion	615
B. Liebermannsche Reaktion	619
C. Verhalten gegen Jod und Brom	620
D. Verhalten gegen Natriumamid	621
E. Verhalten gegen Diazokörper	622
F. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation	628
G. Benzylierung der Phenole	637
H. Verhalten gegen Kali- (Natron-) Lauge	638
I. Kryoskopisches Verhalten der Phenole	639
K. Verhalten gegen Phenylhydrazin	639
7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole	640
A. Reaktionen der Orthoverbindungen	640
a) Eisenchloridreaktion	640
b) Verhalten gegen Antimonsalze	640

c) ^r Heteroringbildungen	640
d) Regel von Liebermann und Kostanecki	640
B. Reaktionen der Metaverbindungen	641
a) Eisenchloridreaktion	641
b) Fluoresceinreaktion	641
c) Überführung in Oxycarbonsäuren	641
d) Verhalten bei der Alkylierung	642
e) Reaktion von Scholl und Bertsch	642
f) Einwirkung von salpetriger Säure	642
g) Chrysoidingesez	642
C. Reaktionen der Parareihe	643
a) Eisenchloridreaktion	643
b) Überführung in Chinone	643
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	643
d) Verhalten bei der Alkylierung	643
8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole	643
A. Verhalten der vızinalen Verbindungen	643
a) Eisenchloridreaktion	643
b) Verhalten gegen Bleiacetat	643
c) Verhalten gegen Jod	643
d) Verhalten gegen Sauerstoff	643
e) Verhalten beim Alkylieren	643
B. Verhalten der asymmetrischen Verbindungen	643
a) Eisenchloridreaktion	643
b) Verhalten bei der Alkylierung	643
C. Verhalten der symmetrischen Verbindungen	644
a) Eisenchloridreaktion	644
b) Fichtenspanreaktion	644
c) Verhalten beim Alkylieren	644
d) Fluoronbildung	644
e) Einwirkung von salpetriger Säure	644
9. Reaktionen der Oxymethylengruppe	645
Phenylisocyanat als Enolreagens	645
Säurechloridreaktion	646
Ammoniakreaktion	646
Eisenchloridreaktion	646
Titration der Enolverbindungen nach Dimroth	647
Titration der Enolverbindungen nach Kurt H. Meyer	648
Bestimmung der Konstitution von Enolverbindungen mit Ozon	650
Oxydation mit Permanganat	654
Physikalische Untersuchungsmethoden	655
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe	656
1. Acetylierungsmethoden	658
A. Die Verfahren zur Acetylierung	658
Acetylierung mit Acetylchlorid	659
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid	661
Acetylierung mit Eisessig	668
Acetylierung mit Chloracetylchlorid	668
Nicht acetylierbare Hydroxyle	668
B. Isolierung der Acetylprodukte	669
C. Qualitativer Nachweis des Acetyls	670
D. Quantitative Bestimmung der Acetylgruppen	670
Verseifung durch Wasser	670
Verseifung mit Kali- oder Natronlauge	671
Kalte Verseifung	672
Verseifung mit Natriumalkoholat	674
Verseifung mit Kalium(Natrium)acetat	675
Verseifung durch Ammoniak	675
Verseifung durch Piperidin	675
Verseifung durch Anilin	675
Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia	675

	Seite
Verseifung durch Säuren	677
Methode von Wenzel	678
Additionsmethode	681
Wägung des Kaliumacetats	681
Destillation mit Phosphorsäure	682
Methode von Perkin	683
2. Benzoylierungsmethoden	683
A. Verfahren zur Benzoylierung	683
Benzoylieren mit Benzoylchlorid	684
Benzoylieren mit Benzoylbromid	688
Benzoylieren mit Benzoesäure	688
Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid	689
Benzoylieren mit substituierten Benzoesäurederivaten und Acylierung durch Benzol(Toluol)sulfosäurechlorid	690
Darstellung der substituierten Benzoesäurederivate und des Benzol- sulfosäurechlorids	692
B. Analyse der Benzoylderivate	693
3. Acylierung durch andere Säurereste	695
Propionylieren	695
Quantitative Bestimmung flüchtiger Alkohole nach Grün und Wirth Methode von Einhorn und Hollandt	696
Chlorkohlensäureester	697
Phenyllessigsäurechlorid	700
Furoylierung	700
4. Darstellung von Urethanen mit Harnstoffchlorid	701
Substituierte Harnstoffchloride	702
5. Bestimmung der Hydroxylgruppe durch Phenylisocyanat	703
6. α -Naphthylisocyanat	706
7. Carboxäthylisocyanat	707
8. Alkylierung der Hydroxylgruppe	708
9. Benzylierung der Hydroxylgruppe	708
10. Einwirkung von Natriumamid	708
11. Darstellung von Dinitrophenyläthern	708
12. Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesium- organischer Verbindungen	708

Zweites Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe	713
1. Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe	713
2. Reaktionen der Carboxylgruppe, die durch die Beweglichkeit des Wasser- stoffs bedingt sind	718
A. Salzbildung	718
B. Esterbildung	719
C. Kryoskopisches Verhalten	719
D. Leitfähigkeitsbestimmung	719
3. Reaktionen der Carboxylgruppe, die auf dem Ersatz der Hydroxylgruppe beruhen	719
A. Säurechloridbildung	719
B. Säureamidbildung	720
C. Säureanilide und Toluide	722
D. Säurehydrazide	722
4. Abspaltung der Carboxylgruppe	722
A. Verhalten der primären Säuren	723
B. Sekundäre Säuren	723
C. Tertiäre Säuren	724
Quantitative Kohlendioxydabspaltung	726
Abspaltung von Kohlenoxyd	729

	Seite
5. Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Säuren	730
A. Ermittlung der Esterifizierungsgeschwindigkeit	730
B. Unterscheidung primärer und sekundärer Säuren von den tertiären mit Brom	731
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Carboxylgruppe	733
1. Analyse der Metallsalze der Säuren	733
2. Titration der Säuren	734
3. Indirekte Methoden	737
A. Carbonatmethode	738
B. Ammoniakmethode	738
C. Schwefelwasserstoffmethode	739
D. Jod-Sauerstoffmethode	741
4. Bestimmung der Carboxylgruppen durch Esterifikation	743
Esterifikation mittels Säuren und Alkohol	743
Sterische Behinderung	747
Darstellung der Ester aus den Säurechloriden	750
Dimethylsulfat	752
Esterifizierungen mit Halogenalkyl	753
Esterifizierung mit Diazomethan	754
Esterifizierung von Fettsäuren mit Chloraceton	757
5. Bestimmung der Basizität der Säuren aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze	757
Darstellung von Leitfähigkeitswasser	762
Dritter Abschnitt: Säureanhydride	766
1. Additionsreaktionen der Säureanhydride	767
Quantitative Bestimmung acyclischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasiljew	768
2. Verhalten gegen Zinkäthyl	768
3. Einwirkung von Hydroxylamin	768
4. Einwirkung von Hydrazinhydrat	769
5. Phthaleinreaktion	769
Vierter Abschnitt: Oxysäuren	769
1. Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren	770
A. α -Oxysäuren	770
Verhalten beim Erhitzen	770
Verhalten gegen Bleisuperoxyd, Braunstein, Wasserstoffsuperoxyd und Mercurisalze	770
Verhalten gegen Natriumhypochlorit	771
Verhalten gegen Mineralsäuren und Thionylchlorid	771
Verhalten gegen Borsäure	771
Chloralidreaktion von Wallach	771
Verhalten der Natriumsalze	771
Verhalten gegen Natronkalk	771
B. β -Oxysäuren	772
Verhalten beim Erhitzen	772
Verhalten gegen Mineralsäuren	772
Verhalten gegen Natronlauge	772
C. γ -Oxysäuren	772
D. δ -Oxysäuren	772
Bestimmung der Oxysäuren in Fetten nach Zerewitinoff	772
2. Reaktionen der aromatischen Oxysäuren	772
A. <i>o</i> -Oxysäuren	772
Eisenchloridreaktion	773
Chloralidreaktion	773
Verhalten gegen Phosphorpentachlorid	773
Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol	773
Einwirkung von Phosgen und Phosphoroxychlorid	773
Verhalten gegen Hydroxylamin	773
Reaktion von Noelting	774

	Seite
B. m-Oxysäuren	774
Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure	774
Reduktion nach Ladenburg	774
Eisenchloridreaktion	774
C. p-Oxysäuren	774
Verhalten gegen Chloroform	774
Eisenchloridreaktion	774
Verhalten gegen Thionylchlorid	774
Fünfter Abschnitt: Verhalten der Lactongruppe	775
1. Verhalten gegen Alkalien	775
2. Lactone als Pseudosäuren	777
3. Verhalten der Lactone gegen Ammoniak	777
4. Verhalten der Lactone gegen Phenylhydrazin und Hydrazinhydrat	778
5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine	778
6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Lactone	778
7. Einwirkung von Hydroxylamin	778
8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure	778
9. Reduktion durch naszierenden Wasserstoff	778
10. Einwirkung von Thionylchlorid	780
11. Unterscheidung $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigter γ -Lactone	780

Drittes Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

Erster Abschnitt: Qualitativer Nachweis der Carbonylgruppe	781
1. Reaktionen, welche der C : O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind	782
a) Acetalbildung	782
b) Darstellung von Phenylhydrazonen	784
Phenylhydrazinparasulfosäure	788
c) Darstellung substituierter Phenylhydrazone	788
o-, m- und p-Tolylhydrazin	788
Parabromphenylhydrazin	789
Metanitrophenylhydrazin	790
Paranitrophenylhydrazin	791
Orthonitrophenylhydrazin	792
Paradinitrodibenzylhydrazin	792
2.4-Dinitrophenylhydrazin	792
Methylphenylhydrazin	793
Benzylphenylhydrazin	794
Diphenylhydrazin	795
β -Naphthylhydrazin	797
Biphenylenhydrazin	796
β -Naphthylhydrazinsulfosäure	798
m-Hydrazinbenzoesäure	799
Diphenylmethandimethyldihydrazin	800
Isomerie bei Hydrazonen	801
Spaltung der Hydrazone	802
d) Darstellung von Oximen	802
Aldoxime	802
Ketoxime	804
Oxime aus Thioverbindungen	807
Einwirkung der Wärme auf Oxime	807
Doppelverbindungen der Ketoxime	808
Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin	808
Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin	809
e) Darstellung von Semicarbazonen	810
Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelschen Semicarbazidmethode	816
f) Darstellung der Thiosemicarbazone	816
g) Darstellung von Aminoguanidinderivaten	818
h) Benzhydrazid und seine Derivate	819
i) Semioxamazid	820

	Seite
k) Paraaminodimethylanilin	821
l) p-Nitrobenzylmercaptale und -mercaptole	821
m) Aminoazobenzol	822
n) Farbenreaktionen der Carbonylverbindungen	822
1. Nitroprussidnatrium	822
2. Reaktion mit Metadiaminen	823
3. Bildung von Bromnitrosokörpern	824
2. Reaktionen, die speziell den Aldehyden eigentümlich sind	824
I. Reduktionswirkungen	824
a) Sauerstoffaktivierung	824
b) Silberspiegelreaktion	824
c) Reduktion der Fehlingschen Lösung	825
II. Farbenreaktionen	825
a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure	825
b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure	827
c) Verhalten gegen alkoholische Pyrollösung	827
III. Additionsreaktionen der Aldehyde	827
1. Verhalten gegen Sulfite	827
Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper	829
Methode von Tiemann	830
2. Bildung von Aldehydammoniak	830
3. Aldolkondensation	830
4. Verhalten gegen Zinkalkyl	832
5. Reaktion von Angeli und Rimini (Nitroxylreaktion)	833
IV. Kondensationsreaktionen	836
a) Doebnersche Reaktion	836
b) Reaktion von Einhorn	837
c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin	839
d) Weitere Aldehydreaktionen	840
Zweiter Abschnitt: Quantitative Bestimmung der Carbonylgruppe	841
1. Methode von Strache	841
Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kaufler und Smith	844
2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze	846
3. Jodometrische Methode von E. v. Meyer.	846
4. Verfahren von Hanuš	847
Dritter Abschnitt: Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methylen-(Methyl-) Gruppen	848
1. Reaktion mit Benzaldehyd	848
2. Reaktion mit FuroI	849
3. Reaktion mit Oxalsäureester	849
4. Reaktion mit Ameisensäureester	850
5. Einwirkung von salpetriger Säure	850
6. Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen	851
7. Kondensationen mit Naphthochinonsulfosäure	852
8. Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid	852
9. Reaktion von Traube	852
Vierter Abschnitt: Verhalten der Diketone	855
1. Verhalten der α -Diketone oder 1.2-Diketone	855
a) Chinoxalinbildung	856
b) Glyoxalinbildung	856
c) Einwirkung von Hydroxylamin	856
d) Einwirkung von Phenylhydrazin	857
e) Verhalten gegen Semicarbazid	857
f) Verhalten gegen Aminoguanidin	858
g) Einwirkung von Alkalien	858
h) Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd	858
2. Verhalten der β -Diketone oder 1.3-Diketone	859
a) Bildung von Metallverbindungen	859
b) Verhalten gegen Semicarbazid	859
c) Verhalten gegen Hydroxylamin	860
d) Verhalten gegen Phenylhydrazin	860
Ausführung der Pyrazolinreaktion	860

	Seite
3. Verhalten der γ -Diketone oder 1.4-Diketone	861
Pyrrolreaktion	861
Verhalten gegen Phenylhydrazin	861
Isatinreaktion	861
4. Verhalten der 1.4-Chinone	861
a) Verhalten gegen Hydroxylamin	861
b) Verhalten gegen Phenylhydrazin	862
c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink	864
d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid	864
e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure	864
f) Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs	864
5. Verhalten der 1.5-Diketone	864
6. 1.6- und 1.7-Diketone	865
Fünfter Abschnitt: Reaktionen der Ketonsäuren	866
1. α -Ketonsäuren	866
a) Verhalten beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren	866
b) Perkinsche Reaktion	866
c) Verhalten der Semicarbazone gegen Hypojodit	866
d) Kondensation mit Dimethylanilin und Chlorzink	866
e) Verhalten gegen Thionylchlorid	866
f) Verhalten gegen Phenylmercaptan	867
g) Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd	867
h) Verhalten gegen thiophenhaltiges Benzol	867
2. β -Ketonsäuren	867
a) Verhalten der Ester	867
Säurespaltung	867
Ketonspaltung	867
Kohlenoxydspaltung	867
b) Kupferverbindungen	868
c) Reaktionen der Methylgruppe	868
d) Phenylmercaptan	868
e) Pyrazolinreaktion	868
3. γ -Ketonsäuren	868
a) Verhalten beim Erhitzen	868
b) Verhalten gegen Essigsäureanhydrid	869
c) Verhalten gegen Phenylmercaptan	869
d) Pyrrolreaktion	869
e) Verhalten gegen Anhydride und Aldehyde	869
4. δ -Ketonsäuren	869
5. Aromatische o-Ketonsäuren	869
a) Verhalten gegen Säureanhydride	869
b) Verhalten bei der Oximierung	870
c) Esterbildung mittels Thionylchlorid	870
Sechster Abschnitt: Reaktionen der Zuckerarten und Kohlenhydrate	870
1. Allgemeine Reaktionen	870
a) Verhalten gegen polarisiertes Licht	870
b) Verhalten gegen verdünnte Säuren	870
c) Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure	871
d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure	872
e) Verhalten gegen Fehlingsche Lösung	872
f) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten	873
α) Verhalten gegen Phenylhydrazin	873
β) Verhalten gegen Bromwasserstoff	875
γ) Verhalten gegen Brom	875
δ) Verhalten gegen verdünnte Salpetersäure	875
ε) Reaktion von Seliwanoff	876
ζ) Reaktion von Molisch	877
η) Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn	878
θ) Methode von Willstätter und Schudel	879

	Seite
2. Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren	879
a) Phloroglucinprobe	879
b) Orcinprobe	880
c) Naphthoresorcinprobe	880
3. Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane	881
Furobestimmung mit Phloroglucin	882
Anwendung von Semioxamazid	883
Barbitursäure	883
Thioarbitursäure	883
Biochemische Bestimmung (Vergärung) der Hexosen	884
4. Biochemische Spaltung von Polysacchariden und Glucosiden	884
a) Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin	884
b) Spaltung von α -Glucosiden mit Maltase	885
c) Nachweis von β -Glucosiden mit Emulsin	887
d) Abbau von Gerbstoffen mit Tannase	889

Viertes Kapitel.

Methoxylgruppe und Äthoxylgruppe. — Höhere Alkoxye. Methylenoxydgruppe. — Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt: Methoxyl- und Äthoxylgruppe	891
1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe	891
2. Quantitative Bestimmung der Methoxylgruppe	892
a) Methode von Zeisel	892
1. Verfahren für nicht flüchtige Substanzen	896
2. Modifikation des Verfahrens für leicht flüchtige Substanzen	897
3. Bemerkungen zur Zeiselschen Methode	898
b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor	900
c) Methoxylbestimmung durch Maßanalyse	901
3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe	901
4. Methoxyl-(Äthoxyl-)Bestimmungen in schwefelhaltigen Substanzen	902
Methoxylbestimmung nach Kaufler	902
Methode von Kirpal und Bühn	903
5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde	904
6. Mikromethoxylbestimmung nach Pregl	905
Zweiter Abschnitt: Methylenoxydgruppe	905
1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe	906
2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe	907
Methode von Clowes und Tollens	907
a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen	908
b) Verfahren für resistente Methylenäther	908
3. Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach Votoček und Vesely	908
Dritter Abschnitt: Brückensauerstoff	909
1. Aufspaltung der acyclischen Äther	909
a) Aufspaltung durch Jodwasserstoffsäure	909
b) Aufspaltung durch Schwefelsäure	910
c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid	910
d) Aufspaltung durch Alkali	910
2. Verhalten der cyclischen Äther (Alkylenoxyde usw.)	910
3. Additionsreaktionen der Alkylenoxyde	913
4. Unterscheidung der Alkylenoxyde von den Aldehyden	913
a) Verhalten gegen Nitroparaffine	913
b) Verhalten gegen Hydroxylamin	913
c) Verhalten gegen Zinkäthyl	914
5. Verhalten gegen Magnesiumchlorid	914

Fünftes Kapitel.

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

	Seite
Erster Abschnitt: Primäre Amingruppe	915
A. Qualitative Reaktionen	915
1. Isonitrilreaktion	915
2. Senfölsreaktion	915
Thiuramdisulfid-Methode	916
3. Einwirkung von Thionylchlorid	917
4. Lauthsche Reaktion	919
5. Acylierung der Aminbasen usw.	919
a) Acetylierungsmethoden	919
Thioessigsäure	921
Diacetylierung	922
Acetylierung mit Essigsäureester	922
Nicht acetylierbare Amine	923
b) Benzoylierungsmethoden	923
c) Furoylierung	925
d) Benzol-(Toluol-)sulfochlorid	927
e) β -Anthrachinonsulfochlorid	929
f) β -Naphthalinsulfochlorid	930
g) Benzylsulfochlorid	931
h) Phenylisocyanat	931
i) Naphthylisocyanat	932
k) Carboxäthylisocyanat	932
l) Naphthochinonsulfosäure	933
m) Dinitrobrombenzol	933
n) Dinitrochlorbenzol	933
o) Pikrylchlorid	934
6. Verhalten gegen Metaphosphorsäure	934
7. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium	934
8. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid	935
9. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan	936
10. Einwirkung von Nitrosylchlorid	936
11. Einwirkung von salpetriger Säure	937
12. Einwirkung von Zinkäthyl	937
13. Einwirkung von Schwefeltrioxyd	937
B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe	938
I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen	938
a) Mittels salpetriger Säure	938
Verfahren von Hans Meyer	938
Methode von Staněk	939
Methode von van Slyke	941
b) Analyse von Salzen	945
II. Bestimmung aromatischer Amingruppen	945
1. Titration	945
2. Methoden, die auf der Diazotierung der Amingruppe beruhen	946
a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff	946
b) Indirekte Methode	946
c) Azimidmethode	947
d) Sandmeyer-Gattermannsche Reaktion	947
Bemerkungen zur vorstehenden Methode	949
Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure	955
Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure	955
3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen	956
Nitron	957
Pikrinsäure	957
Dichlorpikrinsäure	958
Pikrolonsäure	960
Goldchloriddoppelsalze	962

	Seite
Platinchloriddoppelsalze	962
Eisenchloriddoppelsalze	963
4. Acylierung von Basen	963
C. Reaktionen der Aminosäuren	963
Aliphatische Aminosäuren	963
Carbaminreaktion von Siegfried	966
Titration der Aminosäuren und Peptide	968
Biochemischer Abbau der Aminosäuren	969
Aromatische Aminosäuren	969
Aminosäuren der Pyridinreihe	969
D. Reaktionen der aromatischen Diamine	970
a) Reaktionen der Orthodiamine	970
1. Einwirkung organischer Säuren	970
2. Verhalten gegen salpetrige Säure	970
3. Einwirkung von Aldehyden	970
4. Verhalten gegen Rhodanammonium	971
5. Verhalten gegen Allylsenföf	971
6. Chinoxalinreaktion	971
b) Reaktionen der Metadiamine	972
1. Einwirkung organischer Säuren	972
2. Verhalten gegen salpetrige Säure	972
3. Chrysoidinreaktion	972
4. Einwirkung von Aldehyden	973
5. Verhalten gegen Rhodanammonium	973
6. Verhalten gegen Senföfe	973
c) Reaktionen der Paradiamine	973
1. Verhalten bei der Oxydation	973
2. Farbenreaktionen	973
a) Reaktion von Lauth und Bernthsen	973
b) Indaminreaktion	973
c) Indophenolreaktion	973
d) Safraninreaktion	974
Zweiter Abschnitt: Imidgruppe	975
A. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine	975
1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	975
2. Acylierung der Imidbasen	975
3. Reaktion von Hinsberg	975
4. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid	975
5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan	975
6. Verhalten gegen Thionylchlorid	976
7. Verhalten gegen Phosphortrichlorid	976
8. Einwirkung von Nitrosylchlorid	976
9. Einwirkung von salpetriger Säure	976
10. Einwirkung von Zinkäthyl, Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid	977
B. Quantitative Bestimmung der Imidgruppe	977
a) Acylierungsverfahren	977
b) Analyse von Salzen	979
c) Abspaltung des Ammoniakrests	979
d) Darstellung der Nitrosamine	979
e) Methode von Zerewitinoff	979
Dritter Abschnitt: Tertiäre Amine	979
A. Qualitative Reaktionen der tertiären Amine	979
1. Einwirkung von salpetriger Säure	979
2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid	980
3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure	980
4. Verhalten gegen Orthoxylylenbromid	980
5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan	981
6. Verhalten gegen unterchlorige Säure	981
7. Verhalten gegen Trinitroansiol	981
8. Einwirkung von Bromcyan	981
9. Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden	981

	Seite
B. Trennungsmethoden primärer, sekundärer und tertiärer Basen	981
C. Quantitative Bestimmung des typischen Wasserstoffs der Amine	982
1. Titrimetrische Methode von Schiff	982
2. Methode der erschöpfenden Methylierung von Hofmann	983
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Ammoniumbasen	987
Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten	990
Quantitative Bestimmung der quaternären Basen.	990
Fünfter Abschnitt: Bestimmung der Nitrilgruppe	991
Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe	991
1. Verseifung zu Säureamid und Säure	991
2. Überführung in Amidoxime	991
Quantitative Bestimmung der Nitrilgruppe.	992
Sechster Abschnitt: Isonitrilgruppe	995
Qualitative Reaktionen der Isonitrilgruppe	995
Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe	996
Siebenter Abschnitt: Nachweis von an Stickstoff gebundenem Alkyl	996
Qualitativer Nachweis von N-Alkylgruppen	996
1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe	998
a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vor-	
handen ist	999
b) Mehrere Alkylgruppen	999
c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander	1000
d) Methylbestimmung bei einer Substanz, die zugleich Methoxylgruppen	
enthält	1000
e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode	1001
2. Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe	1004
3. Mikro-Methylimidbestimmung	1004
Achter Abschnitt: Betaingruppe	1006
Phenolbetaine	1007
Pseudobetaine	1008
Neunter Abschnitt: Säureamidgruppe	1009
A. Qualitativer Nachweis der Amidgruppe	1009
B. Quantitative Bestimmung der Amidgruppe	1010
1. Verseifung der Säureamide	1010
2. Bestimmung des Verlaufs der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden	
.	1012
3. Abbau der Säureamide nach Hofmann	1013
Zehnter Abschnitt: Säureimidgruppe	1017
1. Verhalten gegen Alkalien	1018
2. Reaktion von Gabriel	1018
3. Aufspaltung der Säureamide nach Hoogwerff und van Dorp	1019
4. Abbau der Säureimide nach Hofmann.	1019

Sechstes Kapitel.

Diazogruppe. — Azogruppe. — Hydrazingruppe. — Hydrazogruppe.

Erster Abschnitt: Reaktionen der Diazogruppe	1021
A. Diazoderivate der Fettreihe	1021
a) Qualitative Reaktionen	1021
b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe	1022
1. Bestimmung des Stickstoffs durch Titrieren mit Jod	1022
2. Analyse des durch Verdrängung des Stickstoffs entstehenden Jod-	
produkts	1023
3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg	1023
B. Aromatische Diazogruppe	1025
a) Reaktionen, die unter Stickstoffabspaltung verlaufen	1025
1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl	1025
2. Ersatz der Diazogruppe durch Halogen	1027
3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.	1027
a) Alkoholmethode	1027
b) Verfahren von Mai	1028
c) Überführung in Hydrazin und Oxydation	1028
d) Andere Methoden, die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen	
.	1029

	Seite
4. Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste	1029
b) Reaktionen, bei denen die Diazogruppe erhalten bleibt (Kupplungsreaktionen)	1029
1. Bildung von Perbromid	1029
2. Bildung von Diazoaminoverbindungen	1029
3. Bildung von Azofarbstoffen	1030
c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen	1031
Titration der Diazoaminoverbindungen	1035
Zweiter Abschnitt: Azogruppe	1035
1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe	1035
2. Quantitative Bestimmung der Azogruppe	1040
A. Methode von Limprecht	1040
B. Methode von Knecht und Hibbert	1040
C. Methode von Willstätter und Cramer.	1042
Dritter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazingruppe	1043
1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe	1043
a) Primäre Basen	1043
b) Asymmetrische (primär-tertiäre) Basen	1044
c) Symmetrische (bisekundäre) Basen	1045
d) Quaternäre Basen	1046
2. Aromatische Hydrazinverbindungen	1046
a) Primäre Hydrazine	1046
1. Einwirkung von Oxydationsmitteln	1046
2. Einwirkung von Reduktionsmitteln	1046
3. Einwirkung von salpetriger Säure	1046
4. Einwirkung von Diazobenzol	1046
5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung)	1046
Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonbildung	1047
6. Säurehydrazide	1047
Bülow'sche Reaktion	1048
7. Verhalten gegen Vitriolöl	1049
8. Einwirkung von Thionylchlorid	1049
9. Einwirkung von Diacetbernsteinsäureester	1049
b) Sekundäre Hydrazine	1049
I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine	1049
1. Löslichkeitsverhältnisse	1049
2. Verhalten gegen Fehlingsche Lösung	1049
3. Tetrazonbildung	1049
4. Einwirkung salpetriger Säure	1049
5. Einwirkung von Brenztraubensäure	1050
II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine	1050
c) Tertiär-sekundäre und ditertiäre Hydrazine	1050
3. Quantitative Bestimmung der Hydrazingruppe.	1051
a) Durch Titration	1031
b) Jodometrische Methode von E. v. Meyer	1051
c) Methode von Strache, Kitt und Iritzer	1052
d) Methode von Causse	1053
e) Methode von Denigès	1054
Vierter Abschnitt: Reaktionen der Hydrazogruppe	1054
1. Aliphatische Hydrazoverbindungen	1054
2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen	1054
3. Aromatische Hydrazoverbindungen	1055
a) Verhalten beim Erhitzen	1055
b) Acetylierung	1055
c) Verhalten gegen Carbonylverbindungen	1055
d) Salpetrige Säure	1055
e) Umlagerungsreaktionen	1055
α) Diphenyl-(Benzidin-) Umlagerung	1055
β) Semidinumlagerung	1056
Reaktionen der Umlagerungsbasen. Unterscheidung von Ortho- und	
Parasemidinen	1057

	Seite
1. Verhalten gegen salpetrige Säure	1057
2. Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren	1058
3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff	1058
4. Verhalten gegen Salicylaldehyd	1058
5. Verhalten bei der Oxydation	1059
6. Bildung von Stilbazoniumbasen	1059
Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen	1059

Siebentes Kapitel.

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

Erster Abschnitt: Nitrosogruppe	1061
1. Qualitative Reaktionen	1061
2. Quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe	1063
a) Methode von Clauser	1063
b) Methode von Knecht und Hibbert	1067
c) Methode von Grandmougin	1068
d) Verfahren von Kaufler	1068
Zweiter Abschnitt: Isonitrosogruppe	1068
1. Qualitative Reaktionen	1068
Konfigurationsbestimmung bei Aldoximen	1069
Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen (Beckmannsche Umlagerung)	1071
Einwirkung von Hydroxylreagenzien	1073
Einwirkung von Hydrazinhydrat	1074
Einwirkung von Phenylhydrazin	1074
Reduktion der Oxime	1074
Nachweis von Hydroxylamin	1075
2. Quantitative Bestimmung der Isonitrosogruppe	1075
Dritter Abschnitt: Nitrogruppe	1076
1. Qualitative Reaktionen	1076
a) Verhalten gegen Brom (oder Chlor)	1077
b) Einwirkung von salpetriger Säure	1077
c) Kupplung mit Diazoniumsalzen	1078
d) Reaktion von Konowalow	1078
e) Verhalten gegen das Licht	1078
f) Weitere Reaktionen der Nitrokörper	1078
2. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe	1079
A. Methode von Limpricht	1079
1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen	1079
2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen	1080
Bemerkungen zur Methode von Limpricht	1081
B. Methode von Green und Wahl	1081
C. Methode von Walther	1082
D. Verfahren von Gattermann	1082
E. Methode von Knecht und Hibbert	1083
F. Methode von Kaufler	1086
Vierter Abschnitt: Jodoso- und Jodogruppe	1087
1. Qualitative Reaktionen	1087
2. Quantitative Bestimmung der Jodo- und Jodosogruppe	1087
Fünfter Abschnitt: Peroxyde und Persäuren	1088
1. Qualitative Reaktionen	1088
2. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs	1089
a) Verfahren von Pechmann und Vanino	1089
b) Verfahren von Baeyer und Villiger	1089
c) Verfahren von Pictet	1090
3. Quantitative Bestimmung des Chinonsauerstoffs	1090
Methode von Knecht und Hibbert	1092

Achstes Kapitel.
Schwefelhaltige Atomgruppen.

	Seite
Erster Abschnitt: Mercaptane, Thiosäuren und Thioäther	1093
1. Qualitative Reaktionen	1093
a) Verhalten der Mercaptane gegen Schwermetalle	1093
b) Verhalten der Mercaptane gegen schwache Oxydationsmittel	1093
c) Verhalten gegen Vitriolöl	1093
d) Metallsalze der Thiosäuren	1093
e) Bildung von Dithiourethanen	1093
f) Anlagerung von Mercaptanen an Doppelbindungen	1093
g) Verhalten gegen Dimethylsulfat	1094
2. Volumetrische Bestimmung von Mercaptanen und Thiosäuren	1094
3. Verfahren von Zerewitinoff	1094
4. Thioäther	1094
Zweiter Abschnitt: Senföle	1094
1. Qualitative Reaktionen	1094
2. Quantitative Bestimmung	1095
Dritter Abschnitt: Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe	1096
Reaktion von Tschugaeff	1096
Volumetrische Bestimmung von Thioharnstoffen	1096
Vierter Abschnitt: Analyse der Sulfosäuren	1098

Neuntes Kapitel.

Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt: Doppelte Bindung	1099
1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen	1099
a) Permanganatreaktion von Baeyer	1099
b) Osmiumtetroxydreaktion von Neubauer	1100
c) Ozonidbildung	1100
d) Additionsreaktionen	1101
1. Addition von Halogenen	1103
2. Addition von Nitrosylchlorid	1103
3. Addition von Halogenwasserstoff	1105
4. Addition von Wasserstoff	1106
Reduktionen mit Wasserstoff unter Verwendung eines Katalysators	1108
Methode von Willstätter	1109
Methode von Paal	1111
Methode von Skita	1113
5. Addition von Wasser	1118
Verfahren von Bertram	1119
6. Addition von Alkohol	1119
7. Addition anderer Substanzen	1120
e) Umlagerungen der ungesättigten Verbindungen	1122
2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung	1125
a) Addition von Brom an Doppelbindungen	1126
Methode von McIlhiney	1126
Apparat von Crossley und Renouf	1126
Methode von Klimont und Neumann	1127
b) Addition von Chlorjod (Bromjod)	1127
Methode von v. Hübl	1127
Modifikation der Hüblschen Methode von Wijs	1129
Jodzahlbestimmung nach Winkler	1129
Methode von Hanuš	1130
Chlorzahl	1130
c) Addition von Wasserstoff	1131
Apparat von Morse und Keißer	1131
Apparat von Kaufler	1132
Apparat von de Koninck	1132
Methode von Bedford	1132
3. Ketene	1137

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 andererseits wieder das Trocknen der Analysesubstanz 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 bestehen, ist es von Wichtigkeit geworden, zu erfahren, ob im übrigen reine Substanzen farbig oder aber nur durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen gefärbt seien¹⁾.

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 Hantzsch¹⁾ Acetyl-derivate beschrieben worden, deren Entfärbung auf keine Weise gelang, während die zugehörigen Benzoyl- und Propionyl-derivate 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 Pyrens²⁾.

Natürlich muß man auch farbige oder für farblich angesehene Substanzen auf eventuelle Entfärbbarkeit prüfen. Es ließ sich z. B. zeigen, daß die verschiedenen Farben Grün, Rot, Braun usw. der Salze des Phenylacridins nicht auf Chromoisomerie beruhen, sondern vielmehr einer denselben anhaftenden und die Krystalle anfärbenden, dunkelfarbigem Verunreinigung zuzuschreiben sind, die sich durch energische Behandlung mit Knochenkohle ohne große Schwierigkeiten entfernen läßt³⁾.

Die Aufbewahrung der gereinigten Substanzen hat mit entsprechender Sorgfalt zu geschehen; namentlich das Licht ist bei empfindlichen Präparaten abzuhalten⁴⁾.

Beispielsweise werden Bromjod- und Dijodbenzole, am raschesten die niedrig schmelzenden Isomeren und von diesen wiederum am leichtesten die Orthoderivate, besonders in Gegenwart des Sauerstoffs der Luft, vom Licht (auch diffusem) zersetzt. Dabei färben sich die Orthoverbindungen rosa, die Metaverbindungen gelblich⁵⁾.

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 anderen Entfärbungsmittel, von denen später die Rede ist — in erster Linie auf Adsorption beruht⁶⁾, kann man auch die für die Adsorption geltenden Gesetze bei der Wahl der Versuchsbedingungen für die Entfärbung verwerten⁷⁾.

¹⁾ B. **39**, 3075 (1906).

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

³⁾ Kehrman und Danecki, B. **49**, 1338 (1916). ⁴⁾ Siehe S. 371, 786, 1078.

⁵⁾ Norbutt, B. **52**, 1032 (1919). ⁶⁾ Siehe übrigens Davis, Soc. **91**, 1666 (1907).

⁷⁾ 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, Ü. d. adsorb. Eig. versch. Kohlensorten. Diss. Straßburg (1906). — Freundlich und Losev, Z. phys. **59**, 284 (1907). — Rosenthaler, Arch. **244**, 517, 535 (1906); **245**, 686 (1907). — Vhdl. Ges. Naturf. u. Ärzte. Stuttgart 210 (1907). — Baerwald, A. Phys. (4) **23**, 84 (1907). — Losev, Diss. Leipzig (1907). — Michaelis und Rona, Bioch. **15**, 196 (1908); **94**, 240 (1919); **97**, 57 (1919). — Mayrhofer, Bericht über die Tätigkeit d. k. k. landw.-chem. Vers.-Stat. in Wien f. 1908. Wien 1909, 50. — Z. landw. Vers.-Wes. in Osterr. 1909, 227. — Aschan, Ch. Ztg. **33**, 561 (1909). — Warburg, Pflüg. **155**, 547 (1914). — Chapin, J. Ind. Eng. Ch. **6**, 1002 (1914). — Freundlich und Bjercke, Z. phys. **91**, 1 (1916). — Liesegang, Ch.-Ztg. **44**, 89 (1920). — Scheringa, Ph. W. **57**, 348 (1920). — Ardagh, Soc. Ind. **40**, 230 (1921). — Adler, Ch. Ztg. **46**, 104 (1922).

Leider ist man indessen noch weit davon entfernt, für alle Fälle gültige Regeln geben zu können, ist doch selbst die Frage, von welchen näheren Umständen [Oberflächenbeschaffenheit, Stickstoff- und Schwefelgehalt¹⁾] die Güte des benutzten Entfärbungsmittels abhängt, nicht mit Sicherheit zu beantworten²⁾.

Nach Glassner und Suida³⁾ soll der in Form von Cyanverbindungen in den Kohlen befindliche Stickstoff hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Pelet-Jolivet und Mazzoli⁴⁾ 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 Anteile des zu reinigenden Körpers enthalten, andererseits 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 Oxydationen⁵⁾ oder andere chemische Reaktionen, möglichst einschränkt.

Nach Dupont und Freundler⁶⁾ 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 Übersäumen 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 einstellt⁷⁾.

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

Sind in einer Flüssigkeit verschiedene Substanzen und in verschiedenen Konzentrationen enthalten, so wird die in geringerer Menge vorhandene und die mit höherem 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 besondere Schwierigkeiten

¹⁾ Siehe Knecht, J. Soc. Dyers and Colour, **23**, 221 (1907). — Ch. Ztg. **33**, 623 (1909).

²⁾ Einfluß der Glühtemperatur auf die Aktivität der Kohle. Philip, Dunnill und Woreman, Soc. **117**, 362 (1920).

³⁾ A. **357**, 95 (1907). — Siehe dazu auch Justin - Mueller, Ch. Ztg. **37**, 844 (1913). — Sisley, Ch. Ztg. **37**, 1357 (1913). — Zerban, J. Ind. Eng. Ch. **10**, 182 (1918). — LUISIANA Bull. Nr. **167**, 1 (1919). ⁴⁾ Bull. (4) **5**, 1011 (1909).

⁵⁾ Hoffmann, B. **7**, 530 (1874). — Cazeneuve, C. r. **110**, 788 (1890). — Feigl, Z. an. **119**, 305 (1921).

⁶⁾ Manuel opératoire de chimie organique, Paris 1898, 11. — Dupont, Freundler und Marquis, Manuel de trav. prat. de Chimie organique, Paris 1908, 29.

⁷⁾ Siehe übrigens Kunckell und Richartz, B. **40**, 3395 (1907).

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 Schwefelwasserstoff geleitet hat, und vermeidet tunlichst jede Erwärmung¹⁾.

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 gespalten²⁾ 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 Apparat³⁾.

Nach Versuchen von Wiechowski wird die beste Kohle aus Eiweiß erhalten⁴⁾.

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.

Gute Kohle muß pro Zehntel Gramm mindestens 20 ccm Methylenblaulösung innerhalb einer Minute entfärben.

Joachimoglu⁵⁾ schlägt folgende Prüfung vor: 0.2 g genau abgewogene Kohle wird mit 50 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung 30 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur in einer 100 ccm fassenden weithalsigen Flasche mit gut schließendem Glasstopfen geschüttelt. Nach dem Schütteln kommt der ganze Inhalt der Flasche in ein Zentrifugenrohr und wird 10 Minuten lang scharf zentrifugiert. Man entnimmt, nachdem man sich davon überzeugt hat, daß keine Kohlepartikelchen in der Flüssigkeit herumschwimmen, 25 ccm davon, bringt sie in einen 200 ccm fassenden Erlenneyerkolben und titriert das Jod mit $n/_{10}$ -Thiosulfatlösung.

Es ist von Wichtigkeit, daß ein Zusatz von aussalzenden Mitteln (Natriumsulfat u. dgl.) die adsorbierende Kraft der Kohle sehr merklich erhöht. Die verschiedenen Kohlsorten zeigen übrigens den zu adsorbierenden Verunreinigungen gegenüber oft ein sehr individuelles Verhalten. Für manche Zwecke sind Pflanzenkohlen (Carbovent, Carboraffin) besonders geeignet.

¹⁾ Siehe dazu Hofmann, B. **7**, 530 (1874). — Siemssen, Ch. Ztg. **36**, 934 (1912).

²⁾ Liebermann, Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien **75**, 331 (1877).

³⁾ Türk, Diss. Straßburg (1906), 59. — Rosenthaler und Türk, Arch. **244**, 531 (1906). ⁴⁾ Münch. med. Woch. 1915, 103.

⁵⁾ Das ehemalige österreichische Ministerium des Innern hat Prüfungsvorschriften bekanntgegeben, nach denen das Adsorptionsvermögen der in der Therapie angewandten Kohlen geprüft werden soll. Diese Prüfungsvorschriften⁶⁾ lauten:

- a) 0.1 g fein gesiebte und bei 120° getrocknete Kohle muß mindestens 20 ccm einer 1.5proz. Lösung von Methylenblauschwefelwasserstoff (Merck) beim Schütteln in verschlossenem Gefäß innerhalb einer Minute vollständig entfärben (keine Filtration).
- b) Wird eine Aufschüttelung von 3.0 g Kohle in 65 ccm der unter a beschriebenen Methylenblaulösung getrunken, darf der innerhalb der nächsten 24 Stunden ausgeschiedene Harn keine Grünfärbung zeigen.

⁶⁾ Bioch. **77**, 2 (1916). — Siehe auch Wickenden und Hassler, J. Ind. Eng. Ch. **8**, 518 (1916). — Kolthoff, Ph. W. **58**, 630 (1921).

Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen siehe noch Gustafson, Z. El. **21**, 459 (1915).

Anwendung der Tierkohle zum Entfernen von Jod: Hofmann, A. **67**, 66 (1848). — Von letzten Spuren von Bariumsulfat: Witze mann, Am. soc. **39**, 109 (1917).

Will man die in der Kohle zurückgebliebene 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 inneren Reibung des Lösungsmittels wird die in der Flüssigkeit befindliche Suspension feinsten 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 besondere Rolle, indem es die Kohle hartnäckig kolloid erhält, ein Umstand, der das sog. „Durchgehen“ der Kohle durch das Filter verursacht.

Für die Analyse bestimmte Präparate müssen daher nach dem Entfärben nochmals, am besten aus einem hydroxylfreien Lösungsmittel, umkristallisiert werden¹⁾.

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 Eisenverbindungen²⁾ befreite, zerriebene Kohle muß getrocknet und mit dem Lösungsmittel ausgekocht werden.

Hat man die massenhaft okkludierten Gase zu fürchten³⁾, so glüht man sie vor der Verwendung im bedeckten Platintiegel.

3. Andere Entfärbungsmittel.

Statt der Tierkohle werden gelegentlich verschiedene Sorten von Infusorienerde⁴⁾, Talk⁵⁾, Bimsstein⁶⁾ sowie Bergkork, der mit Zuckerlösung imprägniert und geglüht wird, oder feinfasriger Chrysotil angewendet, ohne indessen im allgemeinen besondere Vorteile zu bieten.

Ein altbewährtes Apothekermittel⁷⁾ ist auch die weiße Pfeifenerde (Striegauer Erde), ein feiner, weißer Ton, als Bolus alba officinell. 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).

¹⁾ Man lese hierzu Liebigs Anekdote über das Gmelinsche Allantoin. B. **23**, R. 818 (1890). — Siehe auch Kalb, A. **423**, 61 (1921).

²⁾ Skraup, M. **1**, 185 (1880). — Auch Kupfer- und Bleiverbindungen finden sich häufig in der Kohle. Doroschewski und Bardt, Russ. **46**, 754 (1914).

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

⁴⁾ Stranecky, Neue Z. Rübenz.-Ind. **7**, 83, 98 (1881). — Jolles, Z. anal. **29**, 406 (1891). — Kral, Ch. Ztg. **17**, 1487, 1551 (1893). — Schweissing, Ph. C.-H. **40**, 68 (1899). — Mossler, M. **29**, 72 (1908). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), 70. — Neuberg, Bioch. **24**, 425 (1910). — Wüstenfeld, D. Essigindustrie (1911), 230. — Bruhns, Z. ang. **34**, 242, 438 (1921).

⁵⁾ Waliaschko, Arch. **242**, 226 (1904). — Willstätter und Benz haben zur Entfernung von Pflanzenschleim Talk mit großem Vorteil verwendet. A. **358**, 276 (1908). — Willstätter und Weil, A. **412**, 183 (1916).

⁶⁾ Garcia, Bull. Ass. Chim. Suer. et Dist. **28**, 199 (1910).

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

Die Fuller- oder Walkererde¹⁾ hat Rakusin²⁾ zum Entfärben von Mineralölen angewendet. Sie leistet auch sonst in ähnlichen Fällen gute Dienste³⁾. Vor dem Gebrauch erhitzt man sie auf 300–400° und läßt im Exsiccator erkalten.

Über Frankonit Silitonit und Tonsil (aufbereitete Aluminium-Magnesium-Hydrosilicate) siehe Lach, Ch. Ztg. **37**, 573 (1913). — Die Ceresinfabrikation, Halle a. S., Knapp (1911), 150. — Fritz, Seifens. Ztg. **40**, 962 (1913). — Steinau, Ch. Ztg. **45**, 559 (1921). — Kambaraerde: Kabayashi, J. Ind. Eng. Ch. **4**, 891 (1912). — Tricalciumphosphat: Ayres, Soc. Ind. **35**, 679 (1916). — Tribariumphosphat: Fellenberg, Mitth. a. d. Geb. d. Lebensm.-Unters. **3**, 329 (1912).

„Gewachsene“ oder „molekulare“ Tonerde⁴⁾

läßt sich in vielen Fällen wie Tierkohle als Entfärbungsmittel verwenden, mit dem Vorteil, daß dabei die Wirkung an der Aufhellung der Lösung und Dunkelfärbung der Tonerde verfolgt werden kann. Auch in Gemeinschaft mit Tierkohle ist diese Tonerde von Nutzen. Wenn sie einer mit Tierkohle behandelten Lösung zum Schluß zugesetzt wird, nimmt sie die suspendierte Kohle auf, die dann nicht durch das Filter geht⁵⁾.

Darstellung der gewachsenen Tonerde.

In einem geräumigen Becherglas werden etwa 100 g Aluminiumgrieß, der auf etwa 1 mm Korngröße abgeseibt ist, in 5 proz. wäßriger Natronlauge unter Schütteln oder Rühren eingetragen und nach wenigen Minuten unter Schwenken die schmutzige Lauge abgegossen, sobald die Wasserstoffentwicklung lebhaft zu werden beginnt. Nach mehrmaligem Durchspülen der Metallmasse unter dem kräftigen Strahl der Wasserleitung wird diese Anätzung des Metalls wiederholt, indem man dem Waschwasser nochmals etwas Natronlauge zufügt und wieder bei lebhaftester Wasserstoffentwicklung abspült. Dem letzten Waschwasser setzt man nun ohne Rücksicht auf noch anhaftendes Ätznatron geringe Mengen konz. Sublimatlösung zu, schwenkt die Masse mit dem entstehenden grauen Schlamm kurz durch und spült dann wieder mehrmals kräftig. Das sehr festhaftende Wasser wird zum Teil mit Waschalkohol weggespült und dann Äther mit einer geeigneten Menge Wasser (etwa gleiche Teile Wasser und Aluminium) nebst etwas Alkohol wieder zugesetzt. Der Äther gerät nach und nach ins Sieden und dampft mit dem Alkohol und dem überschüssigen Wasser fort, wobei das poröse, trocken erscheinende, feinstpulvrige Hydroxyd aus dem Metallgrieß emporwächst. Allzuviel Wasser hemmt die Reaktion. In diesem Material ist

¹⁾ „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). — Middleton, Min. and Eng. World **30**, 117 (1913). — Seidell, Am. soc. **40**, 312 (1918). — Die Präparate sind sehr ungleichwertig, die englischen den amerikanischen im allgemeinen überlegen. Die Fullererde kann von den deutschen Fullererwerken Hamburg bezogen werden. Das deutsche Produkt stammt aus Fraustadt in Schlesien.

²⁾ B. **42**, 1642 (1909). — Holde, Ch. Ztg. **37**, 86, 87, 133 (1913). — Hoffmann, Ch. Ztg. **37**, 1310 (1913).

³⁾ Müller, Ch. Ztg. R. **32**, 260 (1908). — Z. Koll. **2**, Suppl. 2, 11 (1908). — Graefe, Ch. Rev. **15**, 13, 33 (1908). — Loeb, ebenda 80. — Schimmel & Co., Ber. (1919) II, 97.

⁴⁾ Wislicenus, Z. ang. **17**, 805 (1904). — Z. anal. **44**, 46 (1905). — Ch. Ztg. **31**, 961 (1907). — Wislicenus und Muth, Collegium 157 (1907). — DRP. 230 251 (1911); 230 252 (1911). — Das Präparat ist jetzt auch bei E. Merck erhältlich.

⁵⁾ Freudenberg, B. **53**, 956 (1920).

ein großer Teil des Aluminiummetalls oxydiert. Dieser Teil wird zunächst durch ein sehr feines Sieb (bis $\frac{1}{2}$ mm Lochweite) abgetrennt. Der kalkig aussehende Rückstand kann ohne weiteres durch geringfügiges Nachspülen mit dünner Natronlauge, dann mit geringem Zusatz von Sublimatlösung (oft auch ohne diese) reaktiviert werden und liefert dann in gleicher Weise eine zweite große Portion des leichten Pulvers. Schließlich schlämmt man mit Äther möglichst von unzersetzten Aluminiumteilchen ab.

Eine andere Herstellungsweise erspart das Anätzen mit Natronlauge ganz, bedarf aber einer etwas größeren Menge Äther, mit dem der Aluminiumgrieß in einem geräumigen Kolben direkt überschichtet wird. Diesem Äther setzt man dann mehrmals ein wenig konzentrierte ätherische Quecksilberchloridlösung zu. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält etwa 8,5 bis 9 g Quecksilberchlorid im Liter. Diese Lösung reagiert sofort mit metallischem Aluminium und bildet aktives Aluminium-Quecksilber. Fügt man nun allmählich Wasser zu, jedoch weit weniger, als theoretisch nötig, evtl. noch so viel Alkohol, daß sich das Wasser möglichst mit dem Äther mischt, so geht die Hydratbildung stürmisch unter Verdampfung des Äthers vorstatten. Hierbei kann man den Äther durch Kühler und Vorlage zurückgewinnen. Das abgeseibte Produkt ist zunächst nicht vollkommen rein. Es enthält außer den oben genannten bedeutungslosen kleinen Verunreinigungen eine kleine Menge feinsten Aluminiummetallkörnchen, die sich jedoch durch mehrmaliges Abschwemmen des leichteren Hydroxyds mit Äther gut entfernen lassen.

Zum guten Gelingen der Darstellung ist auf möglichst sparsames Zusetzen von Wasser zu achten. Wenn man zuviel Wasser zusetzt, so erhält man schleimige, nicht poröse Tonerde, und die Reaktion kommt bald zum Stillstand.

Die Adsorptionskraft des Präparats wird durch Ausglühen zum Oxyd eher gesteigert als gemindert.

4. Entfärben und Klären durch Fällungsmittel.

Während die Wirkung der Kohle und der anderen bisher besprochenen Entfärbungsmittel auf Adsorption beruht, sind im folgenden Verfahren beschrieben, die auf der Bildung eines Niederschlags innerhalb der Flüssigkeit fußen.

Farbstoffe und Harze werden in sehr vielen Fällen von Bleisalzen¹⁾ gefällt, manchmal erst nach Zusatz von etwas Ammoniak²⁾. Man verwendet neutrales³⁾ sowie einfach und zweifach basisches⁴⁾ Acetat. Die Wirkung der einzelnen Reagenzien ist manchmal verschiedenartig. Auch das basische Bleinitrat kann Vorteile bieten⁵⁾. In gewissen Fällen empfiehlt sich die Anwendung von fein aufgeschlämmtem Bleicarbonat⁶⁾, sonamentlich, wenn man keine Essigsäure ins Filtrat bekommen will⁷⁾.

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

¹⁾ Hlasiwetz und Pfaundler, A. **127**, 353, 355 (1863). — Hlasiwetz und Barth, A. **134**, 277 (1865.)

²⁾ Z. B. Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 163 (1910).

³⁾ Über das Klären von Harn mit Bleizucker (normalem Acetat) siehe Neuberg, Bioch. **24**, 427 (1910).

⁴⁾ E. Fischer, B. **27**, 3195 (1894). ⁵⁾ Herles, Z. Ver. Dtsch. Zucker. **1909**, 782.

⁶⁾ E. Fischer und Piloty, B. **24**, 4216 (1891).

⁷⁾ E. Fischer, B. **24**, 4216 (1891). — Pyman, Soc. **91**, 1229 (1907). — Rosenthaler, Arch. **245**, 259 (1907). — Levene und Jacobs, B. **43**, 3142 (1910).

Bleisulfid vervollständigt die Reinigung durch mechanisches Niederreißen der Suspensionen¹⁾.

Viele stickstoffhaltige Verbindungen, so namentlich Eiweiß und Eiweißspaltprodukte, werden durch Mercurisalze ausgefällt, vor allem durch Mercurinitrat²⁾ und Mercuriacetat³⁾, 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 Kili ani in das Bariumsalz, dessen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt wird. Das Bariumcarbonat 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 entfärben⁴⁾.

In analoger Weise verwandeln Ru pe und Splittgerber die rohe α -Aminocampholsäure in das Kupfersalz, in dessen Lösung Schwefelwasserstoff geleitet wird. Das ausfallende Schwefelkupfer reißt die verunreinigenden Harze mit⁵⁾.

Zur Entfernung von Eiweiß aus Harn, der auf seine stickstoffhaltigen Bestandteile untersucht werden soll, empfehlen Tracy und Welker⁶⁾ Zusatz kolloider Tonerde, zu deren Darstellung man 1proz. Alaunlösung bei Zimmertemperatur mit einem geringen Überschuß 1proz. Ammoniaklösung versetzt und dekantiert.

In ähnlicher Weise wird Kieselsäurehydrat verwendet⁷⁾.

Sehr wertvoll⁸⁾ ist das kolloide Eisenhydroxyd⁹⁾ als Fällungsmittel. Vor dem ebenfalls vorgeschlagenen, auch recht verwendbaren Eisenacetat (Liquor ferri subacetici, Lösung von halbbasischem Ferrisalz), das beim Aufkochen gute Klärung und Entfärbung zu bewirken pflegt, hat das Hydroxyd (Ferrum oxydatum dialysatum) den Vorteil, schon in der Kälte zu wirken, wengleich 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 Michae-

¹⁾ Ausführliches über die „Bleimethode“ siehe Rosenthaler, Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Berlin, Springer (1904), 21ff. — Die Wirksamkeit der Bleifällungen steigt von den sauren, über die salzhaltigen, neutralen bis zu den basischen Bleiacetatlösungen mit zunehmendem Basizitätsquotienten an. Langecker, Bioch. **122**, 34 (1921).

²⁾ Patein und 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. Congr. 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).

³⁾ 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).

⁴⁾ B. **42**, 2610 (1909). ⁵⁾ B. **40**, 4314 (1907). ⁶⁾ J. Biol. Ch. **22**, 55 (1915).

⁷⁾ Siebel, Ch. Ztg. **36**, 1307 (1912). — DRP. 268 057 (1914).

⁸⁾ Neuberg, Bioch. **24**, 424 (1910).

⁹⁾ 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). — Über Methoden zur Enteiweißung siehe noch Albert, Bioch. **92**, 398 (1918). — Richter-Quittner, Bioch. **95**, 182 (1919). — Smith, J. Biol. Ch. **45**, 437 (1921).

lis, Oppler und Rona leicht durch Zusatz einer kleinen Menge Natriumchlorid oder besser Magnesiumsulfat, bzw. eines anderen Salzes mit zweiwertigem Kation, während beim Ferrisubacetat nach Neuberg Aufkochen mit einem löslichen Acetat (Natriumacetat) nötig ist.

Für gewisse Fälle kann es wichtig sein, zu bedenken, daß das dialysierte Eisenhydroxyd stets Chlorionen enthält¹⁾.

Huminstoffen lassen sich sehr leicht durch kolloides Eisenhydroxyd und Elektrolyte ausflocken²⁾.

In ähnlicher Weise wie Eisen- wird gelegentlich³⁾ auch Kupferoxydhydrat benutzt. Sørensen und Jessen-Hansen entfärben salzsaure Lösungen durch Zusatz von Silbernitrat⁴⁾. Carrez klärt Milch und Harn mit Ferrocyankalium und Zinkacetat⁵⁾.

Auch durch andere 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 Schenk⁶⁾ äquivalente Mengen von Aluminiumsulfat und Barythydrat zur Reinigung von Gerbstofflösungen.

Salkowski fällt der Lösung zugesetztes Blei- oder Bariumsulfid mit Natriumcarbonatlösung⁷⁾.

Über Klären mit Weinsteinlauge siehe: Carles, Bull. (4) **7**, 583 (1910). — Phosphorwolframsäure: Scheibler, B. **5**, 801 (1872); **9**, 1793 (1876). — Schulze, L. V. St. **36**, 419 (1889). — Skraup, Z. physiol. **42**, 280 (1904). — Geelmuysen, Z. physiol. **58**, 256 (1909).

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 Regel⁸⁾].

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 Salles⁹⁾ genauer ausgearbeitet worden sein.

Die auf einen Liter verdünnte Lösung eines vom Dotter befreiten Hühnerreis 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 anderen Kolloids versetzt, das sich leicht fällen läßt.

So gehen z. B. Michaelis und Rona¹⁰⁾ zur Enteiweißung von Blutserum folgendermaßen vor:

Ein Volumen unverdünntes Blutserum wird mit dem dreifachen Volumen

¹⁾ Schacherl, Z. allg. österr. Apoth.-Ver. **1891**, 505. — Krczmař, Z. allg. österr. Apoth.-Ver. **1897**, Nr. 13. ²⁾ Clementi, Arch. d. Farm. sper. **20**, 561 (1915).

³⁾ Stutzer, J. f. Landw. **1881**, 473. — König, Unters. 3. Aufl. **209**. — E. Pfabram, Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. **51**, 379 (1904). ⁴⁾ Bioch. **7**, 407 (1908).

⁵⁾ A. Chim. anal. appl. **13**, 17, 97 (1908). ⁶⁾ DRP. 71 309 (1891).

⁷⁾ Z. physiol. **9**, 493 (1885).

⁸⁾ J. pr. (2) **25**, 431 (1882). — Bechhold, Z. phys. **48**, 385 (1904).

⁹⁾ A. **29**, 342 (1839). — Zannon, A. **58**, 24 (1846). — Ruspini, Manuele eclettico dei rimedi nuovi, Bergamo 1846, 121. — A. **66**, 204 (1848). — Waliaschko, Diss. Char-kow (1903). — Arch. **242**, 225 (1904). — Wunderlich, Arch. **246**, 225 (1908).

¹⁰⁾ Bioch. **2**, 219 (1906); **3**, 109 (1907); **5**, 365 (1907). — Michaelis, Pinkussohn und Rona, Bioch. **6**, 1 (1907). — Anwendung von Gelatine: Staz. sper. agr. it. **45**, 885 (1912). — 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).

absoluten Alkohols versetzt, dazu nach einigen Stunden ein Volumen 50 proz. Lösung von Mastix in absolutem Alkohol gegeben und mit Wasser verdünnt, bis der Alkoholgehalt der Gesamtflüssigkeit höchstens noch 30 % beträgt¹⁾. 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 damit 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 20 proz. 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 Kaliumpermanganat²⁾, das schon Gößmann zum Entfärben von Harnsäure, Hippursäure und Cyanursäure empfohlen hat³⁾, seltener Chromsäure⁴⁾, Natriumhypochlorit⁵⁾, Natriumhypobromit⁶⁾, Chlorkalk⁷⁾, Salpetersäure⁸⁾ oder salpetrige Säure⁹⁾ verwendet.

Mit Wasserstoffsuperoxyd hat Wiechowski¹⁰⁾ Allantoin entfärbt, Kunz-Krause den Harnstoff¹¹⁾. Dieses reinliche Reagens wird sich sicherlich oftmals bewähren.

Auch Benzoylsuperoxyd ist, unter dem Namen Lucidol, empfohlen worden¹²⁾.

Von Reduktionsmitteln werden zumeist schweflige Säure¹³⁾ bzw. Natriumbisulfit¹⁴⁾, in neuerer Zeit auch Formaldehydsulfoxylat¹⁵⁾ angewendet. Ein ganz ausgezeichnetes Entfärbungsmittel, das namentlich auch für die Reinigung von Aminverbindungen, Gerbstoffen und Zuckerarten brauchbar ist, ist das Natriumhydrosulfit¹⁶⁾.

Zinnchlorür¹⁷⁾ wird auch oftmals benutzt und ebenso andere lösliche Stannosalze¹⁸⁾.

¹⁾ Man kann auch die Alkoholfällung umgehen. Siehe Bioch. **5**, 365 (1907).

²⁾ Merz und Mühlhäuser, B. **3**, 713 (1870). — Prinz, J. pr. (2) **24**, 355 (1881). — Bechhold, B. **23**, 2144 (1890). — Knorr, B. **17**, 549 (1894). — v. Schmidt, M. **25**, 288 (1904). ³⁾ A. **99**, 373 (1856).

⁴⁾ Luck, Z. anal. **16**, 61 (1877) Reinigung des Anthrachinons. — Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl. (1880), 90. — Königs und Geigy, B. **17**, 593 (1894).

⁵⁾ Wöhler, A. **50**, 1 (1844). — Fr. Pat. 371 900 (1907). — DRP. 257 832 (1913); 263 078 (1913). ⁶⁾ DRP. 265 647 (1913).

⁷⁾ Davidson, J. pr. (1) **20**, 184 (1840). — A. **36**, 343 (1840).

⁸⁾ Auerbach, Das Anthracen, 2. Aufl. (1880), 90. — Rosenberger, Z. physiol. **56**, 373 (1908). — DRP. 257 832 (1913). ⁹⁾ Prinz, J. pr. (2) **24**, 355 (1881).

¹⁰⁾ Hofmeisters Beitr. z. Phys. u. Path. **11**, 128 (1907).

¹¹⁾ Koll. Ztschr. **25**, 240 (1919). ¹²⁾ Lüdecke, Seif. Z. **35**, 1024 (1908).

¹³⁾ Merz und Mühlhäuser, B. **3**, 713 (1870). — Knorr, B. **17**, 549 (1884). — Orndorff und Bliss, Am. **18**, 457 (1896). — Knorr und Fertig, B. **30**, 939 (1897).

¹⁴⁾ Bamberger und Pyman, B. **42**, 2311 (1909). ¹⁵⁾ DRP. 206 166 (1909).

¹⁶⁾ Herzfeld und Schneider, Z. Ver. Zuck. (1907), 1088. — Powarnin, Collegium (1912), 105. — DRP. 224 394 (1910). — Calciumhydrosulfit: Descamps, Bull. Ass. Chim. Sucr. **31**, 46 (1913).

¹⁷⁾ Thiele, Ch. Ztg. **25**, 563 (1901). — DRP. 65 131 (1892); 67 696 (1893). — Klages, B. **39**, 2357 (1906). ¹⁸⁾ DRP. 67 893 (1893).

Skraup und Biehler¹⁾ 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 naszierenden Wasserstoffs (z. B. aus Zink und Essigsäure) reduzierend entfärben²⁾.

Aluminiumamalgame: Kohn - Abrest, Ch. Ztg. **37**, 185 (1913). — Devos, Ch. Ztg. **37**, R. 107 (1913). — Iselin, Diss. Basel (1916), **36**, **38**, 50.

Kohlenwasserstoffe werden von sauerstoff- oder halogenhaltigen Begleitern und ebenso von Jod und Jodwasserstoff³⁾ durch Kochen mit metallischem Natrium⁴⁾, evtl. im Vakuum (Iselin) oder Calcium⁵⁾ befreit.

Endlich kann man in manchen Fällen durch Zusatz von etwas Thionylchlorid, Aluminiumchlorid, Chlorschwefel, konzentrierter Schwefelsäure, Chlorzink oder anderen Kondensationsmitteln leichter angreifbare Verunreinigungen zur Abscheidung bringen. (Siehe S. 32.)

Speziell das Thionylchlorid läßt sich zur Verharzung und Verkohlung der Verunreinigungen gut gebrauchen, welche die Reindarstellung der höheren 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 zurück⁶⁾.

Zweiter Abschnitt.

Krystallisieren und Umkrystallisieren.

Wenn eine Substanz befähigt ist, krystallisiert aufzutreten, muß man immer trachten, sie in diesen Zustand überzuführen, weil Krystalle durchgängig viel leichter in reiner Form zu erhalten sind als amorphe Massen und weil man bei ersteren durch die Bestimmung der Konstanten (Schmelzpunkt, Löslichkeit, optische und kristallographische Daten) sichere Anhaltspunkte für die Erkennung des Reinheitsgrads hat.

Nähere Angaben über die Darstellung zur Analyse geeigneter Krystalle sind weiter unten (S. 38 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.

¹⁾ M. **30**, 471 (1909). ²⁾ Feuerstein und Lipp, B. **35**, 3253 (1902).

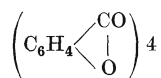
³⁾ Lucas, B. **21**, 2510 (1888). — Liebermann und Spiegel, B. **22**, 135 (1889). — Spiegel, B. **41**, 884 (1908).

⁴⁾ Lippmann und Louguinine, A. **145**, 108 (1868). — Ador und Rilliez, B. **12**, 329 (1879). — Senff, A. **220**, 231, 232 (1883). — Bamberger, A. **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). ⁵⁾ Ahsterweil, C. r. **148**, 1197 (1909).

⁶⁾ 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). Siehe dazu auch Pschorr und Pfaff, B. **53**, 215 (1920). — Zerstörung der Verunreinigungen beim Verestern mit Salzsäure und Schwefelsäure.

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 verschiedene Gründe haben: 1. kann die Substanz mit dem Lösungsmittel unter Addition des letzteren reagiert und ein leichter lösliches Produkt¹⁾ (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. 25). — Im letzteren Fall ist das Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme eines Rückflußkühlers vorzunehmen.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Tetrasalicylids²⁾:



zu einigen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Äthylbromid, Pyridin, Benzoesäureäthylester. Es löst sich leicht in diesen Lösungsmitteln auf, besonders beim Erwärmen. Beim Erkalten krystallisiert es mit dem Lösungsmittel als Doppelverbindung aus, die beim Erwärmen wieder zerlegt wird. Dieses Verhalten kann zur Reinigung obiger Lösungsmittel verwendet werden.

Analog verhält sich das β -Kresotid³⁾ und ähnlich Pepton bei Gegenwart von Wasser⁴⁾.

Über Jodnatrium - Aceton siehe S. 25.

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.

So hat Biltz⁵⁾ das sonst schwer trennbare Gemisch von Hypokoffein 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. 50 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, 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).

¹⁾ Für derartige Additionsprodukte schlägt Vorländer, J. pr. (2) 87, 86 (1913) den geeigneten Namen „Addukte“ vor. — Siehe auch S. 39, Anm. 4.

²⁾ Anschütz und Schröter, B. 25, 3512 (1892). — A. 273, 97 (1893). — DRP. 69 708 (1893); 70 614 (1893). — Spallino, Ch. Ztg. 31, 950 (1907).

³⁾ DRP. 70 158 (1893). ⁴⁾ Am. P. 925 658 (1909). ⁵⁾ B. 44, 297 (1911).

Weiteres über die Trennung von Gemischen¹⁾ und über untrennbare Gemenge siehe S. 51f.

Von großer Wichtigkeit ist natürlich die Anwendung tunlichst 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 andere 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 übergegangen²⁾ oder daß Polymerisation eingetreten ist.

So zeigen nach E. Fischer³⁾ einige Peptide die Eigentümlichkeit, in frisch abgeschiedenem Zustand in Alkohol leicht löslich zu sein und sich alsbald wieder in schwerlöslicher, fein krystallinischer Form abzuscheiden. Ebenso verhält sich nach Pauly⁴⁾ das Tetraajohistidinanhydrid.

Natürlich spielt für die Lösungsgeschwindigkeit die Korngröße eine Rolle, man muß daher schwerlösliche Substanzen in fein verteilte Form bringen, evtl. 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 werden⁵⁾.

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.

Xanthin z. B. nimmt beim Kochen mit Salzsäure im Glaskolben 1% Asche auf, während es nach gleicher Behandlung im Platinkolben mit Platinkühler aschefrei erhalten wird⁶⁾.

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 besonderes Solvens verwertbar ist.

A priori läßt sich im allgemeinen nicht bestimmen, welches Lösungsmittel zu versuchen sein wird; die bekannten Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff sind S. 168 mitgeteilt.

¹⁾ Trennungen mittels eines elektrisierten Ebonitstabs: Ciamician und Silber, B. **48**, 188 (1915).

²⁾ Von zwei Formen ist die stabilere stets die schwerer lösliche. Siehe Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig (1907), 92.

³⁾ Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906, 41.

⁴⁾ B. **43**, 2258 (1910). ⁵⁾ Z. B. Kiliani, Arch. **254**, 260 (1916). — Schmidt und Wilkendorf, B. **55**, 320 (1922).

⁶⁾ E. Fischer, B. **43**, 805 (1910). — Siehe auch S. 16.

Wenn sich bei gewissen Derivaten bestimmte Reagenzien 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 hierauf verwiesen.

Besprechung der einzelnen Lösungsmittel.

Wasser.

Reinigung des Wassers. Über die Darstellung von ganz reinem (Leitfähigkeits-)Wasser siehe S. 762. — 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; evtl. ist es sogar notwendig, zur Vermeidung der Aufnahme von Aschenbestandteilen, im Platintiegel umzukrystallisieren¹⁾. Siehe hierzu noch S. 15 und 44.

Zum Umkrystallisieren der α -Phenylpyridin- α' -, β' -, γ -tricarbonsäure ist keines der organischen Lösungsmittel geeignet.

Aus Wasser erhält man gut ausgebildete, derbe, prismatische Krystalle, aber nur nach längerem Stehenlassen der heiß gesättigten Lösung in luftdicht verschlossenen 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 sind²⁾.

Manche Stoffe, die aus Wasser gut krystallisieren, vertragen das Kochen nicht. Hierher gehören viele Ester, die dabei Verseifung erleiden, ferner die Trihalogenverbindungen der Brenztraubensäure, Aloin, die Diazobenzolsulfosäuren, Benzoylaminoxybuttersäure³⁾ usf.

Substanzen, die durch den Luftsauerstoff verändert werden, krystallisiert man im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrom um oder setzt der Lösung etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure⁴⁾ 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) umkrystallisiert⁵⁾. Viele Sulfosäuren⁶⁾ 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 benutzt⁷⁾. — Oxalsäurehaltiges Wasser verwenden Nölting und Wortmann⁸⁾. Aus Alaunwasser krystallisieren Schunck und Römer das Purpurin⁹⁾.

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

¹⁾ Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 80 (1913).

²⁾ Böhm und Bournot, B. **48**, 1572 (1915).

³⁾ E. Fischer und Blumenthal, B. **40**, 113 (1907).

⁴⁾ Z. B. Baeyer, A. **183**, 6 (1876). — Nencki und Sieber, J. pr. (2) **23**, 541 (1881). — Schüler, Arch. **245**, 266 (1907). — Kremers und Wakeman, Pharm. Rev. **26**, 329 (1909). — Guggenheim, Z. physiol. **88**, 279 (1913) (Aminosäuren).

⁵⁾ Weidel und Herzig, M. **1**, 5 (1880). — Bischoff, A. **251**, 377 (1889).

⁶⁾ Lönnies, B. **13**, 704 (1880). — Siehe S. 20.

⁷⁾ E. Fischer, B. **35**, 1593 (1902). — Siehe auch S. 21. ⁸⁾ B. **39**, 638 (1906).

⁹⁾ B. **10**, 551 (1877). — Über Verwendung von Boraxlösungen siehe Palm, Z. anal. **22**, 324 (1883).

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

Auch Zusatz von Alkali kann von Vorteil sein. So werden viele Aminosäuren und Säureamide¹⁾ am besten aus Ammoniakwasser²⁾, manche Ester aus sehr verdünnter Sodalösung umkrystallisiert.

Gewisse stickstoffhaltige Sulfosäuren, die den Charakter amphoterer Elektrolyte besitzen, wie Pseudomauvein- und Indazinmonosulfosäure, lassen sich aus kochender verdünnter Natronlauge unverändert umkrystallisieren. Alkoholische Lauge löst dagegen unter Bildung von Salzen, die durch Wasser völlig zerlegt werden³⁾.

Nach Duyk lösen sich die Terpenalkohole, nicht aber deren Ester, in 45- bis 50proz. Natriumsalicylatlösung. Die Alkohole können durch Wasser wieder aus dieser Lösung herausgefällt werden⁴⁾. Norcampher löst sich in Salzen der Oxybenzoesäure⁵⁾.

Viele Harze und Gummiharze werden von konzentrierter Natriumsalicylatlösung aufgenommen⁶⁾.

Auch zahlreiche andere Salze besitzen die Fähigkeit, in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Substanzen löslich zu machen.

So werden zum Löslichmachen der Kresole kresotinsaures⁷⁾, phenanthren- und hydrindensulfosaures Alkali⁸⁾, vor allem aber auch Kaliseifen benutzt⁹⁾.

Verhalten der gallensauren Salze: Otto, B. **27**, 2131 (1894). — Wieland und Sorge, Z. physiol. **97**, 1 (1916).

Neuberg, der sich eingehend mit dieser Frage beschäftigt hat¹⁰⁾, nennt die Erscheinung Hydrotropie.

Gemeinsam ist allen „hydrotropisch“ befundenen Substanzen der „Salzcharakter“. Die Art der Salzbildung kann aber sehr verschieden sein. Sie kann sich an Carboxylgruppen, an Sulfon-, Sulfin- und Ätherschwefelsäureresten vollziehen oder am Hydroxyl, wie bei der Carbolsäure, vor sich gehen¹¹⁾. Die salzbildenden Stoffe können offene Ketten oder ringförmigen Bau haben. Solange die salzbildende Gruppe unverändert bleibt, können, ohne daß die Hydrotropie erlischt, fast beliebige Substituenten (Halogene, Amino-, Nitro-, Hydroxylreste) eingeführt werden.

Im allgemeinen wächst die hydrotropische Kraft mit der Konzentration des hydrotropischen Salzes; zweifelsohne wird es möglich sein, in den Fällen, wo z. B. die Schwerlöslichkeit eines Natriumsalzes eine verhältnismäßig

¹⁾ E. Fischer, B. **35**, 1102 (1902).

²⁾ Posen, A. **195**, 144 (1879). — Tiemann, B. **13**, 384 (1880). — Weidel, M. **8**, 132 (1887). — Marekwald, B. **27**, 1319 (1894). — Hans Meyer, M. **21**, 977 (1900). — Spiegel, B. **37**, 1763 (1904). — Siehe auch S. 66 und 566.

³⁾ Kehrman und Herzbaum, B. **50**, 874 (1917).

⁴⁾ Ber. v. Roure - Bertrand Fils (1) **4**, 14 (1902). — Siehe auch Otto, a. a. O. — Ähnlich wirkt konzentrierte Resorcinlösung: Schimmel & Co.; siehe Ber. v. Roure - Bertrand Fils (2) **7**, 79 (1908). — Siehe unter Umscheiden S. 58.

⁵⁾ DRP. 289 950 (1916). ⁶⁾ Conrady, Pharm. Ztg. (1892), 180.

⁷⁾ Solveol, DRP. 57 842 (1890). ⁸⁾ DRP. 128 880 (1901).

⁹⁾ Sapocarboll, Lysol usw. Hager, Ph. C.-H. **25**, 290 (1884). — Schneider, Ph. C.-H. **30**, 499 (1899). — Gerlach, Z. Hyg. **10**, 167 (1891). — Arnold und Werner, Ap. Ztg. **19**, 907 (1904). — Rapp, Desinfektion **2**, 688 (1909). — Ap. Ztg. (1909), Nr. 70. — Schneider, Arch. Hyg. **67**, 1 (1908).

¹⁰⁾ Bioch. **76**, 107 (1916). — Sitzb. pr. Ak. d. W. Berlin (1916), 1034. — DRP. 300 939 (1917).

¹¹⁾ Durch saure Methylengruppen und saure Imidgruppen usw. vermittelte Salz- bildungen sind noch zu prüfen.

schwache Hydrotropie bedingt, durch Bindung derselben Säure an ein anderes Kation, wie an Kalium, Lithium, Ammonium oder auch an Erdalkalien oder an organische Basen, noch günstigere Bedingungen ausfindig zu machen.

Von den hydrotropisch wirksamen Substanzen wurden bisher die Alkalisalze folgender Säuren geprüft: Benzoesäure, Hippursäure, Carbolsäure, m- und p-Nitrobenzoesäure, o-, m- und p-Aminobenzoesäure, o-Jodbenzoesäure, m-Chlorbenzoesäure, p-Brombenzoesäure, o-, m- und p-Oxybenzoesäure, p-Methoxybenzoesäure, m-Toluylsäure, o- und p-Kresotinsäure, 3, 5-Dijodsalicylsäure, Phthalsäure, 2, 4-Dioxybenzoesäure, 2, 5-Dioxybenzoesäure, Benzolsulfinsäure, Benzolsulfosäure, p-Toluolsulfosäure, α - und β -Naphthoesäure, α - und β -Oxynaphthoesäure, α - und β -Naphthalinsulfosäure, Naphthensäure, Abietinsäure, Sylvinsäure, α -Thiophencarbonsäure, Brenzschleimsäure, Picolinsäure, Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure, Mandelsäure, Isovaleriansäure, Amylschwefelsäure.

In analytischer Hinsicht ist es von Interesse, daß die hydrotropische Wirksamkeit sich auch auf die Lösung anorganischer Substanzen erstrecken kann. Denn wie vorläufig nur am Benzoat, Salicylat und Isovalerianat untersucht worden ist, besitzen diese Salze die Fähigkeit, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat sowie phosphorsaures Magnesium aufzulösen bzw. ihr Ausfallen zu verhindern. Sie besitzen ferner bemerkenswertes Löslichkeitsvermögen für Kalk- und Magnesiaseifen.

Krystallwasser.

Sehr zahlreiche Substanzen krystallisieren mit Krystallwasser. Gewöhnlich läßt es sich durch Trocknen bei genügend hoher Temperatur ohne Zersetzung der Substanz austreiben; evtl. ist dabei Evakuieren von Vorteil. Manche Stoffe, namentlich Salze der Erdalkalien, verlieren ihr Krystallwasser erst bei sehr hoher Temperatur (200—300°). Andere, wie fast alle Betaine, sowie Sulfo-säuren 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 notwendig¹⁾. Über die Bestimmung des Krystallwassers in Substanzen, die kein Erhitzen vertragen, siehe S. 106 und 108.

Im allgemeinen beträgt der Krystallwassergehalt 1, 2, 3 oder auch mehr ganze Moleküle, doch kommt gelegentlich auch ein Gehalt von $\frac{1}{2}$, $1\frac{1}{2}$ [acridonsulfosaures Barium²⁾], $2\frac{1}{2}$ [anthranoylanthranilsaures Natrium³⁾] und Calainsäure⁴⁾], $\frac{1}{6}$ (bei manchen Kohlenhydraten), $\frac{1}{4}$ [Phenylparakonsäure⁵⁾], $\frac{2}{3}$ [Phenyldihydro- β -naphthotriazin⁶⁾] u. dgl. vor.

Manchmal wechselt der Krystallwassergehalt ohne angebbaren Grund. Dies kann nach Wegscheider⁷⁾ namentlich dann vorkommen, wenn die betreffende Substanz auf verschiedene Art dargestellt war und daher verschiedene Verunreinigungen enthält, welche die Bindung des Wassers katalytisch beeinflussen. Bei vielen Substanzen kann man verschiedene 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). — Meyer, B. 36, 3599 (1903).

¹⁾ Kiliani und Löffler, B. 37, 3614 (1904).

²⁾ Schöpf, B. 25, 1981 (1892). ³⁾ Mohr, J. pr. (2) 80, 30 (1909).

⁴⁾ Dimroth und Goldschmidt, A. 399, 80 (1913).

⁵⁾ Fittig, A. 330, 302 (1903). ⁶⁾ Goldschmidt und Poltzer, B. 24, 1003 (1891).

⁷⁾ B. 44, 908 (1911).

Anorganische Lösungsmittel.

Wasserstoffsperoxyd¹⁾ als Lösungsmittel: Bamberger und Nußbaum, M. **40**, 411 (1920).

Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid sind nach Oppenheim²⁾ gute Krystallisationsmittel für aromatische Nitrokohlenwasserstoffe.

Aluminiumbromid haben Izbekow und Plotnikow für Dibrombenzol und Dimethylpyron verwendet³⁾.

Thionylchlorid ist sehr geeignet zum Umkrystallisieren der Anhydride von Orthodicarbonsäuren (Hans Meyer) und der Nitroessigsäure⁴⁾.

Mineralsäuren. Starke Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) besitzen oft die Eigenschaft, die ein Rohprodukt begleitenden Harze ungelöst zu lassen⁵⁾.

Dimethylureidamidoazin kann überhaupt nur aus konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure umkrystallisiert werden⁶⁾.

$\alpha\alpha$ - und $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure⁷⁾ lassen sich nur dadurch voneinander trennen, daß erstere aus konz. Salzsäure krystallisiert werden kann, während letztere darin gelöst bleibt. Dimroth und Goldschmidt erhielten die Laccainsäure in besonders reiner Form und schön krystallisiert, als sie im Einschmelzrohr mit 20 proz. Salzsäure auf 150–160° erhitzten⁸⁾.

Caryophyllinsäure⁹⁾ ist nur aus konz. Salpetersäure krystallisiert zu erhalten, und ähnlich verhält sich das δ -Tetranitronaphthalin¹⁰⁾.

Scholl und Mansfeld¹¹⁾ krystallisierten das Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin aus Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), und auch für die Trinitrochinolone¹²⁾ ist Salpetersäure das beste Krystallisationsmittel, ebenso für Hexanitroazobenzol¹³⁾ und Mellithsäure¹⁴⁾.

Cystinnitrat wird am besten aus 30–45 proz. Salpetersäure krystallinisch erhalten. In schwächerer Säure ist es zu leicht löslich, durch stärkere tritt Zersetzung ein¹⁵⁾.

Nach Dhar¹⁶⁾ ist Salpetersäure allgemein als Lösungs- und Trennungsmittel von aromatischen Nitrokörpern sehr zu empfehlen.

Konzentrierte Schwefelsäure¹⁷⁾ verwendet man gewöhnlich so, daß man die Substanz durch vorsichtiges Erwärmen löst und nach dem Erkalten auf Eiswasser gießt.

Kaufler¹⁸⁾ stellte die schwefelsaure Lösung von Indanthren über Wasser unter eine Glasglocke.

Anwendung von (phenolhaltiger) Jodwasserstoffsäure: Willstätter und Weil, A. **412**, 190 (1916).

¹⁾ Krystall-Wasserstoffsperoxyd: Stoltzenberg, B. **49**, 1545 (1916).

²⁾ B. **2**, 54 (1869). ³⁾ Russ. **43**, 18 (1911). — Z. an. **71**, 328 (1911).

⁴⁾ Steinkopf, B. **42**, 3927 (1909).

⁵⁾ Baeyer, A. **127**, 26 (1863). — Lönnies, B. **13**, 704 (1880). — Bogert und Jouard, Am. soc. **31**, 483 (1909).

⁶⁾ Piloty, A. **333**, 44 (1904). ⁷⁾ Crossley und Renouf, Soc. **89**, 1553 (1906).

⁸⁾ A. **399**, 76 (1913). ⁹⁾ Mylius, B. **6**, 1053 (1873).

¹⁰⁾ Will, B. **28**, 369 (1895). — Diphenylhydantoin: Biltz, B. **41**, 1385 (1908).

¹¹⁾ B. **40**, 329 (1907). ¹²⁾ Decker, J. pr. (2) **64**, 99 (1901).

¹³⁾ Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1297 (1908).

¹⁴⁾ Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 486 (1914).

¹⁵⁾ Mörner, Z. physiol. **93**, 203 (1915). ¹⁶⁾ Soc. **117**, 1002 (1920).

¹⁷⁾ Baeyer, A. **127**, 26 (1863). — Herzig und Wenzel, M. **22**, 230 (1901). — Niementowski, J. pr. (2) **40**, 22 (1889). — Bromberger, Diss. Berlin (1903) 34. — Houseman, Diss. Würzburg (1906), 15. — Schroeter, A. **426**, 44 (1922). ¹⁸⁾ B. **36**, 931 (1903).

Über die Anwendung von Königswasser siehe DRP. 256 034 (1913).
Zum Umkrystallisieren von Diazobenzolsulfosäure wird am besten Flußsäure¹⁾ benutzt.

Auch verdünnte Mineralsäuren können gute Dienste leisten, so mäßig verdünnte Schwefelsäure [1,52²⁾] und verdünnte Salzsäure³⁾.

Zum Umkrystallisieren von Anthocyanen benutzt Willstätter 0,5–2 proz. Salzsäure oder 7 proz. Schwefelsäure⁴⁾.

Namentlich aromatische Sulfosäuren krystallisieren oftmals gut aus vorsichtig verdünnter Schwefelsäure oder fallen krystallinisch aus, wenn man in ihre wäßrige Lösung Salzsäuregas einleitet⁵⁾. — Siehe hierzu Witt, B. 48, 753 (1915).

Flüssiges Schwefeldioxyd hat Walden⁶⁾ zum Lösen von Thein, ferner von Anthracen, Triphenyl-carbinol, -chlorid, -bromid und Triphenylmethyl benutzt. Schlenk und Weickel⁷⁾ 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 worden⁸⁾.

Über flüssiges Ammoniak siehe DRP. 113 291 (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), 33.

Konzentrierte Kalilauge benutzt Steinkopf⁹⁾ zum Umkrystallisieren von nitroessigsäurem Kalium. Auch sonst lassen sich oftmals Alkalisalze der Carbon- und Sulfosäuren aus mehr oder minder konzentrierter Lauge krystallisieren. (Siehe S. 43).

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. 110). Ist er nicht acetonefrei, so muß er, in Fällen, wo dies stören könnte (Ketonreagenzien), durch Überführung in einen festen Ester (Oxalat, saures Sulfat) gereinigt werden¹⁰⁾. Im allgemeinen entschließt man sich in solchen Fällen ökonomischer zur Beschaffung der käuflichen, acetonefreien Ware.

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

¹⁾ Lenz, B. 12, 580 (1879). ²⁾ Scholl und Holdermann, B. 43, 342 (1910).

³⁾ B. 42, 1905 (1909). ⁴⁾ A. 412, 129, 135, 147, 160, 173 (1916).

⁵⁾ Kastle, Am. 44, 483 (1910). — Siehe auch S. 16.

⁶⁾ Z. phys. 43, 457 (1903). — Gomberg, B. 35, 2405 (1902). — Gomberg und Cone, B. 37, 2043 (1904). — Morrell und Egloff, Petroleum 16, 425, 461 (1921).

⁷⁾ A. 372, 4, 9 (1910). ⁸⁾ DRP. 68 474 (1893).

⁹⁾ B. 42, 2027 (1909).

¹⁰⁾ Reinigung durch Destillieren mit Chloroform: Lanzenberg und Duclaux, Bull. (4) 29, 135 (1921).

Bebirin kann nur aus Methylalkohol krystallisiert werden (siehe S. 39). Hydroergotinsulfat wird durch heißen Alkohol zersetzt, läßt sich aber aus schwach erwärmtem krystallisieren¹⁾, und ähnlich verhält sich o-Hydroxylaminobenzoessäure²⁾.

Zum Umkrystallisieren sehr empfindlicher Ester setzt Herzig³⁾ dem Alkohol eine geringe Menge Ätzkali zu. Bayer verwendet für denselben Zweck Natriumalkoholat⁴⁾.

Krystallmethylalkohol wird oftmals beobachtet⁵⁾. Seine Bestimmung erfolgt entweder nach S. 899, oder man begnügt sich mit dem Nachweis des Methylalkohols, indem⁶⁾ 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 Scudder⁷⁾ folgendermaßen untersucht.

In die Flüssigkeit wird ein- oder mehrmals eine oberflächlich oxydierte rotglühende Kupferspirale getaucht. Zu der jetzt Formaldehyd enthaltenden Flüssigkeit wird ein Tropfen $\frac{1}{2}$ proz. wäßriger Resorcinlösung gefügt und vorsichtig mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure versetzt. An der Berührungsstelle der Schichten entsteht eine rosarote Zone⁸⁾.

Goldschmiedt⁹⁾ machte beim Tetrahydropapaverin die überraschende Beobachtung, daß die Base aus verdünntem Methylalkohol mit Krystallalkohol, aus absolutem dagegen ohne den letzteren erhalten wird.

Äthylalkohol.

Über das Trocknen des Äthylalkohols siehe S. 110.

Ganz reiner Äthyl- (und Methyl-) alkohol ist vollkommen geruchlos¹⁰⁾.

Über das Umkrystallisieren empfindlicher Ester siehe unter Methylalkohol. — Partielle Esterifizierung von höheren Fettsäuren beim Kochen mit Alkohol ist wiederholt beobachtet worden¹¹⁾.

Manchmal muß der verwendete Alkohol ganz bestimmte Konzentration besitzen; so krystallisiert das Digitonin¹²⁾ nur aus 85proz. Äthylalkohol, und ähnlich verhält sich die Maltose¹³⁾. Choleinsäures Barium¹⁴⁾ ist weder in absolutem Alkohol noch in Wasser löslich, wohl aber — infolge Hydratbildung — in verdünntem Alkohol.

Aminosäuren krystallisiert man aus ammoniakhaltigem Alkohol (Hofmeister¹⁵⁾). Doppelsalze organischer Basen (Platin-, Goldsalze) lassen sich gewöhnlich gut aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisieren, ebenso Sulfate aus schwefelsäurehaltigem Alkohol¹⁶⁾.

Auch sonst empfiehlt sich der Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure in vielen Fällen: so steigt der Schmelzpunkt des auf andere Weise nicht weiter

¹⁾ Kraft, Arch. **245**, 645 (1907).

²⁾ Bamberger und Pyman, B. **42**, 2307 (1909).

³⁾ M. **22**, 608 (1901). ⁴⁾ B. **31**, 2874 (1904).

⁵⁾ Drei Moleküle: Willstätter und Page, A. **404**, 261 (1914).

⁶⁾ Ehrlich und Bertheim, B. **45**, 763 (1912). — Siehe auch S. 690 f.

⁷⁾ Am. **21**, 266 (1898). ⁸⁾ Siehe auch S. 583. ⁹⁾ M. **19**, 327 (1898).

¹⁰⁾ Klason und Norlin, Ark. f. Kemi **2**, H. 3, Nr. 24 (1906).

¹¹⁾ Emerson und Dumas, Am. soc. **29**, 1750 (1907); **31**, 949 (1909). — Hans Meyer und Eckert, M. **31**, 1232 (1910). — Siehe ferner S. 39, Anm. 13 und S. 120.

¹²⁾ Kiliani, B. **24**, 339 (1891). — Arch. **231**, 461 (1893).

¹³⁾ Herzfeld, B. **12**, 2120 (1879). ¹⁴⁾ Mylius, B. **20**, 1970 Anm. (1887).

¹⁵⁾ A. **189**, 16 (1877). ¹⁶⁾ Biedermann, Arch. **221**, 181 (1883).

zu reinigenden Pseudobaptisins¹⁾ 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 getrennt²⁾.

Die Alkohole, und zwar sowohl Methyl- als Äthylalkohol, können auch verändernd einwirken³⁾, worauf Hans von Liebig nachdrücklich aufmerksam macht⁴⁾.

Es findet nicht nur oftmals Bindung von Krystallalkohol statt⁵⁾, sondern auch Ersatz von Acetyl- durch Alkylreste wird gelegentlich beobachtet, Säuren werden esterifiziert und tertiäre Alkohole in Äther verwandelt.

Auch Alkoholyse kann eintreten, zumal bei Gegenwart von Katalysatoren, die zum Ersatz eines Alkoholrests durch den anderen führt. Diese Umesterung können sowohl Alkalien⁶⁾ als auch Säuren⁷⁾ bewirken; sie kann auch durch Fermentwirkung bedingt sein.

So geht nach Willstätter⁸⁾ 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 sein⁹⁾ ¹⁰⁾.

Krystallalkohol neben Krystallwasser enthält das Conchairamin¹¹⁾ und das γ -Resorcinbenzein¹⁰⁾. (Zwei Mol. Wasser und ein Alkoholmolekül.) Letztere Substanz verliert das eine Wassermolekül bei 100°, den Alkohol bei 140° und das zweite Wasser bei 240°.

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

Amylalkohol¹²⁾

ist ein sehr brauchbares Krystallisationsmittel, namentlich auch für manche Chlorhydrate¹³⁾, nur muß er vor dem Gebrauch gereinigt werden.

Zur Reinigung des Amylalkohols bzw. des unter diesem Namen käuflichen Gemischs der beiden Gärungsmylalkohole 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 Kalium¹⁴⁾ ist mühsam und verlustreich.

Krystallamylalkohol ist wiederholt beobachtet worden¹⁵⁾.

Livache benutzt gelegentlich ein Gemisch von Amylalkohol und Salpetersäure¹⁶⁾.

¹⁾ Gorter, Arch. **244**, 403 (1906).

²⁾ V. M. **2**, I, 543. — Jannasch und Weiler, B. **27**, 3445 (1894). — Lucas, B. **29**, 954 (1896). — E. Müller, Diss. Berlin (1908), 22. — Sudborough und Thomas, Soc. **99**, 2307 (1911). ³⁾ Siehe auch S. 39 Bebirin. ⁴⁾ Arch. **250**, 403 (1912).

⁵⁾ Über dessen Bestimmung siehe S. 899.

⁶⁾ Pfannl, M. **31**, 302 (1910); **32**, 509 (1911). — Komnenos, M. **32**, 77 (1911). — DRP. 282 266 (1913). — Siehe auch S. 756.

⁷⁾ Grete Egerer und Hans Meyer, M. **34**, 69 (1913). — Siehe auch S. 756.

⁸⁾ A. **387**, 317 (1912). — Siehe auch S. 750. ⁹⁾ Freund, B. **40**, 201 (1907).

¹⁰⁾ H. v. Liebig, J. pr. (2) **102**, 242 (1912). ¹¹⁾ Hesse, A. **225**, 247 (1884).

¹²⁾ 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, A. **372**, 37 (1910).

¹³⁾ Küster, B. **27**, 573 (1904). ¹⁴⁾ Udránszky, Z. physiol. **13**, 251 (1889).

¹⁵⁾ Nencky, A. Pth. **20**, 328 (1884). — Küster, B. **27**, 573 (1904) (ein halbes Molekül).

¹⁶⁾ Mon. sc. (4) **23**, 278 (1909).

Seltener werden Propylalkohol¹⁾, Isobutylalkohol²⁾ und Allylalkohol³⁾ verwendet.

Isobutylalkohol ist vielleicht das beste Krystallisationsmittel für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe⁴⁾.

Auch Allylalkohol ist als Krystallverbindung aufgefunden worden⁵⁾: Henriques, Z. ang. **11**, 338, 697 (1898). — Kremann, M. **26**, 786 (1905); **29**, 23 (1908). — Fanto und Stritar, A. **351**, 332 (1907). — J. pr. (2) **78**, 35 (1908).

Glycerin⁵⁾ wird sowohl für sich als auch in Mischungen mit Wasser⁶⁾ und Alkohol benutzt.

Äthyläther.

Der käufliche Äther enthält Verunreinigungen, die öfters zu Schmierbildung Veranlassung geben. Namentlich ist es häufig nötig, alkoholfreien und trocknen Äther zu verwenden⁷⁾.

Von Alkohol befreit man den Äther durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser⁸⁾. Man trocknet dann durch Chlorcalcium, geschmolzenes Natriumsulfat oder Phosphorpentoxyd und schließlich mit Natriumdraht, oder nach Lassar-Cohn⁹⁾ mit der flüssigen Legierung von Kalium und Natrium.

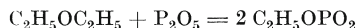
Über die Verwendbarkeit dieser Legierung, die durch Schütteln in äußerst feine Verteilung gebracht werden kann, siehe auch Lecher, B. **48**, 527 (1915).

Zu ihrer Darstellung werden die reinen Metalle (siehe dazu S. 221) in ein Gemisch von 1 Teil Amylalkohol und 9 Teilen Petroleum⁵⁾ oder von Alkohol und Ligroin⁶⁾ eingetragen und mit einem Glasstab aneinandergedrückt, bis Vereinigung zu einer silberglänzenden Kugel 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.

Der Äther muß in jedem Fall von dem Trocknungsmittel abdestilliert werden, evtl. unter Zusatz von Zinkpulver, um das Stoßen zu vermeiden¹⁰⁾.

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



reagiert¹¹⁾. Es ist aber nach Timmermans besser geeignet, die letzten Spuren Alkohol zu entfernen, als Natrium.

Für letzteren Zweck kann man übrigens auch nach Guignés¹²⁾ den Äther über Kolophonium (50 g auf einen Liter) destillieren.

Beim Eindampfen von ätherischen Lösungen sind öfters Explosionen be-

¹⁾ v. Braun und Langheld, B. **43**, 1858 (1910).

²⁾ Latschinow, B. **20**, 3275 (1887). ³⁾ Mylius, B. **19**, 373 (1886).

⁴⁾ Krafft, B. **40**, 4782 (1907).

⁵⁾ Erdmann, A. **275**, 268 (1893). — DRP. 46 252 (1889); 141 976 (1903). — Nietzki und Becker, B. **40**, 3398 (1907).

⁶⁾ Mass, Bioch. **43**, 68 (1912). ⁷⁾ Klemenc und Ekl, M. **39**, 652 (1918).

⁸⁾ Apparat zum Reinigen des Äthers: Fritsch, Ch. Ztg. **33**, 759 (1909).

⁹⁾ A. **284**, 229 (1895).

¹⁰⁾ Iselin, Diss. Basel (1916), 24.

¹¹⁾ v. Braun und Langheld, B. **43**, 1858 (1910).

¹²⁾ J. pharm. Chim. (6) **24**, 204 (1906).

obachtet worden¹⁾. Verwendet man frisch durch Schütteln mit Lauge gereinigten und destillierten Äther, so ist wohl jede Gefahr ausgeschlossen.

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

Ebensogut wirkt Natriumsulfatlösung oder Trocknen mit Natrium allein. Geret³⁾ schüttelt mit konz. alkal. Thioisulfatlösung, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert.

Garbarini⁴⁾ befreit den Äther von oxydierenden Verunreinigungen durch Schütteln mit Eisenoxydulhydrat, 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). — Kempf, Abderhaldens Handb. f. bioch. Arb. **8**, 361 (1915).

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

Über das Trocknen von feuchtem Äther haben in neuerer Zeit Wade und Finnemore⁵⁾ und Siebenrock⁶⁾ Untersuchungen angestellt.

Äther löst sich in 12 Teilen Wasser und vermag selbst 3% davon zu lösen, dagegen nimmt ein Gemisch von 9 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol nur 0.4 Teile Wasser auf⁷⁾.

Mit konzentrierter Salzsäure ist Äther mischbar; dieses Gemisch ist für manche Zwecke sehr verwendbar⁸⁾.

Krystalläther ist oftmals gefunden worden⁹⁾. Ein halbes Molekül haben Willstätter und Kalb¹⁰⁾, 1½ Moleküle Schmidlin und Massini¹¹⁾ 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 werden¹²⁾.

Zur Bestimmung des Krystalläthers erhitzen Willstätter und Pfannenstiehl¹³⁾ 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. 901).

¹⁾ Legler, B. **18**, 3343 (1885). — Schär, Arch. **225**, 623 (1887). — Cleve, Proc. **92**, 15 (1891). — Neander, Ch. Ztg. **26**, 336 (1902). — Kleemann, Ch. Ztg. **26**, 385 (1902). — 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.)

²⁾ B. **28**, 2858 Anm. (1895). — Wolfenstein, B. **28**, 2265 (1895).

³⁾ Mitt. Lebensmitt. Unt. u. Hyg. **11**, 67 (1920).

⁴⁾ Bull. Ass. Chim. Sucri. et Dist. **26**, 1165 (1909).

⁵⁾ Soc. **95**, 1842 (1909). ⁶⁾ M. **30**, 759 (1909).

⁷⁾ Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).

⁸⁾ Hüfner, J. pr. (2) **19**, 306 (1879). — Siehe S. 992.

⁹⁾ O. Fischer und Ziegler, B. **13**, 673 (1880). — Lagodzinski, A. **242**, 110 (1887). — O. Fischer und Hepp, A. **286**, 235 (1895). — Baeyer, B. **37**, 2874 (1904). — Liebermann und Danaila, B. **40**, 3592 (1907).

¹⁰⁾ B. **38**, 1239 (1905). ¹¹⁾ B. **42**, 2398 (1909). — Massini, Diss. Zürich (1909), 64.

¹²⁾ Willstätter und Fritzsche, A. **371**, 44 (1909). ¹³⁾ A. **358**, 231 (1908).

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 sein¹⁾.

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 Materialverlusten²⁾.

Löst man Jodnatrium in Aceton und kühlt auf -8° ab, so krystallisiert die Verbindung $\text{NaJ} \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ aus, die beim Erhitzen Aceton gibt, das so rein ist wie das aus der Bisulfitverbindung dargestellte³⁾.

Meist genügt es, das Aceton mit kleinen Mengen Permanganat, das sich darin leicht löst, zu kochen, bis die violette Färbung bestehen bleibt, und dann über trockenem Kaliumcarbonat⁴⁾ abzudestillieren.

Auch das reinste Produkt färbt sich im Sonnenlicht gelb.

Calcium wirkt auf Aceton kondensierend unter Bildung von Mesityloxyd⁵⁾.

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

Krystallaceton: Mylius, B. **19**, 373 (1886). — Zwei Moleküle: Abenius, J. pr. (2) **47**, 188 (1893). — Delbridge, Am. **41**, 416 (1909). — $\frac{1}{3}$ Molekül: Jansen, Z. physiol. **82**, 332 (1912). — $\frac{1}{2}$ Molekül: Hantzsch und Picton, B. **42**, 2125 (1909).

Methyläthylketon (Sdp. 79.6°) wird öfters benutzt⁶⁾ und ebenso werden Äthylbutylketon und Valeron von Beringer⁷⁾ als gute Lösungsmittel empfohlen.

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

Fettkohlenwasserstoffe.

Ligroin (Petroläther).

Da Ligroin keine einheitliche Substanz ist, kann man bei unvorsichtigem Arbeiten leicht dadurch irregeleitet werden, daß beim heißen Lösen einer Probe der leichter flüchtige Anteil verdampft; 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 (Gasolin) herauszufractionieren.

Dimethylhomophthalimid kann nur aus bei 60—80° siedendem Ligroin umkrystallisiert werden, da es in niedriger siedendem unlöslich ist⁸⁾.

Gelegentlich werden auch höher siedende Fraktionen verwendet, so

¹⁾ Hesse, A. **225**, 247 (1884).

²⁾ Timmermans, Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 263 (1910).

³⁾ Shipsey und Werner, Soc. **103**, 1255 (1913).

⁴⁾ Wedekind und Goost, B. **49**, 946 (1916).

⁵⁾ Raikow, Ch. Ztg. **37**, 1455 (1913). — Über eine andere Reinigungsmethode s. Duclaux und Lanzenberg, Bull. (4) **27**, 779 (1920).

⁶⁾ Diels und Abderhalden, B. **36**, 3179 (1903). — E. Fischer und Freudenberg, A. **372**, 38, 42 (1910). — E. Fischer und Raske, B. **43**, 1751 (1910). — W. Küster, Z. physiol. **82**, 143 (1912). — **101**, 29 (1917). ⁷⁾ DRP. 104106 (1899).

⁸⁾ Tiemann und Krüger, B. **26**, 2687 (1893).

von Gerber die Fraktion 100–140°¹⁾, von Willstätter und Benz²⁾ die Fraktion 120–160°, von Bezdik und Friedländer³⁾, Felix und Friedländer⁴⁾ und Richards⁵⁾ Solventnaphtha⁶⁾).

Andererseits kann sich auch wieder für bestimmte Zwecke die Verwendung der niedrigsten Fraktionen (Petroleum pentan und -hexan) empfehlen. Das „Pentan“ (Sdp. 25–35°) ist namentlich ein gutes Ausschüttlungsmittel⁷⁾; „Hexan“ (Sdp. 30–50°) haben z. B. Liebermann und Trucksäb⁸⁾ zum Umkrystallisieren der Isozimtsäuren benutzt.

Für die Trennung von Fettsäuren bei niedriger Temperatur wird die bei 30–50° siedende Fraktion verwendet⁹⁾; ebenso wird Petroleum pentan für die Abscheidung von Dibenzyl¹⁰⁾ und ähnlichen Substanzen bei –80° benutzt. Abscheidung von Enolen durch Ausfrieren aus Gasolin: Knorr, B. 44, 1129, 2771 (1911).

Beim Umkrystallisieren des Diphenylendiazomethans aus Ligroin darf man nicht über 50–60° erhitzen¹¹⁾.

Umkrystallisieren aus Gasolin im Kohlendioxidstrom: Stoermer und Kirchner, B. 53, 1296 (1920).

Krystallhexan beobachteten Schmidlin und Huber¹²⁾.

Zusatz geringer Mengen von Alkoholen kann die Löslichkeit in Ligroin sehr erhöhen¹³⁾. Auch in Mischung mit anderen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Chloroform) ist das Ligroin vielfach in Gebrauch. (Siehe unter Ausfällen.)

Zur Reinigung¹⁴⁾ des Petroläthers, die manchmal unerlässlich ist, schüttelt man mit konzentrierter Schwefelsäure, wäscht und destilliert. Man trocknet nach Timmermans am besten mit Phosphorperoxyd.

In Ligroin sind nicht übermäßig viele Stoffe löslich, werden aber daraus meist besonders rein erhalten¹⁵⁾.

Paraffin hat man zum Lösen von Indigo verwendet¹⁶⁾, zum gleichen Zweck verwendet Wartha Petroleum¹⁷⁾.

Chloroform. (Sdp. 61.2°.)

Das für medizinische Zwecke dienende „reinste“ Chloroform enthält fast immer Alkohol (ca. 1%), worauf eventuell zu achten ist. Man reinigt es¹⁸⁾ durch Waschen mit Wasser und Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, schließlich durch Destillation über frischem Phosphorperoxyd, das nicht in zu großer Menge angewendet werden darf.

¹⁾ Diss. Basel (1889) 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.

²⁾ A. 358, 279 (1908). ³⁾ M. 30, 271 (1909). ⁴⁾ M. 31, 55 (1910).

⁵⁾ Soc. 97, 1456 (1910).

⁶⁾ 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. — Über die Bezeichnung „Lösungsbenzol“: Fischer und Niggemann, B. 49, 1479 (1916).

⁷⁾ Reich, Z. Unters. Nahr. Gen. 18, 401 (1909). ⁸⁾ B. 42, 4662 (1909).

⁹⁾ Fachin und Dorta, Ch. Ztg. 34, 324 (1901). — Siehe auch v. Auwers und Ziegler, A. 425, 220 (1921).

¹⁰⁾ Hans Meyer und Alice Hofmann, M. 37, 685 (1916). — Siehe auch S. 41.

¹¹⁾ Staudinger und Gaule, B. 49, 1955 (1916).

¹²⁾ B. 43, 2831 (1910). ¹³⁾ Willstätter und Isler, A. 390, 329 (1912).

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

¹⁵⁾ Weselsky und Benedikt, M. 3, 388 (1882). — Liebermann, B. 23, 142 (1890). — Tiemann und Krüger, B. 26, 2687 (1893).

¹⁶⁾ DRP. 61 711 (1890). ¹⁷⁾ B. 4, 334 (1871). ¹⁸⁾ Siehe auch S. 14.

Es tritt oftmals als Krystallverbindung auf¹⁾ und ist dann manchmal so fest gebunden, daß es nicht leicht durch einfaches Erhitzen ausgetrieben werden kann; so muß man die Chloroformverbindung des Leukonditoluylenchinoxalins auf 140° bringen, um sie zu zersetzen (Nietzki und Benkiser a. a. O.).

Durch Erhitzen mit Wasser²⁾ werden aber wohl alle diese Verbindungen zerlegt.

Um z. B. im Chloroformcolchicin das Chloroform zu bestimmen, wandte Schmiedeberg³⁾ Wasserdampf an. Das Destillat wurde über glühenden Kalk geleitet und in diesem das aufgenommene Chlor bestimmt.

Zwei Moleküle Krystallchloroform: Gomberg und Cone, A. **370**, 142 (1909). — Ein halbes Molekül: Semmler und Risse, B. **46**, 601 (1913). — Strauß, Diss. Halle (1915), 34. Ebenda: Krystallbromoform.

Basische Substanzen zerlegen das Chloroform beim Kochen⁴⁾ und gehen 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 vor⁵⁾.

Etwa die anderthalbfache Menge des zur Bindung des Schwefelkohlenstoffs⁶⁾ erforderlichen Kaliumhydroxyds, im gleichen Gewicht Wasser gelöst, wird mit 100 ccm Alkohol auf einen Liter Chlorkohlenstoff versetzt und das 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 Phosphorperoxyd 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 längerem Erwärmen einen grauweißen Niederschlag.

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

Tetrachlorkohlenstoff ist das beste Lösungsmittel für Paraffine⁷⁾. Es ist auch für die Isolierung von Chinolinsäureanhydrid⁸⁾ benutzt worden und

¹⁾ Zeisel, M. **7**, 571. (1886) — Nietzki und Benkiser, B. **19**, 776 (1886). — Schmidt, Arch. **225**, 147 (1887); **228**, 625 (1890). — Nietzki und Kehrmann, B. **20**, 325 (1887). — Anschütz, A. **273**, 77 (1893). — DRP. 69 708 (1893). — DRP. 70 158 (1893); 70 614 (1893). — Wedekind, B. **36**, 3795 (1903). — Stobbe, B. **37**, 2657 (1904). — Liebermann und Danaila, B. **40**, 3592 (1907). — Jacobsen, Diss. Zürich (1908).

²⁾ Kassner, Arch. **239**, 44 (1901).

³⁾ Diss. Dorpat (1866), 19. — Merck, Pharm. Ztg. **61**, 509 (1916).

⁴⁾ Gordin und Merrell, Arch. **239**, 636 (1901).

⁵⁾ Siehe Schmitz - Dumont, Ch. Ztg. **21**, 511 (1897). — Siehe auch S. 1128.

⁶⁾ Der technisch reine Tetrachlorkohlenstoff enthält nach Hans Meyer bis zu 7% Schwefelkohlenstoff. ⁷⁾ Graefe, Ch. Rev. **13**, 30 (1906).

⁸⁾ Philips, A. **288**, 255 (1895). — Siehe außerdem Tritsch, Diss. Zürich (1907), 27.

ebenso für die Reinigung des sauren 3.6-Dichlorphthalsäureesters¹⁾. Auch Krystalltetrachlorkohlenstoff ist schon beobachtet worden²⁾.

Chlorierte Derivate des Äthylens und Äthans³⁾.

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 indifferenten und sehr verwendbare Lösungs- und Krystallisationsmittel.

Herz und Rathmann⁴⁾ 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 sie der Mischungsregel.

Dichloräthylen haben namentlich Staudinger⁵⁾, Staudinger und Stockmann⁶⁾, Felix und Friedländer⁷⁾ mit Erfolg benutzt. Wacker⁸⁾ empfiehlt die Anwendung des technischen, von 50—60° siedenden Dichloräthylens an Stelle von Äther. Es ist nicht explosionsgefährlich, das geringe gegenseitige Lösungsvermögen des Reagens und von Wasser verringert die Lösungsmittelverluste und macht meist das Trocknen der Lösung unnötig.

Trichloräthylen löst nach Gowing-Scopes⁹⁾ alle organischen Verbindungen, die nicht mehr als eine Carboxyl- oder Hydroxylgruppe enthalten.

Sym. Tetrachloräthan (meist als Acetylentetrachlorid oder als „Tetra“ bezeichnet) findet vielfache Anwendung^{10) 11)}.

Pentachloräthan („Penta“) wird seltener benutzt; es dürfte im allgemeinen vor dem „Tetra“ keine Vorteile bieten¹²⁾.

Flüssiges Chlormethyl¹³⁾ und Chloräthyl¹⁴⁾ haben Harries und Koetschau für die Reinigung von Ozoniden benutzt. Auch Bromäthyl¹⁵⁾, Amylbromid¹⁶⁾, Äthylenbromid¹⁷⁾, Äthylenjodid¹⁸⁾, Äthylnitrit¹⁹⁾, Epi-

¹⁾ Graebe, B. **33**, 2020 (1900). ²⁾ Anschütz, A. **359**, 201 (1908).

³⁾ 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). — Walker, Ch. Trade J. **68**, 624 (1921).

⁴⁾ Z. El. **19**, 887 (1913). ⁵⁾ B. **42**, 398, 3973 (1909). ⁶⁾ B. **42**, 3494 (1909).

⁷⁾ M. **31**, 55 (1910). ⁸⁾ Ch. Ztg. **45**, 266 (1291). ⁹⁾ Analyst **35**, 238 (1910).

¹⁰⁾ Fr. Pat. 368 738 (1906). — DRP. 175 379 (1907).

¹¹⁾ Suhl, Diss. Marburg (1906), 46, 48. — Friedländer, M. **28**, 991 (1907). — Crinsoz, Diss. Zürich (1908), 24. — Zincke und Buff, A. **361**, 241 (1908). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1303 (1908). — Zincke und Schwabe, B. **42**, 799 (1909). — E. Fischer und Freudenberg, A. **372**, 42, 58 (1910). — Aplitzsch und Kelber, B. **43**, 1262 (1910).

¹²⁾ Hans Meyer, M. **30**, 175 (1909).

¹³⁾ B. **42**, 3305 (1909). — Harries, A. **390**, 239 (1912). ¹⁴⁾ Siehe S. 497.

¹⁵⁾ Pope und Peachey, Soc. **95**, 572 (1909).

¹⁶⁾ Zwenger, A. **66**, 5 (1848); **69**, 347 (1849). — Jones, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 27 (1907).

¹⁷⁾ Dziejowski, B. **36**, 3773 (1903). — Beckmann, Ch. Ztg. **30**, 484 (1906). — Anschütz, A. **359**, 199 (1908). — Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1301, 1303 (1908). — Krystalläthylenbromid: Spallino, Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).

¹⁸⁾ Lehmann, A. **287**, 46 (1895). ¹⁹⁾ Baeyer, B. **29**, 23 (1896).

chlorhydrin¹⁾, Dichlorhydrin²⁾, Jodmethyl³⁾ 4), Jodäthyl und Dimethylsulfat⁵⁾ werden gelegentlich mit Erfolg verwendet.

Dimethylsulfat wird durch fraktionierte Destillation und darauffolgende Destillation über aus Bariumnitrat frisch bereitetem Bariumoxyd gereinigt⁶⁾.

Reinigen von Chlormethyl. Das technische Chlormethyl enthält fast immer ungesättigte Verunreinigungen. Man setzt so lange 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, A. **399**, 261 (1913) und Straus, A. **401**, 356 (1913).

Schwefelkohlenstoff⁷⁾

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 Quecksilber⁸⁾ leicht bewirkt werden kann. — Man trocknet ihn mit Phosphorpentoxyd (Timmermans). — Siehe auch Stock, B. **43**, 415 (1910).

Aliphatische Säuren und ihre Derivate.

Ameisensäure (Sdp. 101°)

hat Aschan⁹⁾ namentlich in der hydroaromatischen Reihe, auch in Mischung mit Essigsäure¹⁰⁾, mit Erfolg angewendet, ebenso fand sie Baeyer¹¹⁾ bewährt. Sie ist namentlich auch ein vorzügliches Mittel zum Umkrystallisieren von substituierten Phthalsäuren und Protocatechusäuren¹²⁾ 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. Hier und da wirkt sie zersetzend (Pinennitroschlorid, Methyloxalat, Terpinhydrat) oder veresternd auf Alkohole und Phenole (β -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. Säure¹³⁾.

Man reinigt die Ameisensäure durch Ausfrieren. Phosphorpentoxyd ist nicht als Trocknungsmittel zu gebrauchen [Sapojnikow¹⁴⁾], ebensowenig Chlorcalcium, das beim Erwärmen unter Salzsäureentwicklung angegriffen wird. Dagegen gelingt die Entwässerung der Ameisensäure und ebenso der Essigsäure mit Kupfersulfat¹⁵⁾.

Gleichermaßen bewährt sich Borsäureanhydrid¹⁶⁾.

¹⁾ Pawlewski, B. **27**, 1566 (1894). — Ch. Ztg. **21**, 97 (1897). — Thiele und Dimroth, B. **28**, 1412 (1895). — Dimroth und Pfister, B. **43**, 2761 (1910).

²⁾ Tschirch, Die Harze (1906), 41.

³⁾ Pope und Peachey, Soc. **95**, 572 (1909). ⁴⁾ Baeyer, B. **38**, 586 (1905).

⁵⁾ Valenta, Ch. Ztg. **30**, 266 (1906). — Graefe, Ch. Rev. **1907**, 112. — Gomburg, B. **40**, 1855 (1907). ⁶⁾ Dubroca, Journ. Chim. Phys. **5**, 463 (1907).

⁷⁾ Juppen und Kostanecki, B. **37**, 4161 (1904). — Voigt, Diss. Rostock (1908), 27. — Steinkopf und Supan, B. **43**, 3248 (1910).

⁸⁾ Sidot, C. r. **69**, 1303 (1870). — Arctowski, Z. an. **6**, 257 (1900).

⁹⁾ A. **271**, 266 (1892). — Ch. Ztg. **37**, 1117 (1913). — Schroeter, A. **426**, 49, 150 (1922). ¹⁰⁾ Ebenso Schroeter, A. **426**, 49 (1922).

¹¹⁾ B. **38**, 589, 1161 (1905). — Bischoff, B. **40**, 3140 (1907).

¹²⁾ H. E. Müller, Diss. München (1908), 46. ¹³⁾ A. **399**, 70 (1913).

¹⁴⁾ Russ. **25**, II, 626 (1893); **28**, II, 229 (1896). ¹⁵⁾ DRP. 230 171 (1911).

¹⁶⁾ Hans Meyer und Passer. (Unveröffentlichte Versuche.)

Ameisensäuremethylester ist wegen seines niederen Siedepunkts (32°) für die Isolierung flüchtiger Substanzen sehr geeignet¹⁾.

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 evtl. Destillieren über Phosphorpentoxyd.

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

Anwendung zur Trennung stereoisomerer Säuren: Bougault, Bull. (4), **21**, 172 (1917).

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, A. **399**, 52 (1913). — Pfeiffer, A. **411**, 109 (1916). — 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; evtl. ist es einfacher, sie in der krystalleisessighaltenden Substanz direkt zu bestimmen.

Derivate der Essigsäure.

Essigsäureanhydrid²⁾ bewährt sich zum Reinigen von Acetylderivaten, namentlich aber auch zum Umkrystallisieren von Dicarbonsäuren und Säureanhydriden³⁾. Es ist das einzige Krystallisationsmittel für chromoisomere Aldamine⁴⁾.

Es kann natürlich unter Umständen acetylierend oder wasserabspaltend wirken.

Das käufliche Essigsäureanhydrid pflegt 8–10% Essigsäure zu enthalten, von der es durch wiederholtes sorgfältiges Fraktionieren getrennt werden kann. Es siedet⁵⁾ in reiner 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 Hiestand⁶⁾ empfohlen.

¹⁾ Hans Meyer, B. **37**, 3592 (1904).

²⁾ 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), 35. — Biltz, B. **40**, 2635 (1907). — Mielek, Diss. Rostock (1909), 73. — Weiz, Diss. Würzburg (1909), 21. — Tutin und Naunton Soc. **103**, 2050 (1913). — Fick, Diss. Greifswald (1914), 43. — Dimroth und Heene, B. **54**, 2939 (1921). ³⁾ Windaus und v. Staden, B. **54**, 1065 (1921).

⁴⁾ Ismailski, Russ. **47**, 1626 (1915).

⁵⁾ Pickering, Soc. **63**, 1000 (1893). — Orton und Jones, Soc. **101**, 1721 (1912).

⁶⁾ Z. physiol. **54**, 292 (1908).

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 Phosphor-pentoxyd oder destilliert mit 2 g Wasser auf 500 g Ester, wobei Alkohol und Wasser zuerst übergehen.

Er wird sowohl für sich¹⁾ als auch namentlich in Mischungen, so mit 1/3% Wasser²⁾, benutzt.

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

Essigsäure propylester (Sdp. 101.6°) wird zur Abscheidung von Paraffin aus Erdöl benutzt³⁾.

Essigsäureamylester (Sdp. 139°) benutzten Willstätter und Hocheder⁴⁾, sowie Praetorius und Korn⁵⁾.

Triacetin dient zum Lösen von Glycerincarbonat⁶⁾.

Über die Verwendbarkeit von Chloressigsäuremethyl- und Äthylester als Lösungsmittel für Acetylcellulose: DPA. Kl. **22** h, C. **22** 897 (1913). Zum Umkrystallisieren von Glucose: Rosenmund und Zetzsche, B. **54**, 451 (1921).

Acetylchlorid (Sdp. 51°) haben Stobbe⁷⁾, Schlenk und Herzenstein⁸⁾ und E. Fischer⁹⁾ zum Reinigen von Säureanhydriden und -chloriden angewendet. Es ist zu beachten, daß dieses Lösungsmittel acetylierend, anhydrierend und chlorierend wirken kann¹⁰⁾.

Das käufliche Acetylchlorid enthält meist eine große Menge Salzsäure, von der es durch Destillation über Dimethylanilin befreit wird¹¹⁾.

Buttersäure hat Salkowski zum Lösen von Calciumpalmitat benutzt¹²⁾; Essigsäure tut aber denselben Dienst.

Krystallbuttersäure: Boedeker, B. **53**, 1854 (1920).

Von den höher molekularen Säuren wurden Stearinsäure¹³⁾ und Ölsäure¹⁴⁾ angewendet.

Oxalsäureester erwähnen Bischoff¹⁵⁾ und E. Fischer und Freudenberg¹⁶⁾.

Acetessigester wird öfters benutzt¹⁷⁾, kann aber infolge Bildung von Dehydracetsäure (Smp. 108°) zu Täuschungen Anlaß geben¹⁸⁾.

In Formamid und Acetamid sind Albumosen und Peptone leicht löslich¹⁹⁾ — Über Urethane (in wäßriger Lösung) als Lösungsmittel: DPA. K **63** 442 (1919).

¹⁾ Z. B. v. Schmidt, M. **25**, 285 (1904). — Siehe auch S. 670, 671, 704, 957.

²⁾ Pyman, Soc. **91**, 1229 (1907). — Coccinon löst sich leichter in feuchtem als in trockenem Essigester. Dimroth, A. **399**, 27 (1913).

³⁾ Kantorowicz, Ch. Ztg. **37**, 1439 (1913). ⁴⁾ A. **354**, 253 (1907).

⁵⁾ B. **43**, 2745 (1910). — Koelsch, Kunststoffe (1912), 477.

⁶⁾ DRP. 252 758 (1912). ⁷⁾ B. **37**, 2659 (1904). ⁸⁾ A. **372**, 30 (1910).

⁹⁾ Unters. üb. Aminosäuren (1906), 430. — B. **38**, 613 (1905).

¹⁰⁾ Z. B. Schlenk und Herzenstein, A. **372**, 28 (1910).

¹¹⁾ Siehe S. 659. ¹²⁾ Z. physiol. **98**, 27 (1916).

¹³⁾ Wartha, B. **4**, 334 (1871).

¹⁴⁾ DRP. 38 417 (1886). — E. P. 10 695 (1886).

¹⁵⁾ B. **40**, 2805, 3164 (1907). ¹⁶⁾ A. **372**, 33, 44 (1910).

¹⁷⁾ O. Fischer, B. **36**, 3624, 3625 (1903). — Hesse, J. pr. (2) **73**, 152 (1906). — Nachmann, Diss. Berlin (1907), 23. — O. Fischer und Schindler, B. **41**, 391 (1908).

¹⁸⁾ Hesse, J. pr. (2) **77**, 390 (1908).

¹⁹⁾ Ostromyslensky, J. pr. (2) **76**, 267 (1907).

Lösungsmittel der aromatischen Reihe.**Benzol und seine Homologen.**

Reinigung. Schwefelkohlenstoff wird mittels Durchleitens 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 kocht¹⁾.

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 man²⁾ in einen Meßzylinder von 100 ccm Inhalt 25 ccm einer Lösung von 0.5 g Isatin in 1000 g reiner Schwefelsäure, dazu 1 ccm des zu prüfenden Benzols und dann 25 ccm reine Schwefelsäure, die 1 Tropfen konz. Salpetersäure oder Eisenchloridlösung³⁾ enthält, gibt. Beim Schütteln tritt die blaue Färbung sofort auf. Dieser Zusatz empfiehlt sich auch bei der colorimetrischen Bestimmung nach Schwalbe⁴⁾.

Zum Entfernen des Thiophens und ähnlicher störender Verunreinigungen kann man den Kohlenwasserstoff mit einem Prozent Aluminiumchlorid⁵⁾ oder Chlorschwefel⁶⁾ 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 Verbindungen übergeführt wird⁷⁾.

Weit bequemer⁸⁾ ist es, die Kohlenwasserstoffe unter Zusatz eines geeigneten Kondensationsmittels mit einem Aldehyd (Formaldehyd, Acetaldehyd) oder Anhydrid (Phthalsäureanhydrid) zu digerieren, z. B. nach folgender Vorschrift⁹⁾: 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.

Notwendigkeit der Reinigung von Toluol: Montagne, B. **49**, 2270 (1916).

Krystallbenzol kann sehr fest gebunden sein; so läßt es sich aus dem Thioparatolyharnstoff selbst durch vierstündiges Erhitzen auf 100–109° nur zum Teil austreiben¹⁰⁾.

¹⁾ Schwalbe, Z. f. Farb. u. Text. **3**, 462 (1904). — Siehe auch Liebermann und Seyewetz, B. **24**, 788 (1891).

²⁾ Wray, Soc. Ind. **38**, 83 (1919). — Nach Bauer, B. **37**, 1244, 3128 (1904), wird die Reaktion durch oxydierende Mittel hervorgerufen, wird aber vielleicht durch Katalyse bedingt. — Meyer und Wesche, a. a. O. — Bei dem hohen Grade der Reinheit, den die Schwefelsäure heute besitzt, empfiehlt Wray, bei dieser Prüfung des Benzols auf Thiophen stets von vornherein ein oxydierendes Mittel hinzuzufügen. — Siehe über die Indopheninreaktion auch Hantzsch, B. **54**, 1253 (1921).

³⁾ Bauer, a. a. O. — Meyer und Wesche, B. **50**, 428 (1917).

⁴⁾ Ch. Ztg. **29**, 895 (1905). — Soc. Ind. **24**, 988 (1905). — B. **38**, 2208 (1905).

⁵⁾ Haller und Michel, Bull. (3) **15**, 390, 1065 (1896). — Heusler, Z. ang. **1896**, 288, 318. — DRP. 79 505 (1894). — Reinigung von Naphthalin: DPA. G 47 397 (1919).

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

⁷⁾ Dimroth, B. **32**, 758 (1899).

⁸⁾ Über andere Reinigungsmethoden siehe noch V. Meyer, B. **16**, 1466 (1883); **18**, 1489 (1885). — Die Thiophengruppe (1888), 43. — Staedel, A. **283**, 165 (1894). — Schwalbe, Z. Farb. Text. **3**, 461 (1904). ⁹⁾ DRP. 211 239 (1909).

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

Ein halbes Molekül Krystallbenzol beobachtete Bosset¹⁾, ein drittel Molekül fanden Schmidlin und Massini²⁾, ein viertel Molekül Liebermann und Lindenbaum³⁾, zwei Moleküle neben einem Molekül Essigsäure Gomberg und Cone⁴⁾. - - Krystallbenzol neben Krystallwasser: Zerner und v. Löti⁵⁾.

Krystalltoluol: Heincr. Meyer, Diss. Leipzig (1907), 28.

Manche Substanzen, die in siedendem Benzol fast unlöslich sind, lösen sich leicht in den höheren Erhitzen gestattenden Homologen⁶⁾, unter denen namentlich die Xylole⁷⁾ und Cumole bevorzugt werden.

Den Vorteil, höher zu siedeln und größeres Lösungsvermögen zu besitzen, bieten auch die Halogenderivate des Benzols, wie Chlorbenzol [für α -Naphthylamin⁸⁾, Tetranitrodichlorazobenzol, Tetranitro- und Tetrachlor-Hydrodiphenazin⁹⁾, Anthrachinon, Anthrachinonitrile¹⁰⁾ und Anthrachrysonderivate¹¹⁾], o-Dichlorbenzol¹²⁾, p-Dichlor- und Dibrombenzol¹³⁾, (Chinolone), Hexachlorbenzol¹⁴⁾ und Brombenzol.

Speziell das leicht zugängliche Monochlorbenzol ist sehr empfehlenswert¹⁵⁾.

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 Dibromindigo¹⁶⁾ beim Kochen unter Luftzutritt durch Oxydation entfärbt.

Besonders leicht wird Indigo beim Kochen mit Phthalsäureester (Sdp. 295°) oder Phenanthren (Sdp. 340°) bei Luftzutritt zu Anhydro- α -isatinanthranilid oxydiert¹⁷⁾.

Man kann diesem Verhalten durch Arbeiten in einer Kohlendioxydatmosphäre begegnen¹⁸⁾.

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

So gehen das Azin und das Azhydrin des Anthrachinons beim Umkrystallisieren in Indanthren über, wenn man nicht wasserstofffreie Mittel, wie Hexachlorbenzol, anwendet¹⁴⁾.

1) B. **37**, 3196 (1904).

2) B. **42**, 2399 (1909). — Massini, Diss. Zürich (1909), 66.

3) B. **35**, 2917 (1902). 4) A. **370**, 142 (1909). 5) M. **34**, 991 (1913).

6) Xylol: z. B. Baeyer und Villiger, B. **37**, 2873 (1904). — (Pseudo-) Cumol: Tschirner, Diss. Zürich (1900), 194. — B. **33**, 959 (1900). — Dziejowski, B. **36**, 3769 (1903). — Scholl, B. **40**, 394 (1907).

7) Metaxylol: Scholl, B. **43**, 356 (1910). 8) DRP. 188 184 (1907).

9) Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1293, 1303, 1304 (1908).

10) DRP. 271 790 (1914).

11) DPA. C 14 844 (1906). — Eckert und Steiner, M. **36**, 269 (1915).

12) DRP. 240 834 (1912).

13) Guthmann, Diss. Erlangen (1915), 18. — Fischer und Guthmann, J. pr. (2) **93**, 378 (1916). — Diese Stoffe wirken hier vor allem auch als Lösungsmittel für Phosphorpentachlorid(bromid). 14) Scholl und Berblinger, B. **36**, 3434 (1903).

15) Eckert und Steiner, M. **35**, 1129 (1914). Anthrimide.

16) Friedländer, M. **30**, 249 (1909). — Siehe auch Suida, A. **416**, 173 (1918).

17) Friedländer und Roschdestwsky, B. **48**, 1842 (1915).

18) Beim Arbeiten mit Eisessig setzt man zum gleichen Zweck eine Spur Aluminium zu. DRP. 201 542 (1908).

Nitrobenzol läßt sich leicht durch Ausfrieren und Fraktionieren reinigen. Es wird sehr häufig angewendet¹⁾ 2) und ist verhältnismäßig recht indifferent³⁾. o-Nitrotoluol dient zum Reinigen von Trinitrotoluol⁴⁾.

Benzaldehyd ermöglicht es, die sonst nur sehr schwer rein zu erhaltende p-Oxydiphensäure in farblose Krystalle zu verwandeln⁵⁾. — Er wird auch sonst gelegentlich benutzt⁶⁾.

Naphthalin⁷⁾ ist für schwer lösliche Farbstoffe⁸⁾, wie Indigo⁹⁾, Nitroalizarinblau¹⁰⁾, $\alpha\beta$ -Naphthazarin und Triphendioxazin¹¹⁾, anwendbar. Die erkaltete Masse wird mit Alkohol oder Äther ausgekocht, um das Naphthalin zu entfernen¹²⁾.

Bromnaphthalin wird auch gelegentlich empfohlen¹³⁾. Über Tetralin (Tetrahydronaphthalin) und Dekalin (Dekahydronaphthalin) Schroeter, B. **51**, 1594 (1918). — A. **426**, 16, 75 (1922). — Schrauth, Ch. Ztg. **45**, 547, 565 (1921). — Thielepape, B. **55**, 135 (1922).

Ähnliche Verwendung findet Anilin¹⁴⁾, das auch als Krystallanilin beobachtet worden ist¹⁵⁾.

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

Von anderen basischen Substanzen werden hie und da Dimethylanilin¹⁶⁾ 17), Diphenylamin¹⁸⁾ und Methyldiphenylamin¹⁹⁾ benutzt. Letzteres Lösungsmittel ist für Dianthrachinonylderivate, Azine und Acridone der Anthrachinonreihe vorzüglich geeignet²⁰⁾.

Auch Anthracen ist schon versucht worden²¹⁾, ebenso Phenanthren¹³⁾.

Phenole.

Das Phenol selbst ist in manchen Fällen ein vorzügliches Krystallisationsmittel¹⁴⁾ 22). Es tritt auch als Krystallverbindung auf²³⁾.

¹⁾ Gabriel, B. **19**, 837 (1886). — Graebe und Philips, B. **24**, 2298 (1891). — Bamberger, B. **28**, 848 (1895). — Dziewónski, B. **36**, 3770, 3773 (1903). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3254 (1907).

²⁾ Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907).

³⁾ Scholl und Berblinger, B. **36**, 3434 (1903).

⁴⁾ DPA. Kl. 12o 8729 (1914). ⁵⁾ Mudrovčič, M. **34**, 1441 (1913).

⁶⁾ Böck, M. **26**, 590 (1905). ⁷⁾ Siehe auch DRP. 123 695 (1901).

⁸⁾ Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — Fischer und Ziegler, J. pr. (2) **86**, 299 (1912).

⁹⁾ Witt, B. **19**, 2791 (1886). — Schneider, Z. anal. **34**, 349 (1895). — Clauser, Öst. Ch. Ztg. **2**, 521 (1899).

¹⁰⁾ DRP. 59 190 (1891). ¹¹⁾ Seidel, B. **23**, 184 (1890). ¹²⁾ Siehe S. 524.

¹³⁾ Lehmann, A. **287**, 46 (1895). — Elbs und Lerch, J. pr. (2) **93**, 1 (1916).

¹⁴⁾ Gerber, Diss. Basel (1889), 50. — Aguiar und Baeyer, A. **157**, 367 (1871). — Kley, Rec. **19**, 12 (1899). — Nietzki und Becker, B. **40**, 3398 (1907). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), 34. ¹⁵⁾ DRP. 135 561 (1902).

¹⁶⁾ A. **272**, 165 (1893). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3255 (1907). — Kaufler und Karrer, B. **40**, 3264 (1907). — W. Küster, Z. physiol. **94**, 145 (1915).

¹⁷⁾ Möhlau und Fritzsche, B. **26**, 1035 (1893). — DRP. 73 354 (1894).

¹⁸⁾ Kaufler, B. **36**, 931 (1903). — Cohn, Ph. C.-H. **53**, 27 (1912).

¹⁹⁾ DRP. 167 461 (1905).

²⁰⁾ Eckert, Privatmitteilung. — Eckert und Halla, M. **35**, 761 (1914).

²¹⁾ Kaufler, B. **36**, 931 (1903).

²²⁾ Witt, B. **19**, 2791 (1886). — Mehu, Pharm. J. (3) **2**, 645 (1872). — Baeyer, B. **12**, 1315 (1879). — Stülcken, Diss. Kiel (1906), 38.

²³⁾ Arch. **224**, 625 (1886). — B. **20**, 3278 (1887). — A. **272**, 280 (1892).

Kresolgemische finden gelegentlich Verwendung¹⁾, speziell auch Metakresol²⁾.

β -Naphthol hat Kaufler³⁾ als Krystallisationsmittel benutzt.

Anisol⁴⁾ wird vor dem Gebrauch über Natrium oder Phosphorperoxyd destilliert (Timmermans), falls seine absolute Reinheit erforderlich ist.

Ester der aromatischen Reihe.

Methylbenzoat⁵⁾ und Benzylbenzoat⁶⁾ werden nur selten erwähnt, häufig dagegen Äthylbenzoat⁷⁾ ⁸⁾.

Krystalläthylbenzoat fand Spallino⁹⁾.

Sehr gute Lösungsmittel sind auch die neutralen Phthalsäureester⁸⁾.

Benzoylchlorid¹⁰⁾ ist das einzige Krystallisationsmittel für Mellithsäureanhydrid¹¹⁾. Von anderen, seltener benutzten Lösungsmitteln der aromatischen Reihe seien Azobenzol¹²⁾, Benzylcyanid¹³⁾ und Phenylhydrazin¹⁴⁾ ¹⁵⁾ 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. 73). Dieses Hydrat hat für hochmolekulare Kohlenwasserstoffe (Anthracen, Bitumen, usf.) sehr geringes Lösungsvermögen¹⁶⁾.

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

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

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

Pyridin (Sdp. 116°) ist das beste Krystallisationsmittel für β -Cyanpyridin¹⁷⁾ und auch für die gechlorten Derivate des Benzidins und Tolidins sehr am

¹⁾ Schlenk und Herzenstein, A. **372**, 29 (1910).

²⁾ Matton, Diss. Zürich (1909), 39, 56. ³⁾ B. **36**, 931 (1903).

⁴⁾ Noelting, B. **37**, 2597 (1904). — 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).

⁵⁾ E. Fischer und Freudenberg, A. **372**, 33 (1910).

⁶⁾ Koehler, Pharm. Ztg. **49**, 1083 (1904). — Mann, Seifens. Z. **32**, 234 (1905).

⁷⁾ DRP. 79 241 (1894). — Will, B. **28**, 369 (1895). — Kehrman 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. 14.

⁸⁾ Friedländer, M. **30**, 249 (1909). — DRP. 227 667 (1910). — Levey, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 743 (1920).

⁹⁾ Ch. Ztg. **31**, 950 (1907). ¹⁰⁾ Kauffmann und Franck, B. **40**, 4011 (1907).

¹¹⁾ Hans Meyer und Steiner, B. **46**, 813 (1913). — M. **35**, 513 (1914).

¹²⁾ Seidel, B. **23**, 184 (1890). ¹³⁾ Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 470 (1910).

¹⁴⁾ Martin und Kipping, Soc. **95**, 309 (1909).

¹⁵⁾ Hill und Sinkar, Soc. **91**, 1501 (1907).

¹⁶⁾ Siehe Mackenzie, J. Ind. Eng. Ch. **1**, 360 (1909).

¹⁷⁾ Fischer, B. **15**, 63 (1882).

Platz¹⁾, ebenso für die Reinigung von Osazonen²⁾. Auch sonst wird es vielfach für schwer lösliche Substanzen mit Erfolg gebraucht^{3) 4) 5) 6) 7)}. Da das käufliche Produkt infolge eines Gehalts an Pyrrolbasen und schwefelhaltigen Verbindungen zu Schmierbildung Veranlassung geben kann, wende 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, so lange 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 Nöltling und Wortmann angetroffen⁸⁾, ebenso Spallino⁹⁾ und Heilbron¹⁰⁾.

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

Über Krystallpicolin siehe Heilbron a. a. O.

Chinolin wird häufig¹¹⁾, vereinzelt auch Chinaldin¹²⁾ in Verwendung genommen.

Weitere Krystallisationsmittel.

Während das früher häufig benutzte¹³⁾ Terpentin gegenwärtig nur mehr selten¹⁴⁾ angewendet wird, ebensowenig wie Olivenöl¹⁵⁾ und auch Thiophen¹⁶⁾ nur ganz ausnahmsweise genannt werden, haben sich Methylal¹⁷⁾ $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, Sdp. 42°, Acetal, Sdp. 104°¹⁸⁾, und Amylal¹⁹⁾ sehr bewährt.

Speziell das billige, von 40–50° siedende technische Methylal ist sehr verwendbar²⁰⁾. Auch Paraldehyd hat Anwendung gefunden¹⁸⁾.

¹⁾ Böttiger, Diss. Jena (1891).

²⁾ Neuberg, B. **32**, 3384 (1899); **35**, 2631 (1902). — Tutin, Proc. **23**, 250 (1907). — W. Mayer, Diss. Göttingen (1907), 26. — Siehe auch S. 786.

³⁾ Hill und Sinkar, Soc. **91**, 1501 (1907). ⁴⁾ Bülow, B. **40**, 3797 (1907).

⁵⁾ Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — Fischer und Schindler, B. **41**, 391 (1908).

⁶⁾ Baeyer und Villiger, B. **37**, 2872 (1904). — Basset, B. **37**, 3196 (1904). — Peters, B. **40**, 237 (1907). — Willstätter und Fritzsche, A. **371**, 88 (1910). — E. Fischer und Freudenberg, A. **372**, 38, 42 (1910).

⁷⁾ Siehe auch S. 65 und 709. ⁸⁾ B. **39**, 645 (1906). ⁹⁾ Ch. Ztg. **31**, 950 (1907).

¹⁰⁾ Diss. Leipzig (1910), 37.

¹¹⁾ Hüfner, Z. physiol. **7**, 57 (1883). — DRP. 129 845 (1902). — Scholl und Berlinger, B. **36**, 3429, 3441 (1903). — Dziewónski, B. **36**, 3772 (1903). — Fischer und Römer, B. **40**, 3409 (1907). — DPA. 37 540 (1904). — Kaufler und Borel, B. **40**, 3256 (1907). — Friedländer, M. **30**, 249 (1909). — Bohn, B. **43**, 999 (1910).

¹²⁾ DRP. 83 046 (1895). ¹³⁾ Zwenger, A. **66**, 5 (1848); **69**, 347 (1849).

¹⁴⁾ Gérard, A. chim. phys. (6) **27**, 549 (1893). — Jones, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 27 (1907).

¹⁵⁾ Hart, Pharm. J. (4) **31**, 805 (1910). ¹⁶⁾ Liebermann, B. **26**, 853 (1883).

¹⁷⁾ O. Fischer, B. **36**, 3623 (1903). — Willstätter und Benz, A. **358**, 278, 280 (1908); ebenda: Dimethylacetat. — Willstätter und Isler, A. **390**, 329 (1912). — O. Fischer und König, B. **47**, 1079 (1914).

¹⁸⁾ Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 468 (1910).

¹⁹⁾ Von Merklin und Lösekann in Seelze bei Hannover in den Handel gebracht und zu Krystallisationszwecken empfohlen. — Knoevenagel und Weißgerber, B. **26**, 439 (1893). — Furoi: DPA. C 26 763 (1919) für Nitrocellulose.

²⁰⁾ Oesterle und Haugseth, Arch. **253**, 331 (1915). Reinigung des Rheins.

Chloral¹⁾ und besonders Chloralhydrat²⁾ leisten gute Dienste, auch für mikrochemische Zwecke³⁾. Namentlich Mischungen von Chloralhydrat und Wasser sind gute Krystallisations- und Lösungsmittel⁴⁾, so ein Gemisch von zwei Teilen Chloralhydrat und einem Teil Wasser für schwer lösliche Semicarbazone⁵⁾.

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 choleinsäuren Bariums ist schon erwähnt⁶⁾.

Die Gliadine sind unlöslich in absolutem Alkohol und leichter löslich in 70—80 proz. Alkohol als in Wasser⁷⁾.

Analog ist nach Oudemans⁸⁾ 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 trockenem Aceton fast unlöslich, in 20% Wasser haltigem Aceton gut löslich war⁹⁾.

Magnesiumdiphenyl ist in Benzol unlöslich, in Äther schwer löslich, wird dagegen reichlich von Äther-Benzolmischungen aufgenommen. Dies erklärt sich daraus, daß es eine in Benzol leicht lösliche Krystallätherverbindung bildet¹⁰⁾.

Von wichtigen Gemischen seien

Alkohol- (Wasser-) Äther¹¹⁾,
Benzol-Ligroin¹²⁾,
Benzol-Chloroform,
Benzol-Pyridin,
Aceton-Petroläther¹³⁾,
Aceton-Benzol¹⁴⁾,
Aceton- (Wasser-) Alkohol,
Aceton-Chloroform¹⁵⁾

als besonders häufig gebraucht hervorgehoben.

Gelegentlich geben aber noch andere Mischungen, wie Methyl- (Äthyl-) Alkohol-Chloroform¹⁶⁾, Xylol-Alkohol¹⁷⁾, Anilin-Nitrobenzol¹⁸⁾, Chloroform-Eis-

¹⁾ Baeyer, B. **38**, 1156 (1905). ²⁾ Jacobsen, Ch. News **26**, 234 (1872).

³⁾ Herder, Arch. **244**, 120 (1906).

⁴⁾ Mauch, Diss. Straßburg (1898). — Arch. **240**, 113, 166 (1902).

⁵⁾ Müller, Diss. Leipzig (1908), 30. ⁶⁾ S. 21.

⁷⁾ Czapek, Biochemie der Pflanzen, II, 61 (1905).

⁸⁾ A. **166**, 74 (1873). ⁹⁾ A. **399**, 88 (1913).

¹⁰⁾ Hilpert und Grüttner, B. **46**, 1680 (1913).

¹¹⁾ 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).

¹²⁾ O. Fischer und Schindler, B. **41**, 392 (1908). — Bülow und Sprösser, B. **41**, 491 (1908).

¹³⁾ E. Fischer, Bergmann und Lipschütz, B. **51**, 53 (1918).

¹⁴⁾ Simon, C. r. **137**, 855 (1903).

¹⁵⁾ Z. B. Klimont, M. **26**, 565 (1905). ¹⁶⁾ Schaefer, Am. J. Pharm. **85**, 439 (1913).

¹⁷⁾ Scholl, B. **43**, 353 (1910). ¹⁸⁾ Stülcken, Diss. Kiel (1906), 37.

essig¹⁾, Chloroform-Essigester²⁾, Essigester-Ligroin³⁾, Chloroform-Pyridin⁴⁾, Xylol-Petroläther⁵⁾, Schwefelkohlenstoff-Ligroin⁶⁾, Glycerin-Methylalkohol⁷⁾, Phenol-Xylol, Eisessig-Essigester⁸⁾, Amylalkohol-Salpetersäure⁹⁾, Pyridin-Ammoniak- [Wasser¹⁰⁾], Pyridin-Toluol¹¹⁾, Alkohol-Eisessig¹²⁾ oder Äther-Methylal¹³⁾ die besten Resultate.

II. Umkrystallisieren.

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

1. Auskristallisieren.

Die fein gepulverte Substanz wird, nachdem ein Vorversuch den ungefähren Löslichkeitsgrad 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 evtl. auf einen kleinen Rest von Verunreinigungen) eben löst. Man filtriert¹⁴⁾ nun rasch durch ein mit dem siedenden Lösungsmittel gut durchfeuchtetes Faltenfilter unter Benutzung eines Trichters mit sehr kurzem Hals (Fig. 1).

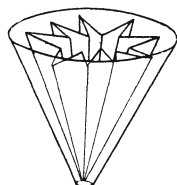


Fig. 1.
Filtriertrichter.

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

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 allzu rasches Auskristallisieren 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 größeren 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.

¹⁾ Emery, B. **24**, 596 (1891). ²⁾ Soc. **89**, 846 (1906).

³⁾ Simon, C. r. **137**, 855 (1903). ⁴⁾ Küster, Z. physiol. **40**, 391 (1904).

⁵⁾ Stohmann, Kleber und Langbein, J. pr. (2) **40**, 344 (1889).

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⁾ Erdmann, A. **275**, 258 (1893).

⁸⁾ Hilpert und Grüttner, B. **46**, 1680 (1913).

⁹⁾ Livache, Mon. sc. (4) **23**, 278 (1909).

¹⁰⁾ E. Fischer und Freudenberg, A. **273**, 59 (1910).

¹¹⁾ Neuberg, B. **41**, 962 (1908). ¹²⁾ Schroeter, A. **426**, 44, 49 (1922).

¹³⁾ O. Fischer und König, B. **47**, 1079 (1914).

¹⁴⁾ Weiteres über Filtrieren siehe S. 52ff.

Aber selbst dann braucht die Substanz noch nicht rein zu sein¹⁾, und man kann noch öfters durch Wechsel des Lösungsmittels weitere Reinigung und damit verbundene Erhöhung des Schmelzpunktes erreichen²⁾.

Das Umkristallisieren muß manchmal sehr lange fortgesetzt werden; so brachte Mach³⁾, 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 Rohproduktes zum „Impfen“ aufbewahren.

Manche Substanzen zeigen die Eigentümlichkeit, beim Auskristallisieren 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. können Krystallverbindungen⁴⁾ bilden, worauf gebührend Rücksicht zu nehmen ist. Das Colchicin beispielsweise ist in krystallisierter wasserfreier Form überhaupt nur als Chloroformverbindung erhältlich⁵⁾.

Um eine solche Krystallverbindung zu zerlegen, erhitzt man auf entsprechende Temperatur oder leitet einen Dampfstrom darüber. Wo beides nicht zugänglich ist, kann man sich auch oftmals durch Umkristallisieren aus einem anderen Lösungsmittel oder Ausfällen helfen⁶⁾.

Auch anderweitige Veränderungen kann die Substanz durch Umkristallisieren erleiden, so wird das Bebirin⁷⁾, das aus allen anderen Lösungsmitteln amorph ausfällt, durch Methylalkohol in ein krystallisiertes Isomeres verwandelt.

Ebenso wird die Digitogensäure⁸⁾ durch Umkristallisieren aus Eisessig isomerisiert.

Während das Trimethoxyvinylphenanthren unverändert aus Alkohol umkristallisiert werden kann, wird es durch Eisessig in Methebenol verwandelt⁹⁾.

Manche andere Substanz verträgt nur das Lösen in niedrigsiedenden Solvenzien [Aloin, Tribrombrenztraubensäure¹⁰⁾].

Leicht oxydable Substanzen löst man im Wasserstoff- oder Kohlendioxidstrom¹¹⁾ oder fügt dem Lösungsmittel, falls dies sonst zugänglich ist, etwas schweflige Säure zu.

Daß durch Umkristallisieren von Säuren aus Alkohol Esterifikation¹²⁾, durch Essigsäure bei Hydroxylverbindungen Acetylierung eintreten kann¹³⁾, ist nicht außer acht zu lassen; namentlich ist partielle Veresterung von Säuren

¹⁾ Z. B. Ullmann und Glenck, B. **49**, 2488 (1916).

²⁾ Ein Beispiel: Cohen, Rec. **28**, 384 (1909). — Weiteres siehe S. 21 f.

³⁾ M. **14**, 190 (1903).

⁴⁾ Ähnlich wie die Krystallwasserverbindungen als Hydrate, können die analogen Verbindungen mit anderen Lösungsmitteln als Solvate bezeichnet werden. — Siehe auch S. 14, Anm. 1.

⁵⁾ Zeisel, M. **7**, 571 (1886). — Über Krystalläther-Colchicin und das Hydrat mit 3 aq Merck, Ap. Ztg. **31**, 399 (1916).

⁶⁾ Ein gutes Beispiel: Rohde und Schärtel, B. **43**, 2278 (1910); Entfernung von Krystallbenzol durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther.

⁷⁾ Scholtz, B. **29**, 2054 (1896). — Arch. **237**, 530 (1899). — Herzig und Hans Meyer, M. **18**, 385 (1897).

⁸⁾ Kiliiani, B. **37**, 1216 (1904). ⁹⁾ Pschorr und Massaciu, B. **37**, 2789 (1904).

¹⁰⁾ Siehe S. 20 f. ¹¹⁾ Z. B. Staudinger, B. **41**, 1499 (1908).

¹²⁾ Z. B. Lipp und Kordes, J. pr. (2) **99**, 249 (1919).

¹³⁾ Siehe S. 21, 120. — Ferner Wegscheider, Perndanner und Auspitzer, M. **31**, 1279 (1910).

und anderen hydroxylhaltigen Verbindungen beim einfachen Umkrystallisieren aus Alkohol öfters beobachtet worden. Es ist dies eine allgemeine Eigenschaft der Chlorhydrate jener aromatischen Aminosäuren¹⁾, die das Carboxyl in einer aliphatischen Seitenkette enthalten und wurde ferner u. a. bei Cholsäure²⁾ und Dehydrocholsäure³⁾ von Lassar-Cohn, bei Stearin- und Palmitinsäure von Emerson und Dumas⁴⁾, bei Weinsäure von Guerin⁵⁾, bei Brenztraubensäure von Simon⁶⁾, bei Oxalsäure von Erlenmeyer⁷⁾ und bei den Carbinolen der Triarylmethane von Herzig und Wengraf⁸⁾, O. Fischer und Weiß⁹⁾, sowie von Baeyer und Villiger¹⁰⁾, Rosenstiehl¹¹⁾ und Mamontoff¹²⁾ konstatiert.

Ebenso verhalten sich die Dicinnamylchlorcarbinole¹³⁾ und die Oxonium-Carbinolbasen allgemein, die in Carbinoläther übergehen und sich beim Erwärmen mit einem anderen Alkohol glatt umsetzen¹⁴⁾.

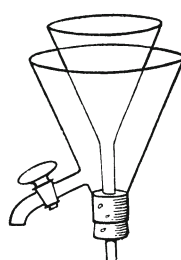
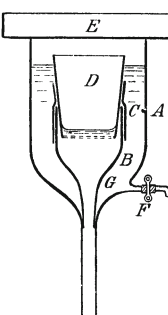
Schwer lösliche Substanzen werden unter Druck in der Einschmelzröhre umkrystallisiert. So krystallisierte Baeyer Phenolphthalein aus auf 150–200° erhitztem Wasser oder verdünnter Salzsäure¹⁵⁾, Hell und Rockenbach die Terephthalsäure aus Wasser bei 230°¹⁶⁾, Gerike das Sulfobenzid aus alkoholischer Kalilauge bei 180°¹⁷⁾. Knecht und Hibbert erwärmten das undeutlich krystallisierte Benzopurpurin 4 B in einer Druckflasche mit Alkohol, wodurch nach kurzer Zeit schöne Makrokrystalle entstanden¹⁸⁾.

Schüttelt man fein gepulvertes Rhodophyllin mit trockenem Äther, so wird es, indem ein ganz kleiner Teil vorübergehend in Lösung geht, in etwa einer halben Stunde in prächtig glitzernde Krystalle verwandelt¹⁹⁾.

Manchmal ist es notwendig, das Auskrystallisieren durch starkes Abkühlen zu bewirken und auch unter Kühlung abzusaugen²⁰⁾.

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. Eine Kautschukkappe dient zum Abhalten von Feuchtigkeit.

Einen etwas komplizierteren Eistrichter hat Serger²¹⁾ angegeben.

- 
- 
- 1) Salkowski, B. **28**, 1922 (1895). 2) Z. physiol. **16**, 497 (1892).
 3) B. **14**, 72 (1881). — B. **25**, 805 (1892). 4) Am. soc. **31**, 949 (1904).
 5) A. **22**, 252 (1837). 6) Thèse, Paris (1895).
 7) N. Rep. Pharm. **23**, 624 (1874). 8) M. **22**, 610 (1901).
 9) A. **206**, 132 (1880). — B. **33**, 3356 (1900). — Z. f. Farben u. Textilchemie **1**, 1 (1902).
 10) B. **37**, 2861 (1904). 11) C. r. **120**, 192, 264, 331 (1895).
 12) Russ. **29**, 220 (1897). — Siehe ferner S. 630 und Weishut, M. **34**, 1563 (1913).
 13) Straus und Caspari, B. **40**, 2691 (1907). — Siehe hierzu Straus und Ackermann, B. **42**, 1820 (1909). — Straus und Hüsey, B. **42**, 2168 (1909).
 14) Decker, J. pr. (2) **39**, 310 (1889). — B. **33**, 1715 (1900); **38**, 3072 (1905); **55**, 383 (1922). 15) A. **202**, 71 (1880). 16) B. **22**, 508 (1889).
 17) A. **100**, 208 (1856). 18) B. **36**, 1553 Anm. (1903).
 19) Willstätter und Pfannenstiel, A. **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), 347.
 20) Willstätter und Piccard, B. **42**, 1905, 1913, 1915 (1909). — Siehe auch S. 57.
 21) Ph. C.-H. **50**, 641 (1909).

A ist ein gläserner Mantel, der den eigentlichen Trichter *B* umgibt; *B* ist in *A* bei *G* eingeschliffen. *C* ist eine Gummihülle, die den Goochtiigel *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 Goochtiigels mit kleinen Eisstückchen gefüllt und ebenso *E* (Fig. 3).

Einen Apparat zum Ausfrieren unter Abschluß von Feuchtigkeit und Luft beschreibt Brühl¹⁾.

Zum Ausfrieren von Dibenzyl gingen Hans Meyer und Alice Hofmann folgendermaßen vor²⁾:

Das Öl wurde in Eprouvetten mit dem gleichen Volum Petroleumpentan vermischt und verschlossen in ein Weinhold'sches versilbertes Gefäß getaucht, das mit Aceton und festem Kohlendioxyd beschickt war.

Meist schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation, die durch einen den Stopfen durchsetzenden Glasstab angeregt werden kann. In solchen Gefäßen läßt sich die Substanz viele Stunden lang, etwa über Nacht, bei -80° erhalten, ohne daß man neue Kältemischung nachfüllen müßte.

Zum Absaugen benutzt man den oben beschriebenen einfachen Apparat. Der Raum zwischen den beiden Trichtern wird mit der Kältemischung gefüllt.

Dieses Verfahren hat den Verfassern auch sonst gute Dienste geleistet und ist sehr zu empfehlen.

Das Absaugen von siedend heißer Flüssigkeit bewirkt man am besten unter Benutzung einer Vakuuuglocke mit oberem Tubus, in den der Saugtrichter und bei Ermanglung eines seitlichen Tubus auch das Verbindungsrohr zur Pumpe eingeführt wird. Das Filtrat läuft in ein unter der Glocke befindliches Becherglas. Man vermeidet so das Springen der üblichen Absauggefäße³⁾.

2. Krystallisation durch Verdunsten.

Hat man zu viel Lösungsmittel genommen oder ist die Substanz überhaupt zu leicht löslich, um beim bloßen Stehen wieder Krystalle auszuscheiden, oder ist sie in der Hitze nahezu ebenso löslich wie in der Kälte, so muß 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 geeignetes⁴⁾ Absorptionsmittel zugesetzt. Um die Lösung längere Zeit warm zu erhalten, kann man in den Exsiccator eine Thermoplatte legen.

Eine besondere Art des Krystallisierens 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 Vorgehens die günstigsten Bedingungen für das vorübergehende Eintreten von Übersättigung gegeben sind, werden auch zu meist 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, wäßrigem Ammoniak löslich und fallen nach und nach in prächtigen Krystallen aus, wenn man das Am-

¹⁾ B. 22, 236 (1889). ²⁾ M. 37, 685 (1916).

³⁾ Scholl, B. 52, 1833 (1919). ⁴⁾ Siehe S. 106.

moniak durch Stehenlassen der Lösung in einer offenen Schale, oder rascher durch einen Luftstrom, entfernt (Hans Meyer).

In gleicher Weise gewinnt man Silbersalze. Krafft¹⁾ löst 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, evtl. unter Druckverminderung, rein aus. Diels und Abderhalden²⁾ 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 brachten³⁾.

Ähnlich werden nach Rümpler⁴⁾ Peptone und andere schwer in krystallisierte Form überführbare Substanzen in wäßrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Ätzkalk ins Vakuum gebracht. Der Alkohol verdunstet dann rascher als das Wasser und die in letzterem unlösliche Substanz fällt in Krystallen aus.

Diese Art des Umkrystallisierens ist auch bei anderen 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 Aschan⁵⁾ 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.

In Aceton ist Mekocyaninchlorid unlöslich; dasselbe gilt für die anderen Glucoside des Cyanidins und für Cyanidinchlorid selbst. Sie sind aber alle sehr gut löslich in Mischungen von Aceton mit Wasser oder verdünnter Salzsäure. Das Lösungsmittel eignet sich besonders für die Krystallisation dieser Oxoniumsalze, die beim Verdunsten des Acetons z. B. in einer Glocke über Wasser erfolgt, rascher und infolgedessen für die Glucoside schonender als beim Verdunsten von Alkohol aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure⁶⁾.

Man kann auch das leichter lösende Solvens durch Ausschütteln nach und nach entfernen, wie dies Türkheimer⁷⁾ gemacht hat: Eine alkoholisch-benzolische Lösung der rohen Diphenylglykolsäure 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.

Willstätter und Benz⁸⁾ 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 Cholsäure⁹⁾ und des krystallisierten Bufotalins¹⁰⁾.

¹⁾ B. **40**, 4786 (1907). ²⁾ B. **36**, 3191 (1903).

³⁾ Proc. **22**, 252 (1906). — Soc. **89**, 1552 (1906). ⁴⁾ B. **33**, 3474 (1900).

⁵⁾ A. **410**, 251 (1915). ⁶⁾ Willstätter und Weil, A. **412**, 243 (1916).

⁷⁾ Diss. Königsberg (1904). — Siehe auch Willstätter und Benz, A. **358**, 277 (1908).

⁸⁾ A. **358**, 280 (1908). ⁹⁾ Wieland und Weil, Z. physiol. **80**, 291 (1912).

¹⁰⁾ Wieland und Weil, B. **46**, 3316, 3323 (1913).

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 letzteren 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 ausgefällt¹⁾.

Ebenso wie mittels reiner Lösungsmittel kann man durch Zusatz von Salzlösungen die Löslichkeit der abzuschheidenden Substanz verringern (Aus-salzen). Man verwendet zum Aussalzen wäßriger Lösungen namentlich kalt gesättigte Kochsalz- oder Ammoniumsulfatlösungen. Besser dürften oft noch Kaliumcarbonat²⁾, Soda und Glaubersalz wirken³⁾.

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 Carboxäthyl-derivate⁴⁾ usw. und nach evtl. Filtrieren und Umkrystallisieren oder Ausäthern die Verbindung in geeigneter Weise wieder zersetzt⁵⁾. Unter den Salzen sind oftmals solche mit organischen Basen [Anilin⁶⁾, Chinolin⁷⁾], bzw. Säuren besonders geeignet. — Chininsalze: Kiliiani, *B.* **55**, 94 (1922).

Das intermediäre Umkrystallisieren muß manchmal mehrfach wiederholt werden. So führten Knorr und Hörlein⁸⁾ 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. Evtl. gleichzeitig vorhandene

¹⁾ Schmidt und Schall, *B.* **40**, 3229 (1907).

²⁾ Blanc, *C. r.* **139**, 800 (1904).

³⁾ Über die Theorie des Aussalzens siehe: Rothmund, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*. Leipzig, Joh. Ambr. Barth (1907), 148ff. — Siehe auch S. 20.

⁴⁾ Nierenstein, *B.* **43**, 1267 (1910).

⁵⁾ Beispiele hierfür: Jacobsen, *B.* **18**, 357 (1885). — Knoevenagel und Mottek, *B.* **37**, 4475 (1904). — Bülow und Sprösser, *B.* **41**, 490 (1908).

⁶⁾ Siehe S. 34. ⁷⁾ Nierenstein, *B.* **43**, 1270 (1910). ⁸⁾ *B.* **40**, 4888 (1907).

Säuren bleiben in Lösung¹⁾. 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. 639, 734).

Selbst Ammoniumsalze können große Beständigkeit zeigen. So haben Errera und Guthzeit gefunden²⁾, daß sich das Ammoniumsalz (und ebenso das Silbersalz) des 2,6-Dioxydinicotinsäureesters aus 50 proz. Essigsäure umkristallisieren läßt. — Mellithsäure hält ebenfalls, aus ihrem Ammoniumsalz in Freiheit gesetzt, sehr hartnäckig Ammoniak zurück. Zu ihrer vollständigen Reinigung muß man sie entweder nach Baeyer³⁾ aus der wäßrigen Lösung mit Äther ausschütteln, was sehr mühselig ist, oder besser, nach Hans Meyer und Steiner⁴⁾ aus Salpetersäure umkristallisieren. Auch viele organische Sulfosäuren geben schwer durch Mineralsäuren zersetzliche Alkalisalze⁵⁾.

Andererseits nehmen manche Substanzen, wie die Chlorophyllderivate, sehr leicht Mineralbestandteile auf, und es gelingt dann nicht, sie durch Umkristallisieren oder Überführen in Salze völlig aschefrei zu erhalten⁶⁾.

Hat man empfindliche Basen abzuscheiden, so fällt man durch Diäthylamin⁷⁾, Natriummethyolat⁸⁾, Bicarbonatlösung⁹⁾ oder mit schwefligsaurem Alkali.

Als schwach saures Fällungsmittel haben Baeyer und Villiger¹⁰⁾ auch wäßrige Benzoesäure verwendet. Über die Abscheidung von Pyridin- (Chinolin-) Carbonsäuren siehe S. 466.

Aromatische Aminosäuren können durch salzsaures Hydroxylamin oder siedende Kaliumalaunlösung in Freiheit gesetzt werden¹¹⁾.

Reinigen durch Benzoylieren: Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4103 (1903). — Durch Überführen in den (sauren) Methylester: Windaus, B. **41**, 614 [1908¹²⁾]. — Durch Acetylieren: Gorter, A. **359**, 219 (1908). — Durch Überführen eines Alkohols in seine Chlorcalciumverbindung: v. Braun und Bartsch, B. **46**, 3055 (1913); in Borsäureester: Michael, Scharf und Voigt, Am. soc. **38**, 653 (1916). — Methylalkohol wird am besten über seinen Oxalsäureester gereinigt¹³⁾.

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

Gewisse stark nitrierte aromatische Kohlenwasserstoffe¹⁴⁾ (Dinitrobenzol, Dinitrochlorbenzol, Trinitrobenzol, Pikramid, Pikrylchlorid) und Phenole (Tri-

¹⁾ Dieser Satz gilt nicht in aller Strenge: durch Massenwirkung können schwer lösliche Säuren (evtl. als saure Salze) partiell mit herausgefällt werden. Siehe S. 638.

²⁾ B. **32**, 779 (1899). ³⁾ Spl. **7**, 16 (1870). ⁴⁾ M. **35**, 486 (1914).

⁵⁾ Sisley, Bull. (3) **25**, 863 (1901). — Biehringer und Borsum, B. **48**, 1317 (1915). — Siehe auch S. 734.

⁶⁾ Willstätter und Pfannenstiel, A. **358**, 208 (1908). — Siehe auch S. 15 und 16.

⁷⁾ Bräuer, B. **31**, 2193 (1898). — Wohl und Schweitzer, B. **40**, 100 (1907). — Wohl, B. **40**, 4680, 4689 (1907).

⁸⁾ Lobry de Bruyn und van Ekenstein, Rec. **18**, 78 (1899).

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). — Rainer, M. **29**, 180, 437 (1908).

¹²⁾ Siehe auch S. 22 und Graebe, B. **33**, 2020 (1900). — Ferner Wheeler und Liddle, Am. **42**, 441 (1909).

¹³⁾ Wöhler, A. **81**, 376 (1852). — Grodzki und Krämer, B. **7**, 1494 (1874). — Benzoesäureester: Carius, A. **110**, 210 (1859). — Ameisensäureester: Grodzki und Krämer, B. **9**, 1928 (1876).

¹⁴⁾ Hepp, A. **215**, 379 (1882). — Schultz, Chemie des Steinkohlenteers (1882), 161

nitrophenol, Dichlorpikrinsäure, Trinitroresorcin) verbinden sich mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Phenoläthern, Lactonen, Aldehyden und Ketonen¹⁾ 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 und der Styphinsäure sind zur Charakterisierung, Abscheidung und Reinigung derartiger Benzolabkömmlinge geeignet.

Über die Bildungsmöglichkeit und Stabilität dieser Verbindungen läßt sich nicht sehr viel Allgemeines aussagen. Daß das Vorhandensein von Seitenketten Einfluß ausübt, ergibt sich u. a. daraus, daß von den ungesättigten Phenoläthern die Propenyl-derivate $R \cdot CH = CH \cdot CH_3$ sich sehr leicht mit Pikrinsäure, Pikrylchlorid und Trinitrobenzol zu krystallisierten Produkten vereinigen, während die isomeren Allyl-derivate $R \cdot CH_2 \cdot CH = CH_2$ dies unter denselben Umständen nicht tun²⁾.

Die Zahl der Molekeln des Nitrokörpers, die addiert werden können, ist im Grenzfall gleich den 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 eins³⁾.

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

Verbindungen mit Pikrinsäure⁴⁾.

Unter diesen sind einerseits die Additionsprodukte mit Kohlenwasserstoffen, andererseits die Salze mit Basen von Bedeutung. Über letztere siehe S. 957. Pikrate von Oxoniumbasen: S. 47.

Im allgemeinen⁵⁾ 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 Pikrat⁶⁾, während alle Hydroretene, auch der Fichtelit, sich nicht mit Pikrinsäure verbinden⁷⁾. Man hat dieses verschiedene Verhalten aromatischer und hydroaromatischer Verbindungen zur Trennung derselben, so z. B. zur Trennung des in der Natur neben Reten vorkommenden Fichtelits von ersterem⁸⁾, zur Abscheidung des Pyrens

¹⁾ Goedicke, B. **26**, 3042 (1893). — Reddelien, J. pr. (2) **91**, 239 (1915).

²⁾ Bruni und Tornani, G. **34**, II, 474 (1904); **35**, II, 304 (1905). — Thiele und Henle, a. a. O. — Siehe auch S. 1125.

³⁾ Bruni und Ferrari, Ch. Ztg. **30**, 569 (1906). — Thiele und Henle, A. **347**, 295 (1906).

⁴⁾ Fritzsche, A. **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. — Dziejowski und Leyko, B. **47**, 1687 (1914); Dekacyclen.

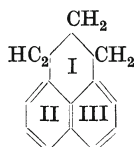
⁵⁾ Doch liefert auch das Pinen ein Pikrat: Lexstreit, C. r. **102**, 555 (1886). — Tilden und Forster, Soc. **63**, 1388 (1893).

⁶⁾ Fritzsche, J. pr. (1) **75**, 281 (1858). ⁷⁾ Virtanen, B. **53**, 1880 (1920).

⁸⁾ Fritzsche, J. pr. (1) **82**, 322 (1861).

aus dem Stupffett¹⁾ und zur Konstitutionsbestimmung von komplizierten Kohlenwasserstoffen benutzt.

Langstein²⁾ hat, unter Berücksichtigung des Umstands, daß weder Di- noch Tetra-³⁾ noch Hexahydronaphthalin ein Pikrat liefern, einem aus Pyrensäure durch Reduktion und Kohlendioxidabspaltung erhaltenen Kohlenwasserstoff die Struktur eines Peritrimethylnaphthalins 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 Eckert⁴⁾ betonen — das Tetra- und Oktohydroanthracen geben Pikrate, das Dihydroanthracen dagegen nicht⁵⁾, und von den Hexahydroanthracenen reagiert nur eins mit Trinitrophenol⁶⁾.

Sowohl Hirn⁷⁾ wie Elbs⁸⁾ gelang es, das α -Dinaphthostilben von dem unsymmetrischen α -Dinaphthyläthan mit Hilfe von Pikrinsäure zu trennen, indem nur das α -Dinaphthostilben ein Pikrat liefert, während das α -Dinaphthyläthan unter keinen Umständen eine Pikrinsäureverbindung gibt.

In analoger Weise könnte man⁹⁾ bei der Substanz $C_{22}H_{18}$, Smp. 182° , als unsymmetrischem β -Dinaphthyläthan erwarten, daß die Pikratbildung ausbleibt; dies ist aber nicht der Fall; mit Pikrinsäure in Chloroform gelöst, gibt sie vielmehr ein bei 198° schmelzendes Pikrat, das 2 Mol. Pikrinsäure enthält. Auch das β -Dinaphthostilben vom Smp. 254° gibt mit Pikrinsäure in Chloroform gelöst ein Pikrat; es enthält 3 Mol. Pikrinsäure.

Die gleichen Verhältnisse haben sich bei den α -Methylnaphthalinderivaten ergeben, wo das Pikrat des 1.2-Di- α -naphthyläthans 2 Mol., das Pikrat des α -Dinaphthostilbens 3 Mol. Pikrinsäure enthält.

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 bis 110° getrocknete Ammoniumpikrat wägen.

Titration der Pikrinsäure in diesen Verbindungen nach Küster: S. 957.

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

¹⁾ Goldschmiedt und Schmidt, M. **2**, 6 (1881).

²⁾ M. **31**, 868 (1910). ³⁾ Graebe, B. **16**, 3030 (1883).

⁴⁾ M. **33**, 1460 (1912). ⁵⁾ Godchot, Bull. (3) **31**, 1339 (1904).

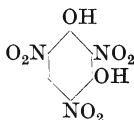
⁶⁾ Liebermann, A. **212**, 25 (1882). ⁷⁾ B. **32**, 3341 (1899).

⁸⁾ J. pr. (2) **47**, 56 (1893). ⁹⁾ Friedmann, B. **49**, 1355 (1916).

Styphnate.

Ebenso wie die Salze und Additionsprodukte der Pikrinsäure, sind jene der Styphninsäure, des Trinitroresorcins, in vielen Fällen gut verwertbar¹⁾.

So wurde das Ätioporphyrin²⁾ am reinsten aus seinem kristallisierten Styphnat isoliert.

Darstellung der Styphninsäure³⁾

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, die 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) so weit ab, daß die Temperatur sich zwischen 10–12° hält.

Nummehr 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 2–2½fache der theoretischen Menge ausmacht.

Die Reaktionsmasse wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmählich in das 1½–2fache Volumen kalten Wassers eingetragen, worauf man das ausgeschiedene 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, schon nahezu rein; durch Umkrystallisieren aus wäbrigem 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.

Isolierung von Farbstoffen mit Pikrinsäure und Dichlorpikrinsäure⁴⁾.

Die in Wasser leicht, aber in Äther und anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoffe lassen sich mit Hilfe von Pikrin-

¹⁾ Hlasiwetz, Wien-Ak. B. **20**, 207 (1856). — Noeltling und Salis, B. **15**, 1863 (1882). — Gorter, Arch. **235**, 320 (1897). — Summizer, Diss. Zürich (1907). — Ciusa und Agostinelli, G. **37**, I, 214 (1907). — Gibson, Soc. **93**, 2098 (1908). — Agostinelli, G. **43**, I, 124 (1912). — Dimroth, A. **399**, 34 (1913). — Dimroth und Scheurer, A. **399**, 59 (1913). — Willstätter und Fischer, A. **400**, 184 (1913).

²⁾ Wie die Pyrrole überhaupt: Willstätter und Stoll, Chlorophyll, S. 390, 397, 412.

³⁾ Merz und Zeller, B. **12**, 2037 (1879).

⁴⁾ Willstätter, B. **47**, 2688 (1914). — Willstätter und Schudel, B. **51**, 782 (1918).

säure aus wäßriger Lösung in organische Solvenzien überführen. Dieses Verfahren ist zur Isolierung von Anthocyanen und auch von anderen basischen Farbstoffen aus verschiedenen Klassen anwendbar.

Fuchsin geht beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure und Schütteln mit Äther vollständig in die ätherische Schicht über; ähnlich verhält sich Parafuchsin, dessen Pikrat aber aus der ätherischen Lösung rasch zum großen Teil auskrystallisiert. Die Farbstoffe der Anthocyangruppe unterscheiden sich in ihrer Verteilung:

Anthocyanidine (z. B. Cyanidin) gehen aus wäßriger Lösung mit Pikrinsäure quantitativ in Äther über.

Monoglucoside (wie Chrysanthemine) und Diglucoside (wie Cyanin) gehen auch mit Pikrinsäure gar nicht in alkoholfreien Äther über. Mit geeigneten organischen Lösungsmitteln kann man aber auch die Pikrate der glucosidischen Farbstoffe ihrer wäßrigen Lösung entziehen. Das Verhalten wird durch die Verteilungszahl¹⁾ gekennzeichnet, die den aus wäßriger Lösung durch Amylalkohol oder allgemeiner von einem organischen Lösungsmittel aufgenommenen Bruchteil eines Farbstoffes in Prozenten angibt.

Lösungsmittel	Verteilungszahlen der Pikrate:	
	Monoglucosidpikrat	Diglucosidpikrat
Diäthylketon	ca. 50	0
Amylalkohol	80—90	ca. 30
Amylalkohol (2 Teile) und Acetophenon (1 Teil)	100	70—80

Mit Hilfe von Pikrinsäure und Diäthylketon lassen sich also Anthocyane mit einem und mit zwei Zuckerresten gut analytisch unterscheiden; es gelingt auch, sie in präparativem Maßstab zu trennen mit Hilfe eines anderen Ketons, des Carvons, dessen Lösungsvermögen für die Pikrate größer ist. Endlich lassen sich mit Acetophenon, das mit Amylalkohol verdünnt wird, sogar die Farbstoffe von der Art des Cyanins aus wäßriger Flüssigkeit, z. B. aus dem Saft von Früchten, extrahieren. Für die praktische Anwendung ist indessen die Verteilung der glucosidischen Farbstoffpikrate zum Teil auch noch zu ungünstig und namentlich ist ihre Löslichkeit im allgemeinen viel zu gering. Manche substituierte Pikrinsäuren, wie Chlorpikrinsäure, die von Tijmstra²⁾ beschrieben worden ist und besonders die von Blanksma³⁾ erwähnte Dichlorpikrinsäure bieten den Vorteil, daß ihre Verbindungen mit den basischen Farbstoffen in organischen Solvenzien viel leichter löslich sind. Freilich bedingt die große Löslichkeit der Dichlorpikrinsäure in Wasser, daß mehr Reagens erforderlich ist. Die Anwendung von Styphninsäure ist dagegen nicht vorteilhaft.

Die wäßrige Lösung von Fuchsin und Parafuchsin gibt beim Versetzen mit viel Dichlorpikrinsäure den Farbstoff vollständig an Äther ab, und er bleibt in diesem gelöst. Auch Safranin wird bei Gegenwart von Dichlorpikrinsäure durch Diäthylketon mit gelbroter Farbe extrahiert. Methylenblau wird in Äther vollständig als Dichlorpikrat extrahiert, das aber rasch in bronze-glänzenden Prismen auskrystallisiert.

Die Überlegenheit der Dichlorpikrinsäure bei der Isolierung der Anthocyane zeigt die nachfolgende Tabelle. Es gelingt schon mit Äther, die monoglucosidischen Farbstoffe zu extrahieren. Viel günstiger sind Verteilung und Löslichkeit bei anderen Solvenzien. Gemische von Acetophenon und Amylalkohol extrahieren Cyanin und andere Diglucoside mit einemmal vollständig aus der sehr verdünnten wäßrigen Lösung in Form der Dichlorpikrate.

¹⁾ A. **412**, 200, 208 (1916). ²⁾ Rec. **21**, 292 (1902). ³⁾ Rec. **27**, 36 (1908).

Verteilungszahlen der Dichlorpikrate:

Lösungsmittel	Monoglucoside	Diglucoside
Äther	40	ungefähr 3
Diäthylketon	fast 100	ca. 60
Amylalkohol	100	ca. 90
Acetophenon (1 Teil) und Amylalkohol (2 Teile) . .	100	100

Während die Abscheidung der Anthocyane durch Krystallisation ihrer Pikrate auf die Fälle beschränkt ist (Oenin, Myrtillin, Idaein, Malvin), in denen sich die Salze durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, ist die Extraktion der Pikrate allgemein anwendbar. Für die Darstellung der Farbstoffe ist zu beachten, daß Alkalisalze der Pikrinsäuren in die organischen Lösungsmittel mit übergehen.

1-Amino-4-nitro-2, 6-dichlorbenzol. Darstellung am besten nach Flürscheim¹⁾ durch Einleiten von Chlor bei 0° in die Lösung von Nitranilin (100 g) in Eisessig (300 g) und konz. Salzsäure (600 g) bis zur Gewichtzunahme von 101 g; Ausbeute fast theoretisch.

1-Nitro-3, 5-dichlorbenzol. Im wesentlichen nach Holleman²⁾. Dichlornitranilin (103 g) wird fein gepulvert in Alkohol (570 ccm) suspendiert und unter Schütteln mit konz. Schwefelsäure (100 g) vermischt; das in feiner Verteilung abgeschiedene Sulfat verrührt man 1½ Stunden bei 20° mit dem gepulverten Nitrit. Die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft am glattesten, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zum Eintritt der Stickstoffentwicklung erwärmt und die Temperatur nie über 50° steigen läßt. Nach 1½ Stunden wird die Zersetzung im siedenden Wasserbad vervollständigt. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Alkohol von ein wenig Phenoläther befreit. Ausbeute 78–79 g (82–83% der Theorie). Den Nitrokörper reduziert man mit Eisenfeile und Salzsäure³⁾.

3, 5-Dichloranilin (54 g) verrührt man mit Schwefelsäure (150 ccm Schwefelsäure + 660 ccm Wasser) zu einem festen Brei und trägt unter fortgesetztem Rühren das gepulverte Natriumnitrit (23 g) ein. Wenn die Flüssigkeit, in der sich das Dichloranilinsulfat vollständig auflöst, keine Salpetrigsäurereaktion mehr gibt, so wird sie von bald auftretenden ockergelben Flocken abfiltriert und in das lebhaft siedende Gemisch von 900 g Schwefelsäure, 500 g Wasser und 600 g Natriumsulfat (wasserfrei) eingetropfet, das sich im Kolben mit abwärts gerichtetem Kühler befindet. Die Destillationstemperatur bewegt sich zwischen 145° und 155°. Zufließen und Abdampfen wird so geregelt, daß das Flüssigkeitsvolumen ungefähr konstant bleibt. Aus dem Destillat isoliert man das Phenol unter Aussalzen mit Äther; die Hauptmenge krystallisiert beim Einengen der ätherischen Lösung, die letzten Anteile werden durch Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 122–124° unter 8 mm) gewonnen. Die Ausbeute beträgt 39.6 g, d. i. 73% der Theorie.

Zur Nitrierung trägt man die Lösung von 3, 5-Dichlorphenol (81.5 g) in der vierfachen Menge Eisessig allmählich in rote rauchende Salpetersäure (326 g) ein und erwärmt ¾ Stunden im Wasserbad bis auf 70°. Dann wird die Flüssigkeit mäßig verdünnt und mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht; das schwer lösliche Kaliumsalz saugt man ab und wäscht es aus. Das Salz wird durch Schütteln mit 2n-Schwefelsäure und Äther zersetzt und die äthe-

¹⁾ Soc. **93**, 1772 (1908). ²⁾ Rec. **23**, 357, 366 (1904).

³⁾ Vgl. Holleman, Rec. **23**, 367 (1904); **25**, 186 (1906).

rische Lösung wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, so daß sie keine Kaliumverbindung mehr enthält. Ausbeute etwa 90 g (ca. 60% der Theorie).

Das Dichlortrinitrophenol krystallisiert aus Eisessig in blaßgelben Prismen vom Smp. 139–140° (korr.).

5. Krystallisation aus dem Schmelzfluß und durch Sublimation.

Manche Substanzen sind nur so gut zum Krystallisieren zu bringen, daß man sie schmilzt (evtl. destilliert) und wieder erstarren läßt. Hierher gehört m-Oxybenzoesäuremethylester, vor allem aber Glycylvalinanhidrid, das überhaupt nur so krystallisiert erhalten werden kann, während es sich aus Lösungen stets in amorphem, gequollenem Zustand ausscheidet¹⁾. Ähnlich verhält sich Camphenhydrat, das nur durch Sublimation in Krystallform übergeht²⁾.

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 Kieselerde anzuteigen³⁾, wie ja überhaupt mechanische Reize [Reiben mit einem Glas- oder besser⁴⁾ Kupferstab] den Eintritt der Krystallisation beschleunigen.

Ramberg⁵⁾ bringt l-Brompropionsäure (die bei –0.5 bis –0.3° schmilzt) in folgender Weise zum Krystallisieren. Die Säure wird auf etwa –10° in einer Epruvette 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 irgendwo die Optimumtemperatur der Krystallisation herrschen. An dieser Stelle beginnt die Ausscheidung der festen Phase.

Der beschriebene Kunstgriff kann auch in vielen anderen 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 krystallinen Erstarren gehindert wird, kann man die Krystallisation durch Berührung mit einem Splitterchen (evtl. des Rohprodukts) einleiten. Man kann diesen Vorgang auch zu Identifizierungen benutzen, da im allgemeinen nur ein Krystall der gleichen Art imstande ist, die Übersättigung aufzuheben⁶⁾.

So hat Ladenburg⁷⁾ die Spaltung des synthetischen, racemischen Coniins mittels des d-Bitartrats ausgeführt. Zu der sirupösen, nicht krystallisierbaren Lösung wurde ein Splitter natürlichen, rechtsdrehenden Coniinbitartrats gefügt. Es begann reichliche Ausscheidung von Krystallen, aus welchen mittels Alkali eine rechtsdrehende, mit natürlichem Coniin identische Base erhalten wurde.

Trennung und Isolierung von o- und p-Toluidin durch Impfen der übersättigten Lösung der Chlorhydrate mit einem Krystall des entsprechenden Salzes: Rosenstiehl, Bull. 17, 7 (1872).

¹⁾ E. Fischer, B. 40, 3558 (1907). ²⁾ Aschan, B. 41, 1092 (1908).

³⁾ Hess, Mitt. d. Artill.- u. Geniewesen 1876. — Will, B. 41, 1112, 1118 (1908). — Siehe Hans Meyer, M. 22, 415 (1901).

⁴⁾ Young, Am. soc. 33, 148 (1911). ⁵⁾ A. 370, 235 (1909).

⁶⁾ Krystallographische Identifikation durch Fortwachsen: Lehmann, Krystallanalyse, S. 9. — Winzheimer, B. 41, 2381 (1908). ⁷⁾ B. 19, 2582 (1886).

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

So hat Städel¹⁾ Äthylacetanilid durch ein Stäubchen Methylacetanilid, m-Kresol²⁾ durch eine Spur Phenol zum Krystallisieren gebracht.

Propylidenessigsäuredibromid³⁾ erstarrt durch Impfen mit Äthylidenpropionsäuredibromid, Methenyldiparatolyltriaminotoluol durch Infizieren mit fester Äthenylverbindung⁴⁾. Dimethylaminbishydrochlorid durch Impfen mit saurem Tetramethylammoniumchlorid⁵⁾.

Noch bemerkenswerter ist ein von Anschütz beobachteter⁶⁾, von Hans Meyer⁷⁾ bestätigter Fall. Danach bleibt Citraconsäureanhydrid selbst bei -18° flüssig, erstarrt aber sofort vollständig bei der Berührung mit einer Spur Itaconsäureanhydrid.

In gleicher Weise hat Skraup⁸⁾ 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 Impfkristalle vielmehr selbst in Lösung gehen⁹⁾. Offenbar verwandeln sich derartige Substanzen leicht in unkrystallisierbare Isomere; denn daß sich ein Impfkristall 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 [Zuckersirupe¹⁰⁾].

Eine eigentümliche Beobachtung von Gluud registrieren E. Fischer und Raske¹¹⁾. 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 trennen¹²⁾, namentlich wenn es sich um Isomere handelt¹³⁾.

¹⁾ B. **18**, 3444 Anm. (1885). ²⁾ B. **18**, 3443 (1885).

³⁾ Ott, B. **24**, 2603 (1891). — Dieser Fall ist übrigens nicht ganz durchsichtig.

⁴⁾ Green, B. **26**, 2778 (1893). ⁵⁾ Kaufler und Kunz, B. **42**, 385 (1909).

⁶⁾ B. **14**, 2788 (1881). ⁷⁾ M. **22**, 415 (1901). ⁸⁾ M. **10**, 730 (1889).

⁹⁾ Rainer, M. **25**, 1041 (1904). — Siehe auch Diels und Stephan, B. **40**, 4339 (1907).

¹⁰⁾ Siehe dazu Kiliani, Arch. **254**, 266 (1916).

¹¹⁾ Ostromisslensky, B. **41**, 3036 (1908).

¹²⁾ Kolbe und Lautermann, A. **119**, 139 (1861). — Hlasiwetz und Barth, A. **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 (Schlämmen, Sieben, Auslesen) siehe S. 14.

¹³⁾ Über Mischkrystalle von Oxyfenchensäuren: A. **315**, 285 (1901). — Thyonsemicarbazone: A. **336**, 255, 256, 265, 269, 270 (1904). — Terpenisoxime: A. **346**, 257 (1906). — Terpinmodifikationen: A. **356**, 204 (1907). — Benzoylcyclo-(1, 3-)methylhexanonoxim: A. **332**, 339 (1904).

Diese Beobachtung hat z. B. V. Meyer¹⁾ 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 -Thioltolens^{1) 2)} und anscheinend auch α - und β -Thiophensulfosäure²⁾.

Nach Voerman³⁾ ist der Fall der α -Thiophencarbonsäure durch die Fähigkeit der α - und β -Thiophencarbonsäuren, Mischkrystalle zu bilden, zu erklären. Stoffe aber, die Mischkrystalle bilden, sind natürlich sehr schwer oder gar nicht trennbar⁴⁾.

Wegscheider⁵⁾ kommt im Anschluß an seine Beobachtungen über die Krystallisationsverhältnisse der isomeren Nitrohemipinmethylestersäuren⁶⁾ zu folgendem Schluß:

„Wenn zwei Isomere bei allen Temperaturen die Regel von Carnelley und Thomsen⁷⁾ 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 anderen 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 verschiedener 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 Substanz⁸⁾.

Läßt die Methode der Schmelzpunktsbestimmung im Stich, so verwandelt man die Substanz, falls sie eine Säure ist, in verschiedene Fraktionen von Silber-, Magnesium- oder Bleisalzen, deren Metallgehalt bestimmt wird. Basen gelangen als Platin- oder Gold-Doppelsalze, Kohlenwasserstoffe als Pikrate oder Styphnate⁹⁾ zur Untersuchung usw.

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

IV. Filtrieren.

Eine außerordentlich praktische Vorrichtung zum raschen Filtrieren von Niederschlägen für die Analyse — speziell auch zum Sammeln von Halogensilber — hat Stritar¹⁰⁾ angegeben (Fig. 4).

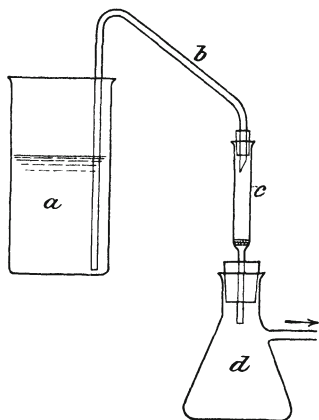


Fig. 4.
Filtration nach Stritar.

In das Becherglas *a*, das die zu filtrierende, wo-

¹⁾ A. **236**, 200 (1886). — Gattermann, Kaiser und V. Meyer, B. **18**, 3005 (1885).
— Andere Fälle: Perrier und Caille, Bull. (4) **3**, 654 (1908).

²⁾ V. Meyer und Kreis, B. **17**, 787 (1884). ³⁾ Rec. **26**, 293 (1907).

⁴⁾ Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., IIa, 153 (1906).

⁵⁾ Z. physiol. **80**, 509 (1912).

⁶⁾ Wegscheider und Müller, M. **33**, 899 (1912). ⁷⁾ Siehe S. 169.

⁸⁾ Wallach, A. **403**, 83 (1914). — Siehe auch Harries, B. **34**, 1931 (1901).

⁹⁾ Siehe S. 47.

¹⁰⁾ Z. anal. **42**, 582 (1903). — Siehe auch Schaumann, Z. anal. **47**, 235 (1908) und S. 906.

möglich warme, Flüssigkeit enthält, wird ein heberartig gekrümmtes Rohr *b* von ca. 5 mm lichter Weite, das seinerseits durch Kautschukstopfen mit dem gewogenen 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 (evtl. unter Zuhilfenahme von Alkohol, dann Aceton oder Äther) trocken gesaugte Rohr wird entweder im Trockenkasten oder unter beständigem Durchsaugen von Luft und unausgesetztem Drehen über der Flamme zur Gewichtskonstanz gebracht.

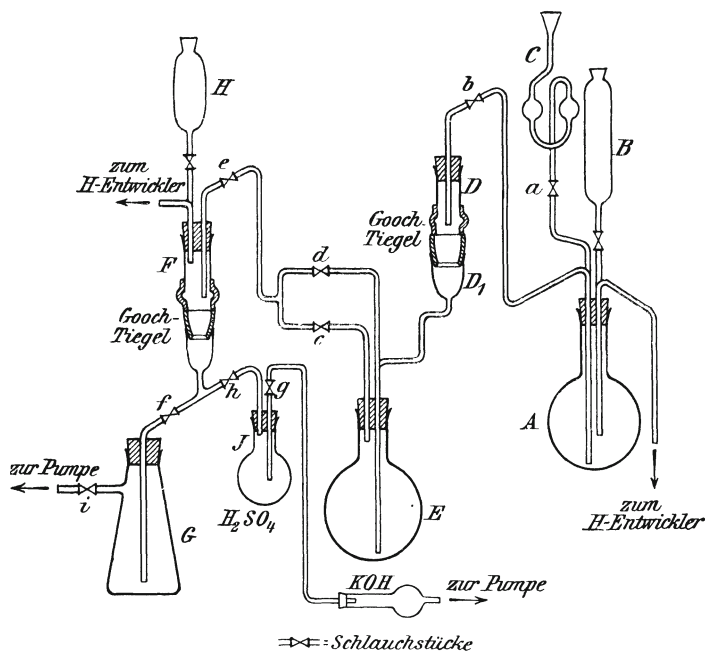


Fig. 5. Filtration nach Steinkopf.

Einen Apparat zum Filtrieren in einem beliebigen Gasstrom und daher auch bei Abschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff hat Steinkopf¹⁾ angegeben. Der Apparat (Fig. 5) gestattet, in ununterbrochener Reihenfolge im Wasserstoffstrom zu reduzieren, abzufiltrieren, umzukristallisieren, auszuwaschen und zu trocknen.

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

¹⁾ B. 40, 400 (1907). — Siehe auch Beckmann und Paul, A. 266, 4 (1891). — DRP. 162 821 (1905). — Schmidlin, B. 41, 423 (1908) — Weikel, A. 273, 17 (1910) — Thal, B. 46, 2840 (1913) — Claaß, Z. anal. 54, 47 (1915). — Steinkopf und Wolfram, B. 54, 856 (1921) — Wolfram, B. 54, 857 (1921) — Apparat zum Filtrieren ätzalkalischer Flüssigkeiten: Rinne, Ch. Ztg. 31, 411 (1907).

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 durchlöcherter Porzellanplatte befindet, in den Kolben *E* filtriert. Zu diesem Zweck wird nach Verschuß von *A* die Saugpumpe bei *i* in Tätigkeit gesetzt und nun *b* geöffnet, während Quetschhahn *d* zur Verhinderung sofortigen Weiterdrückens der Flüssigkeit aus dem Kolben *E* geschlossen wird. Nach Schließen von *e* läßt man die Flüssigkeit in *E* erkalten, wobei Krystallisation eintritt. Um die Mutterlauge abzutrennen, drückt man den Kolbeninhalt von *E* nach Verschuß 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 Verschuß von *e* kann dann der Niederschlag von *H* aus 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 Hahnes wird dann durch *h* die Verbindung zwischen

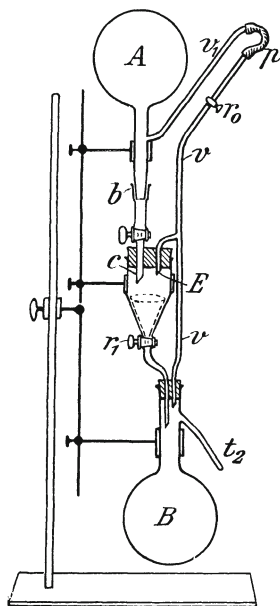


Fig. 6.

Apparat von Radulescu.

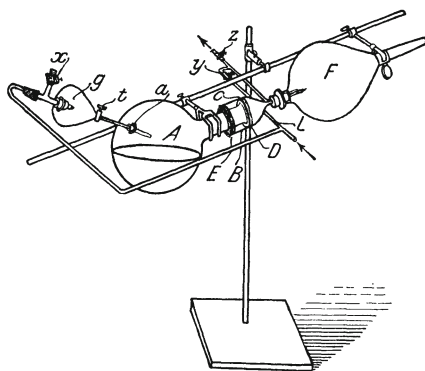


Fig. 7.

Apparat von Wolfram.

dem Niederschlag und dem Trockenapparat *J* hergestellt, aus dem linken Entwickler das Ganze mit Wasserstoff gefüllt, wieder evakuiert und so der Niederschlag zum Trocknen sich selbst überlassen.

Der Apparat läßt sich auch für Gase mit höherem

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 weiteren Apparat zum Filtrieren im geschlossenen, mit einem indifferenten Gas gefüllten Raum beschreibt Radulescu¹⁾ (Fig. 6). Er setzt sich aus den Behältern *A* und *B*, die durch die Leitung *v v*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 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 *bcEB* 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;

¹⁾ Bulet. Soc. de Ştiinţe din Bucureşti **16**, 191 (1908). — Siehe auch Lachwitz, Diss. Rostock (1908).

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. Sie kann auch durch geeignetes Anstellen eines geringeren Drucks im unteren Teil der Apparatur erleichtert werden.

Der ähnliche Apparat von Wolfram¹⁾ besteht aus einem Rundkolben *A*, dessen abgeschliffener Hals ein gehärtetes Filterpapier gegen eine Porzellanfilterplatte preßt, die sich in einem mit dem Kolbenhals luftdicht verbundenen Vorstoß *B* befindet, der selbst auf einem Scheidetrichter *F* ruht, in dem das Filtrat aufgefangen wird. Ein seitlicher Tubus des Rundkolbens trägt einen Tropftrichter *g*, durch den die Substanzen, Waschwasser und indifferentes Gas zugeführt werden können (Fig. 7).

Zur Isolierung von Substanzen, die Kautschuk angreifen, zum Auswaschen mit Acetylchlorid usw. bei Feuchtigkeitsabschluß, verfährt E. Fischer folgendermaßen²⁾ (Fig. 8):

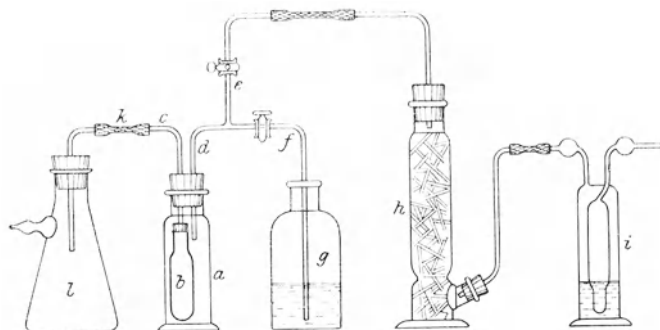


Fig. 8. Auswaschen bei Feuchtigkeitsausschluß nach E. Fischer.

a ist der Stöpselzylinder, in dem die Reaktion vorgenommen wird, *b* der Tonzylinder, in den mittels eines Gummistopfens das Rohr *c*, das fast bis zum Boden reicht, eingesetzt ist. *a* ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den einerseits *c* und andererseits 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* zu leiten. *c* steht durch den Gummischlauch *k* mit der Saugflasche *l* in Verbindung. Wird bei *l* evakuiert, so geht die in *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, *a*, wo bei der hohen Tension der verwendeten Flüssigkeit nur sehr geringer Minderdruck herrscht, durch Einstellen in eine Kältemischung

¹⁾ B. 54, 857 (1921).

²⁾ B. 38, 616 (1905). - - Unters. über Aminosäuren usw. (1906), 433.

oder durch Aufspritzen von Äther momentan abzukühlen. Noch bequemer wird die Operation, wenn in *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 *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 Paul¹⁾ angegebene 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.

V. Absaugen und Trocknen der Krystalle²⁾ — Zentrifugieren.

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.

Skraup³⁾ empfiehlt, im letzteren 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.

Richards⁴⁾ 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 Platinikonus, 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 oberen 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.

Zum Auswaschen von Niederschlägen mittels der Zentrifuge⁵⁾ läßt man den Niederschlag in einem dickwandigen Glasrohr entstehen, das den Druck, der durch das Zentrifugieren auf dessen Boden ausgeübt wird, gut ver-

¹⁾ A. **266**, 4 (1891). ²⁾ Siehe auch S. 102ff.

³⁾ M. **9**, 794 (1888). — Blezinger, Diss. Erlangen (1908), 38. — Schulze und Liebner, Arch. **254**, 577 (1916).

⁴⁾ Am. soc. **27**, 104 (1905). — B. **40**, 2771 (1907). — Am. soc. **30**, 285 (1908).

⁵⁾ Hamburger, Z. anal. **56**, 45 (1917).

trägt. Handelt es sich um sehr kleine Flüssigkeitsmengen, so kann man kleine Reagierröhrchen nehmen, deren Wand die gewöhnliche Dicke besitzt. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, wird zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit abgegossen oder abgesaugt. Oft kann man sie einfach abgießen, weil der Niederschlag in sehr vielen Fällen durch die Zentrifugalkraft fest zusammengepreßt worden ist. Ist er aber nicht zu einem festen Kuchen komprimiert, so muß man die Flüssigkeit absaugen. Man verbindet eine Pipette mit einem nicht zu dünnwandigen Gummiröhrchen von 40–50 cm Länge und bringt an dem anderen Ende des Gummiröhrchens ein kleines Glasrohr an, führt die Spitze der Pipette nahezu bis an die Oberfläche des Niederschlags, saugt, wenn der geeignete Augenblick gekommen ist, und klemmt das Gummirohr zu. Wenn die Flüssigkeit möglichst abgehoben ist, wird auf den Niederschlag eine große Menge Waschflüssigkeit gegossen. Nach dem Durchrühren von Flüssigkeit und Niederschlag wird abermals zentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit entfernt. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Niederschlag als genügend ausgewaschen betrachtet werden darf.

Eine geeignete Zentrifuge liefert Fr. Runne in Heidelberg. Behandlung von Emulsionen mit der Zentrifuge: Ayres, Soc. Ind. **35**, 676 (1916). — Weiteres über die Anwendung der Zentrifuge: Baxter, Am. soc. **30**, 287 (1908). — Hamburger a. a. O. und Rixon, Soc. Ind. **37**, 255 (1918).

Sehr feinkörnige oder schleimige¹⁾ Niederschläge oder solche, die beim Auswaschen leicht kolloid werden, saugt man auf einem Filter ab, auf das man eine Schicht ausgeglühter Kieselgur gebracht hat²⁾ oder vermischt sie damit.

Lösungen, die das Filterpapier angreifen, z. B. stark salzsaure, werden auf Nitrocellulose abgesaugt³⁾, oder man benutzt die säure- und alkali-festen Filtriersteine von Schuller⁴⁾, die mit Asbest oder Bleiwolle (z. B. beim Filtrieren konzentrierter Schwefelsaurer Lösungen) abgedichtet werden.

Abpressen auf vorgetrockneten Tonplatten: Pfeiffer, A. **412**, 317 (1916) — mit der hydraulischen Presse: Diels und Farkas, B. **43**, 1960 (1910).

Absaugen unter Abkühlen (auf -30°), Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 101, 132, 136 (1910). — Siehe auch S. 40.

VI. Identifizieren durch Schmelzpunktsbestimmung.

Bla u hat zuerst nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht⁵⁾, 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

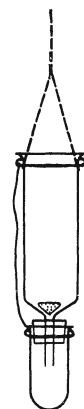


Fig. 9.
Zentrifuge
nach
Richards.

¹⁾ v. Lippmann, B. **46**, 3862 (1913).

²⁾ Wiechowski, Bioch. **19**, 381 (1909). — E. Fischer und Delbrück, B. **42**, 2783 (1909). — Bruhns, Z. ang. **34**, 242 (1921).

³⁾ Leuchs und Boll, B. **43**, 2370 (1910).

⁴⁾ Isn'y, Württemberg. — Siehe Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 483 (1914).

⁵⁾ 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 Ann. (1904). — Wegscheider, M. **16**, 111, 124 (1895); **28**, 823 (1907). — Anschütz, A. **353**, 152 (1907).

isomorphen Mischungen (Mischkrystalle) geben¹⁾. Das Herabgehen des Schmelzpunkts beträgt bei Nichtidentität oft über 30°²⁾, selbst 40°³⁾, manchmal allerdings⁴⁾ auch nur sehr wenig ($\frac{1}{2}$ —1°).

Sehr wertvolle Dienste hat diese Methode u. a. zur Unterscheidung der Dipenten- und Terpinenderivate geleistet⁵⁾.

Da man beim Mischen im allgemeinen nicht jenes Verhältnis der Komponenten vorausbestimmen kann, welchem das Maximum der Depression entspricht, empfiehlt es sich, in zweifelhaften Fällen eine Mischungsschmelzpunktskurve aufzunehmen⁶⁾.

Gemische zeigen im übrigen nur in gewissen Ausnahmefällen scharfen Schmelzpunkt, sie werden daher ein dem Schmelzen vorangehendes Sintern erkennen lassen⁷⁾.

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. 118ff.)

Aktive Substanzen, deren racemische Form höheren 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 Waltuch⁸⁾ 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 verstehen⁹⁾ unter „Umscheiden“ das Auflösen und Wiederabscheiden eines Stoffs aus der Lösung in nicht krystallisiertem Zustand.

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 Hocheder¹⁰⁾ das Phytol durch Lösen in

¹⁾ Wegscheider, Perndanner und Auspitzer, M. **31**, 1254 (1910). — R. und W. Meyer, B. **52**, 1249 (1919). — v. Auwers und Ziegler, A. **425**, 270 (1921).

²⁾ Liebermann, B. **10**, 1038 (1877).

³⁾ Haiser und Wenzel, M. **31**, 360 (1910).

⁴⁾ Auwers, Traun und Welde, B. **32**, 3320 (1899). — Wallach, A. **336**, 16 (1904). — Diels und Stephan, B. **40**, 4339 (1907). ⁵⁾ Wallach, A. **350**, 146 (1906).

⁶⁾ Hans Meyer und Beer, M. **33**, 328 (1912); **34**, 1202 (1913). — Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1125, 1135 (1913). — Siehe auch S. 123.

⁷⁾ Siehe hierzu auch Stock, B. **42**, 2059 (1909).

⁸⁾ M. **34**, 1649 (1913). — Bioch. **58**, 412 (1913).

⁹⁾ A. **354**, 221 (1907). ¹⁰⁾ A. **354**, 245, 246 (1907).

Holzgeist und Filtrieren von der kleinen Menge ausgeschiedener Öltröpfchen. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols im Vakuum wurde diese Reinigung mit geringeren 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 Kolbe¹⁾.

Statt des oberen 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 trägt²⁾ und durch das man einen Kohlendioxidstrom schiebt, eine Retorte³⁾ oder einfacher eine Verbrennungsröhre usw.

Apparate mit Wasserkühlung haben Landolt⁴⁾, Brühl⁵⁾, Hertkorn⁶⁾ 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. Volhard⁷⁾ erhitzt die Substanz zwischen Asbestpfropfen in einer Verbrennungsröhre, die von einer Seite mit der Pumpe in Verbindung steht, während von der anderen getrocknete Luft eintritt, deren Menge durch einen Quetschhahn reguliert wird. Die Röhre befindet sich zum Teil in einem Lufttrocknenkasten.

Der anbei reproduzierte praktische Apparat von Arctowski⁸⁾, dessen Zusammenstellung sich aus den Figuren ergibt, gestattet sowohl mit Flüssigkeitsbädern (Fig. 10) als auch, für höhere Temperaturen, im Luftbad zu arbeiten (Fig. 11). Er ist ebenso wie der Volhardsche nur für die Verarbeitung geringer Substanzmengen gut geeignet.

Ein anderer Apparat ist von Riiber⁹⁾ angegeben worden. Der eigentliche, ganz aus Glas gefertigte Sublimationsapparat (Fig. 13) besteht aus einem vertikalen 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 vorstehende Glaszäpfchen ein paar Scheiben Filtrierpapier oder ein Uhrglas, verschließt den Zylinder und erhitzt entweder in zwei eisernen Schalen (Fig. 13) oder im Lothar Meyerschen Luftbad (Fig. 12), 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 sie wieder in den

¹⁾ Handw.-Buch Spl. 425. — Gorup-Besanez, A. **95**, 266 (1855). — Schützenberger, *Traité de chimie générale I*, 44 (1880). ²⁾ Baeyer, A. **202**, 164 (1880).

³⁾ Liebig, A. **101**, 49 (1857). ⁴⁾ B. **18**, 57 (1885).

⁵⁾ B. **22**, 248 (1889). ⁶⁾ Ch. Ztg. **16**, 795 (1892).

⁷⁾ Volhard, A. **261**, 380 (1891). — Siehe auch Seckworzon, Z. ang. **20**, 109 (1907).

⁸⁾ Z. an. **12**, 225 (1896). ⁹⁾ B. **33**, 1655 (1900).

kälteren Teilen des Apparats abgibt, wodurch die Sublimation auch ermöglicht wird, wenn die Dampfspannung des benutzten Stoffes weit unter dem angewendeten Druck liegt.

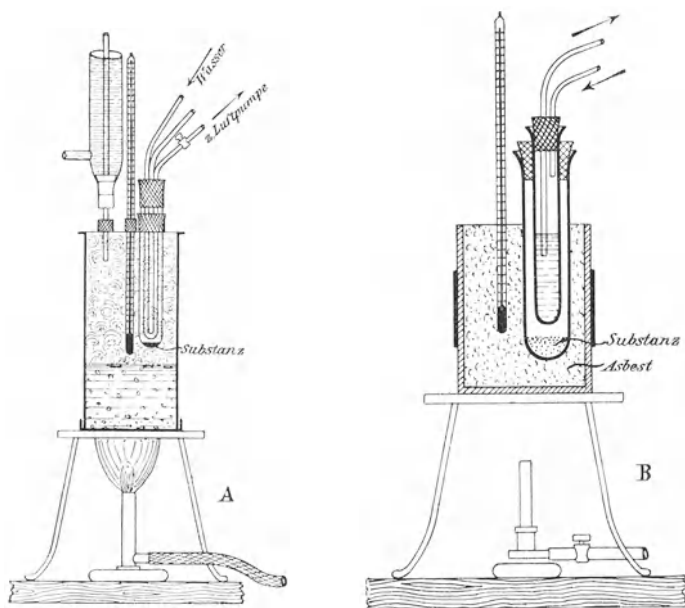


Fig. 10 und 11. Apparat zum Sublimieren nach Arctowski.

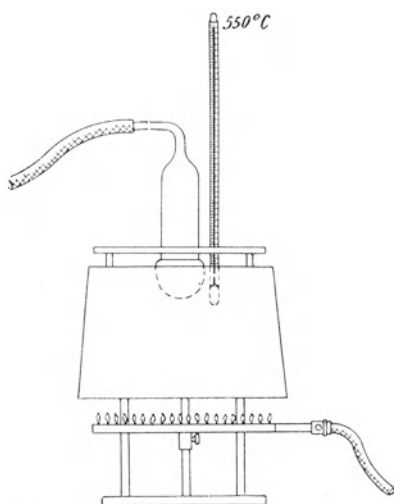


Fig. 12. Sublimieren nach Riiber.

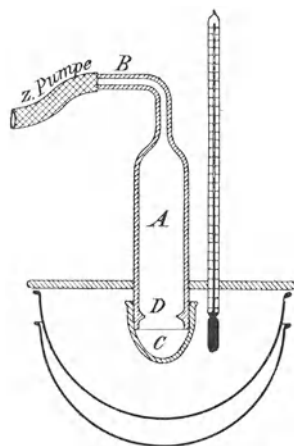


Fig. 13. Apparat von Riiber.

Der Riibersche Apparat hat sich in vielen Fällen gut bewährt. So gelingt¹⁾ nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen, die, wie Indigo²⁾,

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

²⁾ Sommaruga, A. **195**, 305 (1879).

Monobrom- und Dibromchinizarin, bei dem gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter großen Substanzverlusten sublimieren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedener Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, daß schon die eine, dagegen noch nicht die andere sublimiert, was sich in dem Glasapparat sehr gut sehen läßt. Ferner läßt sich die Sublimationstemperatur gut ermitteln.

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

Der Apparat hat sich auch zum Trocknen und zum Bestimmen von 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 benutzte Modell hat 25 mm inneren Durchmesser, wiegt ca. 80 g und genügt für 1–4 g Substanz; mit einem größeren Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in 3 Stunden sublimiert.

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

Zur Auflockerung der Substanz und zur Wärmeleitung vermischt man gegebenenfalls mit dem 15fachen Gewicht entfetteter Eisenspäne. Der Apparat wird bis zu 2 cm unterhalb des Schliffs in einen mit Eisenfeilspänen gefüllten Tiegel gebracht und entsprechend erhitzt. Schönberg und Nedzati, B. 54, 241 (1921).

Apparat von Diepolder²⁾.

Dieser in Fig. 14 abgebildete Apparat ist eine Modifikation des Riiberschen. Er hat vor diesem den Vorzug, daß er keinen Schliff besitzt und das Arbeiten bei verschiedenem Druck und mit beliebigen Bädern und Gasen gestattet.

In das unten geschlossene, 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 Bad. Durch das rechtwinklig gebogene Rohr, das 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 meist 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 gebogene Glasrohr eintritt, mit einem Schraubquetschhahn so, daß nur ganz wenig Luft oder Gas eintritt und das Quecksilber

¹⁾ 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.

²⁾ Ch. Ztg. 35, 4 (1911). — Eder, Arch. 253, 14, 17 (1915). — Looser, Diss. Göttingen (1914), 67.

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 durchflossenen 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

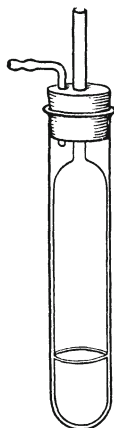


Fig. 14.
Apparat von
Diepolder.

in horizontale Lage und nimmt den Stopfen mit dem Rohr heraus. Aus dem inneren Rohr läßt sich so das Sublimat leicht entfernen.

Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spektroskopisch ihre Absorption untersuchen.

Sehr zweckmäßig ist auch ein von Kempf angegebener Apparat, der in Fig. 15 abgebildet ist.

Der ganz aus Glas gefertigte Apparat besteht aus drei Teilen, die durch zwei gut schließende Schiffe 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 Luftbads¹⁾ 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 Phosphorpentoxyd²⁾.

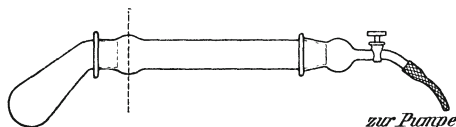


Fig. 15. Apparat von Kempf.

Neuerdings hat Kempf diesen Teil dosenförmig gestaltet und mit einer Vorrichtung versehen, um vorgewärmtes Gas über die zu sublimierende Substanz zu leiten. Ch. Ztg. 42, 19 (1918).

Mikrosublimation: Schunk und Roemer, B. 13, 41 (1880). —

Nestler, Z. Nahr. Gen. 4, 289 (1901); 5, 245 (1902); 6, 408 (1903). — Ber. der D. bot. Ges. 19, 350 (1901). — Frank, Z. Nahr. Gen. 6, 880 (1903). — Behrens, Z. anal. 43, 333 (1904). — Mikroch. Analyse, I, 2 (1895). — Tunmann, Ber. Pharm. Ges. 21, 312 (1911). — Rosenthaler, Ber. Pharm. Ges. 21, 338 (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). — Emich, Mikrochemie (1911), 20. — Behrens-Kley, Mikroch. An. I, 188, 195 (1916).

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), 32. — Decker und Felser, B. 41, 3005 Ann. (1908).

Vierter Abschnitt.

Ausschütteln und Extrahieren — Dialyse.**1. Ausschütteln.**

Der Teilungskoeffizient ist nicht von dem relativen Volum der Flüssigkeiten, dagegen von Temperatur und Konzentration abhängig.

In bezug auf die Variierung der Temperatur ist 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. 158ff. 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 kleineren Mengen Lösungsmittel ausschüttelt.

Man trachtet auch den Teilungskoeffizienten dadurch zu verändern, daß man in dem zu extrahierenden Medium (meist Wasser) geeignete Stoffe auflöst, die „aussalzend“ wirken. (Siehe S. 42.)

Im Laboratorium dienen als geeignete Aussalzungsmittel namentlich Kochsalz und Ammoniumsulfat. In der Technik werden außerdem noch verschiedene andere Substanzen, wie Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat¹⁾, empfohlen.

Speziell für das Aussalzen von Alkoholen dienen Kaliumcarbonat und Kaliumfluorid²⁾.

Über fraktioniertes Aussalzen von Alkoholen: Fellenberg, Mitt. Leb. u. Hyg. **4**, 141 (1913).

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 Stoffes, der die Oberflächenspannung ändert, so von Alkohol oder Glycerin zu Äther, Äther³⁾ zu Kohlenwasserstoffen, oder von Kochsalz, Chlorcalcium, Ammoniumsulfat zur wäßrigen Schicht⁴⁾.

¹⁾ Z.B. DRP. 28 064 (1884). ²⁾ Frary, J. Phys. Chem. **17**, 402 (1913).

³⁾ Krämer und Spilker, B. **24**, 2788 (1891). Tetrachlorkohlenstoff: Schroeter, A. **426**, 39 (1922).

⁴⁾ Schröder, Z. phys. **3**, 325 (1889). — B. **28**, 740 (1895). — Schulze und Likier-
nik, Z. phys. **15**, 147 (1895). — Neurath, M. **27**, 1152 (1906).

Fein verteilte Niederschläge oder hautartige Abscheidungen, die oftmals störend wirken, entfernt man, indem man die Emulsion durch ein Tuch filtriert¹⁾.

Hat man eine geeignete Zentrifuge zur Verfügung, so wird man sich ihrer fast immer mit Erfolg bedienen können²⁾.

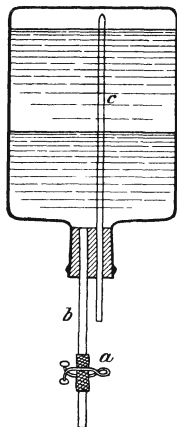


Fig. 16. Apparat zum Ausschütteln nach Holde.

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 mit Gips (Milch) eingedampft und wieder (evtl. nach vorhergehender Behandlung mit Alkohol) gelöst werden³⁾.

Große Flüssigkeitsmengen schüttelt man nach Holde⁴⁾ 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. 16).

Es wird natürlich während des Schüttelns ebenfalls verschlossen gehalten.

Die Anwendungsweise des Apparats ist ohne weiters aus der Zeichnung verständlich⁵⁾.

Hat man nur kleine Flüssigkeitsmengen, so benutzt man nach Dohrt⁶⁾ 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. 17).

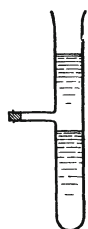


Fig. 17. Apparat von Dohrt.

Als Lösungsmittel werden meist Äther, Benzol, Chloroform, etwas seltener Essigester⁷⁾ und Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff verwendet.

Von den Alkoholen kommt namentlich der Amylalkohol⁸⁾ resp. das unter diesem Namen figurierende Gemenge in Betracht.

Über fraktioniertes Extrahieren salzsaurer Lösungen mit Amyl- und Propylalkohol: Willstätter (mit Bolton, Burdick, Zollinger und Weil), A. **412**, 115, 120, 121, 143, 154, 172, 185, 208, 249 (1916).

¹⁾ 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. J. (4) **28**, 257 (1909). — Hofmann, Z. phys. **83**, 385 (1913).

²⁾ Siehe dazu Ayres, Soc. Ind. **35**, 676 (1916).

³⁾ Ausführlicheres hierüber z. B. Lassar - Cohn, Praxis der Harnanalyse. 3. Aufl. Voss, Hamburg (1905).

⁴⁾ Z. anal. **34**, 54 (1895).

⁵⁾ Einen Apparat, der dem von Holde angegebenen entspricht, hat schon J. v. Freyssmuth (gest. 1819) konstruiert. Pleischl hat ihn noch verbessert. Siehe A. M. Pleischl, „Das Chemische Laboratorium an der k. k. Universität zu Prag.“ Prag (1820), 56.

⁶⁾ Ch. Ztg. **29**, 309 (1905).

⁷⁾ Z. B. Schultze, A. **359**, 143 (1908). — Diels und Farkaš, B. **43**, 1961 (1910).

⁸⁾ Über Äthylalkohol als Extraktionsmittel: Lassar - Cohn, Z. physiol. **19**, 564 (1901). — B. **27**, 1340 (1904). — Kiliani, B. **41**, 2650 (1908).

Willstätter hat auch mit bestem Erfolg Methylalkohol verschiedener Konzentration zum Ausschütteln und Trennen der Petrolätherlösung von Chlorophyllfarbstoffen benutzt¹⁾.

Für die Ausschüttlung der Anthocyanine aus Lösungen in verdünnten Säuren ist Butylalkohol weit geeigneter als Amylalkohol, da er die in diesen übergehenden Mono- und Rhamnoglucoside weit besser und auch die in ihn nicht übergehenden n-Diglucoside löst. Die zuckerfreien Anthocyanidine sind noch leichter darin löslich und bleiben bei wiederholtem Ausschütteln mit frischer verdünnter Säure, wodurch die glucosidischen Anthocyanine wieder entfernt werden, darin. Butylalkohol kann ferner Alkohol und Eisessig bei der direkten Extraktion von Anthocyaninen ersetzen²⁾.

Extrahieren von Aminosäuren mit Butylalkohol: Dakin, *Bioch. J.* **12**, 290 (1918). — B. und S. Johns, *J. Biol. Ch.* **40**, 435 (1919).

Für spezielle Fälle werden aber noch ganz andere Lösungsmittel herangezogen, wie z. B. Phenol³⁾, Cyclohexanol⁴⁾ oder Weinsäureester⁵⁾. Auch Methylformiat⁶⁾ hat schon gute Dienste geleistet, ebenso Pyridin⁷⁾.

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.

Über den Wert wasserhaltiger Lösungsmittel: Willstätter und Stoll, *Unters. über Chlorophyll* (1914), **17**, **70**, **74**.

Wasser nimmt nach Herz⁸⁾ von einigen dieser Ausschüttungsflüssigkeiten folgende Mengen auf:

Äther	8.11%
Amylalkohol	3.28 „
Chloroform	0.42 „
Schwefelkohlenstoff	0.17 „
Benzol	0.08 „
Ligroin	0.34 „
Anilin	3.48 „

Um die ausgeschüttelte Substanz aus der Lösung zu isolieren, dampft man, evtl. 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 verschiedener Stärke zur Trennung von Gemischen leisten kann, haben die klassischen Studien von Willstätter⁹⁾ in der Chlorophyllreihe gezeigt.

¹⁾ Willstätter und Isler, *A.* **390**, 317 (1912). — Willstätter und Stoll, *Unters. üb. Chlorophyll* (1913), 58. ²⁾ Rosenheim, *Bioch. J.* **14**, 73 (1920).

³⁾ Bernthsen, *A.* **251**, 5 (1889). — Hirsch, *B.* **23**, 3705 (1890). — *DRP.* 58 001 (1891). ⁴⁾ Willstätter und Zollinger, *A.* **412**, 176 (1916).

⁵⁾ Patterson und Fleck, *Soc.* **97**, 1773 (1910).

⁶⁾ Hans Meyer, *B.* **37**, 3591 (1904). ⁷⁾ Cremer, *Z. Biol.* **35**, 124 (1898).

⁸⁾ *B.* **31**, 2669 (1898).

⁹⁾ Mit Mieg, Hocheder, Utzinger, M. Fischer und Forsén, *A.* **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).

Auch bei der Aufarbeitung der natürlich vorkommenden Harze wird vielfach von der Methode des fraktionierten Ausschüttelns Gebrauch gemacht¹⁾.

Manche Phenole lassen sich aus alkalischer Lösung mit Äther (Heptan) ausschütteln und gehen dabei zum Teil als Phenolate in Lösung²⁾.

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 zerlegt³⁾.

So berichten Barth und Schmidt⁴⁾, daß sich einer Lösung von protocatechusaurem Barium durch Äther freie Protocatechusäure entziehen lasse. Diese Tatsache wurde, als möglicherweise durch Bildung basischer Salze verursacht, erklärt.

Später fanden Barth und Schreder⁵⁾, 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.

Über analoge Vorgänge beim Entfärben mit Tierkohle siehe S. 6.

2. Extraktionsapparate.

Bequemer als das Ausschütteln und oftmals dadurch besonders vorteilhaft, weil man bei höheren Temperaturen arbeiten kann, ist das Extrahieren, für dessen Ausführung eine große Zahl von Apparaten beschrieben worden ist. Man kann dabei verschiedene Typen unterscheiden, je nachdem der Apparat für feste oder flüssige Substanzen verwendet werden soll.

Zur Extraktion fester Stoffe

wird meist der mannigfach modifizierte Apparat von Soxhlet⁶⁾ verwendet, der den Vorteil hat, die Substanz ziemlich lange mit größeren Mengen Lösungsmittel in Berührung zu lassen, aber eigentlich nur kalte Extraktion ermöglicht.

Etwas besser ist in letzterer Beziehung der von Haak (Wien IX, Mariannengasse) erzeugte Apparat und noch viel einfacher und zweckmäßiger folgendes von Warren⁷⁾ angegebene Verfahren (Fig. 18).

¹⁾ Tschirch, Die Harze (1906).

²⁾ Jahns, B. **15**, 816 (1882). — Klages, B. **32**, 1517 (1899). — Stoermer und Kippe, B. **36**, 3994 (1903); **39**, 3167 (1906). — Sherk, Am. J. Pharm. **93**, 8 (1921).

³⁾ 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.

⁴⁾ Sitzber. d. Wiener Ak. d. Wiss. **1879**, 640. ⁵⁾ M. **3**, 813 (1882).

⁶⁾ Eine einfache Vorrichtung zur Extraktion mit Lösungsmitteln von inkonstantem Siedepunkt beschreibt Wörner, Ch. Ztg. **32**, 608 (1908).

⁷⁾ 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). — Wislicenus, Zellstoffch. Abh. 1920, Heft 3. — Hartmann, Z. Unt. Nahr. Gen. **42**, 183 (1921).

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 Substanz trägt. Man füllt Lösungsmittel durch den Kühler ein 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

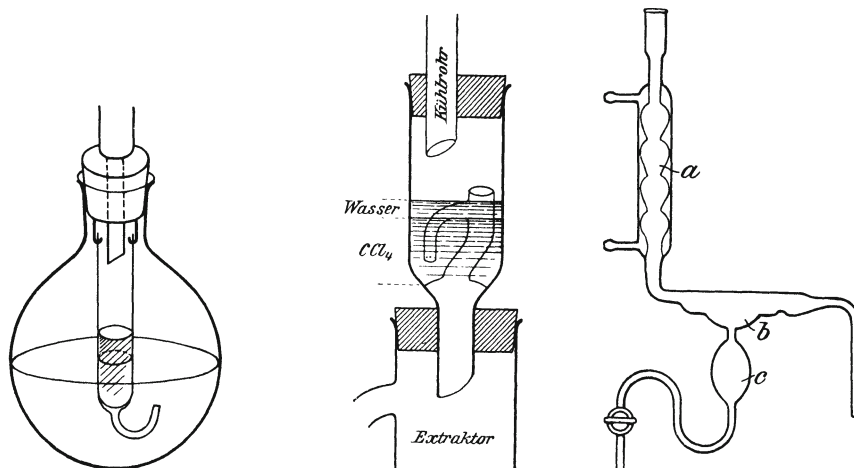


Fig. 18.
Extrahieren nach Warren.

Fig. 19.
Wasserfänger nach Vollrath.

Fig. 20. DRP. 212 854.
Wasserfänger.

Extraktionsgut fallen, es benetzen und dadurch vollständige Extraktion erschweren. Die Einschaltung des aus der Fig. 19 ohne weiters verständlichen Wasserfängers zwischen Kühler und Extraktor vermag dies zu beseitigen¹⁾. Dieser Kunstgriff wird sich auch sonst oftmals bewähren.

Extrahiert man mit Flüssigkeiten, die Korke angreifen, so überzieht man letztere nach Schulz²⁾ mit dünner Bleifolie oder Stanniol.

Noch viel bequemer und ausgezeichnet wirksam ist Chromgelatine, die durch Lösen von 4 Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von 1 Teil Ammoniumpyrochromat dargestellt wird. Man

¹⁾ Vollrath, Ch. Ztg. **31**, 398 (1907). — Einen anderen Wasserfänger (Fig. 20) beschreibt das DRP. 212 854 (1909). Man bringt an einem unten knieförmig gebogenen Kühler *a* zwischen der Kühlvorrichtung und dem Reaktionsgefäß einen Abscheider *c* an. Über diesem 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 weglassen 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). — Talkpulver: DRP. 321 048 (1914). — Siehe auch S. 101, 998 und Gross und Wright, J. Ind. Eng. Chem. **13**, 701 (1921).

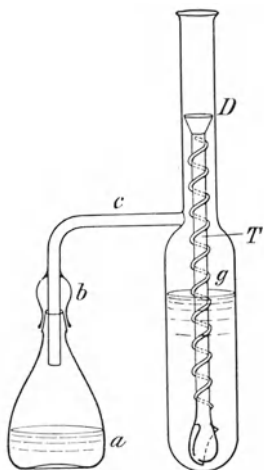


Fig. 21.
Apparat von Kutscher
und Steudel.

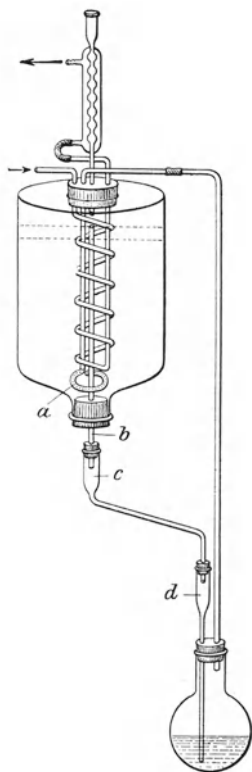


Fig. 22. Extraktions-
apparat für größere
Flüssigkeitsmengen.

bestreicht die zu dichtenden Stellen des Korks mit der im Dunkeln erkalteten Lösung und setzt sie dann zwei Tage lang dem Licht aus¹⁾.

Ward²⁾ empfiehlt, die Korke während zweier Stunden in der Wärme in Gelatine-Glycerinlösung einzutauchen, dann äußerlich abzuwischen, während einiger Stunden an einem warmen Ort zu trocknen und dann im Soxhlet'schen Apparat zu verwenden. Derartig behandelte Stopfen sind widerstandsfähig gegen die Dämpfe von Äther, Petroläther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Extraktion klebriger Stoffe: Blicke, Ch. Ztg. **39**, 424 (1915).

Extraktion von Flüssigkeiten.

Man hat 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 vorgeschlagenen seien nur einige bewährte Formen beschrieben.

A. Der Apparat von Kutscher und Steudel³⁾

dient zum Extrahieren mit Äther, Petroläther, Benzol und anderen Lösungsmitteln, die spez. leichter sind als Wasser. Aus dem Erlensmeyer-Kölbchen *a* (Fig. 21) 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 unterem 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.

Zum Extrahieren größerer Flüssigkeitsmengen dient nebenstehend gezeichneter Apparat⁴⁾, der ohne nähere Beschreibung verständlich ist.

¹⁾ Neumann, B. **18**, 3064 (1885). — Hans Meyer und Alice Hofmann M. **37**, 862 (1916).

²⁾ Analyst **42**, 1057 (1917).

³⁾ Z. physiol. **39**, 474 (1903). — Einen ähnlichen Apparat beschreibt Kempf, Ch. Ztg. **37**, 774 (1913). — Mikro-Kutscher-Steudel: Laquer, Z. physiol. **118**, 215 (1922).

⁴⁾ Will, Diss. Würzburg (1913), 26.

B. Extraktionsapparat für spezifisch leichte Flüssigkeiten von Zelmanowitz¹⁾.

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 *G* durch *t* in Verbindung steht, erhitzt, die dadurch erzeugten Ätherdämpfe steigen durch *ae* hinauf in den Kühler *K*, werden hier kondensiert und fallen in flüssiger

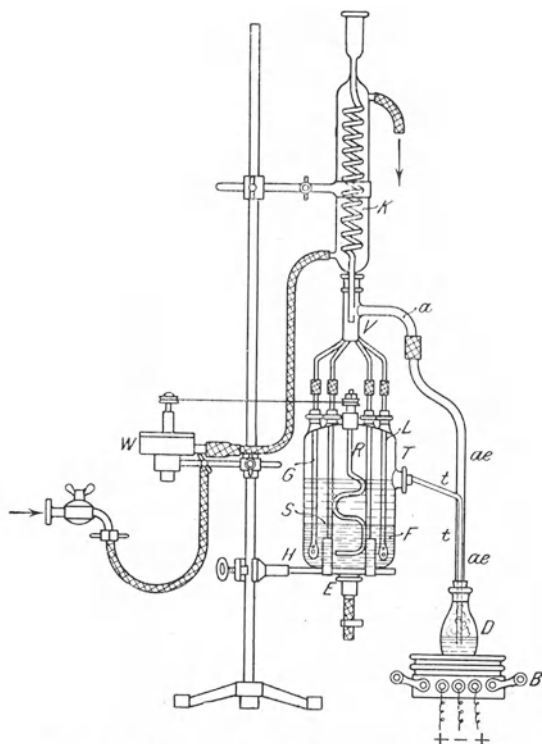


Fig. 23. Apparat von Zelmanowitz.

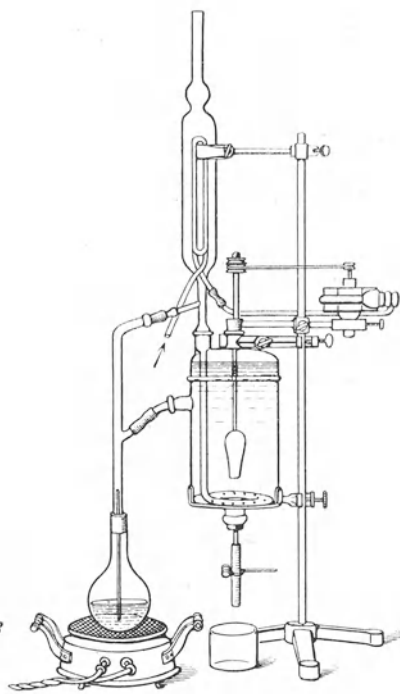


Fig. 24. Modifizierter Apparat
von Zelmanowitz.

Form in den Verteiler *V*. Von hier aus wird der Äther durch 4 Röhren, die am unteren Ende zu einer kleinen, mit mehreren Löchern versehenen Kugel auslaufen, in *F* geleitet, nimmt hier die zu extrahierende Substanz auf und mischt sich mit der über der Flüssigkeit stehenden Ätherschicht, die durch den fortwährend nachströmenden Äther vermehrt wird und durch den seitlichen Tubus *T* und *t* nach *D* fließen muß.

Nach dem Ablassen der ausgeätherten Flüssigkeit schließt man bei *E*, entfernt den in der kleinen Öffnung *L* am oberen Teil des tubulierten Gefäßes

¹⁾ Bioch. **1**, 252 (1906). — Siehe auch Emden und Lind, Bioch. **45**, 7, 32 (1912). — Kreis, Ch. Ztg. **38**, 76 (1914).

befindlichen Kork und gießt Wasser durch diese Öffnung, das aus dem seitlichen Rohr wieder abfließt. So wird die Flasche für eine neue Extraktion gebrauchsfähig gemacht. Man kann auch einen an die Wasserleitung angeschlossenen, kleinen Schlauch in die Öffnung einführen. Zeigen sich Emulsionen, so läßt man F bis zu der unteren Emulsionsschicht durch den Tubus ablaufen. Dann stellt man den in G angebrachten 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. Schon nach kurzer Zeit wird man beobachten können, daß die Emulsion mehr und mehr verschwindet. Nun gieße man durch L die kurz vorher abgelassene Flüssigkeit wieder in die Flasche zurück und fahre mit der Extraktion fort. Sollte die Emulsion sich wieder zeigen, so verfahre man in derselben Weise noch einmal.

Der Apparat von Zelmanowitz ist von Tolmacz¹⁾ vereinfacht worden (Fig. 24). Bei diesem Apparat schließt sich 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.

Zuerst wird die zu extrahierende Flüssigkeit in das Gefäß gegossen und mit Äther überschichtet. Dann wird das andere 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 Böcker²⁾.

Durch den Einfülltrichter H (Fig. 25) 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 ungefähr bis s gefüllt. Wird zum Sieden erhitzt, so gehen 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 evtl. 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 G entfernt und die betreffende Substanz bis b geschichtet, darauf 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.

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.

Im ersteren 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 letzteren Fall bleibt der Hahn g ganz geöffnet.

Wenn hochsiedende und leichtkondensierbare Extraktionsmittel angewendet werden sollen, kann über F_1 ein Kühlmantel geschoben werden, durch den dann zwecks Erwärmung Wasserdampf geleitet wird.

Sollen Extraktionsmittel angewendet werden, die Kork angreifen, so kann statt des Hahnrohrs c ein Durchlaßhahn (evtl. 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 schützen dann diesen vor der Berührung mit dem Extraktionsmittel.

Ein weiterer Vorteil des Apparats ist, daß er jederzeit erlaubt, das Extraktionsmittel vollständig abzulassen und neues zuzufügen, ohne die zu extrahierende Substanz zu entfernen.

3. Dialyse.

Wenn bisher die Dialyse im chemischen Laboratorium nicht die verdiente Verwendung gefunden hat, so liegt das daran, daß kein geeigneter Apparat hierfür beschrieben worden ist. Diesem Mangel dürfte nunmehr durch die Bemühungen von Thoms¹⁾ abgeholfen worden sein.

Gleit - Dialysator von Thoms.

In einfachster Form kann man einen solchen Dialysator durch Zusammenfügen zweier mit Schliff versehener gleich großer, tubulierter und mit Korken verschließbarer Exsiccatorendeckel herstellen, zwischen welche die Membran (Pergamentpapier) gut schließend als Trennungswand gelegt ist. Durch vorsichtiges Anziehen von Klemmschrauben werden die beiden Deckel aneinander gepreßt und in einen Führungsring eingesetzt, der in eine rotierende Achse eingebaut ist. An der Welle befindet sich ein Triebbad, das durch einen Heißluftmotor oder sonstige Antriebskräfte in Bewegung gesetzt werden kann. An Stelle der gewölbten Dialysiergefäße können auch flache Kammern benutzt werden. Gleichviel welcher Art die Form dieser Dialysiergefäße nun auch sein mag, es kommt darauf an, daß die beiden Kammern nur zur Hälfte gefüllt sind, damit bei der langsam stattfindenden Umdrehung auch wirklich ein Hinübergleiten der Flüssigkeiten über die Membran erfolgt.

Der Verwendung dieses Gleit - Dialysators sind aber Schranken gesetzt, denn da bei den Umdrehungen die Flüssigkeiten auf die Membran auffallen, so wird dadurch ein Druck ausgeübt. Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeitsmengen dürfen daher nicht allzu groß sein, um ein Zerreißen der Membran zu verhindern. Ordnet man die Dialysierscheibe nicht in der Richtung der Antriebswelle, sondern derartig an, daß sie sich in senkrechter Lage zur Scheibe befindet, so ruhen die Flüssigkeiten auf den Gefäß-

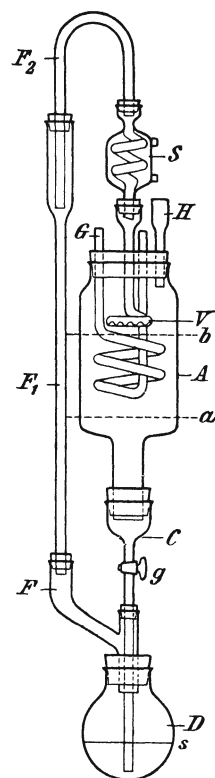


Fig. 25.
Apparat von Stephani u. Böcker.

¹⁾ B. 50, 1236 (1917); 51, 42 (1918).

wandungen der Umhüllungsgefäße, und bei der Umdrehung der Welle bewegt sich die Dialysierscheibe durch die in Ruhe befindlichen oder nur schwach bewegten Flüssigkeiten und hat daher nicht ihren Druck auszuhalten. Man kann somit erheblich größere Gefäße und Flüssigkeitsmengen verwenden, ohne ein Zerreißen der Membran befürchten zu müssen. Noch ein anderer Vorteil ergibt sich dabei. Bei schlammabsetzenden Flüssigkeiten kann sich kein Schlamm auf der Membran niederschlagen und dadurch die Wirksamkeit derselben verringern, sondern er bleibt an der Gefäßwandung haften. In kleinerer Ausführung kennzeichnet Fig. 26 die neue Anordnung. Beschleunigung der Dialyse läßt sich auch erreichen, wenn die aufrechtstehende Dialysiermembran

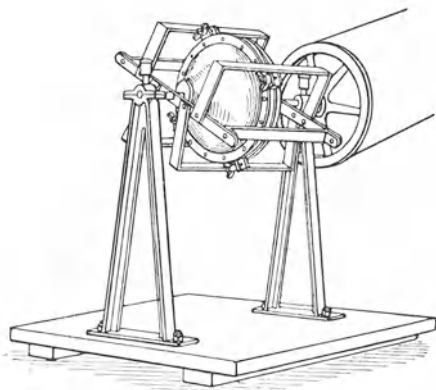


Fig. 26. Gleit-Dialysator von Thoms.

innerhalb der beiden mit den Flüssigkeiten gefüllten und ihren Hauptdruck aushaltenden Gefäße mit einer Schaukelvorrichtung verbunden ist (Fig. 27).

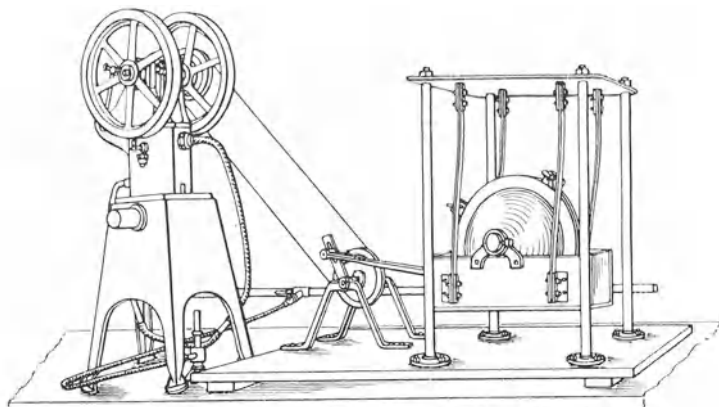


Fig. 27. Dialysator von Thoms mit Schaukelvorrichtung.

Fünfter Abschnitt.

Fraktionierte Destillation¹⁾.

1. Allgemeines.

Die Konstanz des Siedepunkts ist das häufigst verwendete Kriterium der Reinheit von Flüssigkeiten.

Es kann zwar auch vorkommen, daß Gemische zweier Flüssigkeiten konstant sieden²⁾ — dies ist der Fall, wenn zufällig die Tensionen der beiden Sub-

¹⁾ Literatur: Wildermann, B. **23**, 1254, 1468 (1890). — Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck. Leipzig (1885). — Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkte. 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). — Friedrichs, Z. ang. **32**, I, 340 (1919).

²⁾ Ein Gemisch von 3 Teilen Benzol und 2 Teilen Methylalkohol siedet bei 58°, ein analoges mit Äthylalkohol bei 68—70°, von 3 Teilen Toluol und 7 Teilen Methylalkohol bei 63—64°. — Engler und Löw, B. **26**, 1440 (1893). Allgemein scheinen Fettsäureester mit Wasser Minimumsiedepunkte zu geben. Failliebin, Bull. (4) **29**, 272 (1921).

stanzen in einem der Konzentration der Lösung (Mischung) gerade entsprechenden Verhältnis stehen; allein durch geeignete Behandlung vor der Destillation¹⁾ wird sich der eine Bestandteil (in der Regel wohl Wasser oder Alkohol) entfernen lassen, so daß Irrtümer, wie der von Church und Owen²⁾, 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 Constam³⁾ ist bekanntlich das Cespitin ein Hydrat des Pyridins von der Formel $C_5H_5N + 3H_2O$, das durch Trocknen mit Ätzkali vollkommen zerlegt werden kann.

Ein anderes konstant siedendes Flüssigkeitspaar — Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol — hat Young aufgefunden⁴⁾.

Unter den zahlreichen Fraktionieraufsätzen, die zur Ermöglichung einer feineren Trennung im Gebrauch sind, ist das Kahlbaumsche⁵⁾ „Normalsiederrohr“ für Substanzen, die unter 150° sieden, entschieden das zweckmäßigste. Seine Konstruktion ist aus Fig. 28 ersichtlich.

Vielfach ist auch der Hempelsche⁶⁾ Aufsatz, namentlich in der Modifikation von Stefan⁷⁾, in Gebrauch (Fig. 29), der aus einer mit Glasperlen gefüllten Röhre besteht. Vielleicht wäre es zweckmäßig, die beiden Apparate zu kombinieren und in die Kahlbaumsche Röhre Glasperlen einzufüllen⁸⁾.

— Sehr empfehlenswert ist auch der Kolonnenapparat von Young⁹⁾.

Andere mehr oder weniger komplizierte Siedeaufsätze stammen von Wurtz, A. 93, 108 (1855). — Linnemann, A. 160, 195 (1871). — Glinsky, A. 175, 381 (1875). — Le Bel und Henninger, Wurtz, Dict. d. Ch. Suppl. 5, 664 (1882). — Winssinger, B. 16, 2642 (1883). — Claudon, Bull. (2) 42, 613 (1884). — Hantzsch, A. 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. 3 (1901). — Hirschel, Öst. Ch. Ztg. 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). — Siehe auch Cottrell, Am. soc. 41, 721 (1919). — Smith, J. pr. (2) 102, 295 (1921). — Gross und Wright, J. Ind. Eng. Ch. 13, 701 (1921).

2. Fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck¹⁰⁾.

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

¹⁾ So kann man Alkohol aus Äther entfernen, indem man je einen Liter des letzteren mit 50 g Kolophonium destilliert. Guignes, J. Pharm. Chim. 24, 204 (1906).

²⁾ Phil. Mag. (4) 20, 110 (1868). 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).

¹⁰⁾ Anschütz und Reitter, Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, 2. Aufl. Bonn (1895). — Trennung von Keto-Enolisomeren durch fraktionierte Destillation: Kurt Meyer und Schöller, B. 53, 1410 (1920). — Kurt Meyer und Hopff, B. 54, 579 (1921).

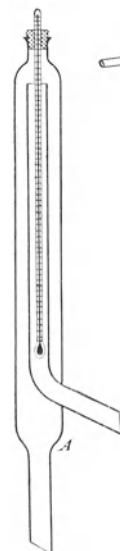


Fig. 28.
Kahlbaum-
sches Siederohr.



Fig. 29.
Fraktionieraufsatz
von Hempel.

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

Um dabei Stoßen (Siedeverzug) zu vermeiden, muß man unbedingt Siederleichterungen anwenden. Markownikow¹⁾ verwendet einseitig zugeschmolzene Capillarröhrchen; Anderlini²⁾ 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 vermindertem Druck zu destillierenden Flüssigkeit dadurch erreicht, daß man die Destillation in einem schwachen, aber stetigen Gasstrom vornimmt. Arbeitet man unter Drucken von ca. 15 mm abwärts, so ist es besser, in das Fraktionier-

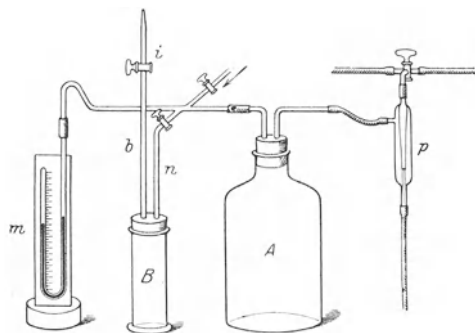


Fig. 30. Druckregulator von Krafft.

kolbchen Siedesteine (Platintetraeder oder Granaten, weniger gut Tonstückchen) zu legen (siehe hierzu S. 422).

In den meisten Fällen bedient man sich eines Luftstroms³⁾, der für wasserempfindliche Substanzen getrocknet wird. Gegenüber der Bequemlichkeit und Sicherheit, die ein Gasstrom bietet, kommen andere Mittel nicht in Betracht (Anschütz).

Der Erfinder dieser Methode ist Dittmar⁴⁾; die Verwendung des in die Flüssigkeit eintauchenden Capillarröhrchens ist zuerst in einer Arbeit von Kekulé und Franchimont⁵⁾ beschrieben, doch scheint dieser Kunstgriff auch gleichzeitig von Wurtz aufgefunden worden zu sein⁶⁾. 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 Minimum (bei Wasserstrahlpumpen 10–15 mm) zu destillieren⁷⁾. 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 andere Öffnung des Apparats Luft saugt.

Druckregulatoren haben namentlich Krafft⁸⁾, Michael⁹⁾, Claisen¹⁰⁾, Evans und Anschütz¹¹⁾, Lothar Meyer¹²⁾, Godefroy¹³⁾, Moschner¹⁴⁾,

¹⁾ Russ. **19**, 520 (1887). ²⁾ G. **24**, 1 (1894).

³⁾ Anwendung von Wasserstoff: Richter, B. **49**, 2339 (1916). — Siehe auch S. 680.

⁴⁾ Sitzber. der niederrhein. Gesellsch. f. Natur- u. Heilkunde **1869**, 125. — Kekulé und Franchimont, B. **5**, 909 (1872). — 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. (1895), 20. ¹¹⁾ A. **253**, 98 (1889).

¹²⁾ B. **5**, 804 (1872). ¹³⁾ Ch. Ztg. **8**, 492 (1884). ¹⁴⁾ Ch. Ztg. **12**, 1243 (1888).

Perkin¹⁾, Bunte²⁾, Staedel und Hahn³⁾, Schumann⁴⁾, Rutten⁵⁾, Holtermann⁶⁾ und Moye⁷⁾ angegeben.

Am einfachsten verfährt man entweder nach Anschütz, indem man zwischen Pumpe und Manometer ein T-Rohr einschaltet, über dessen eine, in eine feine Öffnung endigende Röhre ein starkwandiger Gummischlauch gezogen wird, der sich mit zwei Schraubenquetschhähnen schließen läßt, oder man benutzt den von Krafft angegebenen kompendiösen Apparat (Fig. 30), der bis auf 0.1—0.5 mm genaue Regulierung des Drucks gestattet.

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.

Zur genauen Druckeinstellung wird das System um einige Zentimeter mehr als nötig evakuiert. Hierauf öffnet man *h* vollständig und *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 *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 geringerem Durchlaß, erzeugt die Werkstätte für Forschungsgeräte G. m. b. H., Freiburg i. B.⁸⁾ (Fig. 31).

Man läßt den Hahn mit geringerem 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 so viel Durchlaßquerschnitt frei, daß die gewünschte Einstellung erreicht wird. Der kleine Hahn besitzt eine Einkerbung an beiden Enden der Kükenbohrung zur weiteren 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 Kahlbaum⁹⁾ 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 Vakuumregulator hat Andrews¹⁰⁾ an-

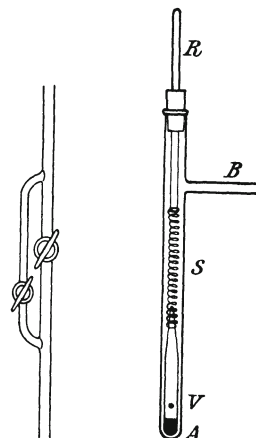


Fig. 31.
Präzisionshahn
für Druck-
regulierung.

Fig. 32.
Vakuum-
regulator
von Andrews.

¹⁾ Soc. **53**, 689 (1888).

²⁾ A. **168**, 139 (1873).

³⁾ A. **195**, 218 (1882).

⁴⁾ Wied. **12**, 44 (1881).

⁵⁾ Ch. W. **1**, 635 (1904).

⁶⁾ Ch. Ztg. **32**, 8 (1908).

⁷⁾ Ch. Ztg. **32**, 103 (1908).

⁸⁾ Ch. Ztg. **32**, 100 (1908).

⁹⁾ Siedetemperatur und Druck S. 55.

¹⁰⁾ Ch. News **96**, 76 (1907). — Der Apparat ist durch J. J. Griffin and Sons, London, zu beziehen.

gegeben (Fig. 32). Er besteht aus einer mit dem seitlichen Ansatzstück *B* versehenen Glasröhre und hat an seinem unteren 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. *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

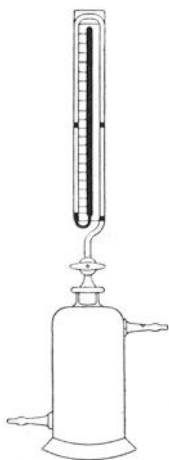


Fig. 33.
Manometer
nach Claisen.

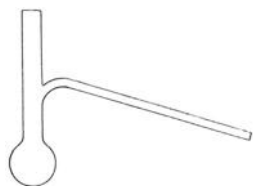


Fig. 34.
Fraktionierkolben
nach Emery.

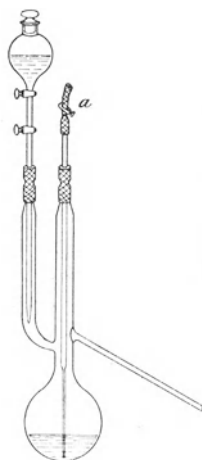


Fig. 35.
Fraktionierkolben
nach Bredt.

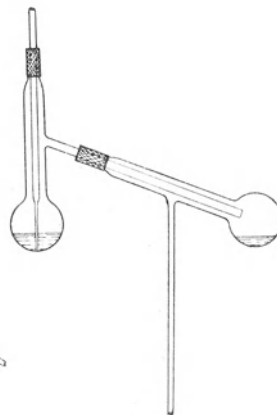


Fig. 36.
Destillation
nach Anschütz.

Druck im Innern wiederhergestellt 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.

Als Manometer dient mit Vorteil die Claisensche Anordnung (Fig. 33). Hier¹⁾ 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 andere zweckmäßige Manometer siehe Kolbe, Ch. Ztg. 13, 389 (1889). — Krafft und Nördlinger, B. 22, 820 (1889). — Siehe auch S. 85, 91 und 93.

Fraktionierkolben. Diese dürfen nicht zu dünnwandig sein und müssen aus gut gekühltem Glas hergestellt werden; eine praktische Form (nach Emery) zeigt Fig. 34. Hat man größere Flüssigkeitsmengen zu destillieren, so verwendet man nach Bredt einen mit zwei Regulierhähnen versehenen Scheidetrichter und einen Kolben mit zwei Halsen (Fig. 35). Man braucht dann zum Nachfüllen die Destillation nicht zu unterbrechen.

Anschütz hat Destillationskölbchen angegeben, die eine eingeschmolzene

¹⁾ Anschütz, Destill., S. 23.

Capillare besitzen; praktischer ist es indessen, die letztere durch den Hals des Kölbchens zu führen, evtl. auch nach Anschütz (Fig. 36) die Capillare mittels eines übergeschobenen Gummischlauchs in den verjüngten Kolbenhals einzuführen, was den Vorteil hat, daß sie sich dadurch leichter verschieben läßt und für den Fall des Abbrechens bequem wieder an die tiefste Stelle des Kölbchens gebracht werden kann.

Man regelt die Schnelligkeit des Gasdurchtritts vermittels aufgesetzten Schlauchstücks und Quetschhahns (*a*, Fig. 35) und verwendet nötigenfalls zur Abhaltung von Feuchtigkeit, Kohlendioxyd usw. ein entsprechend gefülltes Absorptionsrohr.

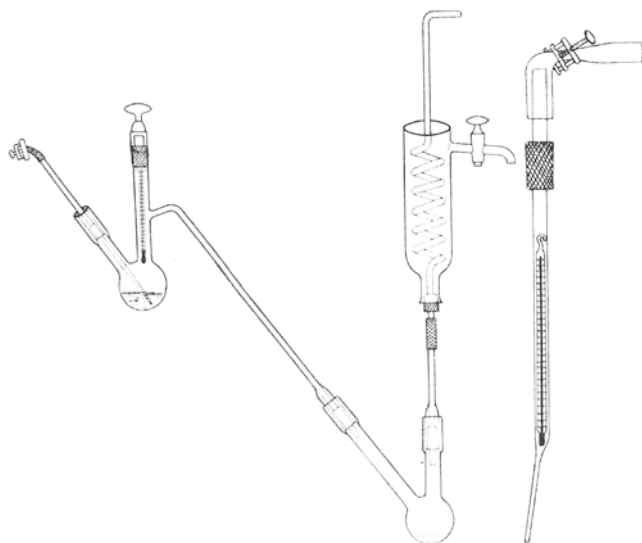


Fig. 37.
Destillationsapparat nach Kahlbaum.

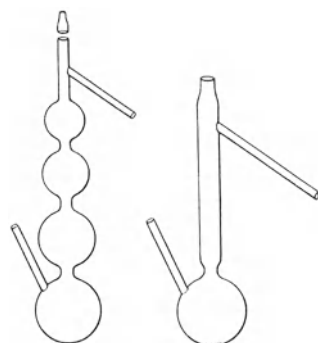


Fig. 39. Fraktionierkolben nach Willstätter.

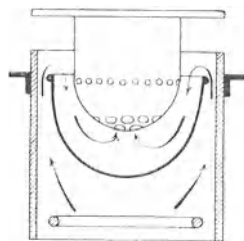


Fig. 40. Luftbad nach Bredt.

Fig. 38.
Anbringung des Thermometers nach Anschütz.

Man kann auch, wie dies Kahlbaum (Fig. 37), Michael¹⁾, Lederer²⁾ und Claise³⁾ empfehlen, die Capillare durch eine zweite Öffnung des Kolbens eintreten lassen; in die andere Öffnung wird das Thermometer gesteckt, falls man es nicht vorzieht, es nach Anschütz in das Innere der zur Capillare ausgezogenen Glasröhre zu bringen (Fig. 38).

Willstätter, Mayer und Hüni⁴⁾ (Fig. 39) kombinieren ähnlich wie Michael den Wurtzschen Kugelaufsatz mit der Hempelschen Glasperlenkolonne. 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 eingeschlifften 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—3 der verjüngten Stellen Netze von Platin-, Silber- oder Nickeldraht.

¹⁾ J. pr. (2) **47**, 197 (1893). ²⁾ Ch. Ztg. **19**, 751 (1895).

³⁾ A. **377**, 178 (1893).

⁴⁾ A. **378**, 149 (1911). — Ohne seitliches Einführungsrohr sind diese Kolben für die Destillation bei Atmosphärendruck sehr geeignet.

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 die Destillation, sobald die letztere rein übergeht, und spült den Rückstand in einen einfachen Kolben.

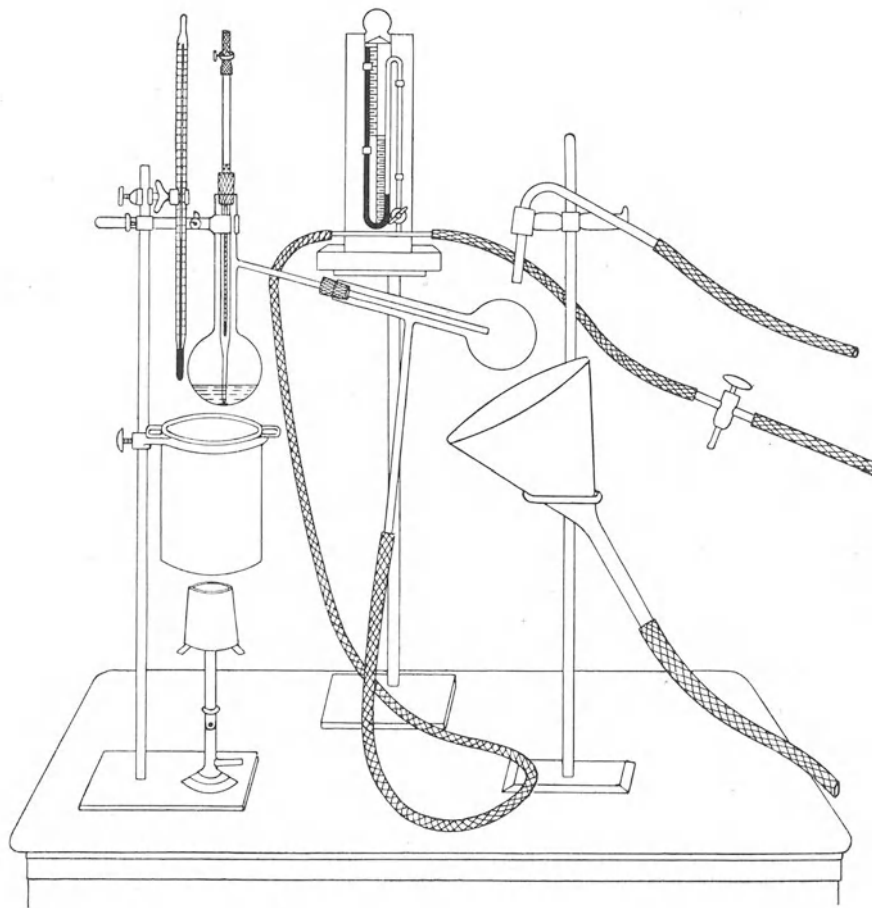


Fig. 41. Vakuumdestillation nach Anschütz.

Bei viscosen Stoffen staut sich die Flüssigkeit zuweilen in einer mittleren Kugel, so daß man das Erhitzen jeweils unterbrechen muß. Für solche Öle eignet sich ein Fraktionierkolben mit H e m p e l s e r s c h e r Säule (Fig. 29); die Glasröhrchen liegen auf einem Netz, die Capillare geht durch ein Ansatzrohr direkt in die Kugel.

Über das Destillieren zähflüssiger Substanzen siehe auch: Rupe und Friesel, B. 38, 111 Anm. (1905).

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 angegebenes Luftbad beschreibt Anschütz¹⁾. Es ist bei über 150° liegenden Destillationstemperaturen sehr wertbar.

Die Form dieses Luftbades zeigt Fig. 40. In dem äußeren, beiderseits offenen Zylinder ist ein etwas engerer, unten halbkugelig geschlossener Zylinder durch einige Niete 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 äußeren 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, der mit der Flamme in Berührung kommt, aus Eisenblech gefertigt, der äußere Zylinder mit einem Asbestmantel bekleidet.

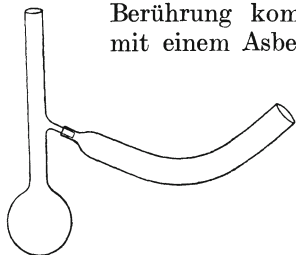


Fig. 42. Kolben mit Ansatz nach Emery.

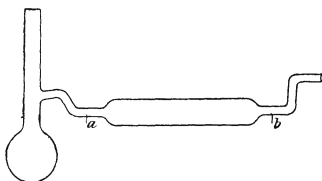


Fig. 43. Kolben nach Anschütz.

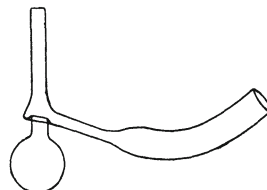


Fig. 44. Kolben mit Rinne nach Anschütz.

Während der Destillation werden alle Bäder durch eine in geeigneter Weise ausgeschnittene 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 Bades 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.

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. 37, 41). 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 Emery²⁾ angeschliffen werden. Solche Fraktionierkolben sind nicht nur bei hochschmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um das Aufsammeln kleiner Mengen handelt (Fig. 42).

Ist die zu destillierende Substanz leicht zersetzlich, so verwendet man einen Anschützchen Kolben³⁾, der in Fig. 43 wiedergegebenen Form.

Nach der Destillation wird die Vorlage bei *a* und *b* abgeschmolzen.

Für sehr hoch siedende Substanzen empfiehlt Anschütz noch eine andere Form des Kolbens (Fig. 44).

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.

¹⁾ Destillation, 2. Aufl. (1895), 24. ²⁾ B. 24, 596 (1891).

³⁾ Destillation usw., S. 43.

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 Brühl¹⁾ recht geeignet, dessen Konstruktion aus der Fig. 45 ersichtlich ist.

Das Prinzip dieses Apparates, durch Drehen mehrere Vorlagen der Reihe nach unter das Abflußrohr zu bringen, stammt von Bevan und Konowalow²⁾. Ähnliche Apparate haben Gorboff und Keßler³⁾, Pauly⁴⁾, H. Wislicenus⁵⁾, Schulz⁶⁾, Biltz⁷⁾, Billeter⁸⁾,

Raikow⁹⁾, Gautier¹⁰⁾, Kahlbaum¹¹⁾, Anderlini¹²⁾, Bertrand¹³⁾, Alber¹⁴⁾, Ubbelohde¹⁵⁾, Delépine¹⁶⁾ und andere¹⁷⁾ angegeben.

Skraup¹⁸⁾ hat eine außerordentlich zweckmäßige Modifikation des S. 85 erwähnten Thorneschen Vakuumvorstoßes empfohlen.

Die Anordnung des Apparats ist aus Fig. 46 ersichtlich.

Das Ende *A* ist 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, diese 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 Lage gebracht und, wenn das Manometer wieder den früheren Stand eingenommen hat, *D* geöffnet. Das inzwischen in *AD* angesammelte Destillat fließt dann leicht in die vorgelegte Flasche über.

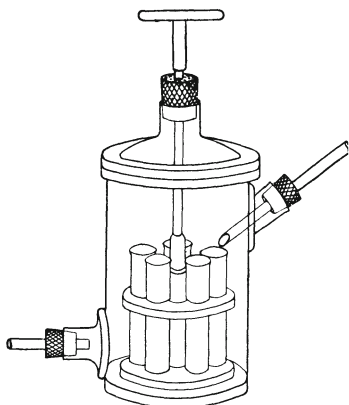


Fig. 45. Vorlage nach Brühl.

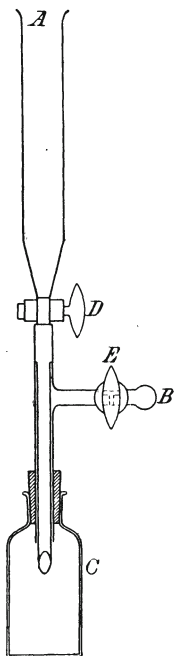


Fig. 46.
Vakuumvorstoß
nach Skraup.

¹⁾ B. **21**, 3339 (1888).

²⁾ Anschütz, Destill., S. 538. — Bevan, Z. anal. **19**, 188 (1880). — Konowalow, B. **17**, 1535 (1884).

³⁾ B. **18**, 1363 (1885).

⁴⁾ Ch. Ztg. **27**, 729 (1903). ⁵⁾ B. **23**, 3293 (1890).

⁶⁾ B. **23**, 3568 (1890). ⁷⁾ Ch. Ztg. **19**, 304 (1895).

⁸⁾ Bull. soc. sc. nat. Neuchâtel **16**, 13. Febr. (1888). ⁹⁾ Ch. Ztg. **12**, 694 (1888).

¹⁰⁾ Bull. (3) **1**, 675 (1889). ¹¹⁾ B. **28**, 393 (1895). — Z. an. **29**, 182 (1902).

¹²⁾ Bull. (3) **12**, 1057 (1894). ¹³⁾ Bull. (3) **29**, 778 (1903).

¹⁴⁾ Ch. Ztg. **28**, 819 (1904). ¹⁵⁾ Z. ang. **19**, 757 (1906).

¹⁶⁾ Bull. (4) **3**, 411 (1908). ¹⁷⁾ Siehe auch Kohen, Ch. Ztg. **45**, 638 (1921).

¹⁸⁾ 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).

Einfacher und daher im allgemeinen zweckmäßiger sind die Vorlagen von Bredt¹⁾ (Fig. 47) und Burstyn²⁾ (Fig. 48); letztere dient namentlich zur Destillation kleiner Substanzmengen.

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 Schmier mit Glycerin oder Phosphorsäure glatt.

Destilliert man höher schmelzende Stoffe unter vermindertem Druck in Emerys Säbelkolben, so hat man verschiedene 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,

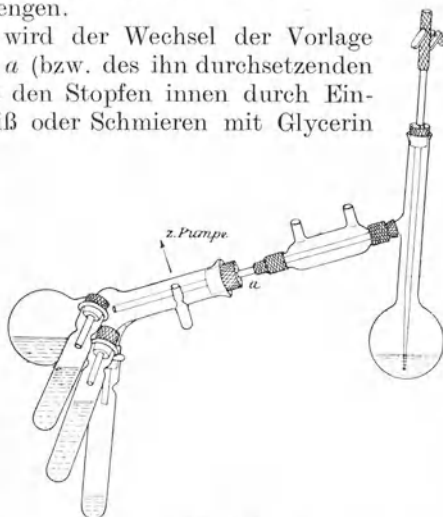


Fig. 47.
Vorlage von Bredt.

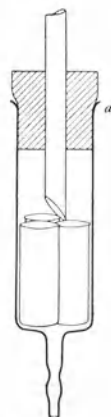


Fig. 48.
Burstynsche
Vorlage.

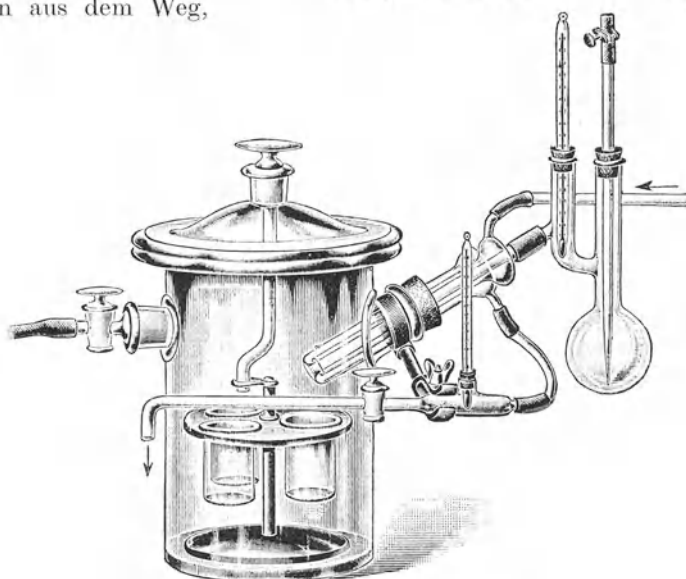


Fig. 49. Apparat von Haehn.

wenn man im Brühlschen Apparat destilliert, nur muß man dafür Sorge tragen, daß das Absteigrohr des Fraktionierkolbens mit einer Heizvorrichtung umgeben wird. Haehn³⁾ führt in den seitlichen Tubus des Rezipienten

¹⁾ Anschütz, Destill., S. 39. — Siehe auch S. 83.

²⁾ Öst. Ch. Ztg. **1901**, 563. — Siehe dazu Diels und Riley, B. **48**, 901 (1915).

³⁾ Z. ang. **19**, 1669 (1906). — Zu beziehen von F. Hegershoff, Leipzig. — Einen ähnlichen Apparat nach Desaga beschreibt Krafft, B. **40**, 4780 (1907).

einen Kühler ein und verbindet ihn mittels dickwandigen Gummischlauchs mit dem ca. 1 cm langen Absteigrohr eines Fraktionierkolbens (Fig. 49). 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 eigentliche Destillation beginnen. Ist die Temperatur der Heizflüssigkeit nicht genügend hoch, so entstehen am Ende des Kühlers stalaktitenähnliche Gebilde.

Bei längerem 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° hinausgehen. 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 Kristallen 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 - Jansen¹⁾

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 (Fig. 50) besteht aus einem 1.75 m langen, 0.2 mm dicken Nickeldraht, der auf ein 2 mm dickes Glasstäbchen aufgewickelt ist; dieses wird in ein Glasrohr von ca. 4.5 mm äußerem 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 dieses Heizapparats hat sich nach der Länge des am Destillierkolben B (Fig. 51) befindlichen

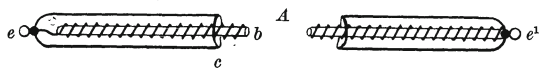


Fig. 50. Heizkörper zu Fig. 51.

¹⁾ A. 367, 354 (1909).

Abflußrohr $a a'$ von ca. 6 mm innerem Durchmesser, in das der Heizkörper eingesetzt wird, zu richten; bei dem meist benutzten Modell beträgt sie ca. 27 cm.

Die Kontakteinrichtung in den Gummistopfen f und f' ist ohne weiteres aus der Zeichnung ersichtlich. Die Drähte $a' h$ und $a f'$, welche frei liegen und mit dem Destillat in Berührung kommen, bestehen aus Platin und sind 0.3 bis 0.4 mm stark. Sie sollen jedenfalls so dick sein, daß sie sich beim Durchgang des elektrischen Stroms nicht, oder nur wenig, erhitzen. Besonders bei hochschmelzenden Verbindungen ist es zweckmäßig, das Stück $s a'$ mit einem Glasrohr als Schutzmittel zu umgeben.

Da die Destillate im Abflußrohr nicht weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden sollen, 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

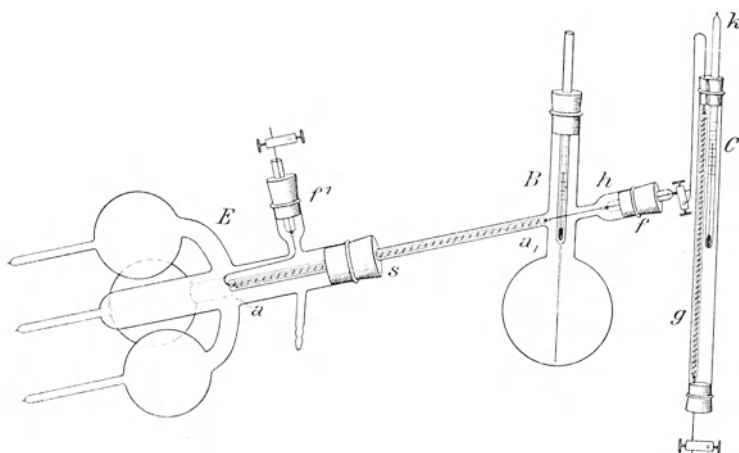


Fig. 51. Apparat von Bredt und van der Maaren - Jansen.

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 in $a a'$ annähernd derjenigen entsprach, die 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 Ω) reguliert.

Als Vorlage dient eine abgeänderte Form des Bredtschen Sterns¹⁾, E , die das Herunterschmelzen der festen Substanzen durch Erhitzen mit direkter Flamme gestattet.

Der Apparat ist durch einen Korkstopfen s mit $a a'$ 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

¹⁾ S. 81.

Einflußröhren von 11–12 mm lichter Weite angeschmolzen sind, laufen an ihrem unteren 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, mit einer Gasflamme herausgeschmolzen.

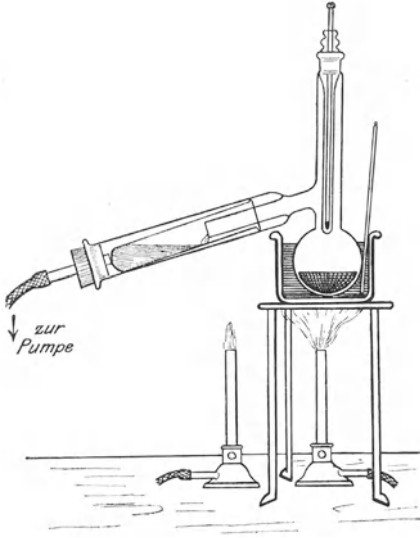


Fig. 52.
Destillation nach Diels.

nur der mittlere Stopfen erforderlich, und das seitliche Ansatzstück fällt weg.

Für manche Zwecke reicht man übrigens auch mit dem einfachen Apparat aus, den Fig. 52 erläutert.

3. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries¹⁾.

Die Vakuumdestillation nach Krafft und Weilandt (S. 90) ist recht brauchbar, wenn es sich um die Destillation von reinen Substanzen handelt, deren Tension bei der Temperatur der gewöhnlichen Kühlvorrichtungen genügend klein ist. Das Verfahren läßt aber im Stich, wenn Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten zugegen sind oder während der Operation entstehen²⁾, es wird auch schon unbequem, wenn etwas größere Mengen unzersetzt siedender Substanzen fraktioniert werden sollen, weil die hierbei gebräuchlichen Vorlagen nicht absolut luftdicht 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 mehreren 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.

¹⁾ B. **35**, 2158 (1902). — Siehe auch D'Arsonval und Bordas, C. r. **143**, 567 (1906).

²⁾ Riiber entfernt Kohlendioxyd durch Absorption in einem mit Natronkalk und Calciumchlorid beschickten, durch eine Kältemischung stark abgekühlten U-Rohr. B. **35**, 2414 (1902).

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

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

Das Siedegefäß *a* (Fig. 53) 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.

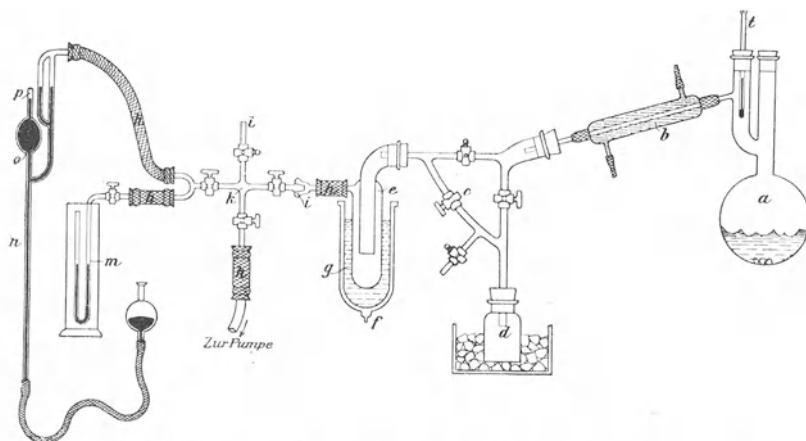


Fig. 53. Minderdruckdestillation nach E. Fischer und Harries.

Bei der außerordentlichen Verdünnung der Dämpfe sind die Angaben des Thermometers nicht so zuverlässig wie bei gewöhnlicher Destillation; die Einstellung ist natürlich bei tunlichst flottem Gang am schärfsten. Die Badtemperatur soll $15-40^\circ$ über der Destillationstemperatur liegen.

Der Kühler *b* wird bei hochsiedenden Substanzen mit Wasser und bei niedrig siedenden mit stark gekühlter Chlorcalciumlösung gefüllt. Der mit 4 Glashähnen versehene Thornesche¹⁾ Vorstoß *c* gestattet jederzeit die Auswechslung der Vorlage *d* ohne Aufheben 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 McLeod und Kahlbaum²⁾. Die Kugel *o* faßt ungefähr 55 ccm, und das Rohr *p* hat 8 mm im Lichten.

¹⁾ B. **16**, 1327 (1883).

²⁾ Ein anderes Manometer empfiehlt Ubbelohde, Z. ang. **19**, 756 (1906); **20**, 321 (1907). — Siehe ferner S. 93.

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

Bei *i* befindet sich wegen der bequemen Loslösung ein Glasschliff. Alle anderen Verschlüsse sind mit Gummipropfen hergestellt. Um 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 Krafft'sche Mischung¹⁾.

Das so erzielbare Vakuum entspricht 0.15–0.2 mm Quecksilber²⁾.

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.

Bei festen Substanzen ist die Anwendung eines Wasserkühlers unnötig, man verwendet dann die in Fig. 42–44 (S. 79) reproduzierten Vorlagen.

Das Verfahren bewährt sich speziell zur Fraktionierung von Estern der Aminosäuren behufs Trennung der komplizierten Gemische, die bei der Hydrolyse der Proteinstoffe entstehen. Hier tritt der Vorteil der starken Siedepunkterniedrigung 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 Kühlmittel Verwendung finden.

Erdmann³⁾ erzeugt ein bis unter 0.1 mm liegendes⁴⁾ Vakuum, indem er das System mit reinem Kohlendioxyd füllt und dieses dann durch flüssige Luft kondensiert.

Dieses Verfahren hat später auch Krafft⁵⁾ angewendet.

Bloch und Höhn beschreiben eine praktische Anordnung⁶⁾, die es gestattet, während der Destillation Rückstände aus dem Kolben herauszusaugen und große Substanzmengen in kontinuierlichem Betrieb zu verarbeiten.

4. Minderdruckdestillation nach Bedford⁷⁾.

Der Apparat entspricht im wesentlichen dem von Erdmann beschriebenen, nur sind daran zwei Verbesserungen angebracht (Fig. 54). Zwischen Wasserstrahlpumpe und Mc Leodschem Manometer wird ein Quecksilberventil *c*, wie es Krafft⁸⁾ anwendet, eingeschaltet. Sodann dient das mit Cocosnußkohle⁹⁾ gefüllte Rohr *B* dazu, die letzten Spuren von Gasen durch Adsorption¹⁰⁾ zu entfernen. Gummiverbindungen werden vollständig ver-

¹⁾ Siehe auch S. 96. ²⁾ Siehe hierzu S. 91.

³⁾ B. **36**, 3456 (1903). — Z. ang. **17**, 620 (1904). — B. **39**, 192 (1906). — Tafel, B. **39**, 3626 (1906).

⁴⁾ Siehe hierzu auch S. 91.

⁵⁾ B. **37**, 95 (1904). — Wittenstein, Diss. Heidelberg (1903).

⁶⁾ B. **41**, 1978 (1908). ⁷⁾ Diss. Halle (1906). ⁸⁾ B. **37**, 95 (1904).

⁹⁾ Siehe S. 88.

¹⁰⁾ Dewar, A. 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).

mieden und überall Glas direkt mit Glas verbunden. Der Apparat hat folgende Teile:

1. Destillierkolben *K*, der mit einem seitlichen Einfüllrohr *S*, evtl. 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 Verbindungsrohre 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.

3. Gefäß *A* von etwa 150 ccm Inhalt, durch flüssige Luft kühlbar. Es steht durch Hahn h_1 mit einem Kohlendioxydentwickler in Verbindung.

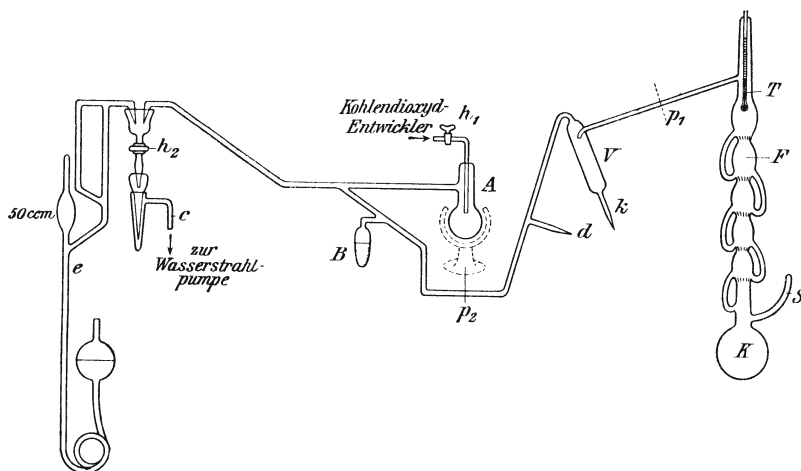


Fig. 54. Vakuumdestillation nach Bedford.

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 Cocosnußschale in einem bedeckten Porzellantiegel gewonnen¹⁾.

5. Ein Manometer nach Me 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 *S* in *K* hineingebracht. *S* wird dann zugeschmolzen, *V* bei offenem *d* zuerst an p_2 , dann an p_1 eingefügt, zuletzt auch *d* mit der Stichflamme einer kleinen Gebläselampe verschlossen.

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 Kippischen Apparat entwickelten, durch konz. Schwefelsäure getrockneten Kohlendioxyd Eintritt gestattet. Diese Operation des Abspumpens und Füllens mit Kohlendioxyd wird ein- bis zweimal wiederholt; schließlich wird soweit als möglich evakuiert und bei geschlossenen Hähnen *A* allmählich mit flüssiger Luft gekühlt. Der Druck beträgt jetzt ca. $1/2$ mm.

¹⁾ Siehe S. 88, Anm. 2.

Nunmehr wird die Kohle in *B* ebenfalls mit flüssiger Luft abgekühlt. Die letzten Reste der Gase werden adsorbiert, und der Druck beträgt nach 2–3 Minuten weniger als $\frac{1}{1000}$ mm.

Nach beendeter Destillation werden die Gefäße mit flüssiger Luft entfernt und durch h_1 Kohlendioxyd eingelassen. Dann wird das an *V* befindliche Capillarrohr geöffnet und das Destillat mit Kohlendioxyd herausgedrückt.

5. Verfahren von Wohl und Losanitsch.

Auch Wohl und Losanitsch¹⁾ verwenden 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 McLeod 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 aus einem größeren Reagensglas mit seitlichem Ansatz bestehen, am besten oben verengt, das nach Einführung der Kohle verschmolzen oder durch einen weichen Gummi-stopfen geschlossen wird.

Wenn mit der Erzeugung des Vakuums dessen genaue Messung verbunden werden soll, benutzt man folgenden Apparat (Fig. 55).

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 Schliffröhren verbunden; an *V* sind die Gefäße angeschlossen, die evakuiert werden sollen. Durch die Hähne *w* und *e* kann Luft eingelassen werden. Zur Herstellung des Vakuums wird der Apparat mit dem angeschlossenen Gefäß vorsichtig²⁾ durch die Wasserstrahlpumpe

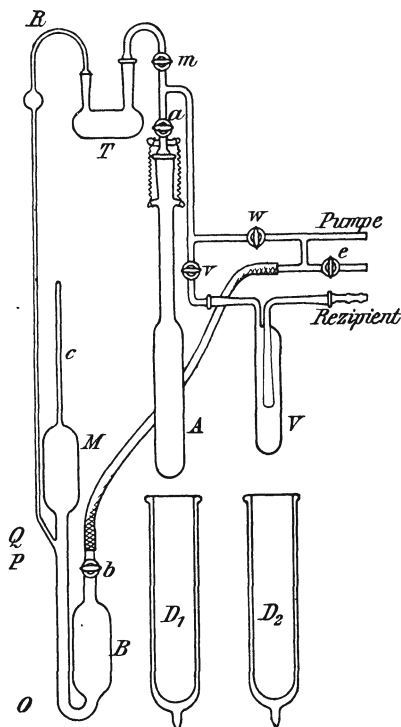


Fig. 55.

Apparat von Wohl und Losanitsch.

$OP = 14-17$ cm, $PQ = 4-5$ cm,

$QR = 60$ cm.

auf ca. 20 mm vorgepumpt, *w* geschlossen und der Adsorber durch allmähliches Heben des Dewar-Zylinders D_1 in die flüssige Luft getaucht. Die Adsorption geht rasch vor sich.

¹⁾ B. 38, 4149 (1905). — Einen ganz ähnlichen Apparat beschreibt Mol, Rec. 26, 404 (1907). — Thèse, Leide, Adriani (1907).

²⁾ Sonst wird die Kohle zu stark aufgewirbelt. — Nach Baerwald ist übrigens ein Zerkleinern der Kohle (er empfiehlt namentlich Cocos- und Lindenkohle) unnötig. A. Phys. (4) 23, 84 (1907).

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 zu tauchen. Man kann dieselbe Kohle dreimal wieder benutzen, ohne sie aus dem Kühlgefäß herausnehmen zu müssen. Natürlich muß, bevor der Adsorber eingeschaltet wird, vorgepumpt werden.

Ist die Grenze der Aufnahmefähigkeit erreicht, so genügt es, die Kohle auf Zimmertemperatur zu erwärmen, wobei die gesamte adsorbierte Luftmenge abgegeben wird, um ohne weiteres die volle Brauchbarkeit für die Wiederbenutzung herzustellen.

Der Apparat erhält endlich, auf einem Brett montiert, bequeme Form dadurch, daß der Mc Leodsche Vakuummesser abgekürzt wird, ähnlich wie dies Stock¹⁾ für die Quecksilberpumpe vorgeschlagen hat. Zu diesem Zweck werden *M* und *B* aus einem Stück angefertigt. *B* trägt den Hahn *b* und ist mit der Pumpe durch Gummischlauch verbunden; sie wird bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Bei der Druckmessung sind *b* und *e* geöffnet, das Quecksilber 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 Wohl²⁾ eingeführten Feilstriche an *b* leicht und bequem ermöglichen. Das Quecksilber wird in *B* zurückgeführt, indem man *e* schließt, die Pumpe in Tätigkeit setzt und *b* schließt, sobald das Quecksilber bis unter die Abzweigung des Mc Leodschen Gefäßes gesunken ist. Dieser Vakuummesser³⁾ hat den Vorzug, daß das Quecksilber immer rein bleibt und 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 Pumpe ein Chlorecalciumrohr oder noch besser ein Bariumoxydrohr (siehe S. 96) einzuschalten.

6. Apparat zur trocknen Destillation im Vakuum von Pauly und Neukam⁴⁾.

Ein Kupferzylinder von 9 cm Höhe, 4 cm lichter Weite und 2 mm Wandstärke (siehe Fig. 56) mit hart eingelötetem Boden trägt am oberen, äußeren 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 präzise anlegt, was für den 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 knapp-schließendes, kräftiges Glasrohr mit angeschmolzener Vorlage luftdicht einsetzen

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), 78. — Der Apparat wird von der Kupferwerkstatt J. Ostler, Würzburg, gefertigt.

kann. Besondere Aufmerksamkeit muß man den Dichtungen zuwenden, für die sich Asbest empfiehlt. In der 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

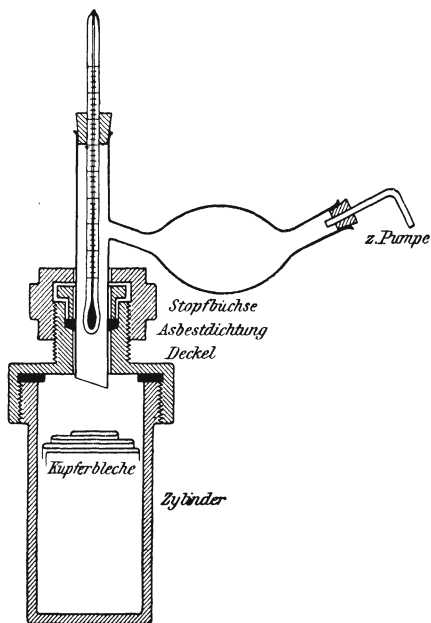


Fig. 56. Vakuumdestillation nach Pauly und Neukam.

und dreht wiederholt den Zylinder fest mit der Hand ein, indem man den Asbestring mehrmals auf die andere Seite legt, bis er auf beiden Seiten feine, polierte Eindrücke zeigt. Dann läßt man ihn, ohne zu erwärmen, trocknen.

Vor dem Gebrauch wird der Ring (ebenso wie auch die StopfbüchSENSchnur) mit hochehitzen, 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 20–25 mm. Den inneren 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 entstehen. Zwischen diese wird die mit der $1\frac{1}{2}$ –2fachen Menge Kupferpulver innig gemischte Substanz fest eingefüllt. Die Erhitzung geschieht mit Öl- bzw. Metallbädern. Der Apparat nutzt sich kaum ab, selbst bei höheren Temperaturen bleiben die Schiffe glatt und dicht, und die inneren Wandflächen oxydieren sich fast gar nicht. Man kann 20–30 g auf einmal verarbeiten.

7. Destillation im sog. Vakuum des Kathodenlichts.

Nach Krafft und Weilandt¹⁾ kann man die Siedetemperaturen schwer flüchtiger Substanzen unter Anwendung eines weit unter 1 mm liegenden Minderdrucks²⁾ noch um ein Bedeutendes (80–100°) weiter herabsetzen, als dies unter Benutzung des Wasserstrahlpumpenvakuums (10–15 mm) möglich ist.

Von Rechenberg macht nachdrücklich darauf aufmerksam³⁾, 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.

¹⁾ B. 29, 1316 (1896); 37, 562 (1904). — Seidel, Diss. Heidelberg (1913), 24 u. 37.

²⁾ Etwa ein Millionstel Atmosphärendruck.

³⁾ J. pr. (2) 79, 475 (1909). — Schimmel & Co., B. (1919), II, 103.

Jede Verdampfung vollzieht sich unter dem Druck ihres eigenen 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 Fall¹⁾.

Druck und Temperatur des Dampfs im Siedekolben sind in verschiedener Höhe über der Flüssigkeit verschieden, besonders bei lebhafter Verdampfung, was bei der Destillation hochsiedender Substanzen unter geringem Druck praktisch bemerkbar wird. Drosselung 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.

Destillationen im sog. absoluten Vakuum werden mit organischen Sub-

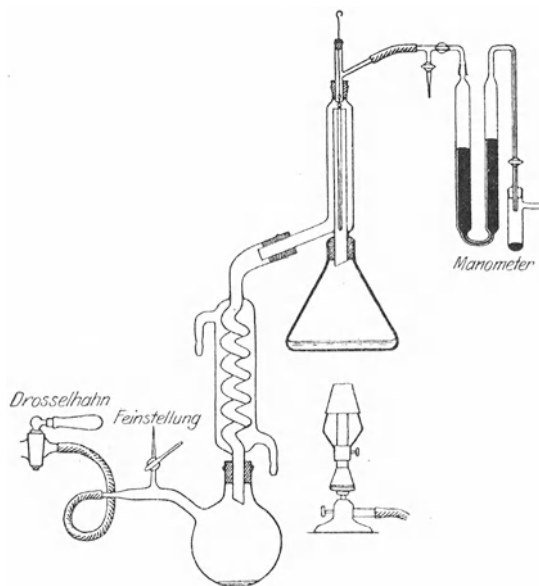


Fig. 57. Destillation nach v. Rechenberg.

¹⁾ Die Fehlerhaftigkeit der üblichen Methode, das Vakuummeter in die Vakuumleitung einzuschalten, wächst mit höherem Vakuum, mit steigender Destilliergeschwindigkeit, mit der Verengung des Destillier- und Kühlerrohres und mit Undichtigkeiten innerhalb der Destillierapparatur. Den zur Verhütung des Stoßens gebrauchten feinen Luftstrom kann man unterhalb der Meßbarkeits- und Schädlichkeitsgrenze halten.

stanzen selten¹⁾ vorgenommen. Sie können, abgesehen von der Schwierigkeit, größere Substanzmengen nach diesem Verfahren zu verarbeiten, wie Lauk²⁾ gezeigt hat, sogar weit schlechtere Resultate ergeben als Operationen, die bei etwas höherem 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 verschiedenen 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 andererseits 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 höheren homologen Säuren besonders geeignet.

Bei einem solchen Versuch liegt die Schwierigkeit einerseits in der Regulierung und dem Festhalten des gewollten Drucks, andererseits in dem bisherigen Mangel eines bequem und genau bis auf Zehntelmillimeter, auf die es hier noch ankommt, direkt abzulesenden Druckmessers.

Zur Druckregulierung dient die Anordnung von Krafft (Fig. 30, S. 74).

Diese Vorrichtung konnte aber nicht ohne weiteres 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 Pumpe 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 vorliegen-

¹⁾ Krafft und Weilandt, B. **29**, 1324 (1896). — Krafft und Dalmbert, B. **40**, 4779 (1907). — Trennung von Paraffinen. ²⁾ Diss. Heidelberg (1914), 19.

den Fall etwas anders als die von Krafft beschriebene, da man auch den langsameren oder schnelleren Tropfenfall der Quecksilberpumpe zur Regulierung mitverwendet. Die Handhabung dieser Apparatur gestaltet sich folgendermaßen. Man pumpt zuerst bei geschlossenem 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.

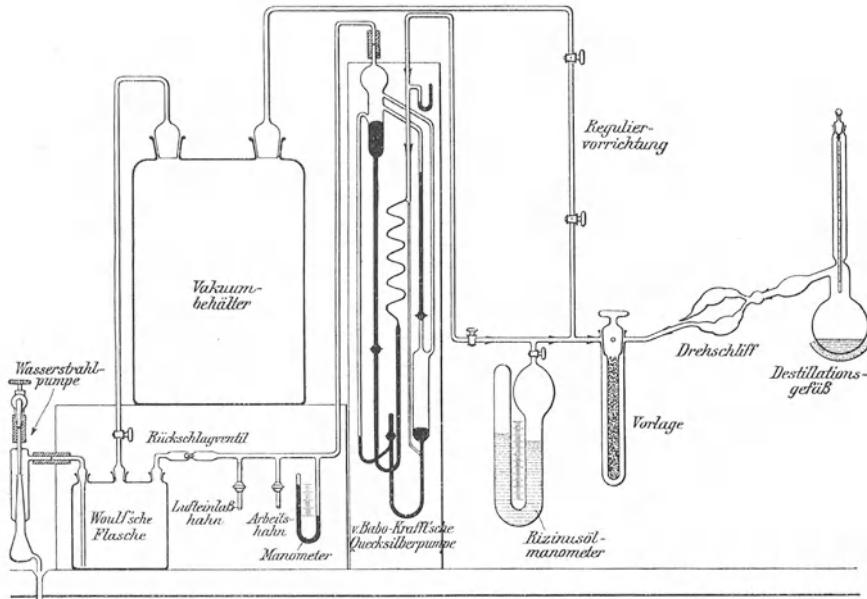


Fig. 58. Destillation nach Lauk.

Es wurde festgestellt, daß luftfreies Ricinusöl die geeignetste Manometerflüssigkeit ist. Es besitzt den Vorzug der absoluten Luftbeständigkeit im Vakuum und zeichnet sich vor anderen Ölen durch seine Unveränderlichkeit aus. Sein spezifisches Gewicht bei 15.5° ist 0.964. Einer Quecksilbersäule von 1 mm entspricht eine Säule von etwa 13 mm dieses Öls. Man kann also die Genauigkeit der Ablesung schon mit bloßem Auge bis auf Zehntel Quecksilbermillimeter treiben. Das Ricinusöl wird zum Einfüllen vorbereitet, indem man es unter gelindem Erwärmen bei 15° möglichst von Wasser und Luft befreit.

Das Manometer besteht aus einem einseitig geschlossenen U-Rohr von 25–30 cm Länge und 15 mm Durchmesser, an dessen offenem Ende eine Kugel angebracht ist, um Übertreten der Manometerflüssigkeit in die Leitung zur Pumpe zu verhindern. Das Manometer ist an zwei konischen Schlifflen drehbar zwischen Pumpe und Destillationskolben eingeschaltet, durch einen Hahn absperrbar. Durch Drehen um die Schlifflen 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

dem 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 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 es nicht in Gebrauch ist, schließt man den Hahn und läßt im Vakuum stehen: dadurch wird erreicht, daß das Öl kein Wasser anzieht. Es ist auch deshalb von Vorteil, das Manometer im Vakuum stehen zu lassen, weil sich die Flüssigkeit, wenn der geschlossene Schenkel des U-Rohres 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 stehen lassen.

Ein derartiges Manometer gestattet bequem Druckschwankungen von $\frac{1}{4}$ 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 im Innern des Schliffs ein $\frac{1}{10}$ mm dicker Platindraht eingeschmolzen¹⁾, der durch ein Bunse'sches Tauchelement zum Glühen gebracht werden kann.

Das Arbeiten im sogenannten „Vakuum des Kathodenlichts“ nach *Krafft* gestaltet sich folgendermaßen [Fig. 59²⁾].

Als Druckmesser bzw. als Indicator für die Erreichung eines genügenden Vakuums dient eine Hittorfsche Röhre, die bereits bei Anwendung eines Bunselements 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 cm. 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.

Der Destillationskolben steht mit einer Vorlage, die einesteils mit der Baboschen Pumpe, andererseits mit der Hittorfschen Röhre kommuniziert, und endlich mit einem gut eingeschliffenen Glashahn in Verbindung.

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.

¹⁾ Siehe S. 82. ²⁾ Siehe Seidel, Diss. Heidelberg (1913).

Bei Eiskühlung der Vorlage kommen für Substanzen, die im Vakuum bei 100° und darüber sieden, keine den Gang des Versuchs störenden Dampf- mengen in die direkt mit einem Glasrohr angeschlossene und kontinuierlich arbeitende Quecksilberpumpe. Wo Luft und Gase fehlen, ist offenbar die

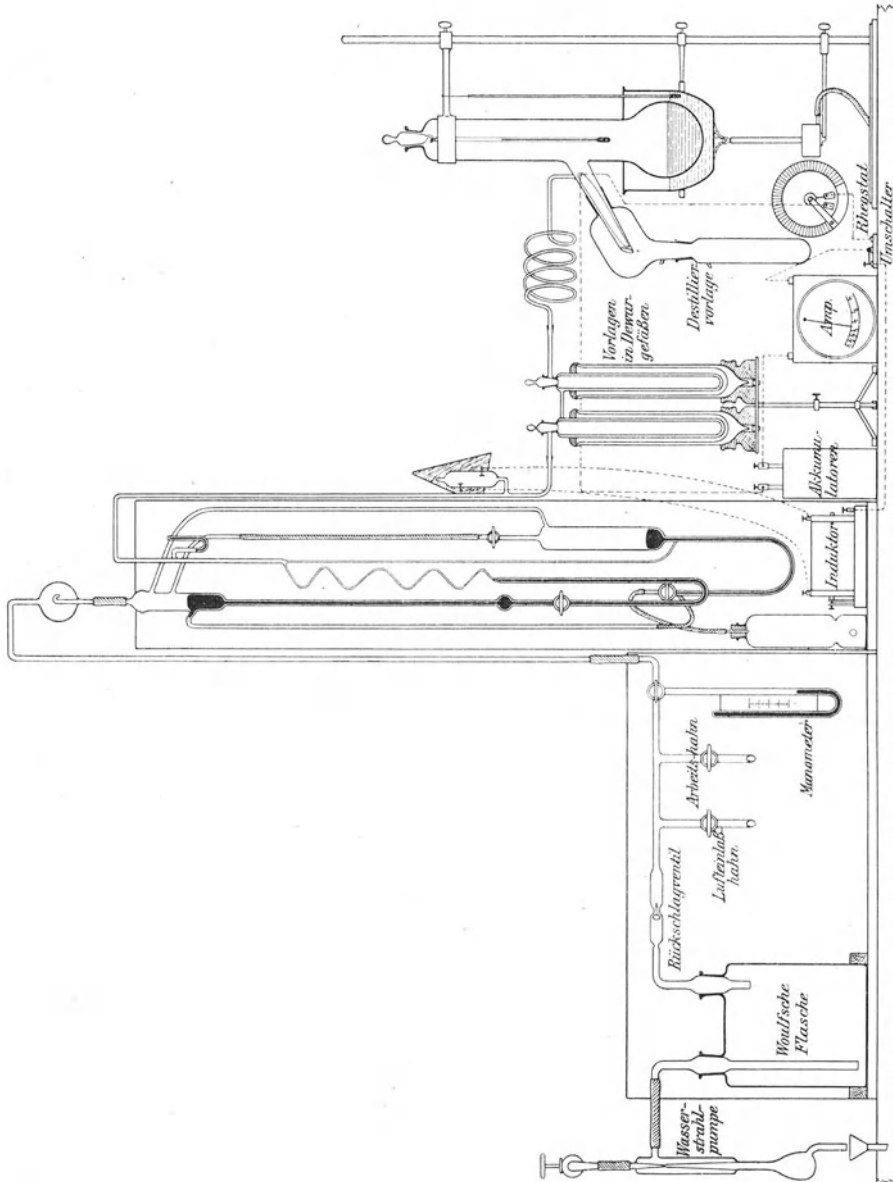


Fig. 59. Vakuumdestillation nach Kraft.

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 Dampf-

spuren, 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, gut gekühlte Vorlage einzufügen¹⁾.

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

Sechster Abschnitt.

Destillation mit Wasserdampf.

Viele an und für sich schwerflüchtige 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 Stoffe im Kohlendioxyd- oder Schwefelwasserstoffstrom²⁾ —, oder man setzt, zur Erhöhung des Siedepunkts, indifferente Salze zu³⁾.

Hat man Säuren zu destillieren, so empfiehlt sich der Zusatz von nichtflüchtigen Mineralsäuren⁴⁾ (Schwefelsäure, besser Phosphorsäure); dadurch wird nicht nur Siedepunkterhöhung erzielt, sondern auch die Dissoziation der organischen Säure zurückgedrängt und dadurch ihre Flüchtigkeit erhöht.

Analog ist bei Basen zu verfahren.

Dabei ist nicht zu vergessen, daß manche Säuren leicht ihr Carboxyl abspalten; so werden Mono- und Dibromparaoxybenzoesäure beim Destillieren mit wäßriger Schwefelsäure oder Phosphorsäure glatt in die entsprechenden gebromten Phenole verwandelt⁵⁾. Ähnlich verhalten sich manche Sulfosäuren⁶⁾.

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. 60 zeigt, durch ein gebogenes Glasrohr in den die Substanzlösung enthaltenden schiefgestellten Rundkolben *B*. Sollte sich letzterer zu sehr mit kondensiertem Wasser füllen, so wird auch unter *B* eine Flamme gebracht.

Sehr bequem ist die Benutzung eines größeren metallenen Dampfentwicklers, wie solche von Hofmann und Landolt angegeben worden sind (Fig. 61, 62).

Über fraktionierte Destillation mit Wasserdampf machen Hardy und Richens folgende Bemerkungen⁷⁾:

1. In manchen Fällen kann die Destillation mit Wasserdampf vollständigere Trennung 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.

¹⁾ Lauk, Diss. Heidelberg (1914), 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. 682.

⁵⁾ Hans Meyer, M. **22**, 439 (1901). ⁶⁾ Siehe S. 535.

⁷⁾ Analyst **32**, 197 (1907). — Siehe auch Lazarus, B. **18**, 577 (1885). — Tiemann und Krüger, B. **26**, 2677 (1893).

2. Der Einfluß von Fraktionieraufsätzen ist wesentlich geringer als bei dem gewöhnlichen Verfahren.

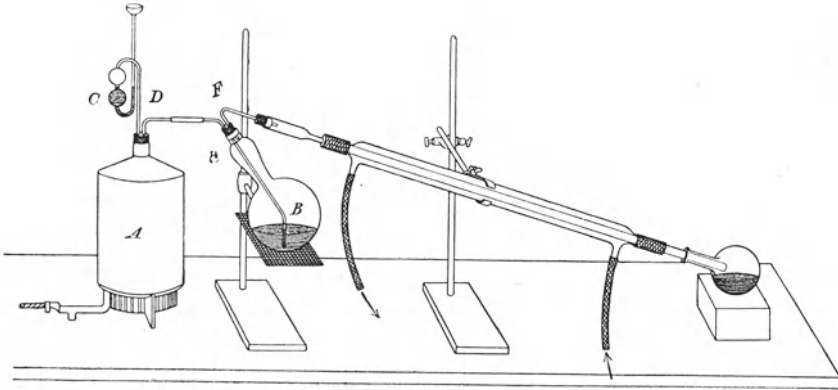


Fig. 60. Destillation mit Wasserdampf.

3. Die Destillationsgeschwindigkeit beeinflusst das Resultat nur wenig; in manchen Fällen ist es jedoch von Vorteil, den Dampf möglichst schnell durch das Gemisch gehen zu lassen.

4. Besonders gute Resultate können oft, wenn nicht immer, durch Dampfdestillation unter vermindertem Druck erhalten werden.

Nach Richmond¹⁾ geht unabhängig vom Siedepunkt die in Wasser schwerer lösliche Substanz aus ziemlich verdünnter wäßriger Lösung schneller über.

Duclaux²⁾ und Buchner und Meisenheimer³⁾ konnten Buttersäure und Essigsäure durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf trennen.

Um Übersäumen bei stark blasenbildenden Substanzen zu verhindern, leitet man nach einem Patent⁴⁾ während der Destillation über die Oberfläche der kochenden Flüssigkeit einen Dampfstrom oder, nicht ganz so gut, nach Fanto⁵⁾ einen Gasstrom.

¹⁾ Analyst **32**, 197 (1907); **33**, 209 (1908).

²⁾ *Traité de Microbiologie* **3**, 384 (1900)

³⁾ B. **41**, 1416 (1908).

⁴⁾ DRP. 118 452 (1901). — In diesem Patent ist auch die Dampfdestillation unter vermindertem Druck ausführlich beschrieben.

⁵⁾ Z. ang. **20**, 1232 (1907). — Siehe auch Lenk, Ch. Ztg. **44**, 330 (1920).

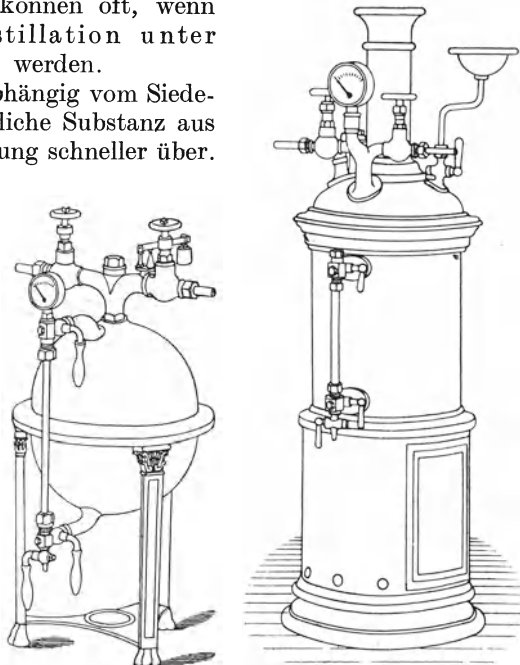


Fig. 61.
Dampfentwickler von
Hofmann.

Fig. 62.
Dampfentwickler von
Landolt.

Für Wasserdampfdestillationen in kleinem Maßstabe hat Pozzi-Escot einen geeigneten Apparat angegeben¹⁾, dessen Konstruktion und Wirkungsweise aus der Fig. 63 ersichtlich ist.

Man kann ihn auch dazu benutzen, um flüchtige Substanzen durch andere Mittel (Äther, Benzin, Alkohol usw.) überzutreiben.

Destillation mit gespanntem Wasserdampf.

Ebenso, wie man durch Zusatz indifferenten 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 andere²⁾ dadurch geschädigt werden.

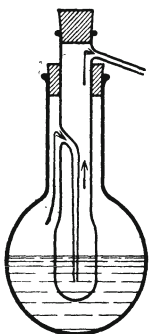


Fig. 63.
Apparat von
Pozzi-Escot.

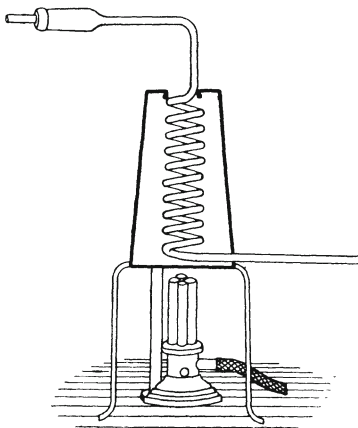


Fig. 64.
Dampfüberhitzer nach
Lassar-Cohn.

Da es nicht ratsam ist, den Druck im Dampfwickler 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 Zweck³⁾ nach Lassar-Cohn zeigt Fig. 64. Er besteht aus einem 5 mm weiten Spiralarohr aus Kupfer von 10 Gängen, von 1.5 mm Wandstärke, im ganzen 2.5 m lang, in einen eisernen Mantel auf drei Füßen eingeschlossen. Das Rohr endigt in einem 20 mm weiten Ansatz

für einen Verbindungsstopfen, den man am besten durch Umwickeln mit angefeuchtetem Asbestpapier herstellt⁴⁾.

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. 65).

Der Überhitzer wird derart in die Dampfheizung zwischen *A* und *B* (Fig. 60) eingesetzt, daß die Austrittseite mit der Thermometer-Öltasche nach der Verwendungsstelle des überhitzten Dampfes 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.

¹⁾ Bull. (3) **31**, 932 (1904).

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).

Nachdem ein Stückchen Paraffin oder etwas Öl in die Öltasche gebracht wurde, wird ein Thermometer eingesetzt.

Unter dem Apparat wird in angemessener Entfernung ein *Bunsen* Brenner aufgestellt, der, nachdem man das Dampfleinlaßventil vor dem Überhitzer geöffnet hat, angezündet wird.

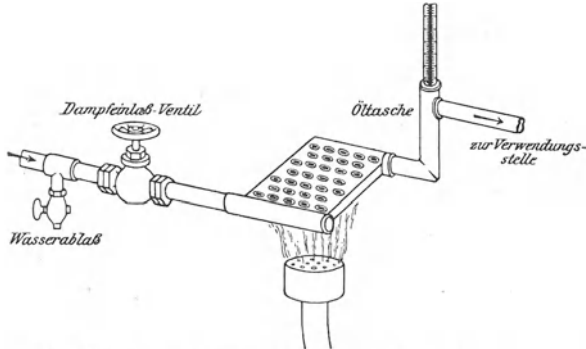


Fig. 65. Dampfüberhitzer nach Heizmann.

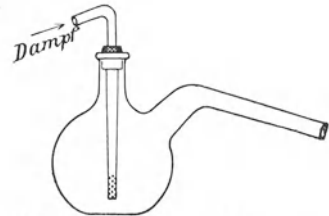


Fig. 66. Kolben von Ziegler.

Nun wird das Ventil so eingestellt, daß das Thermometer die gewünschte Temperatur des Dampfs anzeigt. Es ist zweckmäßig, das Ventil anfangs, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist, nur ganz wenig und dann, so lange die Temperatur zu weit steigt, vorsichtig mehr zu öffnen.

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. 65) anzubringen, das zum Ablassen des Wassers zeitweise geöffnet wird.

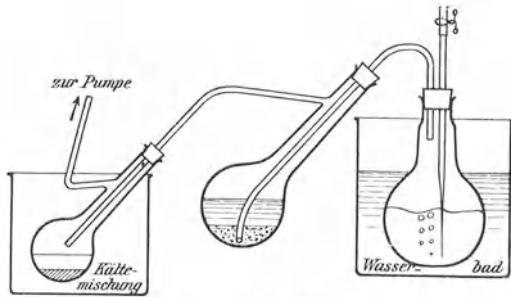


Fig. 67. Dampfdestillation unter vermindertem Druck nach Fränkel.

Beim Abstellen wird zunächst der Gashahn geschlossen, dann erst das Dampfventil.

Es empfiehlt sich, die Temperatur nicht über 300° steigen zu lassen.

Als Destillationskolben verwendet man den Fraktionierkolben von Emery (Fig. 34) oder den von Ziegler¹⁾ (Fig. 66).

¹⁾ Ch. Ztg. 21, 96 (1897).

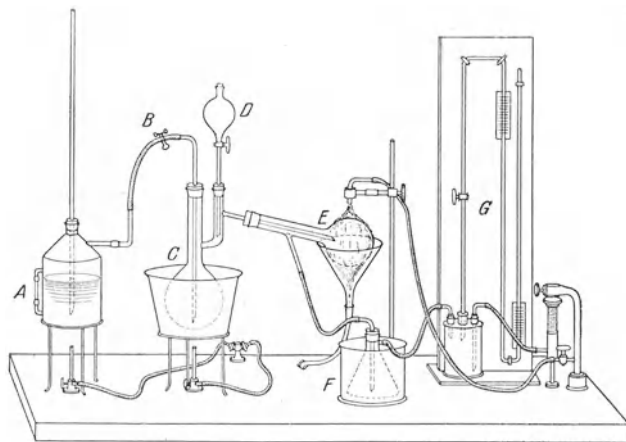


Fig. 68. Apparat von Welde.

Über eine Methode zur selbsttätigen Regulierung der Destillation mit Wasserdämpfen: Matthews, Proc. **13**, 18 (1897). — Soc. **71**, 318 (1897).

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 Fränkel¹⁾ (Fig. 67) auf diese Weise, den rohen Diazoessigester in bequemer 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. Bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und bei der, besonders im Anfang, lebhaften Destillation ist gute Kühlung der Vorlage notwendig, da sonst leicht Ester in die Pumpe gerissen wird. Eine gute Kochsalz-Eis-Kältemischung in einem großen Becherglas, das die Vorlage ganz umschließt, erwies sich als zureichend.

Eine etwas andere Anordnung beschreibt Welde²⁾ (Fig. 68).

Auch Steinkopf empfiehlt die Wasserdampfdestillation im luftverdünnten Raum³⁾. 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°, 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% übergang.

Hoering und Baum⁴⁾ machen darauf aufmerksam, daß das Dampfleitungsrohr 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.

Es ist auch möglich, die

Vakuumwasserdampfdestillation mit überhitztem Dampf

vorzunehmen und so Substanzen bei verhältnismäßig tiefer Temperatur zu destillieren, die sonst nur mit stark überhitztem Dampf flüchtig sind⁵⁾.

¹⁾ Diss. Heidelberg (1906), 11. — Bredig, Vhdlg. Naturh.-Mediz. Ver. Heidelberg **9**, 4 (1907).

²⁾ Bioch. **28**, 511 (1910). — Bahrtdt, 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).

³⁾ Ch. Ztg. **32**, 517, 1083 (1908). — J. pr. (2) **81**, 109 (1910). — Monhaupt, Ch. Ztg. **32**, 573 (1908). — Geer, Ch. Ztg. **33**, 859 (1909).

⁴⁾ B. **42**, 3079, 3084 (1909). ⁵⁾ Harries und Haarmann, B. **51**, 789 (1918).

Man wendet Dampf von ca. 3–4 Atmosphären Druck an, wie man ihn in einem kupfernen, mit Manometer versehenen Kessel bequem erzeugen kann, führt ihn durch die Vorlage *A*, die zur Aufnahme von Kondenswasser eingeschaltet werden muß, durch das Drosselventil *B* in den Überhitzer *C*. Mit Hilfe des Thermometers *D* läßt sich die Temperatur regulieren und auf ca. 300° festhalten. Der Teil *c d* ist ein mit der Schlange des Überhitzers verbundenes Metallrohr, in das auf beiden Enden bei *c* und *d* die Glasrohrleitungen eingepipst werden müssen. *E* ist ein mit kleinen Glasröhren (Prinzip Raschig) angefüllter Aufsatz, der außen mit einem Asbestmantel als Wärmeschutz umgeben ist. Dieser Aufsatz ist ca. 12 cm hoch und 5 cm weit, die unteren

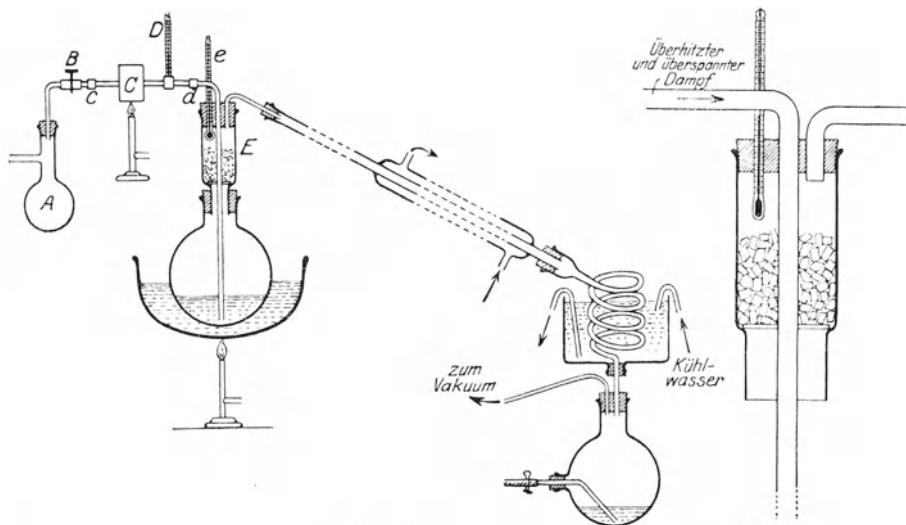


Fig. 69.

Fig. 70.

verjüngten Enden haben ca. 3.5 cm Durchmesser. Die Glasrohrstücke werden durch eine Metallspirale (verzinkter Eisendraht) oberhalb des verjüngten Teiles in der gewünschten Lage festgehalten. Das Dampfeinleitungsrohr geht durch die Mitte dieses Aufsatzes hindurch und dient zugleich als Heizvorrichtung. Der Aufsatz beugt das Überspritzen und Schäumen während der Destillation, das sonst kaum zu verhindern ist. Das Thermometer *e* kontrolliert die Temperatur der destillierenden Flüssigkeit. (Siehe das vergrößerte Bild, Fig. 70.)

Der Destillationskolben steht in einem Ölbad, das während der Destillation erhitzt werden kann. Das Kühlrohr muß, um Springen zu vermeiden, aus Jenenser Glas sein und darf nicht gleich mit kaltem Wasser gekühlt werden. Man läßt zu diesem Zweck ein Stück von ca. 70–80 cm als Luftkühler offen und umkleidet den unteren Teil mit einem Liebigkühler, am besten aus Blech von ca. 1 m Länge. Das Kühlrohr steckt am Ende in einem Schlangenkühler, der seinerseits mit einer Vorlage mit geeigneter Ablaufvorrichtung für das übergegangene Kondensat verbunden ist. Man benutzt Korkstopfen, die mit Leim und Kreide gedichtet werden. Man evakuiert nun, nachdem alles gut schließt. Hierbei muß das Ventil *B* (Fig. 69) gedrosselt werden, um ein gutes Vakuum zu erhalten. Man kann so leicht 50 mm und weniger erzielen. Es kommt nur darauf an, daß man den Wasserdampf vor dem Überhitzen und nicht hinterher abdrosselt, um die Temperatur auch im Destillationskolben auf

der erreichten Höhe zu erhalten. Würde man den Dampf hinter dem Überhitzer abdrosseln, so erzielte man bei der Entspannung starke Temperaturniedrigung.

Bemerkenswert ist, daß auch wäßrige Salzlösungen, die sonst nur schwer ihr Wasser abgeben, mit überhitztem Dampf leicht vom Wasser zu befreien sind.

Nicht nur mit Wasserdampf, sondern auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten, von selbst niedrigerem Siedepunkt, sind manche Substanzen erheblich flüchtig, was oftmals ihre Darstellung erleichtert.

V. Meyer und Askenasy reinigten das Nitropropylen durch Destillation im Ätherdampfstrom¹⁾, Bunzel²⁾ das α -Pipicolin durch Übertreiben mit Alkoholdämpfen.

Auf diesen Umstand ist auch bei der Isolierung von Substanzen durch Abdampfen des Lösungsmittels Rücksicht zu nehmen. So hat man große Verluste an Cinchomeronsäureanhydrid³⁾, 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 Acetonylacetone ist nach Knorr⁴⁾ mit Ätherdämpfen flüchtig, ebenso die *o*-Nitrodialkylaniline⁵⁾, Pinakolinoxim⁶⁾ und Ameisensäure⁷⁾.

Siebenter Abschnitt.

Trocknen fester Substanzen und Krystallwasserbestimmung.

1. Trocknen bei höherer Temperatur.

Substanzen, die erwärmt werden dürfen, ohne Zersetzung zu erleiden, trocknet man entweder in Apparaten, die mit einer entsprechend hoch siedenden Flüssigkeit beschickt werden, oder in Lufttrockenkasten.

Die gewöhnlichen Heißwasser-Trockenschränke der Laboratorien leiden an dem Übelstand, daß die ganze 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 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 Trockenschrank von Gallenkamp⁸⁾ (Fig. 71).

W ist ein Wasserbad, in das der eigentliche Trockenbehälter *L* eingelötet ist, der seinerseits durch den aufgeschliffenen Deckel *D* verschlossen wird. Aus *W* 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,

¹⁾ B. **25**, 1702 (1892). ²⁾ B. **22**, 1053 (1889). ³⁾ Strache, M. **11**, 134 (1890).

⁴⁾ B. **22**, 169 Anm. (1889). — Ebenso Nitroglycerin, siehe S. 248.

⁵⁾ Weissenberger, M. **33**, 823 (1912). ⁶⁾ Nef, A. **310**, 324 (1899).

⁷⁾ Kempf, B. **39**, 3721 (1906).

⁸⁾ Ch. Ztg. **26**, 249 (1902). — Von der Firma Böhm & Wiedemann, München, zu beziehen.

das in L führt. In den Boden dieses letzteren 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, an 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 $\frac{1}{2}^\circ$ 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

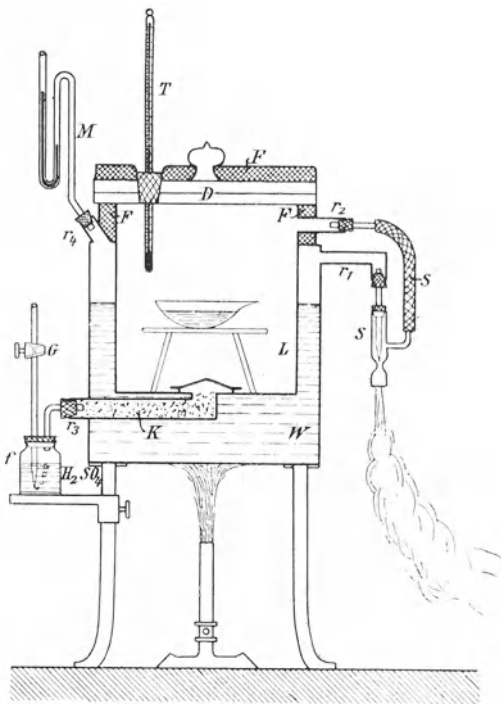


Fig. 71. Trockenschrank von Gallenkamp.

höher siedende Flüssigkeiten nimmt, wobei man natürlich zweckmäßig an S eine Vorrichtung zum Kondensieren des entweichenden Dampfs anschließen wird.

Von den gewöhnlich angewendeten Flüssigkeitstrockenschränken sind die von Viktor Meyer¹⁾ (Fig. 72 und 73) am meisten zu empfehlen.

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

Für eine Trockentemperatur von ca.:

30°	Methylformiat,
55°	Aceton,
60°	Chloroform,
75°	Athylalkohol,
97°	Wasser,
107°	Toluol,
130°	Chlorbenzol,
135°	Xylol,
150°	Anisol, Amylacetat, Brombenzol,

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

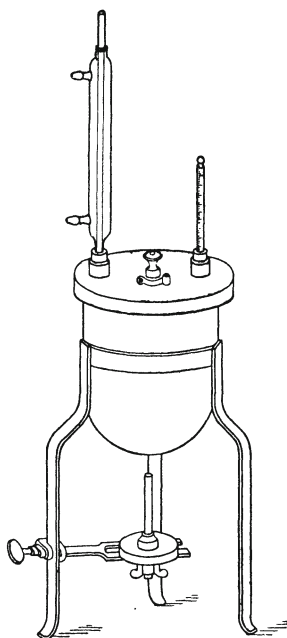


Fig. 72. Trockenschrank
nach V. Meyer.

In dem Brenner wird das Gas verbrannt und bringt Wasser oder eine andere Heizflüssigkeit in *C* zum Sieden. Der Dampf durchströmt den äußeren Mantel des doppelwandigen Gefäßes und heizt dabei *A*. Das Kondensat

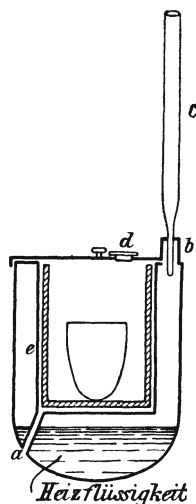


Fig. 73. Durchschnitt des Trockenschrancks.

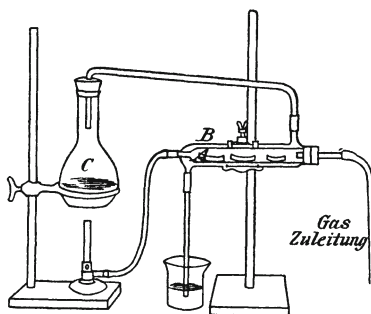


Fig. 74.
Trocknen im Leuchtgasstrom.

160°	Teer-Cumol,
175°	Anilin,
185°	Dimethylanilin,
200°	Naphthalin, Äthylbenzoat,
235°	Chinolin,
255°	Amylbenzoat,
270°	Bromnaphthalin,
290°	Benzophenon,
300°	Diphenylamin,
390°	Reten,
480°	Chrysen.

Von geeigneten Salzlösungen für Bäder seien die folgenden angeführt:

Gesättigte Natriumcarbonatlösung	Sdp. 104.6°
„ Natriumchloridlösung	„ 108°
„ Natriumnitratlösung	„ 120°
„ Kaliumcarbonatlösung	„ 135°
„ Calciumchloridlösung	„ 180°
„ Zinkchloridlösung	„ 300°

Trocknen im Leuchtgasstrom¹⁾.

Hierfür eignet sich der in Fig. 74 abgebildete Apparat. Das Gas durchströmt das innere Rohr *A* des doppelwandigen Gefäßes *B* und streicht dabei über die in *A* zum Trocknen aufgestellte Substanz.

Wirken Bestandteile des Gases auf die zu trocknende Substanz, 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 Stoff 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 anderes Zwischengefäß, in dem sich das Kondenswasser ansammeln kann.

Weiteres über Trockengefäße siehe S. 197.

¹⁾ Davis, Z. ang. **20**, 1363 (1907).

2. Trocknen im Vakuum¹⁾.

Viele Substanzen geben ihre Feuchtigkeit bzw. ihren Gehalt an Krystallwasser, Alkohol usw. erst bei Temperaturen ab, bei welchen die Substanz unter Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt bleibt. Für die Trocknung derartiger Stoffe sind heizbare Exsiccatoren²⁾ angegeben worden. Zweckmäßiger, namentlich für die geringen Substanzmengen, die zur organischen Analyse notwendig sind, ist der von Storch³⁾ modifizierte Habermann-Zulkowskysche Apparat, dessen Konstruktion aus der Zeichnung (Fig. 75) 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. *B* wird ca. 30 cm, *A* 45 cm lang gewählt, *d* = 2 cm. *C* wird mit der passend gewählten Heizflüssigkeit beschickt, einige Por-

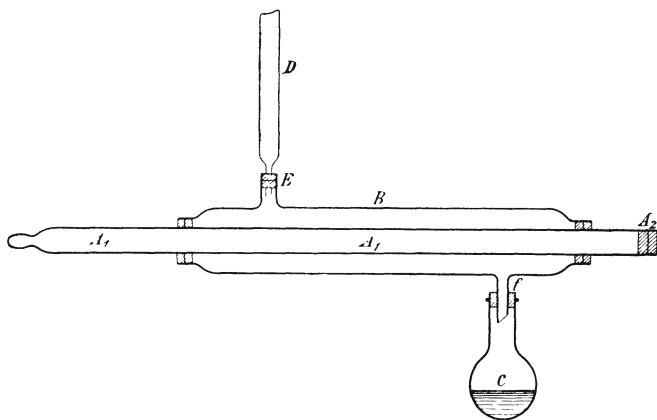


Fig. 75. Apparat von Storch-Habermann-Zulkowsky.

zellenanschrote od. dgl. gegen Siedeverzug zugefügt und mit einer kleinen Flamme erhitzt. Man gibt dem Apparat schwache Neigung gegen den Kolben.

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 Wattedropfen versehen ist. Dann verschließt man *A*₂ mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, der ein aus einem engen Glasrohr hergestelltes Quecksilbermanometer trägt. Man saugt die Luft aus dem Apparat, schließt den Saugschlauch durch einen Schraubenquetschhahn und ersieht an dem Manometer, inwieweit der Apparat Vakuum hält.

Sollen Substanzen von anderen 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 ein Chlorcalcium-Natronkalkrohr an Stelle des Chlorcalciumrohrs benutzt. Wirkt der Sauerstoff der Luft ein, so kann durch ein Capillarrohr aus einem vollgeöffneten Kippschen Apparat trocknes Wasserstoff- oder Kohlendioxydgas zugeleitet werden. Das Trocknen geht rasch vonstatten.

¹⁾ Siehe auch Rudolph, Ch. Ztg. **45**, 289 (1921).

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

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

Bei Substanzen, die 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.

Man kann als Trocknungsmittel natürlich auch Phosphorpentoxyd anwenden¹⁾.

Der Apparat ist verschiedentlich modifiziert worden. Die Anordnung von Delbridge (a. a. O.) gibt Fig. 76 wieder.

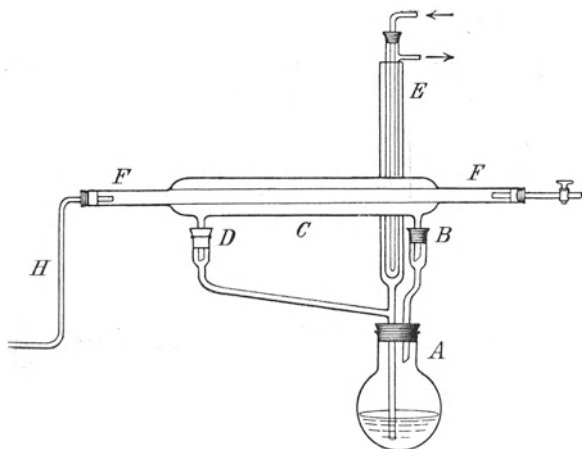


Fig. 76. Apparat von Delbridge.

Im Vakuum des Kathodenlichts³⁾ 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. 218.

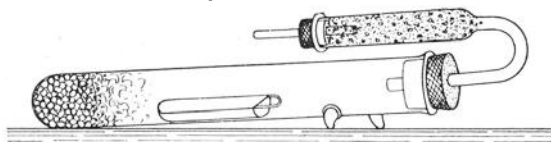


Fig. 77. Krokodilexsiccator.

Zum Aufbewahren²⁾ der getrockneten Substanz benutzt man mit Vorteil einen sog. „Krokodilexsiccator“ nach Ludwig (Fig. 77), der mit den entsprechenden Trockenmitteln versehen ist.

Im Vakuum des Kathodenlichts³⁾ 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. 218.

3. Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur.

Substanzen, die sogar das Erhitzen im Vakuum nicht vertragen, trocknet man im Exsiccator oder in

der Storckschen 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.

Als passende Trockenmittel dienen zum Entfernen von

Wasser: Chlorcalcium, Ätzkali, Natronkalk, Bariumoxyd⁴⁾, Kalilauge⁵⁾,
Konzentrierte Schwefelsäure⁶⁾,
Phosphorpentoxyd, Chlorzink⁷⁾,

¹⁾ Z. B. Delbridge, Am. **41**, 403 (1909). — Levene und Jacobi, B. **43**, 3143 (1910).

²⁾ Siehe auch S. 197.

³⁾ Krafft, B. **40**, 4770 (1907). — Siehe auch Shackell, Am. J. Physiol. **24**, 325 (1909). — Willstätter und Stoll, Chlorophyll (1913), 224.

⁴⁾ Krafft, B. **40**, 4772 (1907). — E. Fischer, B. **41**, 1022 (1908).

⁵⁾ Die mindestens 50 proz. ist. — Kiliani, B. **55**, 503 (1922).

⁶⁾ 300 ccm Schwefelsäure (1.8) sind instande, 100 ccm Wasser zu binden. Dammer, Handb. anorg. Ch. **1**, 639.

⁷⁾ Spiegel, Diss. Berlin (1906), 24.

Alkohol:	Schwefelsäure, Paraffin ¹⁾ .
Äther:	} Olivenöl, Paraffin ¹⁾ , Kautschukabfälle.
Chloroform:	
Benzol:	
Ligroin:	
Essigsäure:	Ätzkalk, Ätzkali, Natronkalk und Schwefelsäure ²⁾ , Natronkalk und Phosphorpentoxyd ³⁾ .
Essigsäureanhydrid:	Ätzkali, Natronkalk und Schwefelsäure.

Um ätherische Lösungen od. dgl. rasch abzdunsten, lassen Steinkopf und Bohrmann⁴⁾ 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 Trockenmittel eine Mischung von Ätzkali mit schwach angefeuchtetem Salmiak.

Man darf daher z. B. glutaminsaures Ammonium nicht über Schwefelsäure trocknen, weil es sonst Ammoniak verliert⁵⁾.

Bisdimethylchromocadmiumjodidjodhydrat kann im Vakuum über Ätzkali getrocknet werden; beim Trocknen über Schwefelsäure tritt dagegen Zersetzung ein⁶⁾.

Dextro-weinsaures d-Coniin kann nach Ladenburg⁷⁾ 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 werden⁸⁾.

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 Trockenmitteln haltbar sind. So zersetzen sich viele Oxime⁹⁾ 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, welche die Substanz schon bei Zimmertemperatur abspaltet, nur im Natronkalexsiccator, durch Salzbildung, beseitigt werden¹⁰⁾.

Bei schon durch Spuren von Feuchtigkeit dissoziierbaren Bromhydraten darf kein Stangenkali, sondern nur Phosphorpentoxyd als Trockenmittel verwendet werden¹¹⁾.

Näheres über die Wirkungsweise der einzelnen Trockenmittel siehe:

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

²⁾ Hiemesch, Diss. Halle-Wittenberg (1907), 27.

³⁾ Pfeiffer, A. **412**, 292 (1916). ⁴⁾ B. **41**, 1047 (1908).

⁵⁾ Schulze und Trier, B. **45**, 257 (1912).

⁶⁾ Simonis und Elias, B. **48**, 1515 (1915). ⁷⁾ B. **27**, 3065 (1894).

⁸⁾ Wieland und Bloch, B. **37**, 1533 (1904). — Siehe auch Edinger, B. **41**, 940 (1908).

⁹⁾ Siehe S. 805.

¹⁰⁾ Knoevenagel und Polack, B. **41**, 3325 (1908).

¹¹⁾ Scholl und Berblinger, B. **37**, 4182, Anm. (1904).

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

Müller-Erbach, B. **14**, 1096 (1881); — Arch. **222**, 107 (1884).

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

Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).

Vergleich der Wirksamkeit der verschiedenen Trockenmittel: Baxter und Warren, Am. soc. **33**, 340 (1911). — Baxter und Starkweather, Am. soc. **38**, 2038 (1916).

4. Weitere Angaben.

Krystallwasserbestimmung.

Manche Substanzen vertragen selbst das Trocknen im Vakuum nicht. Säuren bzw. Basen kann man titrieren und findet so den Wassergehalt¹⁾ 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 Howitz²⁾ sowie Bärlocher³⁾ und Reif⁴⁾ 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 der Temperatur, bei der er sein Krystallwasser abgibt. Hier kann das Krystallwasser nur durch Elementaranalyse bestimmt werden⁵⁾, wie dies auch sonst⁶⁾ öfters der Fall ist. Spaltet eine Substanz beim Trocknen neben Wasser auch Kohlendioxyd ab [Oxonsäure⁷⁾], so nimmt man das abgegebene Wasser in einer Chlorcalciumröhre auf.

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 entwässern⁸⁾.

Umgekehrt muß man Gynocardin, das, aus Alkohol krystallisiert, stets kleine Mengen des Lösungsmittels zurückhält, zur Entfernung des Alkohols mit Wasser kochen⁹⁾.

Man gelangt auch oft zum Ziel, wenn man die zu trocknende Substanz in einem anderen Lösungsmittel aufnimmt und in geeigneter Weise ausfällt. So lösen Rohde und Schärtel¹⁰⁾ ein empfindliches benzolhaltiges Säureamid in Äther und fällen mit Petroläther.

Manche flüssige Substanzen bilden feste Hydrate, zerfließen daher im Exsiccator¹¹⁾.

¹⁾ Jacobsen, B. **15**, 1854 (1882). — Schroeter und Schmitz, B. **35**, 2086 (1902). — Delbridge, Am. **41**, 399 (1909). ²⁾ J. pr. (2) **43**, 523 (1891).

³⁾ Diss. Freiburg (1893), 14. ⁴⁾ Diss. Freiburg (1906), 32.

⁵⁾ Philipp, Diss. Freiburg (1906), 13.

⁶⁾ Z. B. Marckwald, B. **33**, 3004, Anm. (1900). — Bucherer und Schenckel, B. **41**, 1351 (1908). — Leuchs und Schneider, B. **42**, 2996 (1909). — Mumm und Hüneke, B. **50**, 1584 (1917).

⁷⁾ Biltz und Robl, B. **53**, 1976 (1920).

⁸⁾ Anwendung von Chloroform: Graebe und Ullmann, A. **291**, 9 (1896); von Xylol: v. Pechmann, B. **13**, 1612 (1880). — Siehe auch S. 115.

⁹⁾ De Jong, Rec. **28**, 24 (1909). ¹⁰⁾ B. **43**, 2278 (1910).

¹¹⁾ Gabriel, B. **41**, 2013 (1908). — Freund und Bode, B. **42**, 1761 (1909). — Hans Meyer, M. **24**, 204 (1903).

Über die Erzeugung eines guten Vakuums im Exsiccator mittels Schwefelsäure und Äther siehe Benedict und Manning¹⁾ und Gore²⁾.

Über den Einfluß des Lichts auf die Krystallwasserabgabe: Mc Kee und Berkheiser³⁾.

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 leitet⁴⁾, wobei man evtl. noch das Vakuum zu Hilfe nimmt.

Ist man im Besitz genügender Substanzmengen, so schüttelt oder erhitzt man auch oftmals mit einem wasserentziehenden Trockenmittel, von dem man dann abdestilliert oder abfiltriert.

Meist aber empfiehlt es sich⁵⁾, Flüssigkeiten nicht unverdünnt, sondern in einem passenden Lösungsmittel verteilt, zu trocknen. Natürlich muß dazu eine Flüssigkeit von weit niedrigerem Siedepunkt gewählt werden, die leicht durch Fraktionieren wieder zu entfernen ist und auch keinerlei schwer entfernbare Verunreinigungen enthält⁶⁾.

Die Trockenmittel sollen im allgemeinen dazu dienen, Wasser und Alkohol den resp. Flüssigkeiten zu entziehen. 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 Phosphorperoxyd, 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 Shenstone⁶⁾ durch Sublimieren im Sauerstoffstrom über feinverteiltes Platin gereinigtes Präparat anwenden dürfen. Meist genügt aber das von E. Merck oder von Schering erhältliche Präparat.

Das Phosphorperoxyd ist namentlich zum Trocknen der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Halogenalkyle, des Schwefelkohlenstoffs, der Äther und Ester und der Säurenitrile geeignet. Letzteren Körperklassen entzieht es auch vollständig den Alkohol, der mit ihnen Gemische mit Minimumsiedepunkt gibt.

Nicht geeignet ist das Pentoxyd für Fettsäuren, die man besser durch Ausfrieren entwässert. Ameisensäure wird durch dieses Agens nach Sapojnikow⁷⁾ und Hopfgartner⁸⁾ zerstört.

Beim Trocknen des Pyridins mit Phosphorperoxyd hat man, entgegen der Angabe Freundlers, enorme Verluste.

¹⁾ Am. **27**, 340 (1902).

²⁾ Am. soc. **28**, 834 (1906). — Beutel, Öst. Ch. Ztg. **29**, 123 (1916).

³⁾ Am. **40**, 303 (1908). ⁴⁾ Brühl, B. **24**, 3391 (1891).

⁵⁾ Liebermann, B. **22**, 676 (1889).

⁶⁾ Siehe hierzu Timmermans „Sur la purification et les constantes physiques de quelques liquides organiques“. Bull. soc. Belg. **24**, 244 ff. (1910).

⁷⁾ Russ. **25**, II, 626 (1893); **28**, II, 229 (1896). ⁸⁾ M. **32**, 523 (1911).

Auch Ketone (Aceton) und Chloroform werden bei länger andauernder Digestion durch Phosphorpentoxyd verändert.

Von den anderen Trockenmitteln 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 Kailan¹⁾ gezeigt, daß das günstigste Verhältnis pro Liter Alkohol von 92—94% ca. 0.55 kg Kalk ist: damit erhält man nach ca. 3¹/₂ 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 Apparat²⁾ oder 24 Stunden lang auf dem Wasserbad (Timmermans).

Etwas weniger gut wirkt Ätzbaryt³⁾, da er, infolge einer reversiblen Reaktion (z. B. an Alkohole), wieder etwas Wasser abgeben kann (Crismer), dagegen ist aber Bariumoxyd manchmal sehr wohl verwendbar⁴⁾.

Auch das zum Trocknen von Pyridinbasen, Aminen usw. gebräuchliche⁵⁾ Kaliumhydroxyd kann leicht Zersetzung herbeiführen, namentlich beim Erhitzen.

In neuerer Zeit wird auch Aluminiumoxyd empfohlen⁶⁾.

Metallisches Natrium⁷⁾ 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, wie auch wohl der meisten anderen Alkohole.

Auf jede Behandlung mit Natrium läßt man noch eine Digestion bei einer etwas unter der Siedehitze des Alkohols liegenden Temperatur folgen. Bei der Destillation ist es dann notwendig, im Ölbad hoch über den Siedepunkt des Alkohols zu erhitzen, bis eben nichts mehr übergeht. Der aus Natriumalkoholat nebst etwas Ätznatron bestehende voluminöse Rückstand bleibt dabei ganz weiß und färbt sich erst beim Erkalten bräunlich. Durch Destillation mit Wasser gewinnt man leicht den Alkohol daraus wieder⁸⁾.

Man kann damit auch in einem Lösungsmittel (meist Äther) aufgenommene Flüssigkeiten trocknen⁹⁾.

Die zu trocknende Flüssigkeit bleibt längere Zeit mit Natriumdraht stehen, bis, auch nach dem Hinzufügen neuer Mengen von Natrium, keine Wasserstoffentwicklung mehr erkennbar ist, oder sie wird erhitzt, bei empfindlichen Substanzen im Wasserstoffstrom.

Anwendung der Natrium-Kaliumlegierung¹⁰⁾: Groschuff, Z. El. **17**, 348 (1911).

Wohl ebensogut wie Natrium wirkt Calcium¹¹⁾, das entweder geraspelt oder

¹⁾ M. **28**, 927 (1907). — Plücker, Z. Unt. Nahr. Gen. **17**, 454 (1909). — Brunel, Crenshaw und Tobin, Ch. News **122**, 256 (1921).

²⁾ Zu beziehen von Stefan Baumann, Wien.

³⁾ Das Absolutwerden des Alkohols zeigt sich hier durch Gelbfärbung der Flüssigkeit an. Berthelot und Péan de Saint-Gilles, L'Institut (Arnoult), 1862, 109.

⁴⁾ E. Fischer, B. **41**, 1022 (1908).

⁵⁾ Z. B. Naumann, B. **37**, 4609 (1904). — Walden und Centnerszwer, Z. phys. **55**, 321 (1906). ⁶⁾ Johnson, Am. soc. **34**, 911 (1912).

⁷⁾ Siehe S. 13. ⁸⁾ Lieben, A. **158**, 151 (1871).

⁹⁾ Sachs, Diss. Breslau (1898), 40. ¹⁰⁾ S. 23.

¹¹⁾ 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,

in Form von Drehspänen zur Anwendung gelangt. Es wird namentlich zum Trocknen von Alkoholen (Crismer) und Kohlenwasserstoffen (Mc Key) empfohlen.

Wegen evtl. Nitridgehalts des Calciums soll so getrockneter Alkohol, um entstandenes Ammoniak zu binden, über Alaun destilliert werden¹⁾. Auch muß man frisch gedrehte Späne verwenden²⁾.

Winkler³⁾ empfiehlt folgendermaßen vorzugehen:

Käufliche Calciumspäne werden mit einem nicht zu feinen Drahtsieb ausgesiebt, wobei die Hauptmenge des Calciumnitrids durch das Sieb fällt. Zur Entfernung der anhaftenden Petroleumspuren werden die Späne mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und an der Luft, besser in Kohlendioxyd, getrocknet. Das Calcium, das jetzt nur geringe Mengen Nitrid enthält, wird zum Entwässern des Alkohols benutzt (20 g auf 1 l Alkohol). Um aus dem wasserfreien Destillat Ammoniak zu entfernen, löst man in 1 l Destillat einige Zentigramm Alizarin, entnimmt 10 ccm und löst darin 0.5 g getrocknete Weinsäure. Von dieser Lösung gibt man so viel zum Alkohol, bis ihre rötlich-blaue Farbe rein gelb geworden ist, und fügt noch einige Tropfen Weinsäurelösung hinzu. Darauf wird, unter Ausschluß von Luft, nochmals destilliert.

Calciumcarbid wäre ein sehr gutes Trockenmittel und ist namentlich für Alkohole empfohlen worden⁴⁾, aber es bringt schwer zu beseitigende Verunreinigungen in die Substanzen.

Zur Entfernung des Acetylens wird das Destillat mit getrocknetem Kupfersulfat geschüttelt und rektifiziert.

Auch Schwefelnatrium ist zum Trocknen von Alkohol vorgeschlagen worden⁵⁾.

Ausgezeichnete Resultate⁶⁾ erzielt man mit Aluminiumamalga, das nach Neesen folgendermaßen dargestellt wird⁷⁾.

Entölte Aluminiumspäne oder -grieß werden mit Natronlauge bis zu starker Wasserstoffentwicklung angeätzt und einmal mit Wasser oberflächlich abgespült. Man läßt nun ca. $\frac{1}{2}$ proz. Sublimatlösung 2 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. Magnesiumamalga⁸⁾. Man verreibt Magnesiumpulver mit dem gleichen Gewicht Quecksilber in einer angewärmten Reibschale unter 98proz. Alkohol, der etwas Salzsäure enthält, gießt die Flüssigkeit ab und wäscht mit absolutem Alkohol.

Am. soc. **30**, 356 (1908). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), 29, 33. — Gyr, B. **41**, 4322 (1908). — Rewald, Diss. Berlin (1908), 24. — Plücker, Z. Unters. Nahr. Gen. **17**, 454 (1909). — Mc Key, Soc. **95**, 605 (1909).

¹⁾ DRP. 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⁾ Z. ang. **29**, 18 (1916). — Haworth und Lapworth, Soc. **121**, 79 (1922).

⁴⁾ Yvon, C. r. **125**, 1181 (1897). — Ostermayer, Pharm. Ztg. **43**, 90 (1898).

⁵⁾ DRP. 236 591 (1911).

⁶⁾ 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). — Brunel, Crenshaw und Tobin, Ch. News **122**, 256 (1921). Siehe dagegen Wegscheider, M. **20**, 693 (1899).

⁷⁾ Sitzber. Phys. Ges. Berlin (1893); Sitzber. v. 1. Dez. — Siehe Wislicenus, J. pr. (2) **54**, 44 (1896).

⁸⁾ Meunier, Bull. (3) **29**, 1175 (1903). — Evans und Fetsch, Am. soc. **26**, 1158 (1904). — Konek, B. **39**, 2264 (1906). — Andrews, Am. soc. **30**, 356 (1908). — Gyr, B. **41**, 4325 (1908).

Über die Anwendung von Aluminiumalkoholaten siehe DPA. Kl. 12o, f 38 280 (1915) und S. 114.

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

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

Ahrens¹⁾ 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 Meyer²⁾, daß das Jodmethyl seine Entstehung einem geringen Alkoholgehalt des Präparats verdankte.

Schon früher hatte Bamberger gefunden³⁾, 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, die 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 sich mit vielen Verbindungen⁴⁾, namentlich mit Alkoholen⁵⁾, Fettsäuren, Säureamiden⁶⁾ und Estern⁷⁾, Ketonen⁸⁾ sowie Phenolen⁹⁾ vereinigt und auf andere Substanzen¹⁰⁾ zersetzend einwirkt.

Kaliumcarbonat, durch Glühen von reinem Bicarbonat erhalten, ist zum Trocknen von Estern geeignet, denen es auch die evtl. vorhandene freie Säure entzieht. Vielfache Verwendung finden auch die sehr indifferenten neutralen Sulfate des Kaliums, Natriums, seltener des Magnesiums¹¹⁾ und Eisenoxyduls¹²⁾; besonders häufig wird das entwässerte Kupfersulfat¹³⁾ benutzt, das namentlich von Perkin zum Trocknen von Aldehyden und Ketonen, die von den meisten anderen stärker wirkenden Trockenmitteln 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).

¹⁾ B. **21**, 828 (1888). ²⁾ M. **16**, 602 (1895). ³⁾ A. **235**, 369 (1886).

⁴⁾ Liebig, A. **5**, 32 (1833). — Kane, A. **19**, 164 (1836). — Strecker, A. **91**, 355 (1854). — Schreiner, A. **97**, 12 (1856). — Hlasiwetz und Habermann, A. **155**, 127 (1870). — Lieben, M. **1**, 919 (1880). — R. Meyer, B. **14**, 2395 (1881). — Göttig, B. **23**, 181 (1890). — Skraup und Piccoli, M. **23**, 284 (1902). — Menshutkin, Russ. **38**, 1010 (1906).

⁵⁾ Kane, a. a. O. — Auch mit Glycerin: Grün und Husmann, B. **43**, 1296 (1910).

⁶⁾ Kusnezow, Russ. **41**, 379 (1909). ⁷⁾ Naumann, B. **42**, 3796 (1909).

⁸⁾ Pauly und Berg, B. **34**, 2092 (1901). — Bagster, Soc. **111**, 494 (1917).

⁹⁾ DRP. 100 418 (1898). — Weinland und Denzel, B. **47**, 2244, 2990 (1914); **52**, 147 (1919).

¹⁰⁾ Thümmel, Arch. **228**, 285 (1890). — Roithner, M. **15**, 666 (1894).

¹¹⁾ Hohenemser, Diss. Kiel (1908), 43. — Siebenrock, M. **30**, 759 (1909).

¹²⁾ Für Äthylnitrit: Fischer, Diss. Leipzig (1908), 9.

¹³⁾ Z. B. Abderhalden und Wurm, Z. physiol. **82**, 162 (1912). — DRP. 230171 (1911).

Ähnlich wird bekanntlich Milch zur Fettbestimmung mit entwässertem Gipspulver eingedampft.

Zum Trocknen empfindlicher Nitrokörper dient nach Lassar-Cohn¹⁾ das Calciumnitrat.

Gelegentlich werden auch noch andere²⁾ Trockenmittel, so Carnallit, Natronkalk, Kaliumbisulfat, Thionylchlorid, Siliciumtetrachlorid oder Schwefelsäure, herangezogen.

Speziell rauchende Schwefelsäure ist nach Oddo und Scandola³⁾ 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 Fiske⁴⁾ mit schwach befeuchteten Filterpapierschnitzeln zu schütteln.

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 Biltz⁵⁾ 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 Hertý⁶⁾ 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 Nadelchen 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 Vakuum-exsiccator getrocknet.

Um zu prüfen, ob organische Flüssigkeiten Wasser enthalten, trinkt man getrocknetes Filterpapier in einem getrockneten, verschlossenen und mit Tropftrichter versehenen Erlerneyer-Kolben durch Eintropfen mit einer ungefähr 20 proz. Reagenlösung, 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

¹⁾ Arbeitsmethoden, 4. Aufl., S. 263. — Siehe Biltz, B. **35**, 1529 (1902).

²⁾ Entfernen von Alkohol durch Destillieren der Substanz mit Kolophonium: siehe S. 23.

³⁾ Z. phys. **66**, 138 (1909).

⁴⁾ Am. **44**, 438 (1910). ⁵⁾ B. **40**, 2182 (1907). ⁶⁾ Am. **14**, 107 (1892).

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 anderes 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.

Die aus Aluminiumäthylat darstellbaren äthoxylärmeren Umwandlungsprodukte $\text{Al}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ und $\text{Al}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_6\text{O}_3$ geben, mit organischen Lösungsmitteln und Spuren von Wasser (0,05% und weniger), eine voluminöse Fällung von Aluminiumhydroxyd. Auf diese Reaktion hat Henle¹⁾ ein Verfahren zum Nachweis von Wasser in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln aufgebaut.

Wenige Kubikzentimeter der auf Wassergehalt zu prüfenden organischen Flüssigkeit (z. B. Äthylalkohol, Methylalkohol, Äthyläther, Essigsäureäthylester oder Gemische hieraus) werden in einem Reagensglas mit einigen Tropfen des Xylollösung des Aluminiumäthylat-Umwandlungsprodukts versetzt. Je nach der Menge des Wassers fällt sofort oder nach einigen Sekunden eine voluminöse Gallerte von Aluminiumhydroxyd aus. Man überzeugt sich durch einen blinden Versuch, daß absolut wasserfreie Vergleichspräparate mit dem gleichen Reagens völlig klar bleiben.

Darstellung des Reagens:

In einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß werden 27 g Aluminiumspäne mit 276 g 100proz. Alkohol und 0.2 g Quecksilberchlorid versetzt. Wenn die nach wenigen Sekunden einsetzende und sich allmählich steigende Wasserstoffentwicklung und Selbsterwärmung wieder nachläßt, erhitzt man mehrere Stunden auf dem Wasserbad, bis der dicke graue Brei von Aluminiumäthylat sich aufgebläht hat und blättrig und trocken erscheint. Dann destilliert man aus einem Ölbad von 210—220° den Krystallalkohol ab und erhitzt die dunkle, dünnflüssige Schmelze des rohen Aluminiumäthylats im Sand- oder Luftbad vorsichtig auf etwa 340° (Thermometer in der Schmelze), wobei Äther und etwas Alkohol und Äthylen abgespalten wird. Wenn nach ungefähr einer Stunde das eingetauchte Thermometer trotz weiterer Wärmezufuhr auf 330° gesunken ist, bricht man das Erhitzen ab. Die durch Verunreinigungen des metallischen Aluminiums getrübe Schmelze wird vor dem völligen Erkalten in ca. 1 l kochendem Xylol gelöst und heiß durch ein trockenes Papierfilter auf einer Nutsche abgesaugt. Das klare, schwach gelbbraune Filtrat wird in Flaschen mit Gummistopfen aufbewahrt und ist bei Wasser und Luftabschluß lange haltbar.

Die Reaktion gestattet noch einen deutlichen Nachweis von:

0.05 %	Wasser in	Äthylalkohol ²⁾ ,
0.1	„	„ Methylalkohol,
0.005	„	„ Äthyläther,
0.1	„	„ Essigsäure-Äthylester,
0.1	„	„ Acetaldehyd,
1.0	„	„ Aceton.

Bei Acetaldehyd und Aceton ist zu beachten, daß sie überschüssiges unverändertes Äthylat als feine, weiße Trübung ausfällen. Auf Zusatz von Xylol

¹⁾ B. 53, 719 (1920).

²⁾ Auch bei Gegenwart der üblichen Denaturierungsmittel.

oder einer größeren Menge der Reagenslösung geht aber diese Fällung sofort wieder klar in Lösung, während Aluminiumhydroxyd als Gallerte bestehen bleibt. In Acetaldehyd sinkt Aluminiumhydroxyd zu Boden, die xylollösliche Trübung dagegen verteilt sich über die ganze Flüssigkeit.

In Methylalkohol tritt die Reaktion etwas langsamer ein als in Äthylalkohol. In Äthyläther ist sie ganz besonders scharf. Äther kann durch Natrium leicht völlig getrocknet werden, und ein absichtlicher Zusatz von nur 0.005 Vol.-Proz. Wasser genügt, um eine starke Fällung hervorzurufen. Dagegen ist es schwieriger, ein völlig trocknes, mit dem Reagens ganz klar bleibendes Aceton als Vergleichsobjekt zu erhalten. Erst 1% Wasserzusatz bringt eine unverkennbar stärkere Reaktion hervor, als ein mit Chlorcalcium getrocknetes, zwischen 55–56° aufgefangenes Aceton sie zeigt. Versetzt man je 5 ccm in kleinen Meßzylindern mit je 0.5 ccm Reagens, so gestattet ein Vergleich der zu prüfenden Flüssigkeit mit verschiedenen Lösungen von bekanntem Wassergehalt eine ungefähre Schätzung der Wassermenge.

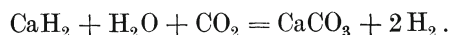
Über den Nachweis geringer Wassermengen mittels der Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur siehe S. 171.

Nachweis von Feuchtigkeit und Wasserbestimmung durch Zusatz von Calciumcarbid und Messung des entwickelten Acetylen: 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. Nahr. Gen.* **23**, 146 (1912). — Mai und Rheinberger, *Z. Unters. Nahr. Gen.* **24**, 125 (1912). — Campbell, *Soc. Ind.* **32**, 67 (1913). — v. Hogdin, *Z. Unters. Nahr. Gen.* **25**, 158 (1913). — Michel, *Ch. Ztg.* **37**, 353 (1913). — Schläpfer, *Z. ang.* **27**, 52 (1914). — Windisch und Glaubitz, *Woch. f. Brauerei* **32**, 389 (1915). — Scholl und Strohecker, *Z. Unters. Nahr. Gen.* **32**, 493 (1916). — Merl und Reus, *Z. Unters. Nahr. Gen.* **34**, 395 (1917). — Besson *Ch. Ztg.* **41**, 346 (1917).

Der Wasserfaktor, d. h. die Menge Wasser, die einem Gramm Acetylen entspricht, ist 1.3846.

Bestimmung von Wasser in Alkoholen¹⁾.

Der wasserhaltige Alkohol wird in Kohlendioxidatmosphäre mit Calciumhydrid reagieren gelassen; es entwickelt sich Wasserstoff, der zur Hälfte aus dem Wasser, zur Hälfte aus dem Hydrid stammt. Das primär gebildete Calciumhydroxyd wird in Carbonat verwandelt. Gesamtgleichung:



Etwa 5 g Calciumhydrid werden in erbsengroßen Stücken ohne Staub in ein 50-ccm-Kölbchen gegeben und mit Xylol, das durch Kochen mit Calciumhydrid vollständig entwässert wurde, überschichtet. Das Kölbchen wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dem ein in die Flüssigkeit tauchendes Einleitungsrohr, ein Tropftrichterchen und ein Ableitungsrohr eingesetzt sind. Das Ableitungsrohr wird mit einem Azotometer verbunden. Die Luft wird durch luftfreies, trockenes Kohlendioxid vertrieben,

¹⁾ Wirth, *D. Öl- und Fett-Ind.* **1921**, 147.

wobei man das Xylol einmal kurz aufkochen läßt, um die an den Calciumhydridstücken haftende Luft zu entfernen. Man läßt im Kohlendioxyd erkalten, füllt die Substanz in den Trichter und saugt sie durch Öffnen des Hahns und Senken des Äzotometer-Niveaugefäßes in das Reaktionskölbchen. Der Trichter wird mit etwa 10 ccm Xylol quantitativ nachgespült. Die Wasserstoffbindung tritt sofort ein. Man läßt die Reaktion etwa $\frac{3}{4}$ Stunden gehen, während welcher Zeit beständig ein schwacher Kohlendioxydstrom (2 Blasen in der Sekunde) durch die Flüssigkeit streicht. Das Kohlendioxyd wird im Meßgefäß von Kalilauge absorbiert, der Wasserstoff sammelt sich an. Wenn keine Zunahme des Volumens mehr beobachtet wird, stellt man ab. Falls sich im Trichterrohr Gas ansammelt, verdrängt man es durch Einfließenlassen von trockenem Xylol in das Kölbchen. — Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist selbstverständlich, das der zu prüfende Alkohol unter den Versuchsbedingungen nicht mit Calciumhydrid reagiert. Wasserfreier Propylalkohol und Amylalkohol reagieren in der Kälte nicht.

Entwässern von Alkoholen nach Young¹⁾.

Zum Entfernen von Wasser aus Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, tert. Butyl-, i-Butyl- und i-Amylalkohol (und ebenso zum Entfernen der niederen Homologen aus den beiden letztgenannten Alkoholen (destilliert Young unter Zuhilfenahme eines wirksamen Fraktionierapparates mit Benzol.

Zum Absolutmachen von Äthylalkohol wird das Gemisch von wäßrigem Alkohol und Benzol destilliert. Zuerst geht bei 64.85° ein Gemisch von 18.5 % Alkohol, 74.1 % Benzol und 7.4 % Wasser über, dann bei 68.25° ein Gemisch von 32.4 % Alkohol und 67.6 % Benzol, schließlich absoluter Alkohol. Spuren von Benzol, die dem Alkohol noch beigemischt bleiben, entfernt man durch Destillieren mit n-Hexan. Die Vorläufe werden immer wieder verarbeitet.

Anwendung der Youngschen Methode für die Darstellung von Acetalen: Haworth und Lapworth, Soc. **121**, 80 (1922).

¹⁾ Proc. **18**, 104, 105 (1902). — Soc. **81**, 707 (1902). — Pharm. J. (4) **17**, 166 (1903).

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 jede Verbindung, falls sie 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 anderen, 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 stehen.

Erster Abschnitt.

Schmelzpunktsbestimmung¹⁾.

(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 genaueste²⁾, aber für die Zwecke

¹⁾ Über die Bestimmung des Erstarrungspunkts siehe Schimmel & Co., B. (1910), II, 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 konstruierter 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.

des Chemikers vollkommen ausreichend. Das meist angewendete Verfahren (Näheres S. 123) besteht in der Beobachtung des Inhalts eines die Substanz enthaltenden Capillarröhrchens, das, an einer Thermometerkugel befestigt, im Luft- oder Flüssigkeitsbad erhitzt wird.

Als Schmelzpunkt¹⁾ ist jene Temperatur anzusehen, bei der die Substanz nach²⁾ 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 bildet³⁾.

Sehr bemerkenswert sind die Angaben von Lehmann⁴⁾ 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 anderes 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 gehen 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 zusammenschumpft, 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.-Vorschriften 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 anderen, die erfahrungsgemäß bei einer Temperatur beginnen, die je nach der chemischen Natur der Bestandteile und ihren Massenverhältnissen tiefer liegt als der Schmelzpunkt

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, A. **180**, 151 (1875). — Kachler, A. **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).

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 gut leitenden Quecksilbergefaßes gegenüber den schlecht leitenden Substanzzöhrchen am besten vermieden.

Sehr wichtig ist es auch, die Substanz vor Ausführung des Schmelzpunkts fein gepulvert 24 Stunden lang im evakuierten Exsiccator stehen 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 Sinterung 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.

Besondere Bedeutung hat das sorgfältige Trocknen für die Untersuchung krystallwasserhaltiger und hygroskopischer Substanzen. So genügen¹⁾ bereits einige Zehntel Prozent Feuchtigkeit, um den Schmelzpunkt der wasserfreien Oxalsäure um $80-90^{\circ}$ herabzudrücken. Erst nach längerem Verweilen im Schwefelsäurevakuum verliert die aus konzentrierter Essigsäure krystallisierte Oxalsäure ihre letzten Feuchtigkeitsspuren und schmilzt dann bei 189° .

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 kleineren Molekulargewicht, aber um fast 70° höheren 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 gleich großen 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 Substanzen²⁾, die im übrigen scharfen Schmelzpunkt besitzen, verflüssigen sich zu einer trüben, doppelbrechenden

¹⁾ Konek - Norwall, B. 51, 397 (1918). — Siehe S. 593.

²⁾ Man kennt bereits weit über 100 derartige Substanzen. — Siehe Weiteres S. 135.

Schmelze, die erst bei weiterer Temperatursteigerung klar und isotrop wird. Zusatz eines Fremdkörpers drückt den Umwandlungspunkt herunter (Schenck).

Über den „doppelten Schmelzpunkt“ gewisser Glyceride siehe Heintz, J. pr. (1) 66, 49 (1855). — Heise, Ch. Rev. 6, 91 (1899). — Guth, Z. Biol. 44, 106 (1903). — Kreis und Hafner, B. 36, 1125 (1903). — Grün und Schacht, B. 40, 1778 (1907). — Grün und Theimer, B. 40, 1792 (1907). — Knövenagel, Verh. Nat.-med. Ver. Heidelberg N. F. 9, 220 (1907). — Bömer, Schemm und Heimsoth, Z. Unters. Nahr. Gen. 14, 90 (1907). — In den vorliegenden Fällen dürfte physikalische Isomerie die Ursache des doppelten Schmelzpunkts sein.

Auch Enole können doppelten Schmelzpunkt zeigen [Enolacetyldibenzoylmethan¹⁾].

Aber auch Umlagerungen größerer Art können beim Schmelzpunkt eintreten und zum Wiedererstarren der Probe führen, die dann bei höherer Temperatur zum zweiten Male flüssig wird.

Gleiches kann durch Abgabe von Krystallwasser (Natriumacetat) usw. bedingt sein.

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 worden²⁾.

Die Malachitgrünbase und einige andere Aminocarbinole werden z. B. schon durch Stehenlassen 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 10 und mehr Graden differierende Schmelzpunkte. Derartige Körper sind der β -Aminocrotonsäureester³⁾, der β -Phenylaminoglutaconsäureester⁴⁾ und dessen Anilid⁵⁾.

Das farblose Monoenol des Acetondioxalsäureesters⁶⁾ schmilzt frisch bereitet bei 104°. Beim Umkrystallisieren oder einfachen Stehenlassen der festen Substanz sinkt der Schmelzpunkt durch Dienolbildung um 3–4°.

Der Schmelzpunkt des Phytosterins aus *Tilia europaea* erniedrigt sich

¹⁾ Dieckmann, B. 49, 2208 (1916). ²⁾ S. 39. Siehe auch S. 630.

³⁾ Behrend, B. 32, 544 (1899). — Knoevenagel, B. 32, 853 (1899).

⁴⁾ Besthorn und Garber, B. 33, 3439 (1900). ⁵⁾ A. a. O. S. 3444.

⁶⁾ Willstätter und Pummerer, B. 37, 3705, 3707 (1904).

ebenfalls mit der Zeit¹⁾. Der Schmelzpunkt des Cedrons sinkt bei längerem Aufbewahren von 282 auf 260—270°²⁾.

β -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°³⁾.

Erhitzt man den sauren γ -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° Schmelzen ein [Kirpal⁴⁾].

Die Polyoxymethylene schmelzen unscharf (von 165—172°), weil sie sich während des Schmelzens depolymerisieren.

Geringe, hartnäckig anhaftende Verunreinigungen, die chemisch gar nicht nachweisbar sind, können oftmals den Schmelzpunkt wesentlich beeinflussen⁵⁾. 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 bereitete 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 ihn herabzudrücken.

Wenn aber die Verunreinigung mit der Substanz isomorph ist und höheren Schmelzpunkt besitzt als diese, kann auch die Mischung höher schmelzen.

Ein besonders charakteristisches und lehrreiches Beispiel hierfür bieten nach Bruni⁶⁾ Beobachtungen, die Piccinini⁷⁾ gemacht hat. Durch Abbau der Granatwurzalalkaloide 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 obengenannter Alkaloide hing von der Frage ab, ob jene Säure eine normale oder eine verzweigte Kette besaß. Im ersteren Fall mußte sie 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.

Weitere Beispiele (Tribromverbindungen des Pseudocumols und Mesitylens): R. und W. Meyer, B. 51, 1571 (1918); 52, 1249 (1919).

¹⁾ Klobb, A. chim. phys. (8) 24, 410 (1911).

²⁾ Herzig und Wenzel, M. 35, 67 (1914).

³⁾ 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 Flammann, Z. physiol. 55, 21 (1908).

⁴⁾ M. 23, 239 (1902).

⁵⁾ Fittig, A. 120, 222 (1861). — Beilstein und Reichenbach, A. 132, 818 (1864).

⁶⁾ „Über feste Lösungen.“ Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge von Ahrens, 6, 468 (1901).

⁷⁾ G. 29 (II), 111 (1899) und mündliche Mitteilung an Bruni.

Oftmals schmelzen auch Fettsäuren, die durch ihre Alkalisalze¹⁾, Säureamide²⁾, die durch das zugehörige Ammoniumsalz, oder Ester, die durch freie Säure³⁾, deren Salze⁴⁾ oder (bei Polycarbonensäuren) durch die 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° herunter⁵⁾, und das Camphen zeigt im reinsten Zustand den Schmelzpunkt 49°, während minder reine Fraktionen bei 55–56° und bei 71–72° verflüssigt werden⁶⁾.

Perger⁷⁾ fand den Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Acetyl-l-Amino-2-Oxyanthrachinons infolge Gehalts an Triacetat um 10–20° zu hoch.

Der Schmelzpunkt der Jodsalicylsäure wird durch einen Gehalt an Dijodsalicylsäure erhöht⁸⁾.

Substanzen, die sich beim Schmelzen verändern [durch Anhydridbildung⁹⁾, Kohlendioxydabspaltung usw.], zeigen auch oftmals einen charakteristischen „Zersetzungspunkt“ oder „Aufschäumungspunkt“¹⁰⁾. 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 Osazone¹¹⁾, ebenso der Chloroplatinate¹²⁾ 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 erhöhen¹³⁾. Der Schmelzpunkt solcher Substanzen wird auch durch Umkrystallisieren verändert¹⁴⁾.

Es ist in derartigen 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

¹⁾ Saalmüller, A. **64**, 110 (1847). — Hans Meyer und Eckert, M. **31**, 1227 (1910).

²⁾ Blau, M. **26**, 96 (1905).

³⁾ Knoevenagel und Mottek, B. **37**, 4472 (1904). — Hans Meyer, M. **28**, 36 (1907).

⁴⁾ Willstätter und Pummerer, B. **37**, 3744 (1904).

⁵⁾ Hönigschmid, M. **22**, 567 (1901).

⁶⁾ Wallach, B. **25**, 919 (1892). — Siehe ferner Epstein, A. **231**, 32 (1885). — Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. **36**, 4073, Anm. (1903).

⁷⁾ J. pr. (2) **18**, 143 (1878). ⁸⁾ Demole, B. **7**, 1439 (1874).

⁹⁾ 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).

¹⁰⁾ Bamberger, B. **45**, 2746, 2752 (1912).

¹¹⁾ E. Fischer, B. **20**, 826 (1887); **21**, 984 (1888). — Fehrlin, B. **23**, 1581 (1890). — Beythien und Tollens, A. **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), 26.

¹²⁾ Epstein, B. **20**, 163 Anm. (1887). — Pechmann und Mills, B. **37**, 3835 (1904).

¹³⁾ Holmberg, B. **47**, 175 (1914).

¹⁴⁾ Deussen und Hahn, B. **43**, 522 (1910). — Klein, Diss. Göttingen (1914), 29. (Carboxim).

Anilsäuren, die dabei unter Wasserabspaltung in Anile übergehen¹⁾, bei Orthodicarbonsäuren, die Anhydride liefern²⁾, bei Diamiden, aus denen Imide entstehen usw., im Stich.

Man untersucht in solchen Fällen 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 Schmelzpunkte³⁾ oder sind überhaupt nur mit Krystallwasser usw. in nicht amorphem oder überhaupt festem Zustand zu erhalten, wie z. B. Colchicin, das nur als Chloroform- oder Ätherverbindung krystallisiert⁴⁾, und Chelidamsäurediäthylester, der wasserfrei flüchtig ist⁵⁾.

Viele Betaine und Sulfo Säuren sind in krystallwasserfreiem Zustand enorm hygroskopisch.

Über die Schmelzpunktsbestimmung solcher hygroskopischer Substanzen siehe S. 137.

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

Untersuchung von Gemischen mittels der Schmelzpunktskurve: White, J. Phys. Ch. **24**, 393 (1920). — Schroeter, A. **426**, 42 (1922). — Siehe auch S. 58.

Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarröhrchen.

Die Capillarröhrchen müssen rein und trocken sein und sollen aus resistantem Glas⁶⁾ hergestellt werden. Ihr inneres Lumen betrage $\frac{3}{4}$ —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.

Wie sehr der Schmelzpunkt alkaliempfindlicher Substanzen (Keto-Enol-

¹⁾ Kerp, B. **30**, 614 (1897). — Über die Verwertung der Schmelzpunktsbestimmung von Anilsäuren und Anilen für die Charakterisierung von Dicarbonsäuren: Auwers, A. **285**, 225 (1895).

²⁾ Weidel und Herzig, M. **6**, 976 (1885). — Graebe, A. **238**, 321 (1887). — B. **29**, 2802 (1896). — Bredt, A. **292**, 118 (1896). — Siehe auch Anm. 9, S. 122.

³⁾ Z. B. Strophanthin. Brauns und Closson, Arch. **252**, 305 (1914). — Oxalsäure, siehe S. 119, 593.

⁴⁾ Zeisel, M. **7**, 568 (1886). — Siehe auch S. 39.

⁵⁾ Hans Meyer, M. **24**, 204 (1903). ⁶⁾ Jenenser oder Kavalierglas „Bohemia“.

isomeren) von der Qualität des verwendeten Glases abhängt, zeigen Versuche von Knorr, Rothe und Overbeck¹⁾ und Dieckmann²⁾.

Durch Spuren von Alkali wird die Enolisierung gewisser Ketoverbindungen (z. B. Acetessigester, Ketoacetyldibenzoylmethan) enorm beschleunigt, während die Umwandlung des reinen Ketons beim Schmelzen in widerstandsfähigem Glas trotz der höheren Temperatur merklich langsamer erfolgt.

Man kann diese, die Schmelzpunktsdepressionen bedingende Wirkung des alkalisch reagierenden Glases meist durch Waschen mit Säure paralysieren.

Damit steht im Einklang, daß aus seiner alkalischen Lösung mit Essigsäure gefälltes Enolacetyldibenzoylmethan bei 99–100° schmilzt³⁾, nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol und nach direktem Fällen mit Salzsäure bei 85°⁴⁾.

Das Alkali wirkt also hier ketisierend.

Man erhitzt meist in einem Paraffinöl-⁵⁾ oder besser Schwefelsäurebad⁶⁾.

Sehr geeignet für Temperaturen zwischen 250–400° ist ⁷⁾ eine Mischung von 3 Teilen Kaliumacetat und 2 Teilen Natriumacetat (Smp. ca. 220°) oder von gleichen Teilen der beiden Acetate⁸⁾ (Smp. 224°). Man schmilzt die Salze 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 empfehlen⁹⁾.

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, bewährt¹⁰⁾. 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 Scudder¹¹⁾ 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 trocken¹²⁾, in einer Achatschale fein geriebene Substanz wird eingefüllt, indem man durch Eintauchen des offenen Capillarenendes in die aufgehäuften Substanz ein wenig davon aufnimmt und dann mit dem Glas-

¹⁾ B. **44**, 1150 (1911).

²⁾ B. **49**, 2204 ff. (1916); **50**, 13, 75 (1917). Siehe auch Dieckmann, Hoppe und Stein, B. **37**, 4627 (1904). — Dieckmann und Stein, B. **37**, 3370 (1904). — Michael, B. **41**, 1088 (1908):

³⁾ Claisen, A. **291**, 59 (1896). ⁴⁾ Dieckmann, B. **49**, 2208 (1916).

⁵⁾ Van der Haar empfiehlt neuerdings — Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin, Bornträger (1920), 30 — das Paraffinöl wegen der geringeren Gefahr und des großen Ausdehnungskoeffizienten, der mit dem Ansteigen des Quecksilberfadens gleichen Schritt haltendes Ansteigen der Flüssigkeit verursacht.

⁶⁾ Verwendung von Phosphorsäure (bis 350°): Graustein, Am. soc. **43**, 212 (1921).

⁷⁾ Pauly, Z. physiol. **64**, 79 (1910).

⁸⁾ Hans Meyer und Beer, M. **34**, 1173 (1913).

⁹⁾ Smith und Menzies, Am. soc. **32**, 899 (1910).

¹⁰⁾ Carveth, J. Physic. Chem. **2**, 207 (1898). — Scudder, Am. soc. **25**, 161 (1903).

¹¹⁾ Am. soc. **25**, 161 (1903). ¹²⁾ Siehe dazu S. 119.

faden 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 unbekanntem Eigenschaften untersuche man das Verhalten einer kleinen Probe beim Erhitzen auf dem Platinspatel. Dadurch wird man nicht nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die zu erwartende Höhe der Schmelztemperatur erhalten, man wird vor allem auch erkennen, ob die Substanz etwa explosive Eigenschaften besitzt. Denn schon die geringen Mengen, die in das Capillarröhrchen gefüllt werden, können zu einer Zertrümmerung des ganzen Apparats führen¹⁾. Bei der Untersuchung explosiver Substanzen hat man nach S. 137 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 Schultz²⁾.

Der Apparat (Fig. 78) 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.

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 der Gefäßwand anzuliegen, einige Millimeter über dem Boden der Epruvette, 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 *b* resp. nicht *c* 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. 124 angeführten Badflüssigkeiten.

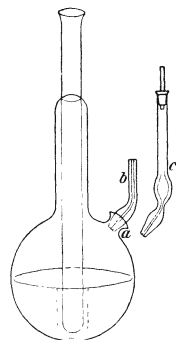


Fig. 78. Schmelzpunktsapparat von Anschütz und Schultz.

¹⁾ Curtius, J. pr. (2) **76**, 386 (1907). ²⁾ B. **10**, 1800 (1877).

Apparat von Roth¹⁾,

eine Abart des vorigen, liefert direkt korrigierte Schmelzpunkte.

In einem Rundkolben *a* (Fig. 79) 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 *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus, der seitlich eine runde Öffnung besitzt. In diesen paßt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an dem sich gleichfalls eine seitliche Öffnung befindet.

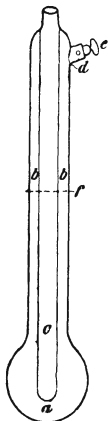


Fig. 79.
Apparat
von Roth.

Vor dem Gebrauch wird *a* durch den Tubus mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure etwa bis zur Marke *f* gefüllt, dann wird *e* so eingefügt, daß die beiden seitlichen Öffnungen von *e* und *d* korrespondieren.

Wird nun erhitzt, so steigt die Badflüssigkeit in *b* 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° erzielen²⁾.

Landsiedl³⁾ hat den Apparat durch Zufügen eines Glaschutzmantels modifiziert (Fig. 80). 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 $\frac{2}{3}$ 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 äußeren Luft wird entweder durch einen kleinen, mit einer Kappe oder mit angeschliffener Chlorcalciumröhre versehenen Tubus oder durch eine am Schriff der Röhre *a* angebrachte und mit einem kleinen Loch im Hals des Kolbens *b* korrespondierende Einkerbung vermittelt. Der Kolben ist etwa bis zur Hälfte in ein engmaschiges, starkes Drahtnetz *n* sorgfältig eingebettet und in seiner oberen Hälfte 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 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 von *r* zu bewirken. Ther-

¹⁾ B. 19, 1970 (1886). — Houben, Ch. Ztg. 24, 538 (1900). Siehe auch S. 139.

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

³⁾ Ost. Ch. Ztg. 8, 276 (1905). — Ch. Ztg. 29, 765 (1905).

mometer und r werden in ihrem unteren Teil durch einen dünnen Ring aus Spiraldraht s 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 oberen 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 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 unteren, etwas ausgezogenen Ende abstehenden Näpfchen versehen, welches das eingeführte Capillarröhrchen aufhängt. Da leicht mehrere Einführungsröhrchen angebracht werden können, ist auch die Möglichkeit zu Parallelversuchen gegeben. Die Einführungsröhrchen verhindern auch nicht die Befestigung von Schmelzröhrchen in der sonst üblichen Weise am Thermometer.

Zur Ausführung einer Bestimmung heizt man an und läßt zu gelegener Zeit das mit 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 anderes ersetzt werden, so daß sich rasch eine Anzahl von Bestimmungen ausführen läßt.

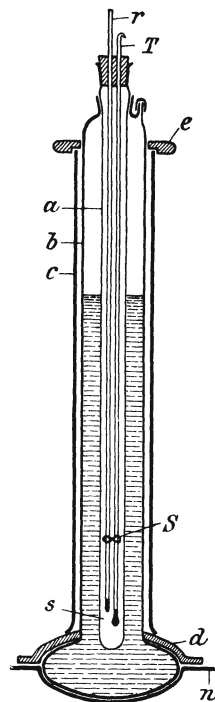


Fig. 80. Apparat von Landsiedl.

Apparat von Johannes Thiele¹⁾.

Außerordentlich praktisch und bequem ist ein von J. Thiele²⁾ angegebener Apparat (Fig. 81).

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 untere Ende des Rohrs mit der Mitte verbindet.

¹⁾ B. **40**, 996 (1907). — 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 vander Linden, B. **44**, 705 (1911).

²⁾ Siehe auch Delbridge, Am. **41**, 405 (1909). — Stolzenberg, B. **42**, 4322 (1909). — Anthes, Ch. Ztg. **35**, 1375 (1911). — Apitzsch und Schulze, Ch. Ztg. **36**, 71 (1912). — Dennis, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 366 (1920). — François, Bull. (4) **27**, 528 (1920).

Zum Gebrauch füllt man so viel Schwefelsäure (oder für sehr hochschmelzende Substanzen eine der S. 124 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 zu zirkulieren, wie das Wasser in einer Warmwasserheizung; in dem Rohr bewegt sie sich dabei von oben nach unten. Infolgedessen schmelzen die im oberen 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.

Der Apparat arbeitet viel gleichmäßiger als alle anderen ohne mechanischen Rührer, er heizt sich sehr schnell an, geht fast gar nicht nach und kühlt sich sehr schnell wieder ab.

Diels¹⁾ empfiehlt, das Rohr *a* noch um ca. 10 cm zu verlängern, Pratt²⁾ heizt nicht mit der Gasflamme, sondern mit einem Mangan- oder Nichromdrahtwiderstand.

Für Substanzen, die unter 50° schmelzen, ist die Verwendung des Thieleschen Apparats nicht zu empfehlen.

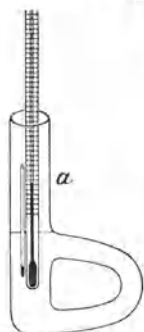


Fig. 81. Apparat von Thiele.



Fig. 82. Apparat von Olberg.

Es sei übrigens bemerkt, daß, wie aus vorstehender Ab-

bildung des Olbergschen Apparats (Fig. 82) hervorgeht, das Prinzip dieses Verfahrens schon lange bekannt war³⁾.

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 Piccard⁴⁾ folgendermaßen zu verfahren (Fig. 83).

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 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

¹⁾ Privatmitteilung. ²⁾ J. Ind. Eng. Chem. **4**, 47 (1912).

³⁾ Rept. anal. Ch. **1886**, 95. ⁴⁾ B. **8**, 688 (1875).

Niveau des Bades zu stehen 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.

Kratschmer¹⁾ empfiehlt ein ähnliches Verfahren für Fette, ebenso Zalosziecki²⁾ und Thorp³⁾.

Auf einem ähnlichen Prinzip beruht auch die Methode von Prouzergue⁴⁾.

Schmelzpunktsbestimmung von hochschmelzenden und sogenannten unerschmelzbaren Verbindungen⁵⁾.

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. 124.

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 ein Glasrührer befindet (Fig. 84). 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 befestigte⁶⁾, in der beiderseits zugeschmolzenen Capillare befindliche Substanz ein, oder man befestigt die Capillare an einem eigenen Schieber, der durch dieselbe Korkbohrung geht wie das Thermometer und dicht an letzterem anliegt.

Zieht man es vor, in einem Luftbad⁷⁾ 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.

Die Füllung hat derart zu geschehen, daß die Substanz nicht bis ganz an das untere 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,

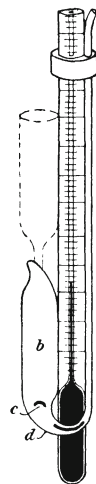


Fig. 83.
Apparat von
Piccard.

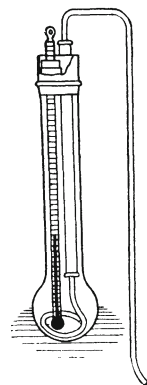


Fig. 84. Apparat für hochschmelzende Verbindungen.

¹⁾ Z. anal. **21**, 399 (1882). ²⁾ Ch. Ztg. **14**, 780 (1890).

³⁾ Pharm. J. (4) **30**, 204 (1910). — Siehe auch Dallimore, Pharm. J. (4) **27**, 802 (1908).

⁴⁾ Ann. chim. anal. appl. **17**, 56 (1912).

⁵⁾ Graebe, A. **263**, 19 (1891). — Michaël, B. **28**, 1629 (1895); **39**, 1913 (1906).

⁶⁾ Um den Platindraht festhaften zu machen, setzt man 2—3 cm über der Thermometerkugel ein Glaspünktchen an, welches das Herabrutschen des Drahts verhindert.

⁷⁾ Ein Doppelluftbad mit äußerem Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann, haben Kutscher und Otori empfohlen; siehe S. 137.

schmilzt man in ein mit dem entsprechenden Gas gefülltes U-Röhrchen von 2–3 mm Durchmesser ein¹⁾.

Hochschmelzende Substanzen untersucht man auch oft einfach in einem Bechergläschen, das mit einer geeigneten Badflüssigkeit beschickt wird, und benutzt zur Temperaturregelung einen Rührer (Fig. 85).

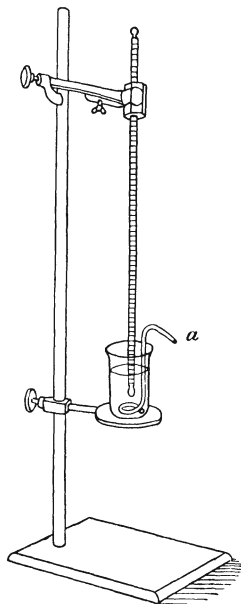


Fig. 85. Schmelzpunktsbestimmung mit Rührer.

Schmelzpunktsapparat für hohe Temperaturen von Schwinger²⁾.

Auf das obere Ende eines Bunsenbrenners *B* (Fig. 86) wird der äußere Teil eines sogenannten „Auerlichtsparbrenners“ *A* so weit hinaufgeschoben, wie die Abbildung zeigt. Nötigenfalls umwickelt man das Brennerrohr mit etwas Asbestpapier. Auf den Auerbrenner wird ein passender Zylinder *C* gesteckt. Am besten eignet sich dafür ein Zylinder aus Jenaer Glas mit runder, die Beobachtung nicht störender Fabrikmarke. Er 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 oberen 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 abgekürzten Thermometers ganz darin befindet und man so den korrigierten Schmelzpunkt leicht bestimmen kann. Das verhältnismäßig kleine Bad bedarf nur wenig Wärme³⁾ und ist daher rasch auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Durch den Heißluftmantel wird es recht gleichmäßig erhitzt.

Das Thermometer wird mit einem eingeschnittenen Kork befestigt.

Zur genauen Regulierung der Gaszufuhr ist es sehr zweckmäßig, am

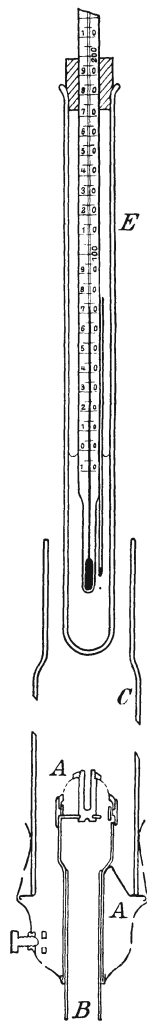


Fig. 86. Apparat von Schwinger.

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 häufigerem Gebrauch das Bad ständig etwas über dem Schmelzpunkt des Salpetergemisches (etwa 220°) hält.

Gashahn einen 10–15 cm langen Zeiger anbringen zu lassen, der auf einer Skala einspielt.

Der Hauptvorteil des beschriebenen 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.

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen, die bei hoher Temperatur luftempfindlich sind,

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

Schon früher hat Goldschmiedt²⁾ Schmelzpunktsbestimmungen vorgenommen, bei denen die Capillare während der ganzen Dauer des Versuchs mit der Wasserluftpumpe verbunden blieb. Späth³⁾ untersuchte in gleicher Weise das Aribin (Harman).

Man kann auch in mit Kohlendioxyd gefüllten Capillaren erhitzen⁴⁾.

Schmelzpunktsbestimmung sehr niedrig schmelzender Substanzen.

Niedrig schmelzende Substanzen bleiben leicht überschmolzen. Man kann diese Erscheinung in der Art verwerten, wie dies Staden⁵⁾ 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 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.

Krafft empfiehlt folgendes Verfahren⁶⁾.

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

¹⁾ A. **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⁾ M. **40**, 356 (1919).

⁴⁾ Schlenk, Weickel und Herzenstein, A. **372**, 4 (1910).

⁵⁾ J. pr. (2) **65**, 249 (1902).

⁶⁾ B. **15**, 1694 (1882).

Substanz enthält, und in eine zweite Durchbohrung ein weites, gebogenes Glasrohr. Dieses kommuniziert zunächst mit einem Druckregulator und letzterer mit einer Pumpe.

Beim Gebrauch gibt man in den Zylinder einige Kubikzentimeter flüssiges Schwefeldioxyd, in das die Thermometerkugel eintaucht, und evakuiert nun mit der 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 rasch 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 Stehzyylinder, so daß er in diesem frei schwebt, und

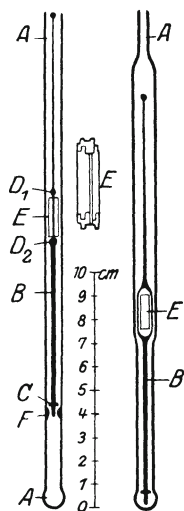


Fig. 87 I. Fig. 87 II.
Apparat von Stock.

gibt in den abgeschlossenen 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. Man verfährt alsdann für Substanzen, die unter -50° schmelzen, nach Stock¹⁾ folgendermaßen: In dem 6 mm weiten, dünnwandigen Außenrohr *A* (Fig. 87), welches unten zu einer kleinen Kugel von größerer Wandstärke erweitert und oben mit einer zum Destillieren im Vakuum eingerichteten Apparatur durch Verkitten oder Verblasen verbunden ist, befindet sich der frei bewegliche Glaskörper *B*. Er ist aus einem 2 mm starken Glasstab hergestellt, trägt etwas über seinem unteren Ende vier ein Kreuz bildende Ansätze *C*²⁾, in der Mitte zwei knopfartige Verdickungen *D*₁ und *D*₂ und läuft oben in einen als Zeiger dienenden Glasfaden aus. Die Länge der Ansätze *C* ist so bemessen, daß sie *B* reibungslose Führung in *A* geben. Zwischen *D*₁ und *D*₂ befindet sich ein kleiner Eisenzylinder *E*, der aus wenige Zehntel Millimeter starkem Eisenblech hergestellt ist und durch einige nach innen umgebogene Zähne (vgl. die Nebenzeichnung) zwischen *D*₁ und *D*₂ festgehalten wird. *E* und *B* lassen sich durch einen über *A* geschobenen kleinen Elektromagneten³⁾ in *A* auf und nieder bewegen.

¹⁾ B. 50, 156 (1917).

²⁾ Die Ansätze sind nicht ganz am Ende von *B* angebracht, damit sie nicht abbrechen, wenn *B* einmal unsanft gegen den Boden von *A* stößt.

³⁾ Brauchbar ist ein Elektromagnet, wie er bei Beckmannschen Gefrierpunktsbestimmungsapparaten mit elektromagnetischem Rührer verwendet wird (zu beziehen z. B. von Universitätsmechaniker Gustav Hildebrandt, Leipzig, Brüderstraße 34). Die Wirkung des Magneten kann durch Einschieben zweier *A* angepaßten Eisenstückchen zwischen die Backen des Magneten vergrößert werden. Erforderliche Spannung: 4 Volt.

Vor einer Schmelzpunktsbestimmung hebt man *B* mittels des Magneten so hoch, daß sich das Glaskreuz mindestens 8 cm über dem Boden von *A* befindet. Man destilliert bei evakuierter Apparatur eine passende Menge der Substanz derartig in *A* hinein, daß sie sich in fester Form als Ring (*F* in Fig. 87 I) einige Zentimeter unterhalb des Endes von *B* ansetzt. Zu diesem Zweck taucht man *A* etwa 5 cm tief in flüssige Luft, die einen kleinen Vakuumbeker bis dicht zum Rande füllt; dies bewirkt die Bildung eines ziemlich scharf begrenzten dicken Ringes. Nach Beendigung des Destillierens hebt man das Luft-Kühlbad so weit, daß sich auch der untere Teil von *B* abkühlt, und senkt *B*, bis es mit dem Kreuz auf dem Substanzring ruht. In diesem Zustand ist der Apparat in Fig. 87 I dargestellt. Man bezeichnet auf *A* die Stellung der Zeigerspitze. Nach Entfernung des Magneten wird die flüssige Luft durch ein anderes geeignetes Kühlbad (Alkohol-, Pentanbad, gekühlter Metallblock in einem Vakuumgefäß) ersetzt, dessen Temperatur mindestens mehrere Grade unter dem Schmelzpunkt der Substanz liegen muß. Unter dauerndem Rühren steigert man die Temperatur des Kühlbades möglichst langsam. Sobald die Schmelztemperatur erreicht ist, schmilzt die *A* anhängende Substanzschicht, und Substanzring und *B* gleiten nach unten. Der Augenblick, in dem dies geschieht, ist durch Beobachten des aus dem Kühlbad herausragenden Zeigerendes bequem und scharf zu erkennen; man liest die Temperatur ab, sobald sich der Zeiger in Bewegung setzt.

Falls zu befürchten ist, daß *E* mit der Substanz reagiert, benutzt man den Apparat in der durch Fig. 87 II wiedergegebenen Form. Hier ist *E* in ein dünnwandiges, schwach evakuiertes Glasröhrchen eingeschmolzen und dadurch der Einwirkung der Substanz entzogen. *A* ist im mittleren Teil etwas erweitert. Einige außen an der Glashülle des Eisenzylinders angebrachte Glasknöpfchen sorgen für gleichmäßigen Zwischenraum zwischen der Glashülle und *A*, so daß sich das Ein- und Abdestillieren ohne Störung vollzieht. Das Wiederverdampfen der Substanz im Vakuum darf nicht zu schnell geschehen, damit *B* nicht von den Dämpfen in die Höhe geschleudert und zerbrochen wird. Bei Apparatform II macht man das engere, an *A* anschließende Rohr so lang, daß der zerbrechliche Zeiger darin Platz hat, ohne oben anzustoßen.

Das Verfahren arbeitet so genau, daß wiederholte Schmelzpunktsbestimmungen mit derselben Substanz nur um etwa $\frac{1}{10}^\circ$ voneinander abweichende Zahlen geben.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß bei dieser Art Schmelzpunktsbestimmung die Temperatur des beginnenden Schmelzens gemessen wird und daß man das Verfahren zur Feststellung eines etwaigen Schmelzintervalls bei nicht einheitlichen Substanzen abändern muß. Dies ließe sich etwa so machen, daß man durch Ausbildung des unteren Endes von *B* zu einem kleinen Stempel und durch genaue Verfolgung der Zeigerbewegung den Zeitpunkt beobachtet, in dem der Stempel den Boden von *A* eben berührt, also keine festen Teile mehr in der Schmelze vorhanden sind.

Schmelzpunktsbestimmung niedrig schmelzender Substanzen mittels Luftthermometer: Haase, B. 26, 1052 (1893). — Tensions-thermometer: Stock, Henning und Kuss, B. 54, 1119 (1921) für Temperaturen unter $+25^\circ$.

Anwendung eines Konstantan-Kupferpaars und Galvanometers: Guttman, Proc. 21, 206 (1905).

Zur Schmelzpunktsbestimmung klebriger Substanzen,

die sich schwer in ein Capillarröhrchen bringen lassen, kann man nach Kuhara und Chikashigé¹⁾ die Substanz zwischen den beiden Hälften eines Deckgläschens zerdrücken, die man in ein umgebogenes und, wie Fig. 88 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 Korkes und Thermometers in ein größeres, mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas gehängt wird.

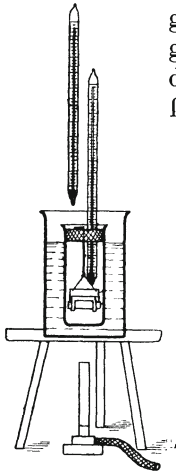


Fig. 88. Apparat von Kuhara und Chikashigé.

Schmelzpunktsbestimmung von Substanzen salbenartiger Konsistenz.

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

Verfahren von Le Sueur und Crossley²⁾ (Fig. 89).

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 $\frac{3}{4}$ mm betragen darf. Dann wird von der Substanz so viel eingefüllt, daß das untere 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 wird der Punkt notiert, bei dem man Flüssigkeit in der Capillare aufsteigen sieht.

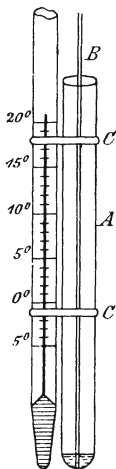


Fig. 89. Schmelzpunktsbestimmung nach Le Sueur und Crossley.

Verfahren von Kopp³⁾ und Cook⁴⁾.

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 die Probe auf Quecksilber und bedeckt mit einem aus dünnem Glas geblasenen Trichterchen, um Luftwechsel und Abkühlung von außen her zu verhüten.

Verfahren von Pohl⁵⁾, 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, A. chim. anal. appl. **13**, 397 (1899). —

Verfahren von Thorp, Pharm. J. (4) **30**, 204 (1910). —

Andere namentlich für technische Zwecke dienende Methoden siehe Benedikt, Anal. der Fette und Wachsarten,

3. Aufl., S. 96ff.

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

²⁾ Soc. Ind. **17**, 988 (1898). ³⁾ B. **5**, 645 (1872). ⁴⁾ Proc. **13**, 74 (1896).

⁵⁾ Siehe dazu Halla, Öst. Ch. Ztg. (2) **13**, 29 (1910). — Meldrum, Ch. News **108**, 199, 223 (1913). — Knapp, Soc. Ind. **34**, 1121 (1915).

Hülseboesch¹⁾ bringt die Substanz in ein auf Wasser schwimmendes, uhrglasförmiges Aluminiumschälchen und beobachtet mit der Lupe.

Für höher schmelzende Substanzen dient Quecksilber bzw. Weichlot²⁾.

Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop.

Sehr geringe Substanzmengen werden nach Lehmann³⁾ und Loviton⁴⁾ unter dem mit heizbarem Objektisch versehenen Mikroskop untersucht.

Nach V. Goldschmidt⁵⁾ 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 Vorländer⁶⁾ mit der Untersuchung organischer 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 kristallinisch-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: — COOH	Azoverbindungen: — N = N —	— O · CH ₃ — O · C ₂ H ₅
α-ungesättigte Säuren und Säureester: — C = C · COOH (R)	Azoxyverbindungen: — N — N — \ O /	— O · C ₃ H ₇ — O · CO · CH ₃
Methylketone: — C : O · CH ₃	Arylidenamine und Azine: — C = N —	— O · CO · C ₆ H ₅ — O · COO · C ₂ H ₅
α-ungesättigte Ketone: — C = C · C : O · R	Arylidenoxamine: — C — N — \ O /	— NH ₂ — N(CH ₃) ₂
ungesättigte Phenoläther: — C = C — OR	Nitrile: — C ≡ N	— NO ₂ — C ₆ H ₅
Cholesterin- [Phytosterin- ⁷⁾] Derivate: — C = C —		

¹⁾ Ph. C.-H. **37**, 231 (1892).

²⁾ Havas, Ch. Ztg. **36**, 1438 (1912). — Grandmougin und Smirous, B. **46**, 3431 (1913).

³⁾ 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).

⁴⁾ Bull. (2) **44**, 613 (1885).

⁵⁾ Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg, N. F. **5**, 2. Heft (1893). — Z. Kryst. **28**, 169 (1897).

⁶⁾ B. **39**, 803 (1906); **40**, 1415, 1970, 4527 (1907). — Vorländer und Gahren, B. **40**, 1966 (1907). — Z. phys. **57**, 357 (1907).

⁷⁾ Jäger, Koninkl. Akad. Amsterdam **1907**, 481, 483.

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 obigen 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 verschiedene 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.

Weiteres über krystallinisch-flüssige Substanzen und eine vollständige Literaturübersicht: Vorländer, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge von Ahrens, **12**, Heft 9/10 (1908).

Schmelzpunktsbestimmung mittels des elektrischen Stroms.

Löwe hat zuerst vorgeschlagen¹⁾, zur Schmelzpunktsbestimmung die Tatsache zu verwerten, daß der elektrische Strom eines schwach wirkenden Elements bei geschlossener Kette einen in den Kreis eingeschalteten kleinen elektromagnetischen Wecker in Tätigkeit versetzt. Wird dagegen bei geschlossener Kette ein mit einer nichtleitenden Substanz überzogener Platindraht eingeschaltet, so ist der Strom unterbrochen, und erst beim Schmelzpunkt beginnt der Wecker zu läuten.

Der Apparat zu diesem Verfahren wurde von Wolf²⁾ verbessert. Krüss brachte noch weitere kleine Abänderungen an³⁾, und Maler⁴⁾ skizziert die Vorrichtung, die im Laboratorium der Handelsbörse in Paris gebraucht wird. Endlich ist die wiederholt beschriebene Methode von Christomanos⁵⁾, Van den vyver⁶⁾, Chercheffsky⁷⁾, Dowzard⁸⁾, Mafezzoli⁹⁾, Thierry¹⁰⁾ und Limbourg¹¹⁾ nochmals erfunden worden.

In eine auf dem Sandbad zu erhaltende, mit Quecksilber gefüllte, etwa 100 cem fassende zweihalsige Flasche *A* ist einerseits das Thermometer *C* und ein zur Batterie *E* und Klingel *D* führender Platindraht *f*, andererseits 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).

¹⁾ Dingl. **201**, 250 (1872). ²⁾ Arch. **206**, 534 (1876).

³⁾ Z. f. Instrum. **3**, 326 (1884). ⁴⁾ Analyst **15**, 85 (1889).

⁵⁾ B. **23**, 1093 (1890). — Z. anal. **31**, 551 (1892), woselbst ein Literaturverzeichnis.

⁶⁾ Rev. de chim. anal. **1897**, 104; vgl. Poulenc, Les nouveautés chimiques **1898**, 67.

⁷⁾ Ch. Ztg. **23**, 597 (1899).

⁸⁾ Ch. News **79**, 150 (1900).

⁹⁾ Progresso **28**, 100 (1901).

¹⁰⁾ Arch. sc. phys. nat. Genève **20**, 59 (1905).

¹¹⁾ Ch. Ztg. **32**, 151 (1908).

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 eintaucht¹⁾.

Hodgkinson²⁾ 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. 91).

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

A 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.

Kutscher und Otori³⁾ benutzen einen Quarzkolben, der direkt erhitzt werden kann.

Man kann auch oftmals den „Explosionspunkt“ nach der Methode von Kopp und Cook⁴⁾ bestimmen.

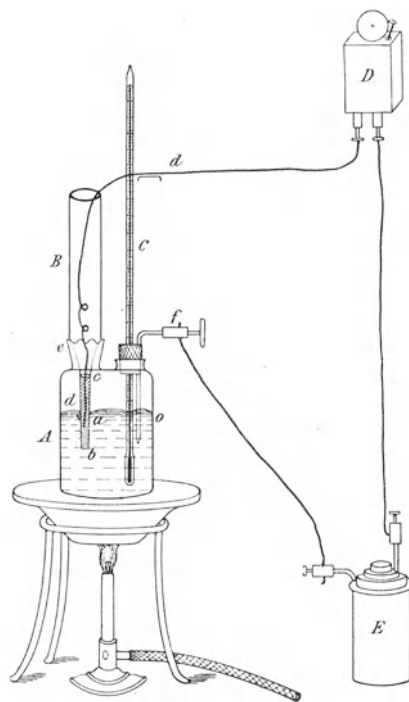


Fig. 90. Apparat von Christomanos.

Schmelzpunktsbestimmung hygroskopischer Substanzen⁵⁾.

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.

Zur Schmelzpunktsbestimmung der sehr hygroskopischen wasserfreien Naphthalin- β -sulfosäure verfährt Witt⁶⁾ folgendermaßen:

Geringe Mengen des Hydrats der Säure werden in ein Röhrchen gebracht, das an einem Ende zu

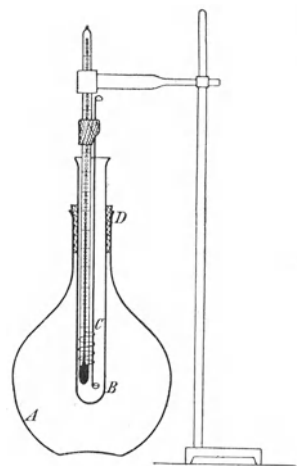


Fig. 91.
Apparat von Hodgkinson.

¹⁾ Dimroth, B. **40**, 2381 (1907).

²⁾ Ch. News **71**, 76 (1894).

³⁾ Z. physiol. **42**, 193 (1904).

⁴⁾ S. 134.

⁵⁾ Hübner, A. **223**, 240 (1884).

⁶⁾ B. **48**, 759 (1915).

einer kleinen Kugel aufgeblasen ist. Das Röhrechen wird im Toluolbad erhitzt, während gleichzeitig mittels einer Capillare trockne Luft durchgeleitet wird.

Nach einer Stunde wird es zugeschmolzen. Die nunmehr entwässerte Sulfosäure erstarrt beim Erkalten und nun kann der Schmelzpunkt in gewohnter Weise bestimmt werden.

Backer benutzt ¹⁾ für hygroskopische Substanzen, die andauerndes Erhitzen nicht vertragen, einen H-förmigen Glasapparat (Fig. 92). In den 4 mm weiten Ast wird die Substanz gebracht und derselbe hierauf ausgezogen und zugeschmolzen. Der andere, ca. 10 mm weite Ast wird 2 cm hoch mit Phosphor-pentoxyd gefüllt, capillar ausgezogen und mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Evakuieren zugeschmolzen. Man wartet mit der Schmelzpunktsbestimmung noch mindestens 24 Stunden. Auf diese Art wurde der Smp. der Sulfopropion-säure bestimmt, die außergewöhnlich hygroskopisch ist.

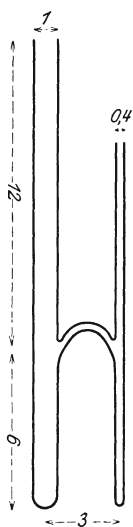


Fig. 92. Apparat von Backer.

Schmelzpunktsbestimmung mittels des „Bloc Maquenne“.

Dieses in Frankreich viel geübte Verfahren ²⁾ ist von Maquenne angegeben worden ³⁾.

An Stelle des Flüssigkeitsbads wird ein Parallelepiped aus Messing (Fig. 93) benutzt, 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

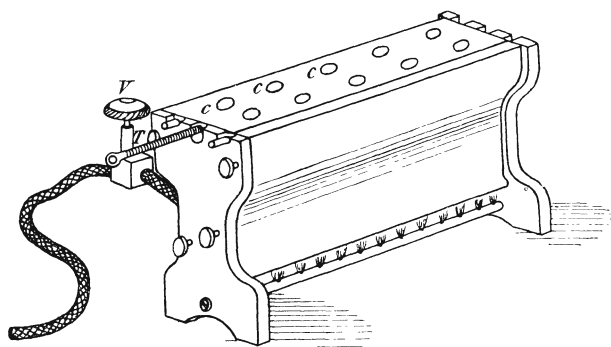


Fig. 93. „Bloc Maquenne“.

eine ungefähre Schmelzpunktsbestimmung und bringt hierauf das Thermometer so an, daß die Stelle der Skala, die dem zu erwartenden Schmelzpunkt entspricht, eben aus dem Block herausragt. Die Substanz gibt man dann in das der Thermometerkugel zunächst liegende Grübchen. Man erhitzt rasch bis ungefähr 10° unter den ungefähren Schmelz-

punkt und steigert dann die Temperatur nur mehr sehr langsam. Hat man zersetzliche Substanzen, so gibt man sie erst jetzt auf das Metall. Man erfährt so direkt korrigierte Schmelzpunkte, kann auch leicht zersetzliche und explosive Verbindungen untersuchen, weniger gut stark sublimierende ⁴⁾.

¹⁾ Ch. W. **16**, 1564 (1919).

²⁾ Freundler und Dupont, Manuel S. 32. — Tetny, Bull. (3) **27**, 184 (1902). — Tanret, C. r. **147**, 75 (1908). ³⁾ Bull. (2) **48**, 771 (1887); (3) **31**, 471 (1904).

⁴⁾ Tollens und Müther, B. **37**, 313 (1904) und Hesse, B. **37**, 4694 (1904) haben mit dem Apparat keine befriedigenden Erfahrungen gemacht.

Apparat von Hermann Thiele¹⁾.

In ähnlicher Weise wie Maquenne vermeidet H. Thiele die Unbequemlichkeiten eines Flüssigkeitsbads. Sein Apparat gestattet indes nur die Bestimmung unkorrigierter Schmelzpunkte. Die Konstruktion ist aus Fig. 94 ohne weitere Beschreibung verständlich.

Ermittlung des korrigierten Schmelzpunkts.

Die nach den verschiedenen 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 Thermometers zu überzeugen²⁾.

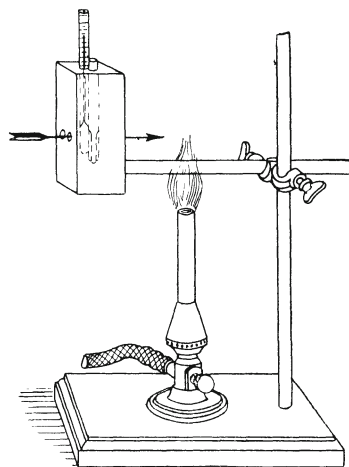


Fig. 94. Apparat von H. Thiele.

Zur Korrektur für den herausragenden Faden können die S. 149 bis 151 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 gleichartigen 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 zu korrigieren ist.

Im folgenden ist eine Anzahl korrigierter Schmelzpunkte von hinreichend leicht zugänglichen Substanzen zusammengestellt³⁾.

Schmelzpunkt:	Substanz:
13.0°	ParaxyloL,
23.0°	Diphenylmethan,
39.0°	Benzoessäureanhydrid,
49.4°	Thymol,
62.6°	Palmitinsäure,
80.0°	Naphthalin,
90.0°	m-Dinitrobenzol,
103.0°	Phenanthren,
114.2°	Acetanilid,
121.2°	Benzoessäure,
132.6°	Carbamid,
147.7°	o-Nitrobenzoessäure,
159.0°	Salicylsäure,
170.5°	Benzoylphenylhydrazin,
182.7°	Bernsteinsäure,
190.3°	Hippursäure,
201.7°	Borneol,

¹⁾ Z. ang. **15**, 780 (1902). — Siehe auch Derlin, Ap. Ztg. **25**, 433 (1910). — Hantzsch und Schwiete, B. **49**, 213 (1916).

²⁾ Siehe dazu auch van der Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin, Bornträger (1920), 31. ³⁾ Vgl. Reissert, B. **23**, 2242 (1890).

Schmelzpunkt:	Substanz:
216.5°	Anthracen,
229.0°	Hexachlorbenzol,
240.0°	Carbanilid,
252.5°	Oxanilid,
271.0°	Diphenyl- α - γ -diazipiperazin,
285.6°	Anthrachinon,
317.0°	Isonicotinsäure,
354.0°	Acridon,
402.0°	Dekacyclen.

Schmelzpunktsregelmäßigkeiten¹⁾.

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 hat die symmetrischer gebaute den höheren Schmelzpunkt.

In der aromatischen Reihe schmelzen daher im allgemeinen die 1·4- und die 1·3·5-Derivate am höchsten.

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

Äthylenverbindungen schmelzen höher als die isomeren Äthylidenverbindungen.

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

2. Die Schmelzbarkeit ist um so geringer, je verzweigter die Kohlenstoffkette ist.

3. In homologen Reihen²⁾ 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.

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

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

5. Der Schmelzpunkt sinkt bei Ersatz von Hydroxyl- oder Aminowasserstoff durch Methyl³⁾.

Methylester schmelzen höher als ihre nächsten Homologen⁴⁾.

¹⁾ Petersen, B. **7**, 59 (1874). — Nernst im Neuen Handw. d. Ch. von Fehling **6**, 258. — Marckwald in Graham-Otto I, **3**, 505. — Markownikoff, A. **182**, 340 (1876). — Baeyer, B. **10**, 1286 (1877). — Linz, B. **12**, 582 (1879). — Schultz, A. **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). — Forcrand, C. r. **172**, 31 (1921). — Berner und Riiber, B. **54**, 1949 (1921).

²⁾ Siehe hierzu Biach, Z. phys. **50**, 43 (1904).

³⁾ So schmelzen die Methylamide niedriger als die Amide. Franchimont, Kon. Amst. Proc. **16**, 376 (1913).

⁴⁾ Der Anisoylterephthalsäuredimethylester [Giese, Diss. Straßburg (1903), 28] und der o-Cyanbenzoesäuremethylester [Hoogewerff und Van Dorp, Rec. **11**, 96 (1892)] schmelzen niedriger als die resp. Athylester.

6. Bei Substitution durch Halogen steigt der Schmelzpunkt mit dem Atomgewicht des eintretenden Atoms, falls nicht der Substituent an ein C-Atom tritt, das schon an Halogen gebunden 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 Anhydride¹⁾ niedriger zu schmelzen als die entsprechenden Carbonsäuren, bei den Sulfosäuren schmelzen dagegen die Anhydride am höchsten²⁾.

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 genügend Substanz verfügt, die Methode der Destillation an und bezeichnet als Siedepunkt die Temperatur, bei der das Thermometer während nahezu der ganzen Operation konstant bleibt.

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

Andererseits wird eine, wenn auch oft geringfügige, Veränderung der Substanz während des andauernden Siedens (durch Zersetzung, Polymerisation usw.) unvermeidlich sein, ebenso wie sich Überhitzen des Dampfes am Schluß der Operation kaum vermeiden läßt. Dadurch wird die Destillationstemperatur schließlich über den eigentlichen Siedepunkt steigen.

¹⁾ Anhydride, die höher schmelzen als die zugehörigen Säurehydrate: Auwers, B. **28**, 1130 (1895). — Fichter und Merckens, B. **34**, 4176 (1901). — Der Nitroopiansäure-*ψ*-Ester schmilzt höher als die zugehörige Säure: Fink, Diss. Berlin (1895), 39. — Rušnow, M. **24**, 797 (1903). — Kušy, M. **24**, 800 (1903). — Wegscheider, M. **29**, 713 (1908). — Diese Erscheinung bildet bei den Halogenphthalsäuren die Regel.

²⁾ Hans Meyer und Schlegel, M. **34**, 561 (1913).

Es ist daher im allgemeinen besser, die Flüssigkeit in einem mit angeschmolzenem Rückflußkühler versehenen, z. B. dem L. Meyerschen Kölbchen¹⁾ (Fig. 95) 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 Kolbens²⁾.

Zur Verhinderung des stoßweisen Siedens, „Siedeverzugs“, bringt man in das Kölbchen einige Platinschnitzel, Granaten, Porzellanschrott od. dgl. Geeignet für diesen Zweck sind auch die Magnesia-Siedestäbchen³⁾.

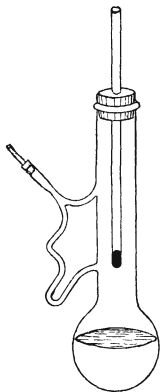


Fig. 95.
Siedekolben
nach L. Meyer.

Apparat von Paul und Schantz⁴⁾.

In das Siedegefaß, das aus einem starkwandigen Probierröhr von etwa 18 cm Höhe und 20 mm lichter Weite besteht, wird eine ungefähr 3 cm hohe Schicht von Triergranaten von 2 bis 2.5 mm Korngröße und hierauf so viel von der zu prüfenden Flüssigkeit gebracht, daß ihre Oberfläche ungefähr 3.5 cm über den Granaten liegt. (Etwa 15 ccm.) Auf diesem Siedegefaß wird der Siedeaufsatz befestigt.

Er besteht aus einem Dampfrohre von etwa 11 mm lichter Weite und 23 cm Höhe, dessen oberer Teil von dem angeschmolzenen Dampfmantel von etwa 20 mm Weite und 20—22 cm Länge umgeben ist. Dieser Dampfmantel ist an der Stelle, wo er im Probierröhr befestigt ist, etwas verjüngt. Die ringförmige Anschmelzstelle, die in der Abbildung als ringförmige Zwischenwand bezeichnet ist, teilt den Dampfmantel in einen oberen und einen unteren Teil und liegt etwa 14 cm über dem unteren Rand des Dampfrohres. Das obere, etwas verjüngte Ende des Dampfmantels ist mit einem Kork verschlossen, in dem das Thermometer befestigt wird. Unmittelbar über der ringförmigen Zwischenwand ist ein Abflußrohr für die kondensierte Flüssigkeit angebracht, das vor dem Einmünden in den unteren Teil des Dampfmantels etwas nach unten gebogen ist, damit sich ein Tropfen darin sammeln kann, der das Aufsteigen von Dampf durch dieses Abflußrohr verhindert. Auf der gegenüberliegenden Seite des Dampfmantels befindet sich der etwas nach oben gebogene Seitenstutzen, in dem der ungefähr 10 cm lange Kühler befestigt wird. Das Siedegefaß steht in der Mitte einer Asbestplatte, die an dieser Stelle eine

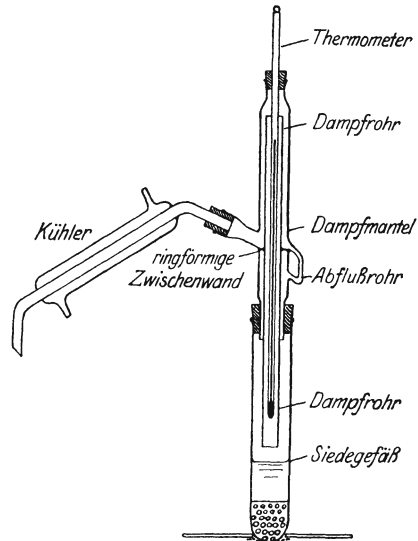


Fig. 96.
Apparat von Paul und Schantz.

¹⁾ Neubeck, Z. phys. **1**, 652 (1887).

²⁾ Richards und Mathews, Am. soc. **30**, 1282 (1908).

³⁾ Von der Verein. Magnesiakompagnie u. Ernst Hildebrandt A. G. in Berlin-Pankow.

⁴⁾ B. **47**, 2285 (1914). — Arch. **257**, 87 (1919). — Schimmel & Co., Ber. **1919**, II, 101. — Rechenberg und Brauer, Z. phys. **95**, 184 (1920).

runde Öffnung von 2 cm Durchmesser hat. Diese Öffnung ist von unten durch ein Messingdrahtnetz verschlossen. Die Asbestplatte ist so groß zu wählen (etwa 10 cm Durchmesser), daß die strahlende Wärme des Brenners vom Thermometer abgehalten wird. Es empfiehlt sich, besonders bei über 100° siedenden Flüssigkeiten, das Siedegefäß mit einem Luftmantel von 5 cm Durchmesser und 22 cm Höhe zu umgeben. Das Thermometer ist so weit in das Dampfrohr einzuführen, daß der Quecksilberfaden vollständig vom strömenden Dampf umgeben ist. Die Flammenhöhe ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit eben lebhaft siedet.

Soll zur Charakterisierung (Identifizierung) eines Stoffes dessen Siedepunkt bei gleichbleibender Zusammensetzung bestimmt werden, so bringt man den Kühler in die aufrechte Stellung, so daß er als Rückflußkühler wirkt, und senkt das Thermometer so weit herab, daß sich das Quecksilbergefäß mindestens 5 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Da es in diesem Falle darauf ankommt, daß die kondensierte Flüssigkeit möglichst vollständig in das Siedegefäß zurückfließt, ist es wünschenswert, daß das Abflußrohr unmittelbar über der ringförmigen Zwischenwand des Dampfmantels angebracht und daß der Seitenstutzen etwas nach oben gebogen ist. Wenn durch die Siedepunktsbestimmung der Reinheitsgrad einer Flüssigkeit bei der fraktionierten Destillation festgestellt werden soll, wird der Kühler nach unten gedreht, so daß die Flüssigkeit abdestilliert. Das Quecksilbergefäß des Thermometers soll sich hierbei in dem unteren Teil des Dampfrohres befinden, da es in diesem Falle zweckmäßig ist, die Temperatur des Dampfes kennenzulernen.

Zur

Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen

empfehlte Pawlewski¹⁾ ähnlich wie bei der Schmelzpunktsbestimmung vorzugehen.

Ein Kölbchen *K* (Fig. 97) von 100 ccm Kapazität ist, je nach der Höhe des zu erwartenden Siedepunkts, mit Glycerin, Schwefelsäure oder einer anderen geeigneten Badflüssigkeit (S. 124) beschickt. In seinem Hals befindet sich ein Stopfen mit engem Seitenkanal und einer Öffnung in der Mitte, durch die ein dünnwandiges Probierringlas *E* (15—20 cm lang, 5—7 mm breit) geht. Das untere, geschlossene Ende dieses Probierringlases 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—1,5 ccm) der Flüssigkeit und befestigt darüber ein Thermometer. Das Quecksilber steigt beim Erwärmen 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 Siwoloboff²⁾.

Man führt einen Tropfen der reinen Substanz in die Glasröhre (Fig. 98) ein und bringt dazu ein Capillarröhrchen, das knapp vor dem unteren Ende

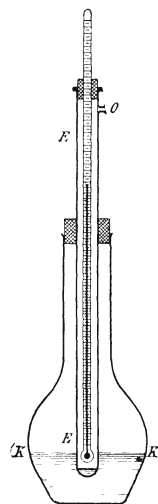


Fig. 97. Siedepunktsbestimmung nach Pawlewski.

¹⁾ B. 14, 88 (1881). — Siehe ferner Gross und Wright, J. Ind. Eng. Chem. 13, 701 (1921).

²⁾ B. 19, 795 (1886). — Schmidt, Arch. 252, 122 (1914). — Tschitschibabin und Jelgasin, B. 47, 1848 (1914).

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 Richter¹⁾ am besten ein Luftbad, und erwärmt. Ehe der Siedepunkt erreicht wird, entwickeln sich aus dem Capillarröhrchen einzelne Luftbläschen, die sich 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. 98.
Methode von
Siwoloboff.

Etwas anders gehen Perkin und O'Dowd²⁾ vor. Sie schmelzen die Capillare an ihrem oberen 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 Biltz³⁾ 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 evtl. die Bestimmung im mit Wasserstoff oder Kohlendioxyd gefüllten Röhrchen vor.

Mikro-Siedepunktsbestimmung nach Emich⁴⁾.

Man beschickt eine Glascapillare mit dem Flüssigkeitströpfchen und erwärmt sie in einem Bade wie bei einer Schmelzpunktsbestimmung. Sorgt man nach Schleiermacher dafür, daß sich im untersten Teil des Röhrchens von Anfang an eine winzige Gasblase befindet, so gibt diese beim Siedepunkt Anlaß zur Bildung einer Dampfblase, die das Röhrchen so weit erfüllt, als es im Bade steckt.

Aus einem gut gereinigten Biegerohr stellt man durch wiederholtes Ausziehen ein Röhrchen I (Fig. 99) her, das 7–8 cm lang ist und bei 0.6–1.2 mm Durchmesser etwa 0.1 mm Wandstärke besitzt. Es ist beiderseits offen, und das eine Ende ist zu einer recht feinen und etwa 2 cm langen Spitze verengt. Taucht man diese in einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, so steigt sie langsam auf, und zwar wird es je nach der Zähigkeit eine halbe bis mehrere Minuten dauern, bis die erforderliche Substanzmenge von rund einem halben Kubik millimeter eingetreten ist und den verjüngten (kegelförmigen) Teil angefüllt hat. Hierauf wird das Ende der capillaren Spitze durch Ausziehen oder auch wohl durch bloße Berührung mit einem Flämmchen zugeschmolzen. (Der winzige Verlust, den man dabei durch Verspritzen erleidet, kommt nicht in Betracht.) Durch diese Art des Zuschmelzens erreicht man, daß sich in der Spitze der Capillare ein Gasbläschen bildet.

Für das Gelingen des Versuchs ist es hierbei notwendig, daß das Volumen des Bläschens verschwindend klein sei gegenüber dem der später entstehenden Dampfblase. Für die schon angegebenen Dimensionen und für eine Weite der capillaren Spitze von 0.05–0.1 mm hat sich eine Länge des Bläschens von

¹⁾ Pharm. Ztg. **56**, 436 (1911).

²⁾ Ch. News **97**, 274 (1908).

³⁾ B. **30**, 1208 (1897).

⁴⁾ M. **38**, 219 (1917).

etwa einem Millimeter als entsprechend erwiesen. Natürlich kann es auch kürzer und dafür dicker sein. Nach unten zu kann man kaum eine Grenze angeben, wenigstens haben sich Bläschen von etwa 0.1 mm Durchmesser noch als völlig ausreichend gezeigt.

Ist das Bläschen zu groß ausgefallen, so kann man sich unter Umständen wohl durch Zentrifugieren des Röhrchens helfen, indem man so einen Teil der Gasmasse entfernt. Gewöhnlich wird sie aber dabei ganz verschwinden, und es ist einfacher, wenn man ein neues Röhrchen beschickt. Um dabei möglichst wenig Substanz zu verlieren, wird das mißlungene Röhrchen abgeschnitten und stumpf umgebogen; hierauf bringt man es (vgl. Fig. 99V) in ein kleines Proberöhrchen und schleudert den Tropfen mittels der Zentrifuge¹⁾ hinein; nun kann er neuerdings mittels eines Röhrchens aufgesogen werden usw.

Die angegebenen Größenverhältnisse überprüft man mit einer guten Lupe und einem feinen Millimetermaßstab.

Das vorbereitete Siederöhrchen wird nach Art eines Schmelzpunktröhrchens an ein Thermometer geklebt und in das Bad eingesenkt, in dem die Heizflüssigkeit mindestens 4—5 cm hoch steht.

Als Rührer dient ein Glasröhrchen von der bekannten Form (Fig. 99 VI). Zuerst kann rasch erhitzt werden; sobald sich aber

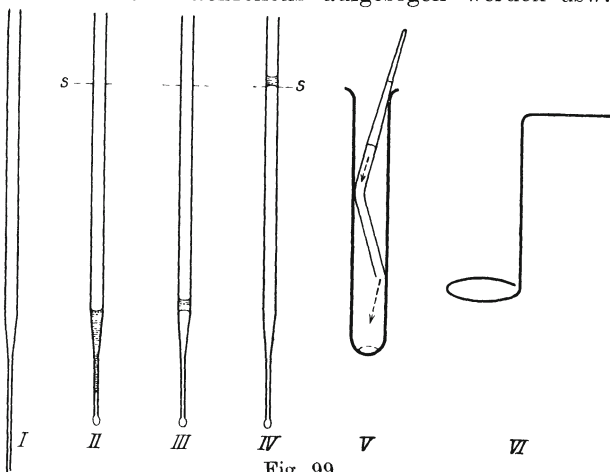


Fig. 99.

Mikro-Siedepunktsbestimmung.

das Bläschen stark vergrößert (vgl. Fig. 99 III) und der Tropfen unruhig zu werden beginnt, erhitzt man langsam und rührt fleißig. Der Tropfen hebt sich, endlich steigt er bis zum Spiegel *SS* der Badflüssigkeit, und damit ist der Siedepunkt erreicht. Oft kann man nachher durch Abkühlenlassen den Tropfen zum Fallen, durch neuerliches Erhitzen wieder zum Steigen bringen und so an einem und demselben Röhrchen eine Reihe von Ablesungen vornehmen. Mitunter wird es allerdings vorkommen, daß bei diesen Versuchen ein neuer Tropfen in größerer Höhe kondensierend eine Luftblase einschließt. Dann ist die Beobachtung natürlich abzubrechen. Bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Äthyläther, steigt der Tropfen mitunter nicht als zusammenhängende Säule auf; dann wird aber beim Siedepunkt ein richtiges Aufperlen beobachtet.

Die Schmelzpunktsbestimmung kann mit der Siedepunktsbestimmung vereinigt werden, doch ist es in diesem Fall notwendig, die geschmolzene Substanz in das Siederöhrchen einzufüllen (und nicht etwa das Pulver, das zu große Luftblasen bilden würde). Damit das Zuschmelzen der capillaren Spitze leicht gelingt, ist das Rohrende bis über den Schmelzpunkt zu erwärmen, am einfachsten, indem man es mittels eines heißen Blechs unterstützt.

Mit einem halben Kubikmillimeter (einem halben Milligramm) wird man leicht auskommen; besitzt man genügend Substanz, so mögen wohl auch 1—2 mg verwendet werden, es können aber auch Bestimmungen mit rund einem Zehntel-

¹⁾ Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden (1911), 49ff. und Z. anal. **54**, 494 (1915).

milligramm ausgeführt werden. Wo es sich um Identitätsbestimmungen handelt, kann das Miterhitzen eines Vergleichsröhrchens, das mit der bekannten Substanz beschickt ist, empfehlenswert sein. Die Bestimmungsmethode besitzt gewisse Nachteile: erstens gibt sie nicht über den Verlauf, sondern nur über den Beginn des Siedens Aufschluß, kann daher zweitens nur für reine Substanzen verwertet werden, und drittens ist sie nur bei gewöhnlichem Druck ausführbar.

Das

Verfahren von Smith und Menzies¹⁾ (Fig. 100)

dient ebenfalls zur Siedepunktsbestimmung kleiner Substanzmengen. Man kann damit auch den Verdampfungspunkt fester, ungeschmelzbarer Substanzen bestimmen, wofür bisher nur ein sehr unvollkommenes Verfahren von V. Meyer und Harris²⁾ 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 Dampfdruckbestimmung³⁾ gestalten.

Eine kleine Glaskugel mit 3—4 cm langer Capillare von nicht unter 1 mm Durchmesser *A* wird, wie S. 199 angegeben, zur Hälfte mit der 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.

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 Anheizen 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. 153.

Bestimmung des normalen (korrigierten) Siedepunkts.

Da der Siedepunkt vom Druck 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.

¹⁾ Am. soc. **32**, 897 (1910). ²⁾ B. **27**, 1482 (1894). ³⁾ Siehe S. 153.

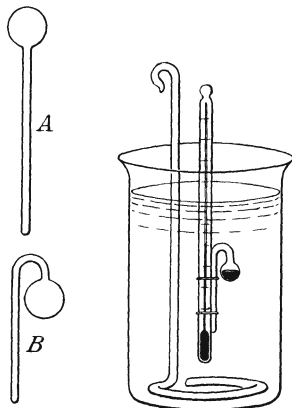


Fig. 100. Verfahren von Smith und Menzies.

Bestimmung des Siedepunkts unter Reduktion des Barometerstands auf 760 mm.

Zu diesem Behuf sind verschiedene Apparate angegeben worden: L. Meyers Druckregulator¹⁾ gestattet den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen; Staedel und Hahn²⁾ haben einen Apparat konstruiert, mit dem man Destillationen bei Über- und Unterdruck vornehmen kann. Schumann³⁾ hat dazu Verbesserungen angegeben. Ein weiteres Verfahren rührt von Krafft⁴⁾.

Am bequemsten arbeitet man nach Bunte⁵⁾ folgendermaßen:

Der Apparat besteht (Fig. 101, 102) 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 Durchmesser und 3. aus einem kreuzförmigen Rohr, das mit der Wasserleitung in Verbindung steht.

Die Mündung der Druckflasche ist durch einen 3 fach gebohrten Kautschukstopfen verschlossen; in die eine Durchbohrung führt ein Knie-

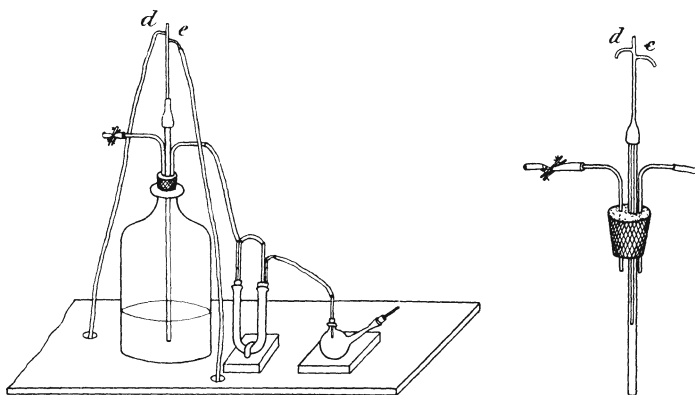


Fig. 101 und 102. Apparat von Bunte.

rohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Kautschukschlauch gesteckt ist; in die andere Öffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das mit der tubulierten Vorlage des Destillationsapparats in luftdichter Verbindung steht.

In 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 ein etwa 60 cm langes, engeres Rohr, das etwa 6 cm von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, luftdicht auf und ab bewegt werden.

In die dritte Durchbohrung des Stopfens 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 kreuzförmige Rohr in solche

¹⁾ A. **165**, 303 (1873).

²⁾ A. **195**, 218 (1879). — B. **13**, 839 (1880).

³⁾ Wied. **12**, 44 (1881).

⁴⁾ B. **22**, 820 (1889).

⁵⁾ A. **168**, 140 (1873).

Höhe, daß die seitlichen Ansätze so viele 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 $h = 13.596 \times (760 - B)$ ist, wo B den abgelesenen Barometerstand bezeichnet.

Man bläst nun durch den Kautschukschlauch so viel Luft ein, daß das Wasser 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 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 verschieden ist, so kann man nach Kopp¹⁾ für je 2.7 mm unter 760 mm dem (korrigierten) Siedepunkt 0.1° hinzuaddieren. Nach Landolt²⁾ erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760 mm um 0.043° [= 0.116° für 2.7 mm³⁾].

Nach Kahlbaum⁴⁾ berechnet sich die Verschiebung des Kochpunkts zwischen

720—730 mm	zu	+	0.038°	für jeden mm
730—740	„	„	+ 0.037°	„ „ „
740—750	„	„	+ 0.037°	„ „ „
750—760	„	„	+ 0.037°	„ „ „
760—770	„	„	— 0.036°	„ „ „
770—780	„	„	— 0.036°	„ „ „

Korrektur für den herausragenden Faden.

Falls man nicht unter Verwendung entsprechend abgekürzter Thermometer zu arbeiten imstande ist⁵⁾, 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 [Kopp⁶⁾, Holtzmann⁷⁾, Thorpe⁸⁾, Mousson⁹⁾, Wüllner¹⁰⁾, Wheeler¹¹⁾] nach den auf empirischem Weg ermittelten Korrekturstafeln von Rimbach geschieht.

Weitere Angaben zur Siedepunktkorrektur 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 Vorschlag¹²⁾ 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.

¹⁾ A. 94, 263 (1855).

²⁾ Spl. 6, 175 (1868).

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

⁴⁾ B. 19, 3101 (1886).

⁵⁾ Über einen Apparat, der das ganze, unabgekürzte Thermometer aufnimmt: Edwards, Soc. Ind. 37, 38 (1918).

⁶⁾ A. 94, 263 (1855). ⁷⁾ Fehling, Handw., Artikel „Schmelzpunkt“.

⁸⁾ Soc. 37, 160 (1880). ⁹⁾ A. 133, 311 (1865). ¹⁰⁾ Experim. Physik III, 379.

¹¹⁾ Soc. Ind. 35, 1198 (1916). ¹²⁾ B. 26, 233 (1893). — Siehe auch Waidner und Mueller, J. Ind. Eng. Ch. 13, 237 (1921).

Nach Ramsay und Young¹⁾ ist das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch naheverwandter Stoffe, die unter gleichem Druck stehen, nahezu konstant. Crafts²⁾ 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 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 Rimbach³⁾ bedeutet:

- t die abgelesene Temperatur,
- t° die Temperatur der umgebenden Luft,
- n die Anzahl der herausragenden Fadengrade.

Tabelle I.

Korrekturen 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⁾ Phil. Mag. (5) **20**, 515 (1885); **21**, 33, 135 (1886); **22**, 32 (1886). — Z. phys. **1**, 249 (1887). ²⁾ B. **20**, 709 (1887). ³⁾ B. **22**, 3072 (1889).

Tabelle II.

Korrekturen für den herausragenden Faden bei Einschlußthermometern aus Jenaer Glas (0—360°), l—1,6 mm Graulänge

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	2.05	2.14	2.22	2.29	2.36	2.42	2.48	2.54	80			
90	0.87	0.93	0.97	1.06	1.13	1.20	1.28	1.36	1.45	1.53	1.62	1.70	1.75	1.79	1.82	1.84	1.86	1.89	1.94	2.00	2.08	2.16	2.25	2.34	2.43	2.52	2.60	2.68	2.75	2.82	2.89	90			
100	0.98	1.05	1.12	1.20	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.82	1.90	1.96	2.00	2.03	2.05	2.08	2.13	2.20	2.28	2.37	2.46	2.55	2.64	2.73	2.83	2.92	3.00	3.09	3.17	3.24	100			
110							1.70	1.80	1.90	1.97	2.05	2.14	2.19	2.24	2.29	2.32	2.34	2.38	2.43	2.50	2.58	2.67	2.77	2.87	3.00	3.13	3.25	3.36	3.44	3.52	3.60	110			
120							1.88	2.00	2.10	2.19	2.28	2.36	2.42	2.46	2.49	2.52	2.55	2.60	2.68	2.78	2.89	3.01	3.13	3.25	3.37	3.49	3.59	3.69	3.78	3.87	3.96	120			
130							2.20	2.30	2.40	2.52	2.61	2.67	2.72	2.75	2.78	2.81	2.86	2.95	3.05	3.17	3.30	3.44	3.58	3.70	3.81	3.92	4.02	4.12	4.23	4.33	130				
140							2.54	2.65	2.75	2.85	2.90	2.94	2.97	3.00	3.05	3.12	3.22	3.35	3.49	3.62	3.75	3.88	4.03	4.12	4.24	4.36	4.48	4.58	4.69	4.80	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

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 der die Dampftension der untersuchten Substanz dem Barometerstand entspricht.

Zu diesem Zweck sind Methoden von Main¹⁾, Handl und Präbram²⁾, Hasselt³⁾, Chapman Jones⁴⁾, Schleiermacher⁵⁾ sowie Smith und Menzies⁶⁾ 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.

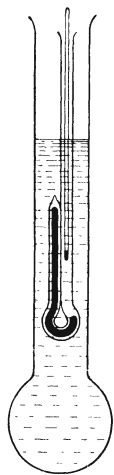


Fig. 103.
Methode von
Schleier-
macher.

Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohrs, der mit Quecksilber gefüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Teil leer und nimmt das Thermometer auf (Fig. 103). Um das Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes, 6–8 mm weites Biegerohr, das rein und trocken sein muß, an einem Ende zu einer etwa 1–2 mm weiten Capillare aus. 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 offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu läßt man das Rohr vor der Flamme an der bezeichneten Stelle auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen dann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel bringt und durch die Biegung in den geschlossenen überführt. Hierauf läßt man in den offenen Schenkel (am bequemsten aus einer Hahnbürette) Quecksilber einfließen, bis es auf beiden Seiten etwa 2 cm unter dem geschlossenen 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 offenen Rohr zurückgebliebene Teile schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, daß Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbiert ist, durch die feine Capillare entweicht. Dann läßt man vorsichtig so viel Quecksilber zufließen, daß das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Capillare hinein mit der flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Capillare in

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, A. **378**, 121, 132, 137 (1910).

⁶⁾ Am. soc. **32**, 907 (1910).

der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der Spitze nur eine minimale Gasblase zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluß ist und vorteilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zur Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt.

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizrohr eines V. Meyerschen Dampfdichteapparats, das mit einer passend gewählten Flüssigkeit beschickt ist. Das U-Rohr wird möglichst vertikal und frei schwebend so aufgehängt, daß es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom Boden des Gefäßes und mit seiner capillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus.

Man erwärmt, und sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, daß das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem 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 offenen 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 anderen Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man nimmt dann den Mittelwert der Bestimmungen.

Bedingung für die Anwendbarkeit der Methode ist, daß die Substanz vollkommen rein und unveränderlich ist, nicht über 300° siedet und von Quecksilber nicht angegriffen wird. Man reicht in jedem Fall mit 0.1 g aus. Siehe auch Arreguine, *A. Chim. anal. appl.* (2) 3, 40 (1921).

Methode von Smith und Menzies.

Das Verfahren ist ganz das S. 146 beschriebene, nur befindet sich das Substanzröhrchen in einem inneren Gefäß *A* (Fig. 104), 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. — Siehe dazu Nelson und Senseman, *J. Ind. Eng. Ch.* 14, 58 (1922).

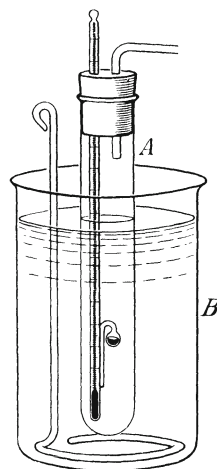


Fig. 104. Methode von Smith und Menzies.

Siedepunktregelmäßigkeiten¹⁾.

1. Regelmäßigkeiten bei homologen Reihen²⁾.

Mit steigendem Molekulargewicht nehmen die Siedepunkte homologer Verbindungen zu, und zwar innerhalb der einzelnen Gruppen ziemlich regelmäßig.

¹⁾ Hesse in Fehlings Handwörterb. 6, 655ff. — Marckwald, Über die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen. Berlin (1888). — Siehe auch S. 156.

²⁾ Siehe hierzu auch Biach, *Z. phys.* 50, 43 (1904).

So zeigen die homologen Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone eine ungefähre Differenz¹⁾ von 19–25° für jedes CH₂.

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 19–23° Differenz.

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

Für die aus normalen Alkoholen gebildeten Äther und Ester gilt die Regel, daß die Differenzen der Siedepunktunterschiede 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 Hüni²⁾ haben indessen bei den Abbauprodukten des Phytols, zumal bei den Ketonen C₉H₁₈O und C₁₁H₂₂O, aber auch bei dem gesättigten Kohlenwasserstoff C₁₅H₃₂ und dem Olefin C₁₅H₃₀, die alle viele Verzweigungen enthalten, abnorm hohe Siedepunkte (bis zu 30° über dem Siedepunkt des normalen Isomeren) gefunden.

Für 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 andere 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.

Von den (Methyl-) Estern der stereoisomeren Zimtsäuren sieden die Ester der Transformen stets höher³⁾.

¹⁾ Bei sekundären Alkoholen ist die Differenz öfters geringer: 13–15°. Muset, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 775.

²⁾ A. **378**, 79, 121, 126 (1910).

³⁾ Stoermer, B. **53**, 1283, 1289 (1920). — Stoermer und Kirchner, B. **53**, 1292 (1920). — Siehe dazu Auwers und Schmellenkamp, B. **54**, 632 (1921).

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.

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 $2 \times 38^\circ$.

Die Flüchtigkeit der Cyanverbindungen wird dagegen durch den Eintritt negativer Radikale erhöht¹⁾.

Die Siedepunkte mancher aromatischer Fluorverbindungen liegen niedriger als jener der Muttersubstanz: und zwar liegen die Siedepunkte der Meta-derivate am tiefsten, die der Orthoderivate am höchsten²⁾.

Chlorverbindungen sieden niedriger als Bromverbindungen, diese niedriger als Jodverbindungen. Die Differenz bei der Vertretung von Chlor durch Brom beträgt $22-25^\circ$, die Vertretung von Brom durch Jod bewirkt eine Siedepunktsteigerung von ca. 30° .

Bei Dihalogenverbindungen beträgt die Differenz das Doppelte, bei Trihalogenderivaten das Dreifache dieser Zahlen³⁾.

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 weiteren Übergang der letzteren 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.

Im allgemeinen sieden die gesättigten carbocyclischen Alkohole niedriger als die zugehörigen ungesättigten⁴⁾. Tetrahydrofuralkohol siedet aber höher als Furalkohol⁵⁾. Bei Kohlenwasserstoffen der Cyclopentanreihe wird der Siedepunkt durch Doppelbindungen erniedrigt, bei Cyclohexanen erhöht⁶⁾.

¹⁾ Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 114 (1910).

²⁾ Hans Meyer und Hub, M. **31**, 935 (1910).

³⁾ Earl, Ch. News **100**, 245 (1909).

⁴⁾ Semmler, Die ätherischen Öle I, **26** (1906).

⁵⁾ Wienhaus, B. **53**, 1661 (1920).

⁶⁾ Aschan, Alicyclische Verbindungen (1905), 226.

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

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 $100-120^\circ$ abzieht.

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

Denkt man sich nach Flawitzky die verschiedenen Alkohole aus Carbinol durch Paarung mit anderen Alkoholen unter Wasseraustritt entstanden, so ist die Differenz der Summe der Siedetemperaturen des Methylalkohols und desjenigen Alkohols, dessen Radikal das Wasserstoffatom der Methylgruppe substituiert, und des durch Kombination entstandenen Alkohols für primäre Alkohole mit normaler Kette nahezu konstant 40.6° , 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 anderen Substanzen ist wieder Chlor mit der Äthoxylgruppe gleichwertig.

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

Literatur über Siedepunktsgleichheiten.

- Kopp, A. **41**, 86, 169 (1842); **50**, 142 (1844). — Pogg. **81**, 374 (1850). — A. **96**, 1 (1855).
 Beketow, Über einige neue Fälle der chemischen Paarung und allgemeine Bemerkungen über diese Erscheinung. Petersburg 1853.
 Berthelot, A. Chim. Phys. (3) **48**, 422 (1856).
 Schröder, Pogg. **79**, 34 (1858).
 Wanklyn, A. **137**, 38 (1866).
 Dittmar, Spl. **6**, 313 (1868).
 Schorlemmer, A. **161**, 281 (1872).
 Zincke und Franchimont, A. **162**, 39 (1872).
 Graebe, B. **7**, 1629 (1874).
 Städel, B. **11**, 746 (1878).
 Hahn, Diss. Tübingen (1879).
 Denzel, A. **195**, 215 (1879).
 Sabajaneff, A. **216**, 243 (1882).
 Schröder, B. **16**, 1312 (1883).
 Bauer, A. **229**, 198 (1885).
 Naumann, Thermochemie, S. 169—172.
 Großhans, Rec. **4**, 153, 248, 258 (1885); **5**, 118 (1886).
 Gartenmeister, A. **233**, 249 (1886).
 Flawitzky, B. **20**, 1948 (1887).
 Dobriner, A. **243**, I (1888).
 Pinette, A. **243**, 42 (1888).
 Lossen, A. **243**, 64 (1888).
 Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, S. 337.
 Ramage, Proc. Camb. Phil. Soc. **13**, 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 Thermometer¹⁾.

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 die dem Siedepunkt des Wassers, Naphthalins, Diphenyls und Benzophenons entsprechenden Werte (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	303.2
730	98.9	216.0	253.1	303.5
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.**Löslichkeitsbestimmung²⁾.****I. Bestimmung der Löslichkeit fester Substanzen in Flüssigkeiten.**

Unter Löslichkeit oder „Löslichkeitszahl“ eines festen Körpers sei das Maximum der Gewichtsmenge verstanden, das ohne Übersättigung, 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.

¹⁾ Crafts, Am. **5**, 307 (1884). — B. **20**, 709 (1887). — Wiehe, Z. anal. **30**, 1 (1891). — Marchis, Z. phys. **29**, 1 (1899). — Jacquerod und Wassmer, B. **37**, 2533 (1904). — Scheel, Z. ang. **32**, 347 (1919).

²⁾ Siehe hierüber auch Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig (1907), 21 ff.

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.

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

A. Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur.

Diese Operation wird gewöhnlich nach V. Meyer¹⁾ folgendermaßen vorgenommen.

Die Substanz bzw. die miteinander zu vergleichenden Substanzen werden in einem (bzw. zwei gleich großen), 50–60 ccm fassenden Reagensglas in dem heißen Lösungsmittel gelöst, hierauf die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben²⁾ 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.

Natürlich muß man so viel zur Bestimmung verwenden, daß beim Erkalten ein Teil wieder ausfällt, evtl. 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. 104) dient.

Oft sind geringe Übersättigungen⁵⁾ nur sehr schwer zu beheben; man muß daher für genaue Bestimmungen einen anderen, etwas umständlicheren Weg einschlagen. Man beschickt in solchen Fällen⁶⁾ gläserne Flaschen mit dem Lösungsmittel und überschüssiger feingepulverter Substanz und läßt sie im

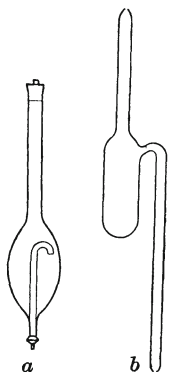


Fig. 105. Pipette
a von Landolt,
b von Ostwald.

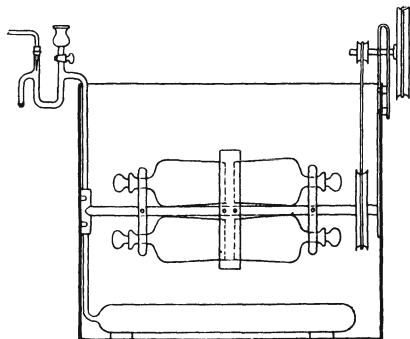


Fig. 106. Apparat von Noyes.

¹⁾ B. 8, 999 (1875).

²⁾ Auch durch Schütteln unter Zusatz von Glasperlen kann man die Auflösungs-
geschwindigkeit 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).

Thermostaten¹⁾ mehrere Stunden bis 2 oder 3 Tage rotieren. Der hierzu von Noyes benutzte Apparat (Fig. 106) ist folgendermaßen konstruiert.

An den Mittelpunkt eines horizontalen Messingschafts, der innerhalb des Thermostaten angebracht ist, werden zwei ringförmige Metallbänder gelötet, 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

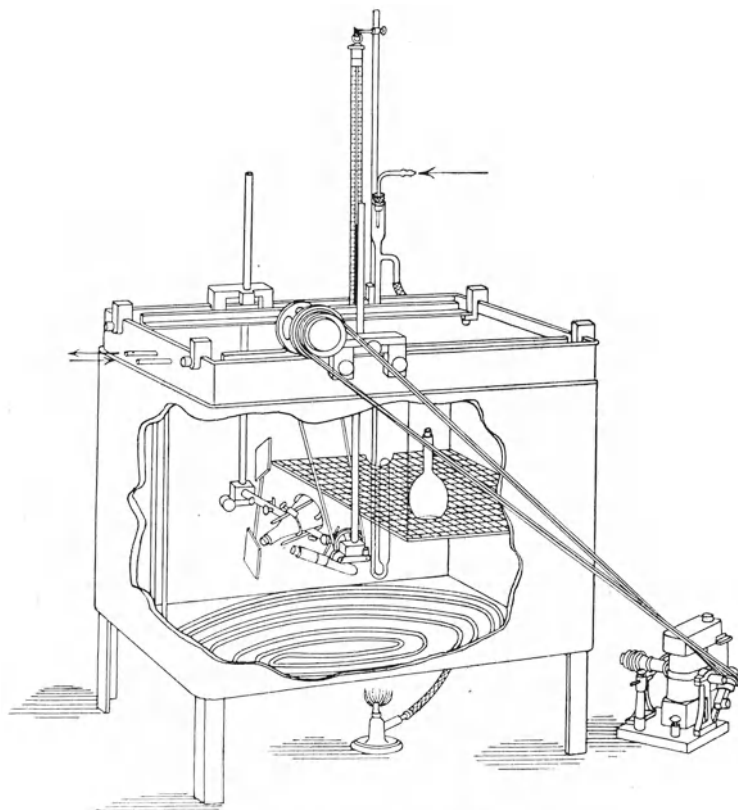


Fig. 107. Thermostat von Ostwald.

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 Konstruktion²⁾ zeigt Fig. 107.

Ein rechteckiger Kasten von Zinkblech mit Kupferbrennscheiben resp. ganz aus Kupfer ist von einem Filzmantel umgeben und mit drei Glasplatten, die in Schienen liegen und leicht abzunehmen sind, bedeckt.

Angelötete Schienen tragen verstellbare Lager für eine rotierende Achse.

¹⁾ Über Thermostaten siehe auch Marshall, Ch. News **104**, 295 (1911). — Ferner den Katalog „Thermostaten“ von Fritz Köhler, Leipzig (1914).

²⁾ Zu beziehen von Max Kaehler & Martini, Berlin W, Wilhelmstraße 50 und von Fritz Köhler, Leipzig.

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.

Einen Thermostaten mit elektrischer Reguliervorrichtung und elektrischer Heizung beschreibt Joachimoglu¹⁾.

In einen mit destilliertem Wasser gefüllten Aluminiumtopf, dessen Durchmesser 20 cm und dessen Höhe 12 cm beträgt, wird der Heizkörper *F* versenkt, der, wie die Fig. 108 zeigt, aus einer Porzellanplatte ($12\frac{1}{2} \times 12\frac{1}{2}$ cm) besteht,

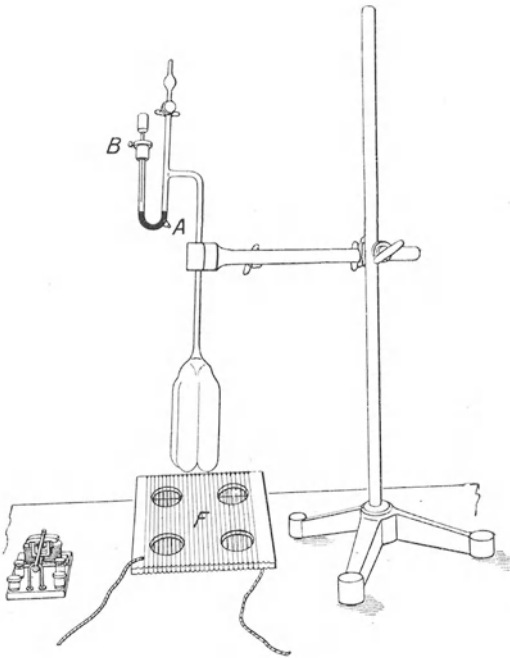


Fig. 108.

Thermostat mit elektrischer Reguliervorrichtung nach Joachimoglu.

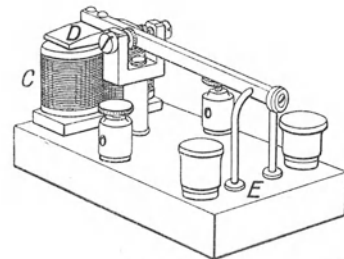


Fig. 109.

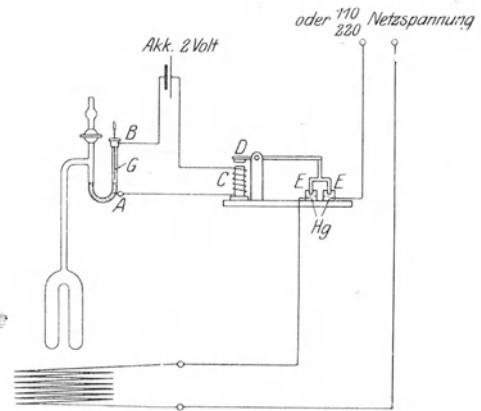


Fig. 110.

um die eine etwa 5.5 m langer, 0.15 m dicker Platindraht unwickelt ist. Der Thermoregulator¹⁾, der ebenfalls in das Wasserbad kommt, hat die Form des gewöhnlichen Thermoregulators für Gasheizung und wird mit Toluol gefüllt. Das eine Ende seines U-Rohrs ist mit einem Glashahn verschließbar. In das andere Ende kommt ein Metallstift *G*, der durch ein Gewinde in der Mitte der Metallkappe *B* verschiebbar ist. Weiter gehört zum Apparat der in Fig. 109 wiedergegebene Unterbrecher, dessen Konstruktion äußerst einfach ist. Im unteren Teil des U-Rohrs befindet sich Quecksilber, und an der Stelle *A* (vgl. Fig. 110) ist ein Platindraht eingeschmolzen.

Der in Wasser befindliche Heizkörper *F* wird nun mit der Starkstromleitung verbunden. Das Wasser wird durch die dabei entwickelte Wärme ge-

¹⁾ Bioch. **103**, 49 (1920). — Von Bleckmann & Burger, Berlin N 24, Auguststr. 3a.

heizt und gleichzeitig entsteht Elektrolyse, die sich als sehr vorteilhaft erwiesen hat, da durch die Gasperlen eine gleichmäßige Verteilung der Wärme im Thermostaten stattfindet. Sobald das Wasser im Thermostaten die gewünschte Temperatur erreicht hat, wird der Glashahn des Thermoregulators geschlossen; eine weitere Steigerung und damit Ausdehnung des Toluols im Thermoregulator verdrängt das Quecksilber im U-Rohr, dadurch wird in dem Augenblick, wo das Quecksilber *G* erreicht hat, der Magnet *C* des Unterbrechers, der von einem Akkumulator gespeist wird, magnetisch, der Hebel *D* wird angezogen und dadurch die in zwei Quecksilbernäpfchen eintauchenden Metallstifte *E* aus dem Quecksilber gezogen, wodurch die Stromzuführung zu *F* unterbrochen wird. Kühlt sich das Wasser im Thermostaten ab, so kehrt das Quecksilber im U-Rohr in seine ursprüngliche Lage zurück, dadurch wird der Schwachstromkreis wieder unterbrochen, so daß eine automatische Schließung des Starkstromkreises erfolgt.

Es ist darauf zu achten, daß das Quecksilber in dem U-Rohr absolut sauber bleibt. Bei Verunreinigung oder bei Quecksilberniederschlägen an der Wandung des Rohres

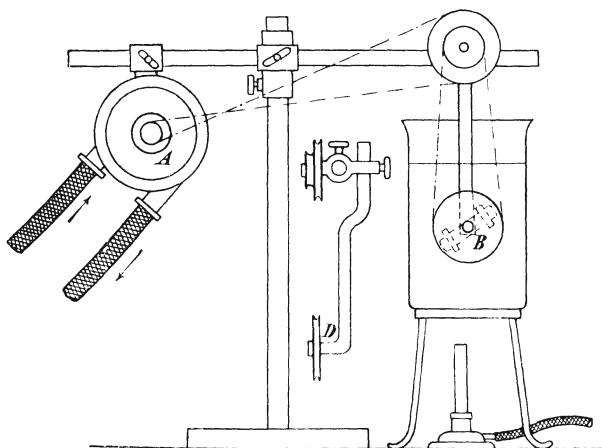


Fig. 111.
Apparat von Schröder.

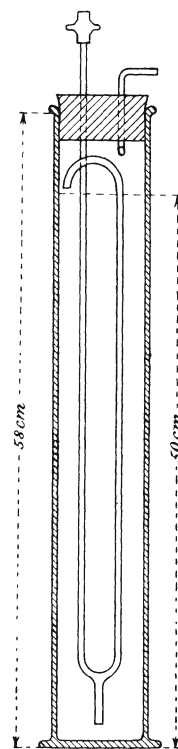


Fig. 112. Apparat
von Hopkins.

erhält man unsaubere Kontakte, wodurch die Regulierung selbstverständlich eine mangelhafte ist.

Die Konstruktion eines dritten, von Schröder¹⁾ angegebenen Apparats ist aus Fig. 111 ohne nähere Beschreibung verständlich.

Die Schnelligkeit der Lösung ist bei gleicher Temperatur außer von dem Charakter der Substanz namentlich von der Form ihrer Verteilung abhängig; man verwendet daher durch Pulverisieren oder Ausfällen möglichst feinkörnig erhaltene Proben²⁾.

Einen einfachen und praktischen Apparat zur Beschleunigung der Lösung hat Hopkins beschrieben³⁾ (Fig. 112). Ein Glaszylinder mit doppelt

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).

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 letzteren ist an seinem Ende, wie die Figur zeigt, zurückgebogen. Durch die zweite Bohrung des Stopfens führt ein kurzes, mit der Pumpe kommunizierendes Rohr. Saugt man an, so reißt der Luftstrom gesättigte Lösung nach oben, und neues Lösungsmittel kommt mit der am Boden des Gefäßes liegenden Substanz in Berührung.

Einen Rührer hat Meyerhoffer¹⁾ beschrieben.

B. Löslichkeitsbestimmung bei höherer Temperatur.

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

Für diesen, den weitaus häufigeren Fall sind zahlreiche Bestimmungsmethoden vorgeschlagen worden²⁾.

Methode von Pawlewski³⁾.

In das Probierröhrchen *A* (Fig. 113), in dem sich die 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 Wägegölchen *B*, das zur Aufnahme der bei einer gewissen Temperatur gesättigten Lösung bestimmt und beim Beginn des Versuchs leer ist, in Verbindung.

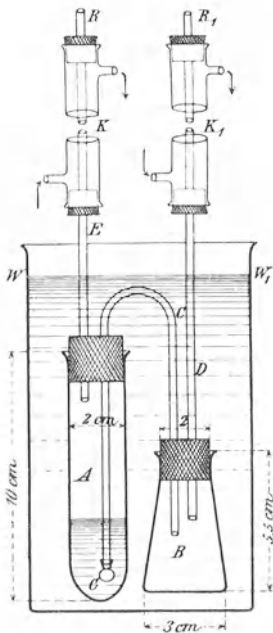


Fig. 113.
Apparat von Pawlewski.

A sowie *B* sind mit den Röhrchen *ER* und *DR*₁ verbunden, deren Enden mit Kautschukschläuchen versehen sind. Mittels dieser Schläuche kann durch den Apparat in einer oder der anderen 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 filtriert und in das Gölchen *G* hinuntergedrückt. Nach Ausführung eines Versuchs wird *B* abgekühlt, äußerlich getrocknet und gewogen; dann wird die Lösung abgedampft.

Ein ähnliches Verfahren stammt von Göckel⁴⁾. Es dient speziell zur Löslichkeitsbestimmung fester Substanzen in leicht flüchtigen Lösungsmitteln beim Siedepunkt der letzteren.

Zum Auflösen der Probe dient ein etwa 125 cc m fassendes kurzhalsiges Kölbchen, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Eine

¹⁾ Z. ang. **11**, 1049 (1898).

²⁾ Natürlich sind hierfür auch die meisten unter A. angeführten Versuchsanordnungen brauchbar.

³⁾ B. **32**, 1040 (1899). — Dolinski, Chemik Polski **5**, 237 (1905). — Manchot und Furlong, B. **42**, 3035 (1909).

⁴⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel usw. **4**, 178 (1897). — Z. anal. **38**, 446 (1899).

Bohrung trägt einen Rückflußkühler, die zweite eine zur Ableitung der gesättigten Lösung bestimmte Röhre, die mit ihrem unteren, 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 heißes Wasser (1–2° über dem Siedepunkt des Lösungsmittels) leitet.

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 untere 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 gepulverte Substanz sowie eine unzureichende Menge Lösungsmittel in das Kölbchen gebracht, im Wasserbad 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 oberen Ende des auf das Wägekölbchen aufgesetzten Kühlers und verbindet das Gebläse 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.

Das

Lysimeter von Rice¹⁾

leistet ebenfalls, wenn das Lösungsmittel nicht kostbar und die Substanz nicht allzu leicht 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. 114) besteht aus einem 15 cm langen, 1 cm weiten Glasrohr, oben durch den Glasstopfen *c*, unten entweder durch einen bei *f* durchlocherten Einsatz *e* oder auch durch einen Stopfen *b* verschließbar. *e* wird mit Baumwolle gefüllt, in das Rohr eingesetzt und 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 *c* nur ein kleiner Teil des Rohrs über den Flüssigkeitsspiegel herausragt. Wenn Temperaturnausgleich 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

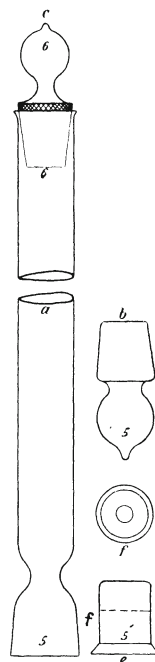


Fig. 114.
Lysimeter von
Rice.

¹⁾ Am. soc. 16, 715 (1894).

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 Rüdorff¹⁾ beschrieben.

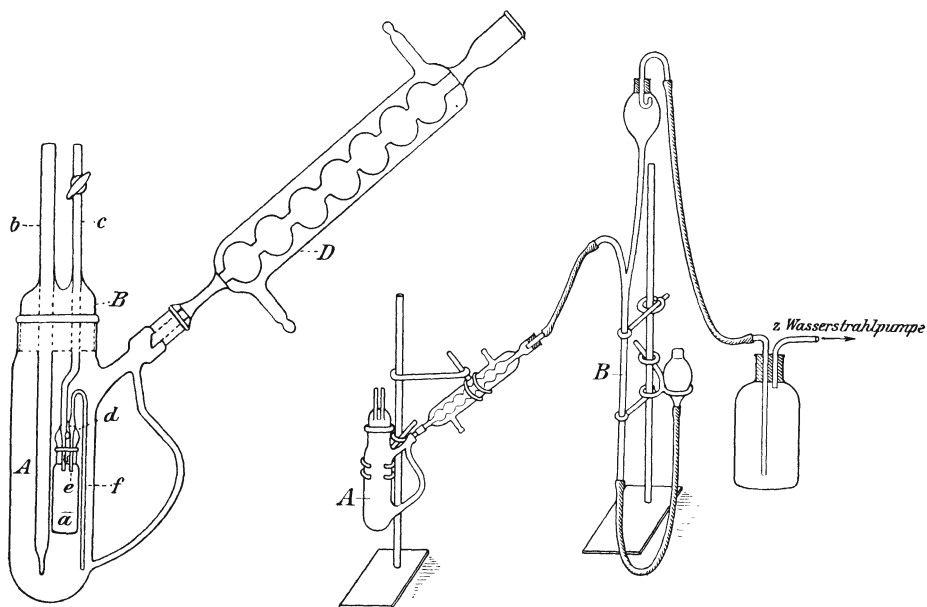


Fig. 115.

Fig. 116.

Apparat von Tschugaeff und Chlopin.

Verfahren von Tschugaeff und Chlopin²⁾.

Dem im nachstehenden beschriebenen Apparat (Fig. 115, 116) 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 genaueren Bestimmungen mit einem Quecksilberdruckregulator erreicht. Bei weniger genauen Bestimmungen kann

¹⁾ 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). ²⁾ Z. an. **86**, 154 (1914).

ziemlich konstanter Druck dadurch erzielt werden, daß man in das System zwei hintereinander stehende Gefäße von verhältnismäßig großem Volumen einschaltet¹⁾.

Der Apparat besteht aus einem größeren Gefäß *A*, in dem die Sättigung der Lösung vorgenommen wird. Zu diesem Zweck bringt man auf den Boden des Gefäßes die feste, gepulverte Substanz im Überschuß. Dann wird das Lösungsmittel hineingegossen, und zwar gewöhnlich so, daß es eben den unteren Teil des Wäagegläschens *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 $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Grad) geschoben, dessen Quecksilbergefäß in die Flüssigkeit eintaucht. *c* ist mit einem Glashahn versehen und trägt an seinem unteren Ende einen Glasstöpsel *d*, auf den man *a* aufsetzt (siehe Fig. 115). Um einem etwaigen Abspringen von *a* 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. 116). Auf die oberen Enden *b* und *c* wird ein dickwandiger Gummischlauch gesetzt, 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* einströmenden Luft reguliert. Wenn der nötige Druck erreicht ist, wird *A* in ein Ölbad eingetaucht und die Temperatur des Bades etwas oberhalb ($5-10^\circ$) der Siedetemperatur der Lösung bei gegebenem Druck gehalten. Man läßt die Flüssigkeit sieden, bis Sättigung 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 *A* geöffnet, *a* heruntergenommen, abgewischt und gewogen, dann entweder das Lösungsmittel eingedampft und der Rückstand abermals gewogen oder die Konzentration nach einer anderen 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 *b* und *c* zwei geeignete Absorptionsröhren einschaltet.

Alle angeführten Methoden versagen, falls es gilt, die Löslichkeit flüch-

¹⁾ 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 Hundertsteln von Prozenten hervorrufen, was bei Bestimmungen dieser Art innerhalb der Versuchsfehler liegt. (Vgl. z. B. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussungen, Leipzig 1907, 81.)

tiger, 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.

Kenrick¹⁾ verfährt zur Löslichkeitsbestimmung von sehr leicht löslichen Substanzen, die außerdem nur in kleinen Quantitäten zur Verfügung stehen, folgendermaßen:

Der Apparat (Fig. 117) besteht aus einem Glasgefäß *a* von 1.4 cm Weite und 8 cm Länge. Es wird in einem federnden Drahtgerüst festgehalten, das

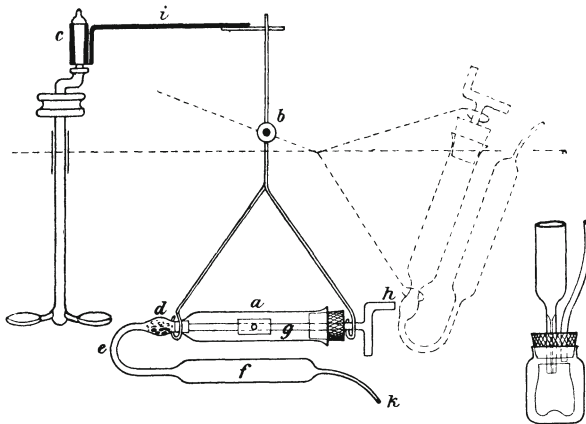


Fig. 117. Apparat nach Kenrick.

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 4–5stündigem 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 Zurücktretzen 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.

Um der Umständlichkeit des wiederholten Anschmelzens der Capillarrohre vorzubeugen, kann man sich der in Fig. 117, rechts, gezeichneten Anordnung bedienen, wobei das Filtrat direkt in ein gewogenes, von einer etwas größeren Flasche umgebenes Wägeröhrchen fließt. Der Hauptvorteil des Ap-

¹⁾ B. 30, 1752 (1897).

parats ist, daß man mit einem vollständig verschlossenen 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 Substanz nimmt mit steigender Temperatur ab.

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

Für die höheren (über 30° liegenden) Temperaturen erfolgt die Bestimmung, 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 wird.

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 freiwerdende 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 Salz in Form sehr zarter Blättchen auftritt.

Um die gesättigten Lösungen eindampfen zu können, ohne Verluste durch Verspritzen usw. befürchten zu müssen, bedient man sich nach Trevor²⁾ der sog. Liebigschen Ente³⁾ aus resistentem Glas, an die, wie Fig. 118 zeigt, eine Glasröhre als Schornstein angefügt wird. Die Gewichtszunahme der Ente wird bestimmt.

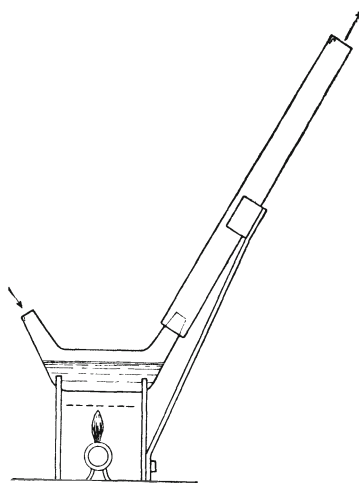


Fig. 118. Liebigsche Ente.

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), 14, 16.

¹⁾ B. 10, 859 (1877). ²⁾ Z. phys. 7, 469 (1891).

³⁾ Anwendung dieser Ente zum Trocknen und zur Wasserbestimmung: Link, Arch. 230, 311 (1892). — Voss und Gadammer, Arch. 248, 71 (1910).

D. Identifikation und Reinheitsprüfung mittels der Löslichkeitszahl.

Obermiller¹⁾ 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.

Bleibt andererseits beim Umkrystallisieren eines Salzes das spezifische Gewicht seiner Mutterlauge konstant, so darf es mit großer Sicherheit als rein angesprochen werden.

E. Beziehungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff.

Ostromysslensky stellt²⁾ 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.³⁾

Von zwei isomeren Körpern besitzt der mit dem niedrigeren Schmelzpunkt die größere Löslichkeit; das Verhältnis der Löslichkeiten zweier isomerer Substanzen ist konstant und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig [Regel von Carnelley und Thomsen⁴⁾].

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 die 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.

¹⁾ Z. ang. **27**, 38 (1914). — Siehe auch Witt, B. **48**, 767 Anm. (1915).

²⁾ J. pr. (2) **76**, 264 (1907). ³⁾ DPA. F 21 578 (1906).

⁴⁾ Siehe dazu Van't Hoff, Vorl. üb. theor. und phys. Chemie II, 130 (1899).

Literatur über Löslichkeitsregelmäßigkeiten.

- Carnelley, Phil. Mag. (5) **13**, 180 (1882). — Carnelley und Thomsen, 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 (1907), 112 ff.

II. Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur¹⁾. (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 andere 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 Trübung²⁾ 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 Alkohole³⁾, von Nitroglycerin⁵⁾⁷⁾, der Fette⁴⁾, Petroleumarten⁵⁾ und des Harns⁶⁾ Anwendung gefunden.

Die K. L. T. ist nämlich schon durch sehr kleine Zusätze einer dritten Substanz, die nur in einer der beiden Flüssigkeiten löslich ist, alterierbar.

Durch die Bestimmung der K. L. T. kann man daher sowohl die Reinheit bzw. Gleichartigkeit verschiedener Fraktionen eines Destillats ermitteln⁸⁾, 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.

¹⁾ Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (1907), 31, 66 ff., 76 ff., 158, 162.

²⁾ Nähere Angaben und Literatur: Rothmund, Löslichkeit usw., S. 76.

³⁾ Mossler und Markus, Öst. Jahrb. f. Pharm. **15**, 74 (1914).

⁴⁾ Crismer, Bull. Soc. Chim. Belg. **9**, 145 (1895); **10**, 312 (1896); **11**, 359 (1897). — Benedikt-Ulzer, Fette und Wachsarten, 5. Aufl. (1908), 104. — Hoton, A. de falsif. **2**, 535 (1909); **3**, 28 (1910). — Olivari, Staz. sper. agr. Ital. **50**, 365 (1917). — Chavanne und Simon, C. r. **168**, 1111 (1919); **169**, 70 (1919).

⁵⁾ Crismer, Ac. roy. Belg. **30**, 97 (1895). — Rosset, A. Chim. anal. **3**, 235 (1921).

⁶⁾ Atkins, Brit. Med. Journ. **1908**, 59. — Atkins und Wallace, Bioch. J. **7**, 219 (1913). ⁷⁾ Crismer, Bull. Soc. Chim. Belg. **18**, 1 (1904); **20**, 294 (1906).

⁸⁾ Crismer, Bull. Soc. Chim. Belg. **18**, 18 (1904). — Timmermans, Z. El. **12**, 644 (1906). — Z. phys. **58**, 129 (1907). — Andrews, Am. soc. **30**, 354 (1908). — Flaschner, Soc. **95**, 671, 677 (1909).

Beispielsweise stieg die K. L. T. eines absoluten Alkohols, der 25 Minuten an der Luft gestanden hatte, um 4° , nach $1\frac{1}{2}$ 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.

Eine Tabelle über alle bis dahin benutzten Flüssigkeitspaare gibt Timmermans¹⁾.

Wo man, wie z. B. beim Petroleum²⁾, 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 $\frac{1}{2}$ ccm geteilte Eprouvette von 10 ccm Inhalt. Käuflicher absoluter Alkohol³⁾ — amerikanisches Petroleum in größerem Vorrat.

Ein in $\frac{1}{10}$ -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 usw.

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.

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.

2. Kontrolle der Entwässerung von Alkohol.

Die Bestimmung mit dem Typ habe ergeben (in einem 100-cm-Rohr):

		Sättigungstemperatur			
30 ccm Alkohol +	}	ccm Petroleum	}		
				18	11.8°
				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°

K. L. T.

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.

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 $\pm \frac{1}{100000}$ 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 – Wasser¹⁾.

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 Opaleszenz auf, so fügt man wieder etwas Wasser zu und wiederholt den Versuch, bis sich beim Abkühlen Opaleszenz zeigt.

Man notiert die Temperatur, bei der diese Trübung, die der Schichtenbildung vorangeht, auftritt.

Nun wird wieder etwas Wasser zugegeben, bis die Opaleszenz ihr Maximum an Deutlichkeit erreicht; die Temperatur, bei der jetzt beim stärkeren Abkühlen Undurchsichtigkeit (Nebelbildung) auftritt, entspricht der K. L. T. Durch wiederholtes Bestimmen dieses Punkts durch Anwärmen und Wiederabkühlen erhält man einen genauen Mittelwert.

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.

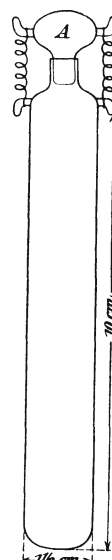


Fig. 119.
Apparat von
Timmermans.

¹⁾ Herabsetzung der K. L. T. von Phenol—Wasser durch Alkalizusatz: Dubrisay, Tripier und Toquet, C. r. **167**, 1036 (1908).

Ist man gezwungen, in geschlossenen Gefäßen zu arbeiten, so kann man auch meist die Einschmelzröhren vermeiden. Timmermans¹⁾ benutzt in solchen Fällen den in Fig. 119 skizzierten Apparat.

Der Glasstopfen *A* wird durch zwei Federn festgehalten, die den Verschuß 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.

In einem ternären Gemisch hängt die Empfindlichkeit der K. L. T. gegen eine Verunreinigung eines Bestandteiles von der relativen Löslichkeit der Verunreinigung und des betreffenden Bestandteils in dem Gemisch der beiden anderen ab²⁾. In dem System Toluol-Essigsäure-Wasser wird die K. L. T. durch Benzol wenig vermindert, durch Xylol etwas erhöht, und zwar erfolgt die Veränderung ungefähr linear mit der Menge der Verunreinigung. In Wasser leichter als Benzol lösliche Stoffe, wie *n*-Butylalkohol und Isoamylalkohol, bewirken schon in kleinen Mengen große Erniedrigungen der K. L. T., während umgekehrt Paraffine erhebliche Erhöhungen verursachen. Hierauf kann ein Verfahren zur Bestimmung des Erdölgehaltes des Toluols gegründet werden. Bis zu einem Gehalt von 17% Erdöl im Toluol bleiben die kritischen Erscheinungen sehr deutlich, und die Erhöhung der K. L. T. ist in diesem Bereich dem Erdölgehalt proportional; andererseits steigt die K. L. T. linear von -5.9 auf 41.9° , wenn der Schmelzpunkt der wäßrigen Essigsäure von 5.45 auf 0.9° sinkt. Da Toluol leicht in größerer Menge rein erhalten werden kann, ist es zu empfehlen, eine Essigsäure von annähernd gewünschter Konzentration herzustellen und dann die K. L. T. mit reinem Toluol zu bestimmen. Das aus Toluol-*p*-sulfosäure gewonnene und gereinigte Toluol hatte $D_{12,6}^{12,6} = 0.87417$.

Durch Salzsäure wird der Löslichkeitsring des Systems Wasser-*n*-Butylalkohol verengert. Eine 14proz. (13.994 g in 100 g Lösung) Salzsäure ist sehr gut geeignet, um mittels der K. L. T. des ternären Gemisches mit *n*-Butylalkohol den letzteren auf Reinheit zu prüfen. Reiner *n*-Butylalkohol, über das Natriumsalz des Salicylsäurebutylesters gewonnen, $D_{14,4}^{14,4} = 0.81617$, gibt mit der genannten wäßrigen Salzsäure 43.55° als obere und 9.6° als untere K. L. T. Da die K. L. T. gegen kleine Änderungen der Konzentration der Salzsäure sehr empfindlich ist, kann man mittels *n*-Butylalkohols feststellen, ob zwei wäßrige Salzsäurelösungen genau gleiche Konzentration haben. Ferner ist die K. L. T. des ternären Gemisches recht empfindlich gegen Verunreinigung des Butylalkohols mit seinen Homologen, mit Toluol oder Paraffinen.

Anwendung der K. L. T.-Bestimmung zur Analyse von Petroläther (Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen) mit Anilin: Chavanne und Simon, C. r. **169**, 70 (1919).

¹⁾ Z. phys. **58**, 180 (1907).

²⁾ Orton und Jones, Soc. **115**, 1055, 1194 (1919). — C. **1920**, IV, 110.

Vierter Abschnitt.

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Für die Zwecke der organischen Analyse kommt fast nur die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten in Betracht¹⁾.

Anwendung des Pyknometers.

Für genaue Bestimmungen dient am besten das von Ostwald²⁾ modifizierte Sprengelsche³⁾ Pyknometer (Fig. 120).

Das konstante Volum desselben reicht von der Spitze *b* bis zur Marke *a*. Man füllt in der durch die Fig. 121 veranschaulichten Weise. Steht die Flüssig-

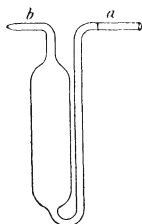


Fig. 120. Pyknometer nach Sprengel-Ostwald.

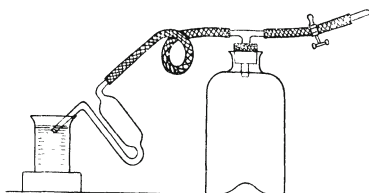


Fig. 121. Füllen des Sprengelschen Pyknometers.

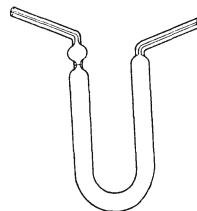


Fig. 122. Pyknometer nach Perkin.

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 ± 0.0001 genau sein sollen, genügt ein Pyknometer von 5 cm Inhalt.

Timmermans⁴⁾ empfiehlt eine Modifikation dieses Pyknometers nach Perkin, die durch Fig. 122 wiedergegeben ist.

Um besonders auch Dichtebestimmungen stark ausdehnbarer, flüchtiger und hygroskopischer Flüssigkeiten vornehmen zu können, hat Minozzi⁵⁾ die aus der Fig. 123 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.

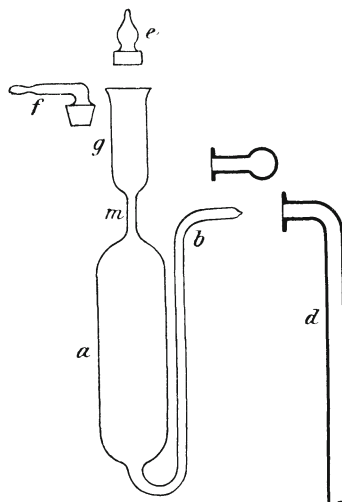


Fig. 123. Pyknometer von Minozzi.

¹⁾ Bestimmung des spez. Gew. von festen organischen Substanzen 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., 142. — Vgl. Brühl, A. **203**, 4 (1880).

³⁾ Pogg. **150**, 459 (1875). — Siehe ferner Bartley und Barrett, Soc. **99**, 1072 (1911).

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 λ 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 Dezimale (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).

Dichtebestimmungen bei beliebiger Temperatur (man wählt gewöhnlich $t = 20^\circ$) vorzunehmen, gestattet der Apparat von Brühl¹⁾ (Fig. 124).

In den oberen Teil des zylindrischen Glasgefäßes a ist das in $\frac{1}{5}$ -Grade geteilte Thermometer B , zu beiden Seiten desselben die Röhren e und d angeschmolzen. Das Rohr e , das etwa in der Mitte eine Marke trägt, besitzt eine Bohrung von ca. $\frac{1}{2}$ 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 von e ist auch der Ansatz des Saugrohrs C luftdicht zugeschliffen.

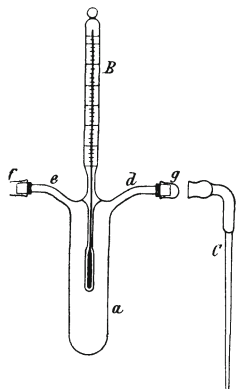


Fig. 124. Pyknometer von Brühl.

Die Füllung des Pyknometers geschieht, indem man C und e verbindet und die Flüssigkeit mit Hilfe eines auf d aufgesetzten Kautschukschlauchs

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

durch *C* aufsaugt. *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 2—3 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. Der Apparat wird aus dem Wasserbad herausgenommen, die Röhren mit den 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 an *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 anderer Apparat von Brühl, dessen Konstruktion aus Fig. 125 ersichtlich ist.

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

Zur Dichtebestimmung geringer Substanzmengen hat Eichhorn¹⁾ ein Aräopyknometer konstruiert (Fig. 126). Zwischen dem Quecksilberreservoir und der leeren Schwimmkugel ist eine etwa 10 ccm fassende Hohlkugel angeblasen, die zur Aufnahme der Flüssigkeit dient. Beim Gebrauch füllt man diese Glaskugel mit der Substanz, setzt den Glasstopfen so auf, daß kein Luftbläschen innerhalb der Kugel bleibt, spült 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.

Einen ähnlichen Apparat hat Rebenstorff²⁾ angegeben.

Dichtebestimmung mit der Pipette³⁾.

Hat man nur ganz geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung, so kann man nach Ostwald in folgender Weise immer noch auf 0.001 genaue und rasch ausführbare Bestimmungen machen. In eine Pipette von 1 ccm Inhalt, die mit fast capillaren Röhren versehen ist (Fig. 127), 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,

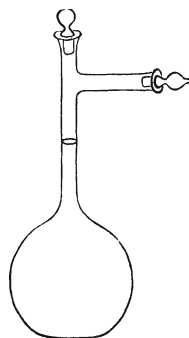


Fig. 125. Pyknometer für zähflüssige Substanzen.



Fig. 126. Aräopyknometer.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1890, 252. — Z. anal. 30, 216 (1891). — DRP. 49 683 (1891).

²⁾ Ch. Ztg. 28, 889 (1904).

³⁾ Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 2. Aufl., 142, 144.

gleich dem Gewicht der leeren Pipette nebst ihrem Träger, so ergibt die erforderliche Zulage unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.

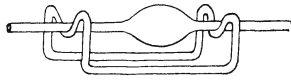


Fig. 127. Pipette nach Ostwald.

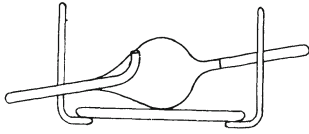


Fig. 128. Pipette von Schweitzer und Lungwitz.

Schweitzer und Lungwitz¹⁾ haben ein noch verlässlicheres Instrument angegeben, dessen Konstruktion aus Fig. 128 ersichtlich ist.

Anwendung der hydrostatischen Wage.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten, die in genügender Menge zur Verfügung stehen, kann auch die Mohr²⁾-Westphalsche³⁾ Wage benutzt werden, mit der man die spezifischen Gewichte direkt auf drei Dezimalen genau ablesen kann (Fig. 129).

Die Wage besteht aus einem Stativ, dem Balken, einem Senkkörper 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 anderen eine Spitze *J*, die für die Einstellung des Nullpunkts dient.

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.

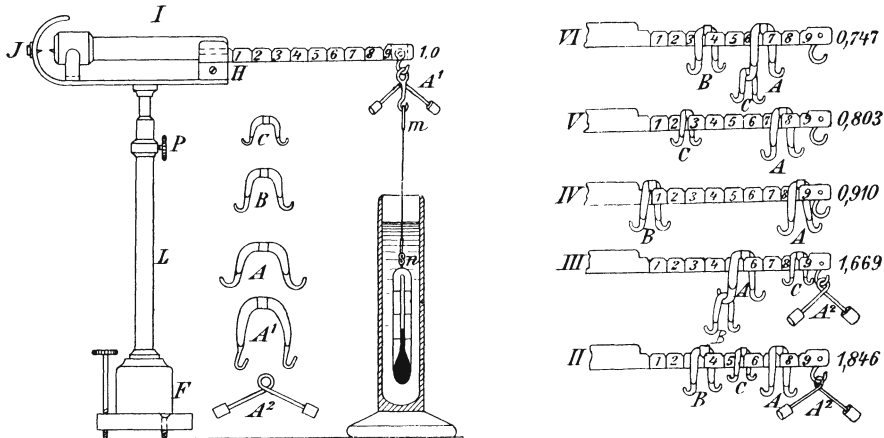


Fig. 129. Mohr-Westphalsche Wage. Fig. 130. Anwendung der hydrostatischen Wage.

Der Senkkörper ist ein kleines Thermometer von 4 cm Länge und 5 mm Durchmesser und einer Skala von 5—25°. Am oberen Ende des Körpers ist eine Platinöse eingeschmolzen. Der Aufhängedraht wird in die Öse eingefügt und andererseits mit dem stärkeren 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 $\frac{1}{10}$, die von *C* $\frac{1}{100}$ von *A*.

Zum Gebrauch stellt man die Wage auf einen möglichst horizontalen Tisch und bringt die Zunge zum Einspielen auf den Nullpunkt.

¹⁾ Am. soc. **15**, 190 (1893). ²⁾ Pharmazeutische Technik 1853.
³⁾ Arch. **10**, 322 (1867). — Z. anal. **9**, 23 (1870.)

Dann wird durch Aufhängen von A_2 in Wasser von 15° entsprechend Fig. 130 Gleichgewicht hergestellt.

Hat man eine Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, so benutzt man noch, wie die Beispiele II und III zeigen, die Reiter A , B und C . Ist die Flüssigkeit leichter, so wird A_2 abgehängt (IV, V, VI).

Die dritte Dezimalstelle läßt sich mit Genauigkeit bestimmen, die vierte, wenn die Flüssigkeit wenig adhärirt, noch schätzen.

Die Drähte, an denen der Körper hängt, sind verhältnismäßig fein. Trotzdem tut man gut, die bei der Justierung der Gewichte angewendete Einsenkungstiefe bei den folgenden Bestimmungen beizubehalten. Sie wird so fixiert, daß sich nicht allein die Drahtdrehung, sondern noch ein dieser Drehung gleich langes Stück Draht in der Flüssigkeit befindet.

Oftmals wird es unangenehm empfunden, daß der Aufhänge draht schwierig gerade zu bringen ist, da er ob seiner geringen Dicke bei dem leisesten Fingerdruck bogenförmige Krümmungen annimmt. Man richtet ihn bequem schnurgrade, 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 spannt¹⁾.

Eine abgeänderte Konstruktion [nach Reimann²⁾] gestattet, mit den üblichen Gewichtsatzstücken auszukommen. Die Konstruktion des Apparats ist aus Fig. 131 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 rechnet³⁾ das wahre spezifische Gewicht π aus dem gefundenen Wert k nach der Korrektur (für 15°):

$$\pi = k - 0.001\,225(k - 1).$$



Fig. 131.
Wage nach Reimann.

¹⁾ Gawalowski, Z. anal. **30**, 210 (1891).

²⁾ DRP. 791 (1877). — Arch. (N. F.) **7**, 338 (1878). — Siehe auch Voller, Z. ang **28**, I, 54 (1915).

³⁾ De Koninck, Bull. Soc. Chim. Belg. **18**, 86 (1904).

Drittes Kapitel.

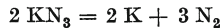
Elementaranalyse.

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 engeren 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 anderem Weg als dem der Verbrennung nicht immer leicht und mit Sicherheit auszuführen.

Müller empfiehlt¹⁾ für diesen Zweck folgendermaßen vorzugehen:

Man erwärmt eine Mischung der Substanz (etwa 0.02 g) mit etwa der 20fachen Menge Kaliumazid in einem Röhrechen aus schwer schmelzbarem Glas zunächst so vorsichtig, daß die Zersetzung des Azids nach der Gleichung:



in Kalium und Stickstoff möglichst wenig heftig verläuft (Schutzbrille), dann erst erhitzt man stärker und glüht schließlich 2 Minuten lang. Sehr wahrscheinlich bildet sich zunächst aus dem vom Zerfall des Kaliumazids herrührenden Stickstoff und Kalium Kaliumnitrid, K_3N , das sich dann weiter mit dem Kohlenstoff der Probe zu Cyankalium vereinigt. Dieses wird dann, wie bei der Prüfung auf Stickstoff üblich, als Berlinerblau nachgewiesen.

Noch empfindlicher wird die Probe, wenn man zur Mischung vor dem Erhitzen noch ein kleines Stückchen reines, von Kohlenwasserstoffen sorgfältig befreites Kalium hinzufügt. Wahrscheinlich wird dadurch die Menge des bei der Reaktion entstehenden Kaliumnitrids vergrößert.

Es ist unerlässlich, bei Substanzen, deren nähere Zusammensetzung nicht bekannt ist, auf das Vorhandensein von Elementen zu prüfen, die entweder nicht identifiziert werden — wie in der Regel der Stickstoff — oder die sonst leicht übersehen bzw. verwechselt werden können, wie der Schwefel.

Zu welchen Irrtümern das Außerachtlassen der qualitativen Analyse führen kann, sei an einigen Beispielen erläutert.

Das von Gmelin 1824 entdeckte Taurin hatte Demarçay 1838 analysiert²⁾ und ihm die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_{10}\text{N}$ zugeteilt. Pelouze und Dumas³⁾ haben diese Analyse wiederholt und bestätigt.

Erst Redtenbacher⁴⁾ entdeckte 1846 den Schwefelgehalt dieser, nunmehr $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2$ formulierten Substanz. „Es ist“ — sagt Redtenbacher —

¹⁾ J. pr. (2) **95**, 53 (1917). ²⁾ A. **27**, 287 (1838). ³⁾ A. **27**, 292 (1838).

⁴⁾ A. **57**, 171 (1846).

„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 bestimmte¹⁾ die Formel der von ihm aus dem Muskelfleisch verschiedener Tiere isolierten Inosinsäure aus der Analyse des Kalium- und Bariumsalzes zu $C_{10}H_{14}O_{11}N_4$. — Gregory²⁾ und Creite³⁾ hatten seither die Substanz in Händen; Limpricht⁴⁾ 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 Haiser⁵⁾, daß sie Phosphorsäure enthält und der Formel $C_{10}H_{13}O_8N_4P$ 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 S. 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 Benedikt⁶⁾ über Hämatein und Brasilain, in denen er sowohl nach der Dumasschen als auch nach der Varrentrapp-Willschen Methode 1.36—1.6% Stickstoff fand, während diese Substanzen⁷⁾ durchaus keinen solchen enthalten.

Benedikt, der diese Verbindungen für außerordentlich schwer verbrennlich hielt, „mußte die mit Kupferoxyd innig gemischte Substanz durch 4—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-⁸⁾ oder Geruchsreaktionen sehr vorsichtig sein muß.

So wurde z. B. der eigentümliche „Mäusegeruch“, der vielen Säureamiden anzuhaften pflegt, für ein charakteristisches Merkmal derselben gehalten⁹⁾, bis es sich zeigte¹⁰⁾, daß er durch Umkrystallisieren der Amide aus Äther oder Benzol vollkommen zum Verschwinden gebracht wird.

¹⁾ A. **62**, 317 (1847). ²⁾ A. **64**, 107 (1847).

³⁾ Z. f. ration. Med. **36**, 195. ⁴⁾ A. **133**, 301 (1865).

⁵⁾ M. **16**, 194 (1895). ⁶⁾ A. **178**, 98 (1875).

⁷⁾ Halberstadt und Reis, B. **14**, 611 (1881). — Buchka und Erck, B. **18**, 1142 (1885).

⁸⁾ Siehe auch Grafe, M. **25**, 1017 (1904).

⁹⁾ Siehe z. B. Roscoe-Schorlemmers Lehrbuch **3**, 461 (1884). — Beilstein, 2. Aufl. (1886), 983.

¹⁰⁾ Mason, Ch. News **57**, 241 (1888). — Bonz, Z. phys. **2**, 967 (1888). — Hofmann, A. **250**, 315 (1889). — L. Meyer, B. **22**, 26 (1889). — Hentschel, B. **23**, 2395 (1890).

Wie das Ausbleiben der „Indopheninreaktion“ zur Entdeckung des Thiophens geführt hat, erzählt Thorpe sehr anschaulich in seiner Gedächtnisrede für Viktor Meyer¹⁾: „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 Sandmeyer — selbst eine der „Entdeckungen“ Meyers — ihm eine Probe Benzol gereicht hatte, das im Kolleg aus Calciumbenzoat durch Erhitzen dargestellt worden war, während er darauf aufmerksam machte, daß die Vorprobe mit gewöhnlichem Laboratoriumsreagens — dem Benzol purissim. crystallisatum des Handels, natürlich Teerbenzol — angestellt wurde. Vielbeschäftigt, wie V. Meyer damals war, hätte er wohl diesen Zwischenfall unberücksichtigt lassen können oder wäre der Ursache desselben nicht augenblicklich nachgegangen. Aber das war nicht seine Art.

Fortuna teilt ihre 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 nachzugehen. 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, das V. Meyer zuerst Thianthren, dann Thiophan und Thiol nennen wollte, wurde schließlich Thiophen genannt, wodurch es als schwefelhaltiges Analogon des Benzols charakterisiert ist.

Farbe und Geruch²⁾ dienen ungleich häufiger als der Geschmack³⁾ 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 ausgenutzt. Ja, bei genügender Übung erlangt die Zunge eine ungläubliche 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 Abhängigkeit von

¹⁾ Soc. **77**, 189 (1900).

²⁾ Siehe Steinkopf und Otto, A. **424**, 65 (1921).

³⁾ Cohn, Die organischen Geschmackstoffe. Berlin (1914), 55. — Siehe auch S. 736 und 964.

der Struktur steht¹⁾. Aminosäuren schmecken süß, Polypeptide bitter. Deshalb kann man die Anwesenheit der ersteren in den letzteren am Geschmack erkennen. Das ist zur Beurteilung der Reinheit der Polypeptide, die ja aus den Aminosäuren gewonnen werden, wichtig²⁾.

5-Nitro-2-bromanilin kann durch seinen Geschmack selbst in der verdünntesten Lösung nachgewiesen werden³⁾.

Veronal wurde von Conrad⁴⁾ durch seinen Geschmack charakterisiert. Die Eigenschaft aromatischer Ester, die Geschmacksnerven zu betäuben, kann als einfaches, scharfes Mittel zum Nachweis minimalster Mengen dienen⁵⁾.

Wohl⁶⁾ erkennt das vollständige Abblasen des Nitrobenzols am Aufhören des süßen Geschmacks des Destillats.

Bei Gewinnung des 2-Nitro-4-aminophenols wurde aus dem süßen Geschmack der Mutterlaugen auf die Anwesenheit des 4-Nitro-2-aminophenols⁷⁾ geschlossen, dessen Isolierung dann auch gelang.

Als Posner⁸⁾ Phenylalanin aus Zimtsäure mit Hydroxylamin erhalten hatte, glaubte er lange, die α -Verbindung in Händen zu haben. Eine 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 Substanz Bezug nahm.

Durch den Geschmack verrät sich, ob eine Chinolinbase ein — bitter schmeckendes — Jodmethylat gebildet hat⁹⁾.

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 kann¹⁰⁾. Die Zunge ersetzt also den Indicator. Auch für Fette gilt Ähnliches¹¹⁾. Man kann die geringste Verunreinigung herauschmecken, während die chemische Analyse vollständig versagt. Kenner dieses Gebiets erhalten eine staunenswerte Routine und können ein einwandfreies Urteil abgeben¹²⁾. 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 gekennzeichnet¹³⁾. Eben dieser dient natürlich stets zum analytischen Nachweis des Präparats. Ein technisches Verfahren zur Trennung des Saccharins von der p-Sulfaminbenzoesäure besteht 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 Reaktionsmasse¹⁴⁾.

¹⁾ Siehe S. 964.

²⁾ E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren usw. Berlin (1906), Jul. Springer, S. 49. ³⁾ Wheeler, Am. **17**, 700 (1895).

⁴⁾ A. **340**, 317 (1905). ⁵⁾ Einhorn, A. **371**, 127 (1909).

⁶⁾ B. **27**, 1816 (1894). ⁷⁾ Kehrman und Idzkowska, B. **32**, 1066 (1899).

⁸⁾ B. **36**, 4310 (1903); **38**, 2316 (1905). ⁹⁾ Decker, B. **24**, 1984 (1891).

¹⁰⁾ Richards, Am. **20**, 18, 98, 121 (1898). — Siehe S. 736.

¹¹⁾ Hermann, Ch. Ztg. **29**, 585 (1905).

¹²⁾ In ähnlicher Weise kann man Tee, Hopfen, Kaffee usw. bei genügender Übung beurteilen; siehe Cohn, Die Riechstoffe (1904), 193.

¹³⁾ Fahlberg und Barge, B. **22**, 755 (1889). — DRP. 220 171 (1909).

¹⁴⁾ DRP. 117 095 (1899).

Butlerow ¹⁾ reinigte Äthylenchlorhydrin durch Destillation mit Wasserdampf. Er destillierte so lange, als das Destillat noch süßen Geschmack zeigte. Wenn man Thioform-p-toluid ²⁾ aus Form-o-toluid und Phosphor-pentasulfid 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.

Erster Abschnitt.

Elementaranalyse.

(Quantitative Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.)

1. Geschichtliches³⁾.

Die Geschichte der organischen Elementaranalyse beginnt mit Lavoisiers grundlegenden Arbeiten, die diesen genialen Forscher zum Nachweis der Irrigkeit der phlogistischen Hypothese führten.

Bereits im Jahre 1784 spricht Lavoisier⁴⁾ die noch heute geltenden Grundsätze aller Methoden, welche die quantitative Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalts der organischen Substanzen bezwecken, mit bewundernswerter 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'esprit 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 différentes substances, afin d'en conclure la quantité d'air inflammable et de principe charbonneux qu'elles contiennent: c'est l'object que je me suis proposé à l'égard de quelques unes, dans les experiences dont je vais rendre compte.“

Leicht verbrennliche Stoffe, wie Weingeist, Öl und Wachs, unterwarf Lavoisier der Analyse, wobei er annahm, daß diese Substanzen ausschließlich aus Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt seien.

¹⁾ A. **144**, 40 (1867). ²⁾ Senier, B. **18**, 2293 (1885).

³⁾ Kopper, Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse. Diss. Tübingen (1877). — Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart (1899).

⁴⁾ Mém. de l'Acad. royal des sciences **1784**, 593. — Siehe auch ferner Mém. de l'Acad. **1784**, 448. — Traité de chimie, 2. ed., **2**, 171. — Oeuvres de Lavoisier **3**, 773 (1865). — Kopp, Geschichte der Chemie **4**, 249.

Sein Apparat, den die Fig. 132 wiedergibt, sollte nicht allein die quantitative Ermittlung des durch die Verbrennung gebildeten Wassers, sondern auch die der Kohlensäure durch direkte Wägung gestatten; die „Einrichtung zwingt trotz ihrer Schwerfälligkeit zur Bewunderung, zeigt sie doch in Wesen und Anordnung schon den Keim der noch heute üblichen Methoden“ (Denstedt).

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 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

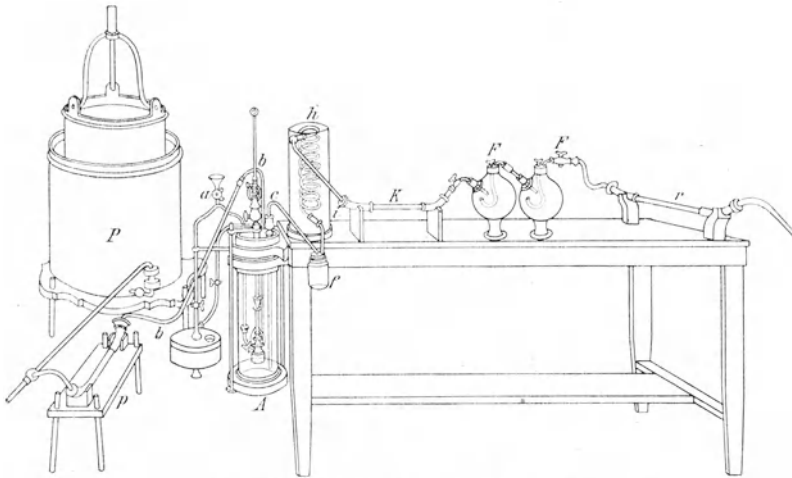


Fig. 132. Verbrennung nach Lavoisier.

mit einem Trockenmittel (*sel hygrosopique*) 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 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 erwähnt.

Die so erhaltenen Resultate sind zwar praktisch — aus mehreren Gründen — vollständig wertlos, zumal auch die Versuche selbst erst viele Jahre nach

Lavoisiers Tod bekannt wurden und für die Entwicklung der Elementaranalyse ganz ohne Bedeutung geblieben sind. „Trotzdem sehen wir mit staunender Bewunderung auf diesen großen Geist, der, auch hier weit seiner Zeit vorausseilend, nicht nur das Baumaterial für die Entwicklung der organischen Analyse herbeischafft, sondern auch ihr Wesen, nämlich die Bestimmung des Wasserstoffs als Wasser, die des Kohlenstoffs als Kohlensäure, in voller Schärfe erfaßt und die späteren Methoden, die nicht zum mindesten das Gedeihen der organischen Chemie bedingten, man möchte fast sagen vorausahnte“ (Dennstedt).

Die nächste Etappe in der Entwicklung der Elementaranalyse bilden die Analysen von Gay-Lussac und Thénard¹⁾ (Fig. 133).

Getrennt abgewogene Quantitäten der zu verbrennenden Substanz und von feingepulvertem chlorsaurem Kalium, dessen Gehalt an wirkendem Sauerstoff vorher genau bestimmt worden war, wurden innig gemengt, die Mischung

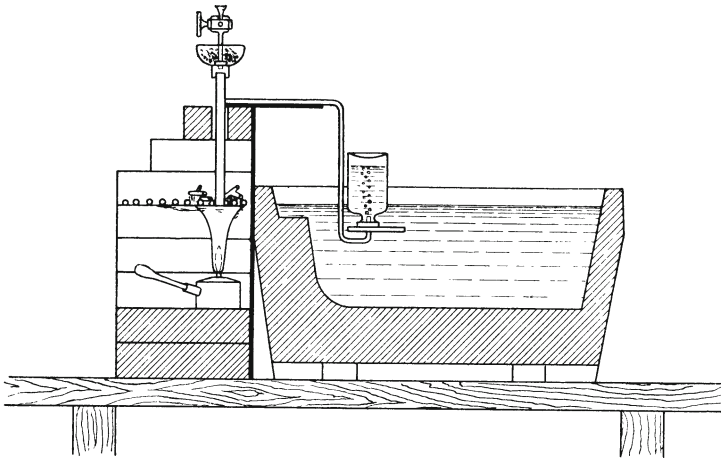


Fig. 133. Verbrennung nach Gay-Lussac und Thénard.

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 kohlen-saure 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 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 oberen Ende der Verbrennungsröhre war ein Hahn angebracht, der nicht durchbohrt war, sondern nur eine Vertiefung hatte. Vor Anstellung der eigentlichen Verbrennung wurde das untere Ende der Röhre zur heftigen Rotglut erhitzt und nun mit Hilfe des Hahns einige der erwähnten Kugeln in die Röhre gebracht, um sämtliche atmosphärische

¹⁾ A. chim. **74**, 47 (1810). — Recherches chimico-physique **2**, 265 (1811). — Gilberts A. **37**, 401 (1811).

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 anderen in die Röhre gebracht und die entwickelten Gase in passenden Gefäßen aufgesammelt. Die Analyse der Gase bestand darin, daß man sie mit $\frac{1}{4}$ 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 das während der Verbrennung gebildete Wasser zu berechnen. Gay-Lussac und Thénard leiteten hieraus die quantitative Zusammensetzung der verbrannten Substanz ab und erhielten bei der Analyse von 14 stickstofffreien und 4 stickstoffhaltigen Substanzen zum Teil sehr genaue Resultate.

Berzelius¹⁾ vermied die Unzukömmlichkeiten des aufrechtstehenden Rohrs. Sein Verfahren, das so weit vollkommen war, daß es ihn zur Erkenntnis der für die organischen Substanzen geltenden stöchiometrischen Gesetze führte²⁾, war folgendes:

5—8 Gran [Troy-Gewicht³⁾] der reinen trocknen Substanz wurden mit 30—40 Gran feingepulvertem, chlorsaurem Kalium in einem trocknen Por-

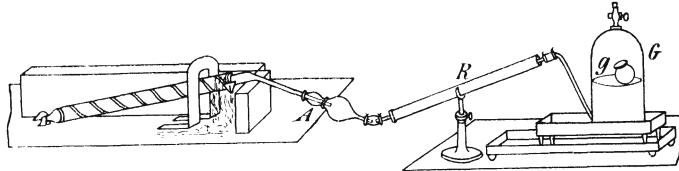


Fig. 134. Verbrennung nach Berzelius.

zellanmörser gemischt und die Mischung mit ihrem zehnfachen Gewicht Chlornatrium vermengt. In eine genügend lange, $\frac{1}{2}$ — $\frac{5}{8}$ Zoll weite Verbrennungsröhre, die an einem Ende zugeschmolzen war, wurde 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 offenen Seite zu einer langen Spitze *B* ausgezogen und mit Hilfe von Backsteinen in eine schwach gegen den Horizont geneigte Lage gebracht (siehe Fig. 134). Von außen war die Verbrennungsröhre mit Zinnblech umwickelt, das sich durch einen mehrfach darumgewundenen 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. Am Schluß der Verbrennung wurde der hinterste Teil der Röhre stark erhitzt, wobei sich das daselbst befindliche Chlorat zersetzte und der entwickelte Sauerstoff alles etwa noch im System enthaltene Kohlendioxyd nach *G* trieb.

¹⁾ Thomsens, Annals of philosophy 4, 401 (1814).

²⁾ Annals of philosophy 5, 93, 174, 260, 273 (1815). ³⁾ 0.3—0.5 g.

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 Analyse der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen. Die letzteren ließen bei der Verbrennung stets einen beträchtlichen Teil ihres Stickstoffs als salpetrige Säure austreten, und die Resultate mußten sich von den richtigen weit entfernen.

Gay-Lussac¹⁾ gebührt das Verdienst, durch Einführung des Kupferoxyds²⁾ 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 aufrechtstehendes einseitig zugeschmolzenes Glasrohr brachte, in das noch Kupferdrehspäne gefüllt wurden, war er imstande, die Verbrennung der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure und anderer Stoffe mit Erfolg auszuführen.

So war denn eigentlich so ziemlich alles vorhanden, was die Ausführbarkeit von organischen Elementaranalysen bedingt. „Was aber fehlte“ — sagt Dennstedt — „das war ein Verfahren, das mit einfachen Hilfsmitteln ohne über-

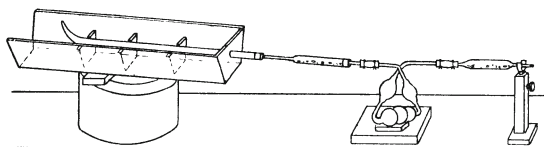


Fig. 135. Verbrennung nach Liebig.

mäßigen 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 organischer Substanzen‘ im ersten Heft des Jahrgangs 1831 von Poggendorffs Annalen durchliest und die dazugehörige und hier wiederholte Abbildung (Fig. 135) 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

¹⁾ A. chim. **95**, 184 (1815); **96**, 53 (1815). — Vgl. Döbereiner, Schweig. J. **17**, 369 (1816).

²⁾ Über die Verwendbarkeit anderer Metalloxyde: Kurtenacker, Z. anal. **50**, 548 (1911). — Am geeignetsten wäre danach Kobaltokobaltioxyd. — Auzies empfiehlt Thorerde, Bull. (4) **9**, 814 (1911). — Siehe auch S. 202.

hat er es bei seiner lebhaften Natur, wie auch aus seinem Briefwechsel jener Zeit hervorgeht, oft schmerzlich empfunden, daß andere sein Verdienst nicht anerkannten oder gar ihm Abgelauchtes zu eigenem Ruhme zu verwerten suchten.

Sehen wir zu, mit welchen Hilfsmitteln Liebig die geschilderte und nicht hoch genug zu rühmende Verbesserung der alten, wenn nicht gar die Schaffung einer neuen brauchbaren Methode der Elementaranalyse bewirkte, so müssen wir sagen, daß sie ganz außerordentlich einfacher Natur sind, ja so einfach, daß wir uns ordentlich Mühe geben müssen einzusehen, daß mit so einfachen, man möchte sagen selbstverständlichen Vorrichtungen so Großes geleistet werden konnte. Seine Neuerungen beziehen sich, wenn man von der Anwendung der Luftpumpe zum Austrocknen des gefüllten und mit heißem Sande umgebenen Verbrennungsrohres, wobei auch bei Verbrennung von Flüssigkeiten diese durch die in der kleinen Glaskugel enthaltene Luftblase herausgedrückt werden und dadurch stoßweises Verbrennen verhütet wird, absieht, nur auf drei Punkte, sie sind: der Kohlenofen, die bajonettförmige Spitze des Verbrennungsrohres und der Kaliapparat.“

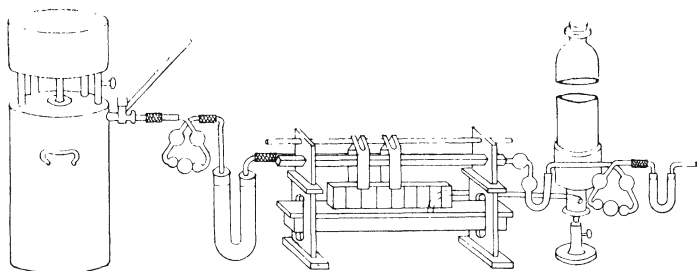


Fig. 136. Verbrennung nach Erdmann und Marchand.

Was seit Liebig an Verbesserungen der Methode geleistet wurde — Einführung von Spiritus- und Gasöfen an Stelle der immerhin nicht sehr bequemen und unsauberen Kohlenfeuerung, Anwendung des beiderseits offenen Rohrs usw. —, tangiert nicht das Wesen der Verfahrens, nach dem nunmehr seit neunzig Jahren in der ganzen Welt fast ausschließlich gearbeitet wird.

Nur noch eines Apparats sei kurz gedacht, des von Hess¹⁾ in Vorschlag gebrachten, später von Erdmann und Marchand²⁾ modifizierten, mit Weingeistofen gespeisten Verbrennungssystem, das zum erstenmal vollkommen die Anordnung aller Bestandteile zeigt, wie sie seither in Anwendung stehen (Fig. 136).

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 offenen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas oder, noch besser, aber natürlich weit kostspieliger, aus Quarzglas³⁾, das um 12—15 cm länger ist als der benutzte Ofen, verbrannt. Die

¹⁾ Pogg. **46**, 179 (1839). ²⁾ J. pr. (1) **27**, 129 (1842).

³⁾ Von Heraeus, Hanau, zu beziehen. — Dennstedt, B. **41**, 604 (1903). — Willstätter und Pfannenstiel, A. **358**, 232 (1908).

Beschickung des Rohrs, das 10–14 mm lichte Weite haben soll — bei einer Wandstärke von ca. 2 mm —, ist aus folgender Skizze zu ersehen (Fig. 137):

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 hinteren Ende zu einer Schlinge gedrehten starken Draht gewickelt ist.

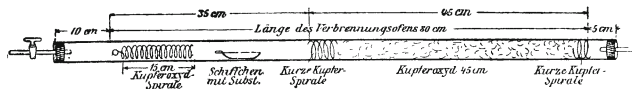


Fig. 137. Verbrennungsrohr.

Das Rohr wird durch gut schließende, einfach durchbohrte Kautschukstopfen¹⁾, die nahezu zylindrische Form haben sollen, einerseits mit den Gasometern bzw. Trockenapparaten, andererseits mit den Absorptionröhrchen verbunden.

Einen Quecksilberschluß an Stelle des Kautschukstopfens verwendet Marek²⁾.

Man braucht je einen großen Luft- und Sauerstoffgasometer³⁾ 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 Blasen-zähler ein.

Das Plus (bis zu 0.3%) an Wasserstoff, das man gewöhnlich findet, soll nach Muller⁴⁾ aus dem Verbindungsschlauch von Trocknungsapparat und Verbrennungsröhre stammen. Lieben hat sich schon vor mehr als vierzig Jahren⁵⁾ 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.

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 Wasserstoffsperoxyd-lösung 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⁾ A. **187**, 143 (1877).

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 Reagenrohr so lange vorsichtig über freier Flamme erhitzt, bis sich an dem kälteren Teil des Rohrs kein Wasser mehr niederschlägt¹⁾. 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 Chlorcalciumrohr andererseits Glas an Glas mit dem zur Kohlensäureabsorp-

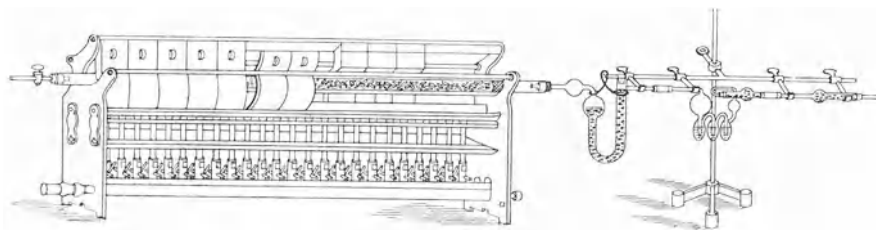


Fig. 138. Absorptionsapparate für Kohlendioxyd und Wasser.

tion bestimmten Kaliapparat verbunden, der seinerseits noch ein weiteres in seiner ersten Hälfte mit Natronkalk²⁾, in der zweiten mit Chlorcalcium beschicktes U-Rohr angefügt enthält. An Stelle des Kaliapparats³⁾ verwendet man mit Vorteil auch ein Natronkalkrohr⁴⁾. In jedem Fall wird mit dem letzten Natronkalk-Chlorcalciumrohr noch ein weiteres, ungewogenes Röhrchen mit Calciumchlorid oder, falls man keinen Kaliapparat benutzt, ein Blasen-zähler angefügt (Fig. 138).

Der meist benutzte Geißlersche Kaliapparat wird mit Kalilauge vom spez. Gewicht 1.27 durch Einsaugen so weit gefüllt, daß die drei unteren Gefäße zu $\frac{1}{4}$ gefüllt sind. Nach je drei Verbrennungen muß die Lauge erneut werden. Benutzt man ein Natronkalkrohr, so ist es nach jedesmaligem Gebrauch frisch zu füllen.

¹⁾ Dennstedt, B. **41**, 602 (1908).

²⁾ Aus den Versuchen von Friedrichs, Z. ang. **32**, 363 (1919). geht hervor, daß bei einem guten Kaliapparat weit eher Verluste an Wasser als an Kohlendioxyd zu befürchten sind. Daher ist die Füllung des Chlorcalciumrohrs mit Natronkalk nachteilig. Im allgemeinen wird eine Chlorcalciumsäule von 4 cm Länge und 0.8 cm Durchmesser (etwa 1.5 g Chlorcalcium) genügen, wenn der Apparat mit Kalilauge 2 : 3 gefüllt ist, nicht mehr als 0.3 ccm Gase in der Sekunde den Kaliapparat verlassen und die Dauer des Versuchs 3 Stunden nicht überschreitet.

³⁾ Pouget und Chouchak schlagen neuerdings wieder die Verwendung titrierter Barytlauge und volumetrische Bestimmung des Kohlendioxyds vor Bull. (4) **3**, 75 (1908). — Ebenso Hibbart, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 941 (1919).

⁴⁾ 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).

Wenn die Absorptionsapparate nicht im Gebrauch oder auf der Wage sind, werden sie durch mit Glasstäbchen versehene Schlauchenden verschlossen gehalten.

Vorbereitung und Durchführung der Analyse¹⁾.

Vor dem erstmaligen Gebrauch ist das Verbrennungsrohr samt der Kupferspirale im Sauerstoffstrom auszuglühen. Man legt das Rohr 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 so lange 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 Blasenähler) streichen.

Man bringt die Kupferoxydspirale zum Glühen und schreitet mit dem Erhitzen des Rohrs langsam gegen die Substanz fort, bis sie ganz allmählich verbrannt ist. Schließlich wird das ganze Rohr noch so lange rotglühend erhalten, bis an der Austrittsstelle Sauerstoff nachweisbar ist. Nun werden die Flammen allmählich abgelöscht, eventuell noch im Rohr sichtbares Wasser durch Anhalten einer heißen Kachel oder durch ein Spiritusflämmchen ausgetrieben und Luft in lebhaftem Tempo durchgeleitet. Die Absorptionsapparate werden, wenn keine Spanreaktion mehr erfolgt, abgenommen und verschlossen eine halbe Stunde im Wägezimmer (zum Temperatureausgleich) belassen, worauf die Wägung erfolgt. Man verschließt nun das Verbrennungsrohr am vorderen Ende durch einen Kautschukstopfen, am anderen Ende durch ein Natronkalkchlorcalciumrohr. Vor Beginn der nächsten Verbrennung braucht man nur Schiffchen und Kupferoxydspirale zu entfernen und die Kupferoxydschicht im Luftstrom zur Rotglut zu erhitzen.

Was die Wahl des Verbrennungsofens anbelangt, so sind die meist benutzten Typen von Glaser²⁾ Erlenmeyer³⁾, Volhardt⁴⁾, Fuchs⁵⁾, Kekulé und Anschütz⁶⁾ 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.

¹⁾ 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).

²⁾ *Spl.* **7**, 213 (1869). — Verbesserte Eisenkerne hierzu: Skraup, *M.* **23**, 1163 (1902).

³⁾ *A.* **139**, 70 (1866). ⁴⁾ *A.* **284**, 233 (1894).

⁵⁾ *B.* **25**, 2723 (1892). ⁶⁾ *A.* **228**, 301 (1885). — Einen neuen Ofen empfiehlt Hedley, *Soc.* **119**, 1242 (1921).

B. Leicht flüchtige, insbesondere auch flüssige Substanzen¹⁾

werden in einem Glaskügelchen mit angeschlossener zugeschmolzener Capillare, oder nach Zulkowsky²⁾ zur Wägung gebracht und das angefeilte Capillarende knapp vor dem Einschieben des Schiffchens abgebrochen. Man legt das Kügelchen derart in das Schiffchen, daß das offene Ende der Capillare auf dem Rand des letzteren ruht 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 Blasenähler gebracht und so ihr Dampf zugleich mit dem Luftstrom durch die Verbrennungsröhre getrieben³⁾. Man kann dann noch nach Dennstedt zur feineren Regulierung der Verdampfung eine Teilung des Sauerstoffstroms vornehmen, wobei ein schwächerer, regulierbarer Nebenstrom durch das die Substanz enthaltende U-Rohr geleitet wird. Fig. 139 gibt die Anordnung wieder.

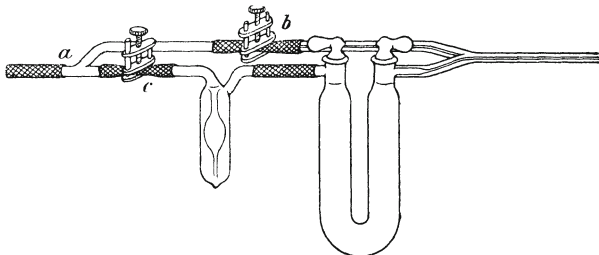


Fig. 139. Apparat von Dennstedt.

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 Schraubenquetschhahn *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 Blasenähler und dann durch das U-Rohr über die zu verdampfende Substanz. Je nach deren Flüchtigkeit 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 Blasenählers eine sehr fein ausgezogene Spitze.

Ist die Substanz vollständig verdampft, so läßt man noch einige Zeit einen etwas stärkeren 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.

¹⁾ Siehe auch S. 230. — 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).

²⁾ M. **6**, 450 (1885). — Kopfer, Z. anal. **17**, 15 (1878). — Siehe S. 199.

³⁾ Siehe dazu auch Clarke, Am. soc. **34**, 746 (1912). — Reid, Am. soc. **34**, 1033 (1912).

C. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen

werden meist nach den Methoden der Gasanalyse untersucht¹⁾.

Willstätter²⁾ 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. 293 u. 335.

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 Verbrennen Kohlenoxyd³⁾ oder Methan⁴⁾ entwickeln und ebenso solche, die viel Methoxyl enthalten⁵⁾, geben oftmals unbefriedigende Zahlen.

In solchen Fällen ist es nötig, das Verbrennungsrohr besonders lang zu wählen⁶⁾, oder, wie bei der Analyse schwefelhaltiger Substanzen, an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat (siehe S. 195) zu verwenden⁷⁾.

Das früher viel geübte Verbrennen im geschlossenen (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 Rohr⁸⁾.

¹⁾ Elementaranalyse des Kohlenoxyds: 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, Kohlenoxydsulfid: Willstätter und Wirth, B. **42**, 1917, 1918 (1909). — Vinylacetylen: Willstätter und Wirth, B. **46**, 538 (1913).

²⁾ B. **42**, 1917 (1909). ³⁾ Biltz, B. **41**, 1390 (1908).

⁴⁾ Liebermann und Kardos, B. **46**, 203 (1913).

⁵⁾ Fabinyi und Széki, B. **43**, 2678 (1910).

⁶⁾ R. Meyer und Saul, B. **26**, 1275 (1893). — Abel, B. **37**, 372 (1904). — Goldschmiedt und Knöpfer, M. **20**, 748 (1899). — Gundermann, Diss. Würzburg (1909), 51. — Schneider, B. **42**, 3418 (1909).

⁷⁾ Anwendung von Cerdioxyd S. 202.

⁸⁾ Beispiele von schwer analysierbaren Substanzen: Hoogewerff und van Dorp, Rec. **3**, 358 (1884). — Zincke und Breuer, A. **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, Rend. Ac. 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), 69, 82. — Müller, 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), 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). — Kaufmann und Brunnshweiler, B. **49**, 2305 (1916). — Aschan, B. **54**, 872 (1921). — Emmert und Parr, B. **54**, 3173 (1921).

Andere 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 Mangansuperoxyd¹⁾ oder mit dem vierfachen Volumen Platinschwamm²⁾, oder gibt noch eine 10 cm lange Schicht³⁾ Platinasbest in das Rohr (Herzig und Faltis).

Scholl und Weitzenböck³⁾ benutzen mit großem Erfolg den Dennstedt'schen Kontaktstern⁴⁾, der zwischen Schiffchen und Kupferoxyd gebracht und von Anfang an auf deutliche Rotglut erhitzt wird. Auch Hans Meyer, Bondy und Eckert⁵⁾ haben mit diesem Verfahren gute Resultate erzielt.

3. Analyse stickstoffhaltiger Substanzen.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen bilden sich Oxyde des Stickstoffs, die in die Absorptionsgefäße gelangen würden.

Das Verbrennungsrohr muß deshalb 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 muß⁶⁾ — 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 kann⁷⁾.

Außer dem von Kopfer⁸⁾ zur Bindung der Stickoxyde zuerst vorgeschlagenen Bleisuperoxyd werden gelegentlich Mangandioxyd⁹⁾, chromsaurer Kalium¹⁰⁾, Nickel¹¹⁾, häufiger blankes Kupferspirale¹²⁾ benutzt.

Das früher¹³⁾ empfohlene Silber ist zur Reduktion der Stickoxyde vollständig unbrauchbar¹⁴⁾.

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 Methylalkohol¹⁵⁾ oder Ameisensäure, nicht aber im Wasserstoffstrom reduziert worden ist¹⁶⁾.

¹⁾ Ulfers und Janson, B. **21**, 97 (1894).

²⁾ Demel, B. **15**, 604 (1892).

³⁾ B. **43**, 342 (1910). — Siehe auch Wislicenus und Ruß, B. **43**, 2734 (1910).

⁴⁾ Siehe S. 203. — Über eine andere Kontaktvorrichtung aus Platindrahtnetz: Heraeus, Z. chem. Appar. **1**, 541 (1906).

⁵⁾ M. **33**, 1451 (1912). — Siehe auch Herzig und Faltis, M. **35**, 1004 (1914).

⁶⁾ Über Bleisuperoxyd siehe Dennstedt und Haßler, Z. anal. **42**, 417 (1903). — Weil, B. **43**, 149 (1910). — Dennstedt und Haßler, B. **43**, 1197 (1910).

⁷⁾ Kunz-Krause und Schelle, Arch. **242**, 267 (1904).

⁸⁾ Z. anal. **17**, 28 (1878).

⁹⁾ Perkin, Soc. **37**, 457 (1880). — B. **13**, 581 (1880).

¹⁰⁾ Perkin, Soc. **37**, 121 (1880).

¹¹⁾ Kurtenacker, Z. anal. **50**, 548 (1911).

¹²⁾ Klingemann, B. **22**, 3064 (1889). — Tower, Am. soc. **21**, 596 (1899). — Benedict, Am. **23**, 334 (1900). ¹³⁾ Dennstedt, G. **28**, 78 (1898).

¹⁴⁾ Ehmich, M. **13**, 78 (1892). — Hermann, Z. anal. **44**, 686 (1905). — Kurtenacker, Z. anal. **51**, 639 (1912).

¹⁵⁾ Siehe aber Heydenreich, Z. anal. **45**, 741 (1906). ¹⁶⁾ Siehe S. 226.

— In Ausnahmefällen muß man eine bis 30 cm lange Kupferspirale anwenden¹⁾.

Zur richtigen Herstellung der Kupferspirale²⁾ 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 $\frac{1}{2}$ 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 anderen Hand hält, setzt sofort auf das offene 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 Haßler³⁾ ein Gemisch von gleichen Teilen Superoxyd, „nach Dennstedt“, das man zur Abspaltung eventuell vorhandener Kohlensäure auf 320—350° erhitzt hat, und von Mennige, die durch Überleiten von Luft über dieses Superoxyd bei 400 bis 450° erhalten wird, wirken.

Eine andere Methode zur Reduktion der Stickoxyde rührt von Benedict⁴⁾.

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—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. Man kann dann auch im geschlossenen Rohr oder im Stickstoffstrom verbrennen.

Bei der Berechnung der Analyse muß natürlich ein der benutzten Menge des Zusatzes entsprechender Abzug gemacht werden.

Es entsprechen:

1 g 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 g Benzoesäure $C_7H_6O_2$:	
0.4428 g H_2O	log. Faktor = 0,64622 — 1
2.5235 g CO_2	„ „ = 0,40201
1 g Naphthalin $C_{10}H_8$:	
0.5627 g H_2O	log. Faktor = 0,75025 — 1
3.4357 g CO_2	„ „ = 0,53602

Dunstan und Carr⁵⁾ sowie Haas⁶⁾ empfehlen für schwer verbrennliche stickstoffhaltige Substanzen Zusatz von Kupferchlorür.

¹⁾ R. Meyer und Saul, B. **26**, 1275 (1893). — Abel, B. **37**, 372 (1904). — Bülow und Schaub, B. **41**, 2359 (1908).

²⁾ Ostrogovich, Ch. Ztg. **33**, 1187 (1909). ³⁾ Ch. Ztg. **33**, 770 (1909).

⁴⁾ Elementary organic analysis, S. 60. — Am. **23**, 343 (1900).

⁵⁾ Proc. **12**, 48 (1896). ⁶⁾ Soc. **89**, 571 (1906).

4. Analyse halogen- oder schwefelhaltiger Substanzen¹⁾.

Solche werden entweder mit Bleichromat²⁾ und Bleisuperoxyd³⁾ verbrannt, oder man legt eine mehrere Zentimeter lange Schicht von Silberband⁴⁾ oder -blech hinter das Kupferoxyd⁵⁾, weit weniger gut eine Kupferspirale.

Das Bleichromat muß schwer schmelzbar sein⁶⁾, was durch Zusatz von Bleioxyd bei der Fabrikation erreicht wird, und kann auch zweckmäßig nach Völkers Vorschlag⁷⁾ mit Kupferoxyd vermengt werden.

Verbrennt man schwefelhaltige Substanzen mit Kupferoxyd, so muß man den Schiffcheninhalt mit Mennige oder einer Mischung von Bleichromat mit $\frac{1}{10}$ Teil Kaliumpyrochromat überschichten.

Gorup - Bésanez⁸⁾ empfiehlt für stark halogenhaltige Verbindungen Vermischen der Substanz mit dem gleichen Gewicht Bleioxyd. Beilstein und Kuhlberg⁹⁾ benutzen für schwer verbrennliche, chlorhaltige Körper Quecksilberoxyd und Kupferoxyd und hielten das Ende der Verbrennungsröhre kalt, um das Sublimat zurückzuhalten.

Johnson und Hawes¹⁰⁾ empfehlen an Stelle des Bleichromats geschmolzenes, mit frisch geglühtem Porzellanton gemischtes Kaliumpyrochromat.

Chlorate müssen unter Zusatz von sehr viel pulverisiertem Kupferoxyd verbrannt werden¹¹⁾.

Auch sonst genügt bei stark halogenhaltigen Substanzen das Bleichromat nicht. Fiske¹²⁾ empfiehlt für solche Fälle eine versilberte Kupferspirale.

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 Zeisel¹³⁾ 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

¹⁾ Schwer verbrennliche halogenhaltige Substanzen: Mauthner und Suida, M. **2**, 111 (1881). — V. Meyer und Wachter, B. **25**, 2632 (1892). — Gundermann, Diss. Würzburg (1909), 51. — Schwer verbrennliche schwefelhaltige Substanzen: V. Meyer und Stadler, B. **17**, 1577 (1884). — Siehe auch Anschütz, A. **359**, 207 Anm. (1908). — Bugge und Bloch, J. pr. (2) **82**, 512 (1910).

²⁾ Carius, A. **116**, 28 (1860). — Liebig, Anleitg. (1837), 32.

³⁾ Henry, J. **20**, 59 (1834). — Overbeck, Arch. **1854**, 2. — Kopfer, Z. anal. **17**, 28 (1878). ⁴⁾ Über Silberspiralen: Fiske, B. **45**, 870 (1912).

⁵⁾ Kraut, Z. anal. **2**, 242 (1863). — Stein, Z. anal. **8**, 83 (1869).

⁶⁾ 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).

⁷⁾ Chem. Gaz. **1849**, 245. ⁸⁾ Z. anal. **1**, 438 (1862).

⁹⁾ J. pr. (1) **108**, 268 (1869). ¹⁰⁾ Sill. (3) **7**, 465 (1874).

¹¹⁾ Datta und Choudhury, Am. soc. **38**, 1079 (1916).

¹²⁾ Anm. 4 und Hellthaler, Diss. Halle a. S. (1915), 61.

¹³⁾ M. **4**, 27 (1883).

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 möglichst zu verhüten, sind an seiner unteren Seite außen drei Streifen 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 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 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 schlägt man den zweiten Weg ein und vermischt die Substanz im Schiffchen entweder mit Kaliumchromat [Wislicenus¹⁾], Chromoxyd [Schwarz und Pastrovich²⁾], Kupferphosphat [Gaultier de Claubry³⁾], Wolframsäure [Cloëz⁴⁾] oder Kieselsäure [Schaller⁵⁾], 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 $\frac{1}{10}$ Kaliumpyrochromat bewährt⁶⁾.

Zur Analyse des stark asche-(baryt-)haltigen und hygroskopischen, bei 110° getrockneten Saponins geht z. B. Rosenthaler⁷⁾ 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-Kaliumpyrochromatgemisch, dann wird das verkorkte Gläschen tariert, das Saponin hineingefüllt und wieder unter Verschuß 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 durchstoßen und das Rohr zu Ende gefüllt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen von Antimonpentachlorid mit organischen Substanzen bereitete Rosenheim und Löwenstamm⁸⁾ 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.

¹⁾ A. **116**, 13 (1873).

²⁾ B. **13**, 1641 (1880). — Siehe auch S. 338. ³⁾ C. r. **15**, 645 (1842).

⁴⁾ Bull. (2) **1**, 250 (1864). ⁵⁾ Bull. (2) **2**, 414 (1864).

⁶⁾ Benedict, Elementary organic analysis, S. 70. — Fres, 6. Aufl., **2**, 29.

⁷⁾ Arch. **243**, 498 (1905). ⁸⁾ B. **35**, 1124 (1902). — Siehe S. 306.

6. Analyse hygroskopischer Substanzen.

Die Verbrennungen des Rhodophyllins führten Willstätter und Pfannenstiel¹⁾ in Röhren von Quarz und Bergkrystall²⁾ aus, und zwar mit Rücksicht auf die Aschenbestimmung im Platinschiffchen.

Alle Wägungen der Substanz mußten, weil sie sehr hygroskopisch ist, durch Differenzwägung aus denselben verschließbaren Wägegäsern ausgeführt werden, in denen die Substanzen auch getrocknet worden waren. Es ist zweckmäßig, dafür birnenförmige Kölbchen (Inhalt ca. 20 ccm) mit eingeschlifftem Aufsatz zum Evakuieren und Stopfen anzuwenden (Fig. 140). Die Form der Wägekölbchen ist dafür wichtig, daß sich die Substanzen ohne Verstäubung in das Schiffchen 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 Stein³⁾ 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 Wärmeleitfähigkeit der Blechrinne gefährdet werde, ist es zweckmäßig, letztere nur so lang zu nehmen, als die Kupferoxydschicht reicht, und die Stelle unter dem Schiffchen freizulassen. 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 Kaliparats 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 geringerem 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.

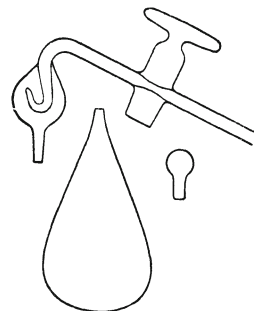


Fig. 140. Wägegias für hygroskopische Substanzen.

¹⁾ A. 358, 232 (1908). ²⁾ Siehe S. 187.

³⁾ Z. anal. 3, 33 (1866).

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. 193. 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 Rohr sorgt¹⁾, eine lange Kupferspirale vorlegt und sehr langsam erhitzt²⁾.

Man verwendet in solchen Fällen ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupfer und bringt die mit pulverförmigem Kupferoxyd gemischte Substanz, von der man nicht allzuviel (0.1–0.2 g) verwendet, darin unter, wobei man zwischen je zwei Strecken von Substanz + feinem Kupferoxyd einen „Damm“ von körnigem Kupferoxyd bringt [Jackson und Lamer³⁾].

Pikrinsäure, Pikramid und verwandte Körper und ebenso Äthylenozonid⁴⁾ lassen sich leicht und ohne Verpuffung verbrennen, wenn man sie mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht an feingepulvertem Quarz mischt⁵⁾. Ebenso gut ist Kieselgur oder Glaspulver zu verwenden⁶⁾.

Murmann⁷⁾ empfiehlt 7–10 cm lange, 1–1.3 cm breite Verbrennungsschiffchen aus Porzellan mit 10 Abteilungen [Querwänden⁸⁾]. 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

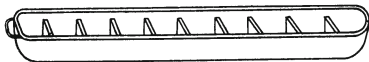


Fig. 141. Verbrennungsschiffchen nach Kempf.

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.

Kempf⁹⁾ hat diese Schiffchen noch verbessert, indem er die Kante der Abteilungsscheidewände 1–2 mm niedriger macht als die Außenwand (Fig. 141).

Noch brisantere Stoffe, wie Nitroglycerin, werden nach Hempel¹⁰⁾ im Vakuum verbrannt. Diese Methode gestattet die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs.

¹⁾ 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). — Wedekind und Goost, B. **49**, 948 (1916).

²⁾ Harries und Weiß, B. **37**, 3432 (1904). — Ziegler, B. **54**, 3008 (1921).

³⁾ Am. **18**, 676 (1896).

⁴⁾ Harries und Koetschan, B. **42**, 3309 (1909).

⁵⁾ Luzi, Z. f. Naturwiss. (V) **2**, 232 (1892). — Benedict, Am. **23**, 346 (1900). — Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

⁶⁾ Dennstedt, Z. ang. **18**, 1134 (1905).

⁷⁾ Z. anal. **36**, 380 (1897). — Scholl, A. **338**, 32 (1904). — Die Schiffchen haben nur den Nachteil großer Gebrechlichkeit.

⁸⁾ Zu beziehen von Lenoir & Forster, Wien IV, Waaggasse 5.

⁹⁾ Ch. Ztg. **33**, 50 (1909). ¹⁰⁾ Z. anal. **17**, 109 (1878).

Derartige Sprengstoffe wird man indessen zweckmäßiger auf nassem Weg zersetzen¹⁾. Es genügt daher hier wohl der Literaturhinweis auf das Verfahren; doch sei eines Kunstgriffs gedacht, den *Hempel* verwendet, um bei Gegenwart von leicht flüchtigen Substanzen das Rohr ohne Verluste zu evakuieren, und der auch sonst Vorteile bieten wird²⁾ (Fig. 142).

Man bläst aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei capillaren Ansatzröhren und saugt ein wenig einer geschmolzenen Legierung von 10 Teilen *Wood*'schem 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 *Wood*'schen Metalls; er liegt zwischen 50–60°. (*Wood*'sches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen.)

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende *c* bei *d* ab, kneipt mit einer Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Capillarfaden ab, daß der kleine abschließende Metallzylinder 1 bis 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.



Fig. 142. Substanzröhrchen nach *Hempel*.

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 Liebig'schen Verfahrens.

A. Verbrennung nach *Blau*³⁾.

Als Absorptionsgefäße dienen ein Chlorcalciumrohr, im Minimum 30 g Chlorcalcium enthaltend, und zwei U-Röhren, jede zu $\frac{2}{3}$ mit Natronkalk (nicht unter 20 g), zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 mg zu, kann also sehr oft benutzt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse zu erneuern, es wird daher zweckmäßig mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehen. An die Absorptionsröhren schließt sich ein Schwefelsäure enthaltender, etwa 1 dm hoher Blasenähler 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 vorderen bis 25 cm vom hinteren Ende des Ofens reichend, von gut anliegenden Kupferdrahtnetzrollen. Die Drahtnetze (etwa 6 von je 10 cm Länge) werden, um besonders wirksam gemacht zu werden, vor der

¹⁾ Siehe S. 247.

²⁾ Ähnliche Vorrichtungen: *Francesconi* und *Cialdea*, G. **34**, I, 440 (1904). — *Marek*, J. pr. (2) **73**, 366 (1904). — *Dimroth* und *Wislicenus*, B. **38**, 1575 (1905). — *Dimroth*, B. **39**, 3910 (1906). ³⁾ M. **10**, 357 (1889).

ersten Verbrennung zuerst im Sauerstoffstrom oxydiert, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom reduziert und nun nochmals oxydiert. Das Kupferdrahtnetz enthalte etwa 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. 6 cm vor dem letzteren 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

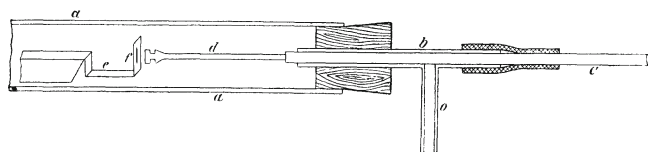


Fig. 143. Verbrennung nach Blau.

dient. Der horizontale Schenkel *b* ist 10 cm lang und hat etwa 3 mm innere Weite. Durch ihn ist ein dicker Eisen- oder Kupferdraht, der gegen die Spitze

zu verjüngt und hakig gekrümmt oder, wie Fig. 143 zeigt, ausgeschnitten ist, gesteckt und mittels eines dickwandigen, englumigen, 4 cm langen Kautschukschlauchs, der über *b* und *c* geschoben wird, so mit *b* verbunden, daß er das Verbrennungsrohr von der äußeren Luft völlig abschließt, zugleich aber mit nur geringer Reibung, die noch durch Einbringen einer Spur Federweiß (Magnesiumsilicat) in den Schlauch verringert werden kann, nach Belieben innerhalb *b* hin und her verschiebbar ist.

Der Draht habe $\frac{1}{2}$ 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.

Zur Ausführung der Analyse wird, während Luft durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd mittels eines kleinen, längs des Rohrs verschiebbaren Luftbads, auf 160–180° erwärmt. Der hintere Teil des Ofens wird vor der Hitze des vorderen, bis ungefähr 5 cm über das Kupfer hinaus zum lebhaften Glühen gebracht, 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 Blasenähler 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 Zurücksублиmieren der Substanz oder ihrer Zersetzungsprodukte 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 die Luft durch einen kräftigen Sauerstoffstrom ersetzt.

Ist das Kupfer vollständig oxydiert, was sich durch rascheren Gang der Blasen bemerklich macht, so wird wieder Luft eingeleitet, ohne daß man das Auftreten des Sauerstoffs beim Blasenähler 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 $\frac{1}{2}$ bis höchstens $\frac{3}{4}$ Stunde. Blau hat sogar Benzoesäure in 10, Rohrzucker in 14 und Naphthalin in 24 Minuten mit vorzüglichem Erfolg verbrannt.

Haber und Grinberg¹⁾ adoptieren das Prinzip der Verbrennung nach Blau für die Elementaranalyse von Steinkohlen. Zum Verschieben des Schiffchens benutzen sie einen Kupferdraht, an den vorn ein Platindraht mit hakig umgebogener Spitze angelötet ist, die in den Henkel des Porzellanschiffchens eingreift.

B. Methode von Lippmann und Fleißner²⁾.

Zur Verbrennung bedient man sich, wie Kopper³⁾ angegeben, eines 70 cm langen und 1.5--2 cm weiten Verbrennungsrohrs (Fig. 144). Bei *a* kommt

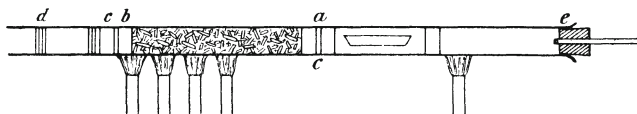


Fig. 144. Verbrennung nach Kopper.

zunächst ein Pfropf aus Tressensilber, hierauf stopft man vorsichtig eine 20 cm lange Schicht Kupferoxydasbest, bei *b* kommt wieder ein etwa $1\frac{1}{2}$ —2 cm langer Pfropf aus Tressensilber und dicht an diesen ein Pfropf aus Asbest. Man erhitzt *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. *cd* wird dreimal mit Messingdrahtnetz umwickelt, ebenso schützt man bei *a b* bis zur Hälfte mit Messingdrahtnetz. Die Verbrennungsröhre ist nun bis auf ihre vollständige Austrocknung fertig.

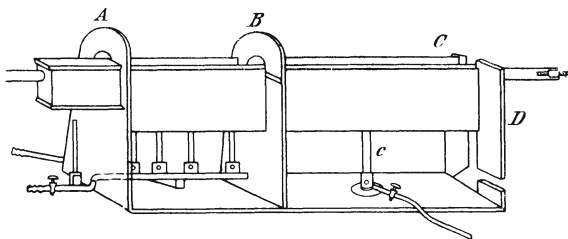


Fig. 145.

Verbrennung nach Lippmann u. Fleißner.

Als Verbrennungsofen dient der von Kopper vorgeschlagene mit einigen kleinen Abänderungen, die aus Fig. 145 ersichtlich sind; so wurde der eine Schirm samt

¹⁾ Z. anal. **36**, 561 (1897).

²⁾ M. **7**, 9 (1886). — Ch. Ztg. **27**, 810 (1903).

³⁾ Z. anal. **5**, 169 (1866).

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.

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 rasch ein und nähert ihr die Kupferdrahtnetzspirale. Man erhitzt diese mit Hilfe von *c* (Fig. 146) 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 Flüssigkeiten werden im offenen Glaskügelchen, schwer flüchtige hingegen im Schiffchen gewogen, das sich in einem gut verschließbaren Präparatenglas befindet. Bei Cyanverbindungen muß die Substanz mit einem Gemenge von 1 Teil Kaliumpyrochromat und 10 Teilen Bleichromat im Achatmörser gut gemengt werden.

Die Elementaranalyse selbst der kohlenstoffreichsten Verbindungen ist nach 1½ Stunden bequem beendet, 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 Kupfer verwirklichte Gedanke, die Verbrennung organischer Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator unter Vermeidung von Kupferoxyd, Bleichromat oder ähnlichen „Sauerstoffreservoir“ mit nur wenigen Flammen in einem einfachen Ofen durchzuführen, ist weder von Kupfer selbst noch von seinen Nachfolgern bis zu den letzten Konsequenzen verfolgt worden.

Indem Kupfer 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 späteren „Verbesserer“, wie Lippmann und Fleißner¹⁾, von Walther²⁾ 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. Marek³⁾.

Erst durch Dennstedt ist unwiderleglich festgestellt worden, daß bei überschüssig vorhandenem Sauerstoff eine ganz geringe Menge Platin oder Palladium, sei es in Form von Blech oder Draht oder in Gestalt des zuerst

¹⁾ Siehe S. 201. ²⁾ Ph. C.-H. **45**, 12, 509 (1904).

³⁾ J. pr. (2) **73**, 359 (1906); **74**, 237 (1906). — Über Cerdi oxyd als Kontaksubstanz siehe Bekk, B. **46**, 2574 (1913). — Reimer, Am. soc. **37**, 1636 (1915). — DRP. 285 285 (1915). — Levene und Bieber, Am. Soc. **40**, 461 (1918). — Fisher und Wright, Am. soc. **40**, 868 (1918).

von Zulkowsky und Lepez¹⁾ 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 Stickoxyde 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 Kopper vorschreibt, geschehen kann. Er hat ferner gezeigt, daß das Bleisuperoxyd in derselben geringen Menge 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 Haßler²⁾ 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 mit der Verbrennung die genaue Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Stoffen verbunden werden.

Auf Grund dieser Beobachtungen und Erfahrungen ist von Dennstedt, Haßler und Klünder die Methode der sog. „vereinfachten Elementaranalyse“ oder „Kontaktanalyse“ ausgearbeitet worden.

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 verweisen³⁾.

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 zusammengeschießter Kontaktstern⁴⁾. Die etwa in der Mitte des Rohrs liegende Kontaktsubstanz wird mit einem starken Bunsen- oder Teclubrenner (Verbrennungsflamme) erhitzt. In den vorderen 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 einen Reihenbrenner mit etwa 20 bis 25 Flammen auf angemessene Temperatur — 300° — erhitzt.

Die allmähliche Vergasung der im hinteren Teil des Rohrs befindlichen Substanz geschieht durch einen Bunsenbrenner (Vergasungsflamme).

Die Schwierigkeit der Methode besteht in der richtigen Abstimmung zwischen Vergasung und Sauerstoffstrom; unter aller Umständen muß in jeder Phase der Verbrennung der Sauerstoff im Überschuß vorhanden sein. Das wird dadurch erreicht, daß die Vergasung nicht unmittelbar im Verbrennungsrohr, sondern in einem Einsatzrohr vorgenommen wird, das mit einer Capillare

¹⁾ M. 5, 538 (1884). ²⁾ Z. anal. 42, 417 (1903).

³⁾ Siehe ferner Dennstedt, B. 41, 600 (1908). — Ch. Ztg. 32, 77 (1908).

⁴⁾ Von Heraeus, Hanau, zu beziehen. — Siehe S. 193, Anm. 4.

durch den hinteren 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. 146 zeigt diese Einrichtung. Der aus einem Trockenturm kommende Sauerstoff geht für den inneren Strom durch den Blasenähler mit einigen Tropfen Schwefelsäure, für den äußeren noch einmal durch ein kurzes Chlorcalciumrohr.

Für sehr flüchtige Substanzen wird diese doppelte Sauerstoffzuführung durch ein einfaches, hinten geschlossenes Einsatzrohr (Fig. 147) ersetzt, für nur unter Zersetzung bei hoher Temperatur flüchtige Stoffe (Zucker, Eiweiß,

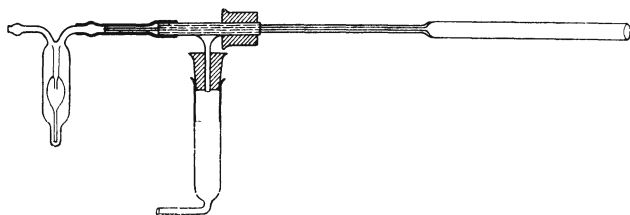


Fig. 146. Sauerstoffzuführung nach Dennstedt.

Steinkohle) kann ein hinten offenes Einsatzrohr mit Einschnürung benutzt werden (Fig. 148).

Die Substanz wird in dreiteiligen, porösen Porzellanschiffchen abgewogen und in das Einsatzrohrgeschoben,

der vordere Teil des Einsatzrohrs wird mit einem Stab aus schwer schmelzbarem 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 Kontaktschicht 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 vorderen Teil des Verbrennungsrohrs.

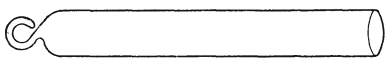


Fig. 147.

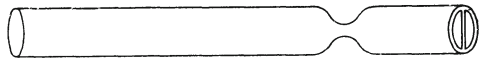


Fig. 148.

Einsatzrohre nach Dennstedt.

Da das Schiffchen mit irgendwie verstaubenden Substanzen, wie Kupferoxyd usw., nicht in Berührung kommt, so ergibt seine Gewichtszunahme die Menge etwa vorhandener Aschebestandteile.

Als Absorptionsapparate (Fig. 150 und 151) 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.

Für die Bestimmung des Schwefels und der Halogene wird das vorgelegte Bleisuperoxyd mit reiner Soda- oder Natriumhydroxydlösung, für die

Bestimmung des Jods das molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung extrahiert und in den Extrakten Schwefelsäure und Halogen nach den bekannten Methoden der quantitativen Analyse bestimmt. Bei 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

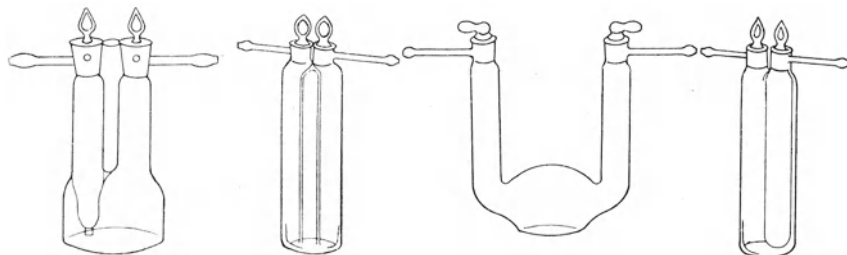


Fig. 149 und 150. Absorptionsapparate nach Dennstedt.

alkalische Extraktionsflüssigkeit aus dem Bleisuperoxyd in zwei Teile geteilt; in dem einen wird die Schwefelsäure, im anderen Chlor und Brom bestimmt.

Ist neben Jod noch Schwefel vorhanden, so muß außer molekularem Silber auch Bleisuperoxyd vorgelegt werden, es bleibt dann der zu Schwefel-

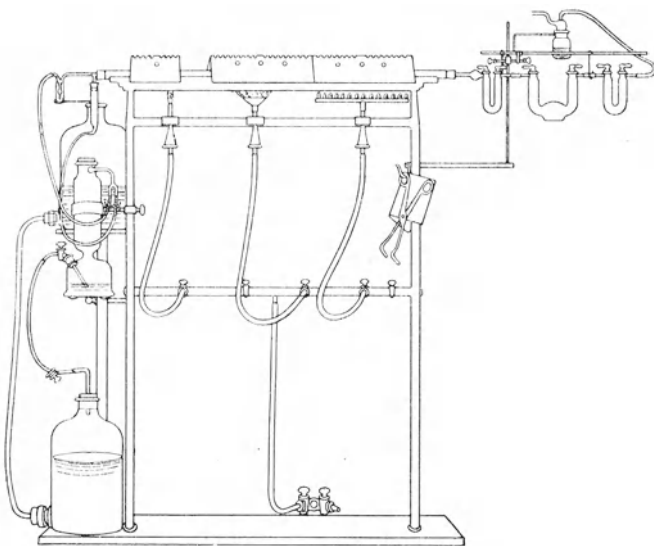


Fig. 151. Universalstativ nach Dennstedt.

trioxyd verbrannte Teil als Sulfat 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.

Als sehr praktisch hat sich das tragbare Universalstativ (Fig. 151) bewährt, das keiner näheren Erläuterung bedarf. Laboratorien, die nicht über

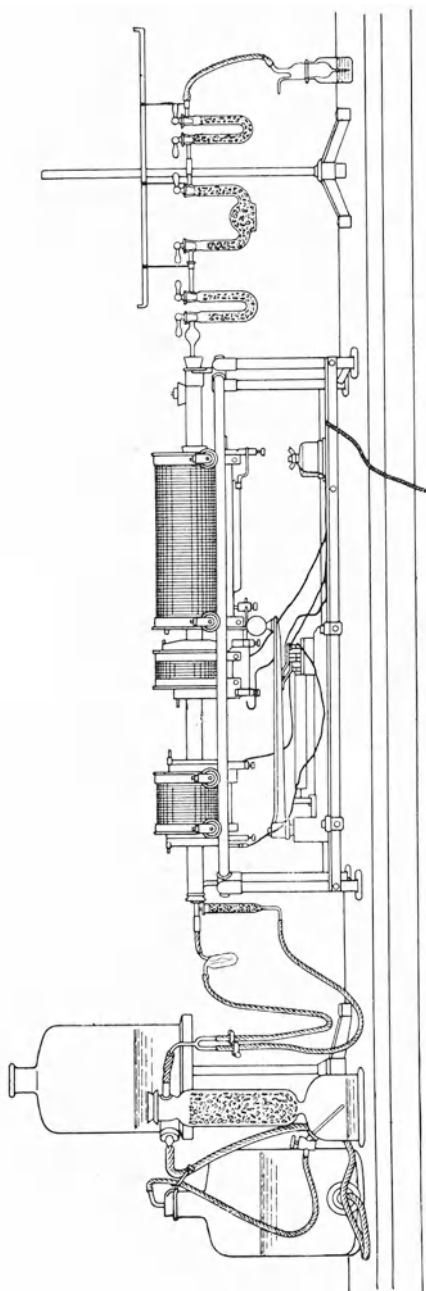


Fig. 152. Elektrischer Ofen für Verbrennungen nach Dennstedt.

Leuchtgas, aber über elektrischen Strom verfügen, bedienen sich des für die vereinfachte Elementaranalyse umgeänderten Ofens von Heraeus (Fig. 151) oder des Ofens von Milchsack und Roth¹⁾.

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. 152).

Das geschilderte Verfahren hat sich bisher fast in allen Fällen²⁾ bewährt. Es hat sich auch in solchen Fällen als brauchbar erwiesen, wo die Kupferoxydmethoden versagten³⁾.

Da keine der sonst üblichen Methoden zur Schwefelbestimmung in organischen Substanzen das beschriebene Verfahren an Einfachheit, Bequemlichkeit und Genauigkeit übertrifft, so empfiehlt Dennstedt seine Anwendung auch dann, wenn man eine Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs nicht damit verbinden will⁴⁾, 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.

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). — Wedekind und Goost, B. **49**, 948 (1916).

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. 192.

⁴⁾ Siehe Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), 28.

Verfahren zur automatischen Verbrennung haben Deiglmayr¹⁾ und Pregl²⁾ 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 besonderes 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 Wasser³⁾.

9. Elementaranalyse auf nassem Wege.

Es ist oftmals versucht worden⁴⁾, 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.

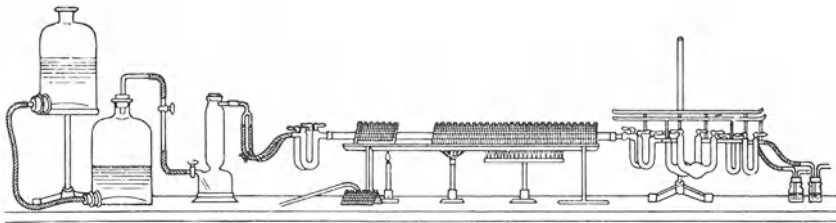


Fig. 153. Doppelofen nach Dennstedt.

Wenn es demnach für die Elementaranalyse selbst im allgemeinen entbehrlich ist, so wird man sich doch der Oxydation nach Messinger für die Untersuchung explosiver⁵⁾, schwefel⁶⁾, arsen⁷⁾, phosphor⁸⁾, thallium⁹⁾ usw. haltiger Substanzen öfters mit Vorteil bedienen¹⁰⁾.

¹⁾ Ch. Ztg. **26**, 520 (1902). — B. **35**, 1978 (1902).

²⁾ B. **38**, 1439 (1905). — Vgl. Abderhalden und Rostocki, Z. physiol. **46**, 135 (1905). — Gansser, Z. physiol. **61**, 34 (1909).

³⁾ V. Meyer, B. **14**, 1465 (1881). — R. Meyer und Kissin, B. **42**, 2827 (1909).

⁴⁾ 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, A. **278**, 215 (1893). — Krüger, B. **27**, 611 (1894). — Phelps, Silliman (4) **4**, 372 (1897). — Fritsch, A. **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); **44**, 548 (1920). — Hibbard, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 941 (1919) — Robertson hat Soc. **107**, 902 (1915); **109**, 215 (1916) das Verfahren von Thies nacherfunden.

⁵⁾ Thiele und Marais, A. **273**, 151 (1893). — Biltz und Stepf, B. **37**, 4029 (1904).

⁶⁾ Zincke und Krüger, B. **45**, 3474 (1912).

⁷⁾ Steinkopf und Müller, B. **54**, 845 (1921). — Steinkopf und Buchheim, B. **54**, 1030 (1921). — Steinkopf und Wolfram, B. **54**, 852 (1921)

⁸⁾ Dennstedt, Entwicklung usw., S. 74. — Michaelis, A. **407**, 290 (1915).

⁹⁾ Meyer und Bentheim, B. **37**, 2059 Anm. (1904). — Siehe S. 377.

¹⁰⁾ Siehe S. 301, 307, 349. — Ferner Busch und Fleischmann, B. **43**, 744 (1910).

Nach Struss¹⁾ ist das Chlorhydrat der 4-Aminocumarilsäure nur nach Messinger analysierbar.

Gleiches gilt nach Albert und Hurtzig für das Imidsulfat und Acetyl-derivat des Diaminoindigo²⁾.

Die Kohlenstoffbestimmung wurde hier mit der von Küster und Stallberg³⁾ beschriebenen Apparatur ausgeführt.

Vor der Vornahme der Wägungen wird das bereits ausgeglühte Verbrennungsrohr, das eine Schicht von etwa 20 cm Bleichromat mit Kupferoxyd zwischen zwei Kupferspiralen enthält, unter dieser Schicht angeheizt. Die Substanz — ungefähr 0.2 g — wird in einem ca. 5 cm langen und $\frac{1}{2}$ cm weiten Gläschen abgewogen, mittels Gummiring an einem Glasstab befestigt und in den wagerecht gehaltenen Kolben eingeführt. Jetzt stellt man den Kolben senkrecht, läßt die Substanz durch Klopfen an dem Glasstab hinabgleiten und wägt das Gläschen zurück. Zu der Substanz gießt man durch das Lufteinleitungsrohr, das beinahe bis auf den Boden reicht, 25 ccm konzentrierte kohlenstofffreie Schwefelsäure. Ein zweites, etwas weiteres Glasrohr, das gleichfalls durch den Gummistopfen, aber nur bis zu dessen unterem Rande führt, wird durch einen kurzen Gummischlauch mit einem schiffchenartigen horizontal gehaltenen, etwa 10 cm langen Glasrohr verbunden, das 5–6 g reines Kaliumpyrochromat enthält. Um das etwa in das kurze Einfüllrohr und den Chromatbehälter eintretende Kohlendioxyd von dort zu verdrängen, wird nach dem Lufttrocknungsapparat ein T-Stück eingeschaltet, so daß sowohl durch das eigentliche Lufteinleitungsrohr wie das Einfüllröhrchen ein durch Quetschhähne regulierbarer Luftstrom geleitet werden kann. Das mit Substanz und Schwefelsäure beschickte Kölbchen wird in einem Stativ befestigt, die Verbindung zur Lufteinleitung hergestellt, das Ansatzrohr, das sich direkt unter dem Gummistopfen befindet, durch einen Schlauch mit einem U-Rohr verbunden, das mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Glaswolle enthält, um etwa mitgerissene Feuchtigkeitströpfchen zurückzuhalten, und mit dem Verbrennungsrohr verbunden ist. Ist diese Verbindung hergestellt, wird das Bleichromat stärker erhitzt. Endlich wird der Kaliapparat und das Chlorcalciumrohr angesetzt. Unter Durchleitung eines langsamen Luftstromes wird mit der Oxydation begonnen. In etwa 20 Minuten gibt man durch Neigen des Chromatbehälters dessen Inhalt zu. Bei der Verbrennung des freien Imids setzt nach Zugabe von wenig Pyrochromat bei leichter Erwärmung mit einer kleinen Flamme die Kohlensäureentwicklung ein, die jetzt durch Zugabe von weiterem Pyrochromat reguliert werden kann. Erst wenn die Kohlensäureentwicklung schwächer wird, beginnt man mit dem Erhitzen des Kolbens. In dem Maße, wie die Gasentwicklung nachläßt, vergrößert man allmählich die Flamme. Man erhitzt so lange, bis die Lösung grün geworden und sich ein hellgrüner Niederschlag von Kaliumchromalaun absetzt. Gegen Ende der Oxydation darf man ziemlich stark erhitzen und, um das nach Ausscheidung des Kaliumchromisulfats auftretende Stoßen zu verhindern, den Kolben leicht umschütteln. Jetzt wird die Flamme entfernt und ein lebhafter Luftstrom durchgeleitet. Hier ist Vorsicht geboten, erstens, daß die Flüssigkeit im Kaliapparat nicht angesaugt wird und zweitens, daß nicht plötzlich, wenn Ausgleich bei der Abkühlung des Kolbens mit der eingeleiteten Luft erfolgt ist, das noch im Verbrennungsrohr befindliche Kohlendioxyd zu rasch durch den Kali-

¹⁾ Diss. Rostock (1907), 39.

²⁾ B. 52, 534 (1919). — Hurtzig, Diss. München, (1919), 38.

³⁾ a. a. O.

apparat getrieben wird. Nachdem man noch einige Zeit einen lebhaften Luftstrom durchgeleitet hat, kann der Kaliapparat abgenommen und dann gewogen werden.

Zur Ausführung der Stickstoffbestimmung spült man den Oxydationsrückstand sofort in einen Destillationskolben. In diesen gibt man so viel Wasser, daß die Lösung etwa 300 ccm einnimmt, setzt einen Tropftrichter auf, verbindet den Kolben mittels eines Kühlers mit einer geeigneten Vorlage, in die man eine genau abgemessene Menge $\frac{n}{10}$ -Salzsäure und 50 ccm Wasser gibt, läßt etwa 100 ccm 30 proz. Natronlauge zufließen und destilliert endlich das entstehende Ammoniak ab.

Robertson hat ein Verfahren angegeben, Kohlenstoff und Halogen in einer Probe zu bestimmen¹⁾.

Berl und Innes²⁾ haben das Messingersche Verfahren, namentlich für die Analyse aliphatischer Hydroxylverbindungen (z. B. Cellulosederivate) ausgearbeitet.

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 Rittener³⁾ 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. 154 zu ersehender Gestalt eingefüllt. Glashahn und Schliff werden mit zerflossener Phosphorsäure geschmiert. An das Kölbchen wird eine Bunte-Bürette angeschlossen und das ganze System, wie bei der Methode von Lunge und Rittener⁴⁾, möglichst stark evakuiert. Die Bürette muß vor jedem Versuch mit angesäuertem Wasser durchgespült werden. Die Menge der Substanz ist so zu bemessen, daß auch bei vollständiger Verbrennung im System Kölbchen-Bürette Unterdruck vorhanden ist. Nach Evakuierung wird der untere Hahn der Bürette geschlossen und nun durch den Becher des Kölbchens 5–6 ccm gesättigte Chromsäurelösung unter Vermeidung von Luftzutritt 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 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

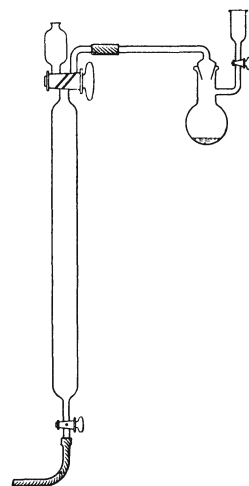


Fig. 154. Apparat von Berl und Innes.

¹⁾ Soc. **109**, 215 (1916). ²⁾ B. **42**, 1305 (1909).

³⁾ Gasanalytische Methoden, S. 412. ⁴⁾ Z. ang. **19**, 1849 (1906).

durch Einfließenlassen von heißem Wasser bis zur Bohrung des oberen Hahns der Bürette in diese übergetrieben und der Hahn geschlossen. Durch vorsichtiges Saugen mit der Wasserstrahlpumpe am unteren Hahn der Bürette 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 Bürette einzutreten beginnt. Man läßt nun 20 Minuten stehen, fügt dann ein mit konzentrierter Kochsalzlösung von Zimmertemperatur gefülltes Niveaugefäß an den unteren Teil der Bürette und stellt durch Öffnen des unteren Hahns auf gleiches Niveau ein. Nach erfolgter Ablesung läßt man durch den Becher der Bürette starke Natronlauge eintreten und bewirkt die Absorption des Kohlendioxyds durch Schütteln. Man läßt wieder kurze Zeit stehen, verdrängt die Absorptionslösung durch gesättigte Kochsalzlösung und liest wiederum ab. Die Differenz der beiden Ablesungen entspricht der Menge des gebildeten Kohlendioxyds.

Bedeutung

B = Barometerstand,

t = Temperatur,

b = Wasserdampftension einer bei t° gesättigten Kochsalzlösung (vgl. Tabelle unten),

a = cem Kohlendioxyd (bei B—b und t°),

w = Gewicht der Probe,

so ergibt sich:

$$\text{Prozente Kohlenstoff} = \frac{(B - b) \times a \times 0,01936}{(t + 273) \times w}$$

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 Hilpert¹⁾.

Die nasse Verbrennung läßt sich, wie in neuerer Zeit von Hilpert gefunden wurde, fast immer umgehen, 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, nicht aber bei arsenhaltigen²⁾.

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.

¹⁾ B. 46, 950 (1913). — Dimroth und Heene, B. 54, 2938 (1921).

²⁾ Steinkopf und Wolfram, B. 54, 852 Anm. (1921).

Vorsicht muß man lediglich anwenden, wenn man (bei stickstoffhaltigen 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 Wege¹⁾.

Die Verbrennung organischer Substanzen 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 empfohlen⁵⁾, auch zum *Denstedtschen* Verfahren ist er anwendbar. (Siehe Fig. 151.)

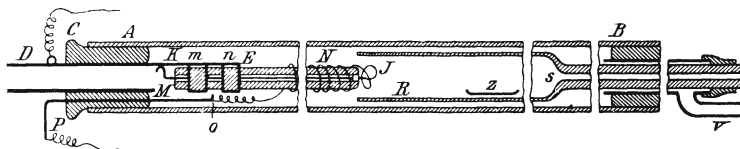


Fig. 155. Verbrennung nach Breteau und Leroux.

Breteau und *Leroux* verfahren in Anlehnung an die *Denstedtsche* Methode folgendermaßen⁶⁾: Um ein Rohr *MN* aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz (Fig. 155) wird ein Iridium-Platindraht gewickelt, dessen erste Windung bei *J* an einem stärkeren 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 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 *C*, der das Brennrohr *AB* (Jenaer Glas) verschließt. Die Substanz wird in das Brennrohr mittels einer *Denstedtschen* Röhre mit doppelter Sauerstoffzuführung gebracht. An die Glasröhre *RS* schließt sich ein capillarartiger Ansatz *S*. Dieser ragt durch den horizontalen Teil eines \top -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 \top -Rohrs das Einführungsrohr von Sauerstoff umspült wird. Das Schiffchen *Z* wird mit etwa 15 cg Substanz gefüllt und die Absorptionsapparate an *DE* angeschlossen. Glüht die Platinspirale, so wird die Substanz vorsichtig

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). — G. **36**, II, 492 (1906). — *Carrasco* und *Belloni*, G. **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).

erhitzt; ist sie völlig zersetzt, so wird unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstroms die Kohle schnell verbrannt. Die Analyse ist in 15–40 Minuten beendet.

11. Elementaranalyse unter Druck im Autoklaven.

Die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe oder einem Autoklaven auszuführen, haben Berthelot¹⁾, Kroecker²⁾, Eiloart³⁾ und Hempel⁴⁾ 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 empfohlen⁵⁾.

Ihr Prinzip besteht darin, daß man nach der Verbrennung 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 (evtl. in der Wärme) austreibt.

0.3–0.8 g der in Pastillen gepreßten Substanz werden in den Platintiegel⁶⁾ 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 Salpetersäure resp. schweflige Säure sicher zurückzuhalten. Nach Schließen der Bombe und Füllen mit 20 Atmosphären reinen, i. e. kohlendioxydfreien Sauerstoffs wird die Verbrennung in der bekannten Weise⁷⁾ vorgenommen.

Man läßt bei N- oder S-haltigen Substanzen 1–2 Stunden stehen, bei N- und S-freien Substanzen genügt eine halbe Stunde.

Dann werden die Gase sorgfältig 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 3 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). — Weitere Angaben über Elementaranalysen mittels der calorimetrischen Bombe: Diakow, *Bioch.* **55**, 116 (1913). — Klein und Steuber, *Bioch.* **120**, 81 (1921).

Eine relativ billige, praktische Bombe beschreibt Langbein, *Ch. Ztg.* **33**, 1055 (1909). — Zu beziehen von Aug. Kühnscherf & Söhnen, Dresden.

¹⁾ *A. chim. phys.* (6) **26**, 555 (1892). — *C. r.* **114**, 317 (1892); **129**, 1002 (1899). — Müller und Peytral, *Bull.* (4) **27**, 67 (1920).

²⁾ *Ver. Rübenz.* **46**, 177 (1896). — *B.* **30**, 605 (1897).

³⁾ *Ch. News* **58**, 284 (1889).

⁴⁾ *Z. ang.* **9**, 350 (1896). — *B.* **30**, 202 (1897). — Tóth, *Ch. Ztg.* **32**, 608 (1908). — Zuntz und Frentzel, *B.* **30**, 380 (1897). — Tangl, *Engelmanns Archiv* **1899**, Spl. 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).

12. Mikroelementaranalyse nach Pregl.

Die organische Mikroanalyse, die sich bereits jetzt, wenige 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 früheren 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 ist¹⁾.

Wage und Wägungen. (Fig. 156.)

Aufstellen der Wage²⁾. 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 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 $\frac{1}{500}$ 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. Dies geschieht wie bei einer gewöhnlichen analytischen Wage. Im Laufe 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 trockenem Rehlleder 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.

¹⁾ Die nachfolgenden Angaben basieren im wesentlichen auf Aufzeichnungen, die Herr Prof. Dr. A. Eckert 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. — Natürlich wird sich jeder, der sich für die Mikroanalyse interessiert, in den Besitz des inzwischen erschienenen Büchleins von F. Pregl: „Die quantitative organische Mikroanalyse“, Berlin, J. Springer (1917), setzen.

²⁾ Von W. H. F. Kuhlmann, Hamburg-Barmbeck, Steilshoperstraße 103. Kat.-Nr. 19b. — Preis samt Gewichtssatz ca. 1700 Mk. — Die anderen Apparate zur Mikroanalyse nach Pregl liefern F. X. Eigner, Innsbruck, Physiol. Institut, und Mechaniker Cyrill Jedlicka, Chem. Lab. der deutschen Universität, Prag, Salmgasse 1.

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 Hundertelmilligramme an. Ausschläge nach verschiedenen Seiten des Nullpunktes werden subtrahiert, nach gleichen Seiten addiert. Ein Teilstrich der Skala ist gleich $\frac{1}{100}$ mg. Da es bei einiger Übung leicht ist, auch $\frac{1}{10}$ der Teilung mit Sicherheit zu schätzen, so kann man die Wägungen auf $\frac{1}{1000}$ 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

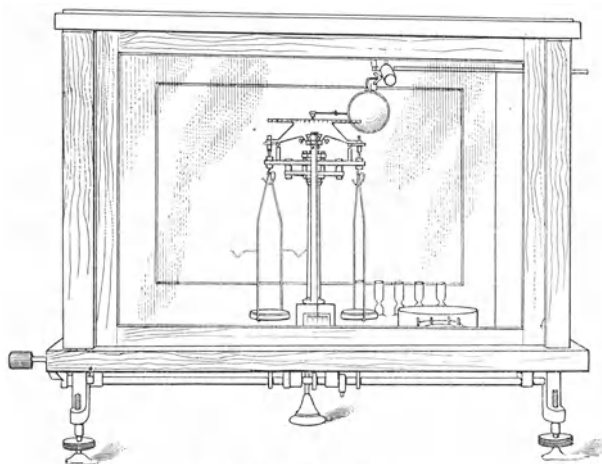


Fig. 156. Mikrowage.

gewöhnlich 3–4 mg, für die Bestimmung des Stickstoffs 2–3 mg, für die Bestimmung von Halogenen und Schwefel 3–6 mg, für die Bestimmung von Methoxyl 2–4 mg.

Platinschiffchen. Diese können nach 2–3 Minuten langem Stehen auf einem massiven Kupferblock, der sich in einem Exsiccator befindet, gewogen werden. Zum Einfüllen der Substanz 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 so behandelt man die Neubaer-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 Wägeraum stehen.

Absorptionsapparate. Die Enden derselben werden vor jeder Wägung mit etwas Watte ausgewischt, um von den Schläuchen stammenden Schmutz zu entfernen. Hierauf wischt man sie mit einem feuchten Flanellappen 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. Man darf sie jetzt 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 geschlossenen Exsiccator auf die Temperatur des Wägezimmers gebracht werden. Analog wie die Absorptionsapparate behandelt man auch die Filterröhrchen für Halogensilber.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Erfordernisse.

1. 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.

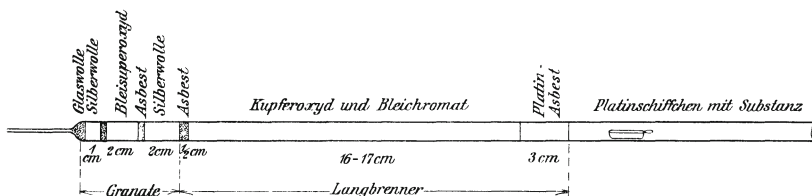


Fig. 157. Verbrennungsrohr.

Erlaubte Zunahme des Kaliapparats 0–0.02 mg, des Chlorcalciumrohrs 0–0.05 mg.

2. Neue Schläuche geben an die durchstreichenden Gase Substanzen ab, die positive Fehler bedingen. Man muß sie daher künstlich „altern“. Sie werden gut mit Wasser durchgespült und hierauf wird bei 80–100° 2–3 Stunden Luft oder Sauerstoff durchgeleitet. Die Verbindungsschläuche der Absorp-



Fig. 158. Chlorcalciumrohr.

tionsapparate werden 15 Minuten bei Wasserbadtemperatur in einem Gemisch von gleichen Teilen Vaseline und Paraffin erhitzt und dann innen und außen gut mit Watte geputzt.

3. Der Trockenapparat für die Gase besteht aus einem Druckregler, aus einem Blasenähler und aus einer mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllten Röhre. Der verfügbare Druck ist 10–14 cm Wasser.

4. Die Dimensionen des Verbrennungsrohrs (Fig. 157) 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 ausgeglüheter Asbest und 2 cm gut gekörntes Bleisuperoxyd, dann wieder etwas Asbest und 2 cm Silberwolle. Dieser Teil

des Rohrs wird bei Ausführung der Verbrennung in einer Hohlgranate, die mit bei 170–180° siedender Naphtha 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 bis 17 cm lange Schicht eines Gemisches von gleichen Teilen Kupferoxyddraht und

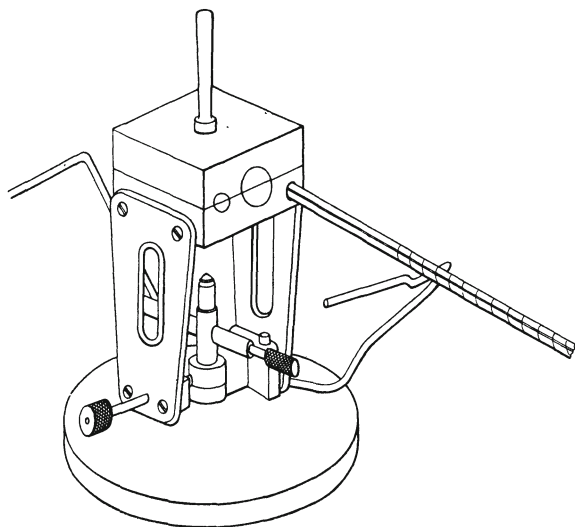


Fig. 159. Regenerierungsblock.

Bleichromat. Abgeschlossen wird das Ganze durch einen lockeren Stöpsel aus platiniertem Asbest. In einem derartig beschickten Rohr können alle Sub-

stanzen verbrannt werden¹⁾. Zum Schutz des Rohrs dient wieder eine längere feste und eine kürzere bewegliche Drahtnetzrolle.



Fig. 160. Kaliapparat.

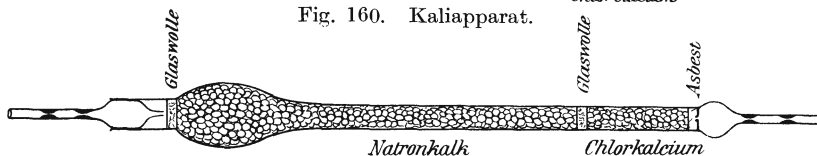


Fig. 161. Natronkalkrohr.

stanzen verbrannt werden¹⁾. Zum Schutz des Rohrs dient wieder eine längere feste und eine kürzere bewegliche Drahtnetzrolle.

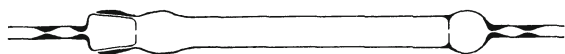


Fig. 162. Neuer Absorptionsapparat mit Schliff.

5. Absorptionsapparat.

Das Chlorcalciumrohr hat die in Fig. 158 wiedergegebene Form. Länge 15 cm, Durchmesser 7 bis 8 mm. Die Enden sind glatt geschliffen. Gefüllt wird 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.

¹⁾ In sehr seltenen Fällen ist die Verwendung von Platinasbest oder wiederholtes Durchleiten der Verbrennungsgase durch das Rohr (Abderhalden, a. a. O.) notwendig. Siehe Herzog und Faltis, M. 35, 998 (1914).

Dann wird das Calciumchlorid wieder regeneriert. Man legt das Röhren zu diesem Zweck in den sogenannten Regenerierungsblock (Fig. 159) und erhitzt es darin langsam auf 150° , wobei man gleichzeitig trockne Luft durchsaugt. Nach 2 Stunden ist das Röhren wieder gebrauchsfertig.

Der Kaliapparat (Fig. 160) ist 18 cm lang, der Durchmesser beträgt 7–8 mm. Die Enden sind glatt geschliffen. Gefüllt ist das Rohr mit einer 3–5 cm langen Schicht Calciumchlorid, die sich zwischen zwei Pfropfen aus Glaswolle befindet. Der übrige Teil des Rohrs ist mit Glaswolle gefüllt. Für die Verwendung wird das Röhren folgendermaßen hergerichtet. Man saugt 50 proz. Kalilauge bis zur oberen Höhe der Glaswolle, bläst hierauf aus und schleudert den Überschuß der Lauge ab. Dann spült man die Vorkammer sorgfältig mit Wasser aus und trocknet sie unter fortwährendem Durchblasen von kohlendioxydfreier Luft und Drehen über freier Flamme. Dabei halte man das Röhren stets horizontal, so daß der Rest der Lauge nicht in die Vorkammer abfließen kann. Vor der Verwendung überzeuge man 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 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. 161).

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

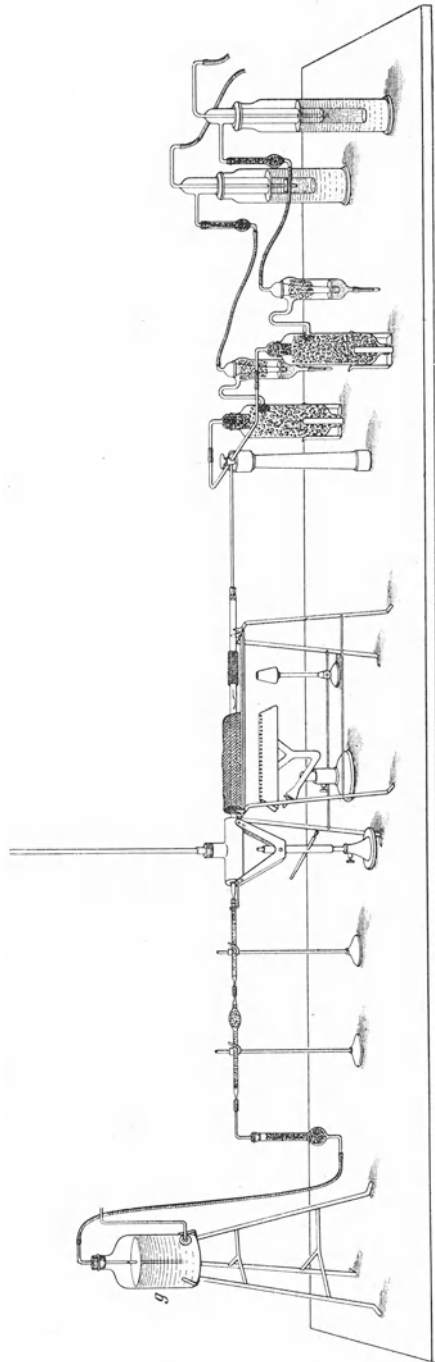


Fig. 163. Mikroverbrennung.

Glaswolle. Zur Dichtung des schwach erwärmten Schliffs benutzt man einen aus 4 Teilen Kolophonium und 1 Teil Wachs hergestellten Kitt (Krönigscher Glaskitt). 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. Neuerdings empfiehlt übrigens Pregl¹⁾ auch für die Füllung mit Kalilauge und für das Chlorcalciumrohr ein Rohr mit eingeschlifffenem Stopfen (Fig. 162).

An die Absorptionsapparate ist mittels einer Capillare eine Mariottesche Flasche *g* angeschlossen (Fig. 163).

Ausführung der Verbrennung²⁾.

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

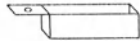


Fig. 164. Platinschiffchen.

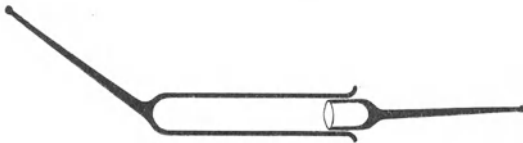


Fig. 165. Wägegläschen.

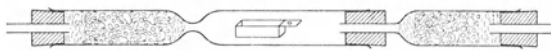


Fig. 166.

Mikroexsiccator für hygroskopische Substanzen.

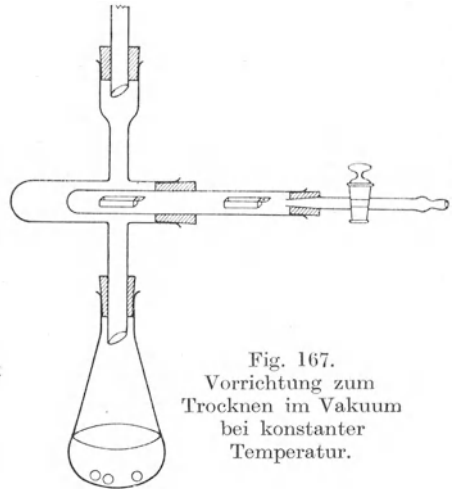


Fig. 167.
Vorrichtung zum
Trocknen im Vakuum
bei konstanter
Temperatur.

(Fig. 164) 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.

Falls der Apparat dicht ist, treten aus der Capillare der Mariotteschen Flasche nur einige Gasblasen aus. Man legt nun den an der Granate befindlichen Haken auf die Capillare des Chlorcalciumrohrs, um das dort etwa kondensierte Wasser in das Rohr hineinzutreiben, dann reguliert man den Gasstrom vermittlems des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche so, daß etwa 2—3 Blasen in 2 Sekunden durch den Zähler 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 Substanz nach rückwärts sublimieren, und die Analyse ist in den meisten Fällen verloren. Man verbrenne so rasch, daß man etwa 30 ccm Sauerstoff verbraucht.

¹⁾ Mikroanalyse, S. 36.

²⁾ Andere Öfen für die Mikroelementaranalyse: Dubsky, B. 50, 1713 (1917). — Dautwitz, Ch. Ztg. 44, 963 (1920).

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.

Bei der Analyse hygroskopischer Substanzen wägt man das Schiffchen in einem Wägegläschen (Fig. 165).

Um die Oberfläche der mit der Hand anzufassenden Teile möglichst klein zu machen, sind die beiden Griffe des Wägegläschens capillar. Getrocknet

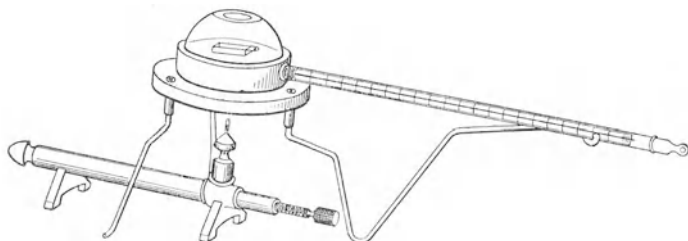


Fig. 168. Trockenblock.

werden derartige Substanzen entweder im Regenerierungsblock unter Verwendung eines Mikroexsiccators (Fig. 166), oder man gebraucht die Trocken-
vorrichtung Fig. 167 resp. einen Trockenblock (Fig. 168).

Analyse von Flüssigkeiten.

Man stellt sich eine 2–3 mm weite, 3–3½ cm lange Capillare her (Fig. 169), 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 die

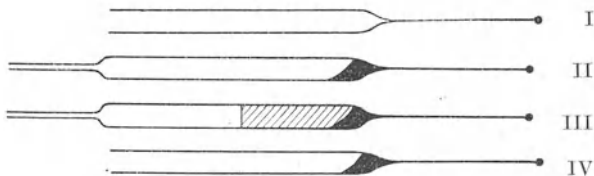


Fig. 169. Analyse von Flüssigkeiten.

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.

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 Röhrchen¹⁾.

¹⁾ Über Mikroelementaranalyse siehe auch Dubsky, Ch. Ztg. **38**, 510, 767 (1914); **40**, 201 (1916). B. **50**, 1709, 1713 (1917). — Hel. **2**, 63 (1919). — Wise, Am. soc. **39**, 2055 (1918). — Gränacher, Hel. **2**, 76 (1919). — Diepolder, Ch. Ztg. **43**, 353

13. Berechnung der Analysen.

A. Bestimmung des Kohlenstoffs. C = 12.0.

Man findet den Prozentgehalt an Kohlenstoff nach der Gleichung

$$P_c = \frac{3(\text{CO}_2)}{11 \cdot S}$$

oder einfacher mittels der folgenden

Faktorentabelle¹⁾.

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

$$P_H = \frac{(\text{H}_2\text{O})}{9 \cdot S}$$

oder vermittelt der

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
H ₂ O = 18,02	H ₂ = 2.02	0.11210	0.22420	0.33629	0.44839	0.56049
	6	7	8	9	log	
	0.67259	0.78469	0.89678	1.00888	0.04960—1	

C. Formeln, um die Kohlenstoffprozentzahlen älterer Analysen nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs zu korrigieren²⁾.

Sind für die Korrektur von älteren Elementaranalysen die Originaldetails der Analyse nicht bekannt, sondern nur die berechneten Kohlenstoffprocente (= Carb.), so ist, falls den Rechnungen die Atomgewichtsbestimmung von Berzelius C = 76.438 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.

(1919). — Schoorl, Ch. W. **16**, 483 (1919). — Barendrecht, Ch. W. **16**, 510 (1919). — Schoeller, Z. ang. **34**, 581, 587 (1921). — Wrede, B. **55**, 557 (1922).

¹⁾ Guttman hat „Prozent-Tabellen für die Elementaranalyse“, Braunschweig, Vieweg & Sohn (1904), herausgegeben. Sie bieten kaum besondere Vorteile.

²⁾ Schiff, B. **7**, 781 (1874); **8**, 72 (1875). — G. **4**, 555 (1874).

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung des Stickstoffs.

1. Qualitativer Nachweis des Stickstoffs.

A. Identifizieren des Stickstoffs¹⁾.

Um bei einer Reaktion abgespaltenen elementaren Stickstoff zu identifizieren, führt man das zu prüfende Gas in ein Eudiometer, läßt das gleiche Volum elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs hinzutreten und dann einige Zeit Induktionsfunken hindurchschlagen. Es wird Stickstoffdioxid 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 Lassaigne²⁾.

Man bringt in eine enge und lange Epruvette 10–20 mg Substanz und darauf etwa die zehnfache Menge gut abgetrocknetes und durch Eintauchen in Äther von Petroleum befreites Natrium [oder Kalium³⁾], das aber im allgemeinen keine Vorteile bietet⁴⁾]. 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 geschlossene Röhrendende, dann, nachdem das Epruvettchen zersprungen ist, auch in das Innere desselben.

Zweckmäßiger wird es sein, das überschüssige Natrium nach Skraup⁵⁾ 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 Eisenvitriollösung⁶⁾ einige Augenblicke zum Kochen erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert, säuert mit nicht zuviel verdünnter Salz-

¹⁾ Siehe v. Cordier, M. **35**, 22 (1914).

²⁾ C. r. **16**, 387 (1843). — A. **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), 68. — Schirmer, Arch. **250**, 233 (1912).

⁵⁾ Privatmitteilung. — Dasselbe Verfahren gibt auch Weston, Detection of Carbon compounds, Longmans, Green and Co., London (1904), 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).

säure an und fügt wieder einige Tropfen Eisenvitriollösung zu. Man erhält nunmehr, falls die Substanz stickstoffhaltig war, eine mehr oder weniger stark blaugrün gefärbte Flüssigkeit, die beim Stehen (evtl. erst nach einigen Stunden) einen Niederschlag von Berlinerblau absetzt.

Um bei kleinen Stickstoffmengen diesen Niederschlag besser sichtbar zu machen, gehen Dupont, Freundler und Marquis¹⁾ folgendermaßen vor. Die kaum blau oder grün gefärbte 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 Stickstoff anwesend ist.

Hat man nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung, so stellt man nach Mulliken und Gabriel²⁾ 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 Zwischenzone³⁾.

Die Reaktion von Lassaigne ist bei richtiger Ausführung vollständig zuverlässig⁴⁾ und versagt nur bei Substanzen, die schon bei geringer Temperatursteigerung allen Stickstoff verlieren [Diazokörper⁵⁾]. Für den Nachweis des Stickstoffs in derartigen Substanzen dienen die unter „Diazogruppe“ — S. 1021 ff. — angeführten Methoden.

Bei gewissen Pyrrolderivaten läßt indes die Methode in der beschriebenen Ausführungsform im Stich⁶⁾. Man verfährt in solchen Fällen nach Kehrer⁷⁾ 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 dienen⁸⁾, gebracht; man klopft einen Kanal und erhitzt das Natrium, das sich an der unteren, nicht verjüngten Stelle des Röhrchens befindet, vorsichtig zum Glühen, derart, daß die Substanz selbst möglichst wenig erwärmt wird. Hierauf bringt man diese 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 trockenem 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), 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). — Fischer, B. **51**, 1325 (1918).

⁷⁾ B. **35**, 2525 (1902). ⁸⁾ Fresenius, Qual. Analyse, 16. Aufl., 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 erwies¹⁾.

Es sei noch die Ansicht H. Fischers angeführt²⁾:

Die Lassaignesche Probe ist nicht so empfindlich, wie wohl allgemein angenommen wird. Beim 2.4-Dimethyl-5-acetyl-3-carbäthoxy-pyrrol ist z. B. mit 3 mg Substanz (bei Anwendung von Kalium) der Nachweis des Stickstoffs noch sehr unsicher, und erst nach 24 Stunden ist das Resultat definitiv verwertbar. Ähnliche Resultate geben zahlreiche stickstoffhaltige Verbindungen. Diese Gewichtsmenge von 3 mg genügt jedoch vollkommen, um nach Pregl bereits innerhalb einer Stunde in absolut eindeutiger Weise den Stickstoffgehalt festzustellen, und zwar gleich quantitativ. Auch bei noch verunreinigten Körpern weiß man dann aus der festgestellten Menge sofort, ob der gefundene Stickstoff in dem Körper selbst oder in einer Verunreinigung enthalten ist.

Eine Modifikation der Lassaigneschen Probe (mit Magnesium) ist von Castellana³⁾ angegeben worden; nach Russel Ellis⁴⁾ ist sie aber unbrauchbar.

Flierings⁵⁾ glaubt indes die folgende Ausführungsform empfehlen zu dürfen:

Ein Gemisch von 2 Teilen nicht völlig entwässerten Natriumcarbonats ist mit 1 Teil Magnesium und etwas Zucker zu mischen, zum Aufglühen zu bringen und dann dem zu untersuchenden Stoff hinzuzufügen, endlich wie nach Lassaigne weiter zu verfahren.

Spica⁶⁾ 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 anderen Fall erhitzt man mit etwa dem halben Volum Schwefelsäure 1—2 Minuten lang. Hierbei werden Schwefelwasserstoff und Blausäure vollständig entfernt, nicht aber die Halogenwasserstoffsäuren, die auch nach 5 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 Ammoniak⁷⁾, das sich durch Schwarzfärbung einer Quecksilberoxydullösung, durch Bläuen von Lackmuspapier usw. verrät⁸⁾], oder das Oxydieren mit Natriumsuperoxyd⁹⁾ oder mit kaltgesättigter Kalilauge und festem Kaliumpermanganat, wobei nach Donath¹⁰⁾ stets salpetrige oder Salpetersäure entstehen soll.

¹⁾ Miyama, B. **40**, 4391 (1907). — Siehe auch Bach, B. **41**, 227 (1908).

²⁾ B. **51**, 1325 (1918). ³⁾ G. **34**, II, 357 (1904).

⁴⁾ Ch. News **102**, 187 (1910). ⁵⁾ Ph. W. **57**, 3 (1920). ⁶⁾ B. **13**, 205 (1880).

⁷⁾ Faraday, Pogg. **3**, 455 (1825). — Neuerdings wieder von Brach und Lenk empfohlen. Ch. Ztg. **35**, 1180 (1911). — Siehe auch S. 239.

⁸⁾ Du Menil, Arch. **1824**, 41. — Kronbach, Buchners neues Rep. **5**, 343 (1856).

⁹⁾ v. Konek, Z. ang. **17**, 771 (1904).

¹⁰⁾ M. **11**, 15 (1890).

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 veraltet, die in ihrem Prinzip einwandfreie von Dennstedt hat sich nicht recht einbürgern können.

A. Methode von Dumas¹⁾.

Das Verfahren beruht auf der von Gay-Lussac, Liebig und anderen 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 allgemeiner Anwendbarkeit, soweit nicht Substanzen in Frage kommen²⁾, 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 Herzig³⁾ eine direkte Bestimmung des Gesamtstickstoffs im neutralen isocinchomeronsauren Ammonium nicht ausführen, da das



Fig. 170. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Salz beim Überleiten von Kohlendioxyd zersetzt und ein Teil des gebildeten kohlen-sauren Ammoniums verflüchtigt wird; ebensolche Schwierigkeiten verursachen die Hydrazine⁴⁾.

Erfordernisse: 1. ein Verbrennungsrohr von 100–120 cm Länge, an einem Ende rund zugeschmolzen, von etwa 10 mm innerer Weite.

¹⁾ A. 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), 29–42. — Guille-mard und Dombrowski, Bull. des sc. pharmacol., Juli 1902.

²⁾ Wie man die Dumassche Methode auch für solche Substanzen verwendbar machen kann, siehe S. 230.

³⁾ 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). (Benzoyltolyl-nitrosamin.)

⁴⁾ E. Fischer, A. **190**, 124 (1877). — De Vries und Holleman, Rec. **10**, 229 (1891).

2. Ein Apparat zum Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs.

Von den zahlreichen, für diesen Zweck vorgeschlagenen Instrumenten seien die Azotometer von Zulkowsky¹⁾, Gladding²⁾, Ludwig³⁾, Reinitzer⁴⁾, Schwarz⁵⁾, Städel⁶⁾, R. Schmidt⁷⁾, Dupré⁸⁾, Groves⁹⁾, Ilinski¹⁰⁾, Sonnenschein¹¹⁾, Jowett und Carr¹²⁾, Bleier¹³⁾ angeführt. Ihnen allen ist das zuerst angegebene, das von Hugo Schiff¹⁴⁾ stammt, in der von Gattermann¹⁵⁾ modifizierten Form weitaus überlegen. Seine Konstruktion ist aus den Fig. 170 und 171 ersichtlich.

3. Das Füllmaterial der Röhre.

a) Stickstoffreies Natrium- oder Kaliumbicarbonat. Es dient als Kohlendioxydgenerator. An seiner Stelle werden auch Magnesit (in erbsengroßen Stücken), Mangancarbonat, Soda und Kaliumpyrochromat, seltener Blei- oder Kupfercarbonat benutzt. Flüssiges Kohlendioxyd hat Ludwig¹⁶⁾ vorgeschlagen.

Weiter wird auch empfohlen, das Kohlendioxyd aus einem Gasentwicklungsapparat [Marmor und Salzsäure, Hufschmidt¹⁷⁾, ferner geschmolzene Soda und Schwefelsäure, Kreuzler¹⁸⁾, gemahlene Kreide und Schwefelsäure, Hoogewerff und van Dorp¹⁹⁾, konzentrierte Kaliumcarbonatlösung und 50 proz. Schwefelsäure, Blau²⁰⁾ usw.] zu entnehmen; nach diesen Methoden muß man natürlich mit einem offenen, durch einen Geißlerschen Hahn abschließbaren Rohr operieren.

b) Grobes (am besten aus Kupferdraht oder -spänen erhaltenes) Kupferoxyd. Feines, pulverförmiges Kupferoxyd. Letzteres muß 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 werden²¹⁾.

c) Eine 10–20 cm lange²²⁾ Kupferdrahtnetzspirale, die folgender-

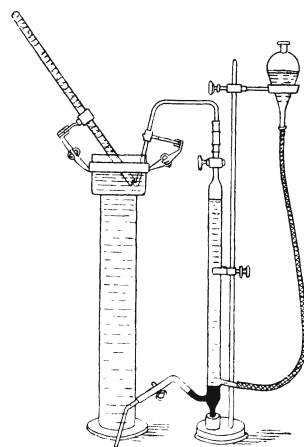


Fig. 171. Azotometer nach Schiff-Gattermann.

¹⁾ A. **182**, 296 (1876). ²⁾ Ch. News **46**, 39 (1882). ³⁾ B. **13**, 883 (1880).

⁴⁾ Dingl. **236**, 302 (1879). ⁵⁾ B. **13**, 771 (1880). ⁶⁾ Z. anal. **19**, 452 (1880).

⁷⁾ J. pr. (2) **24**, 444 (1881). ⁸⁾ Bull. (2) **25**, 498 (1876).

⁹⁾ B. **13**, 1341 (1880). ¹⁰⁾ B. **17**, 1347 (1884). ¹¹⁾ Z. anal. **25**, 371 (1886).

¹²⁾ Ch. News **78**, 97 (1897). ¹³⁾ B. **30**, 3123 (1897).

¹⁴⁾ Z. anal. **7**, 430 (1868); **20**, 257 (1881).

¹⁵⁾ Z. anal. **24**, 57 (1885). — Siehe auch S. 245. ¹⁶⁾ Medizin. Jahrb. **1880**.

¹⁷⁾ B. **18**, 1441 (1885). — Borsche und Böcker, B. **37**, 1848 (1904). — Siehe dagegen Bernthsen, Z. anal. **21**, 63 (1882). Nach neueren Untersuchungen ist die Benutzung dieses Verfahrens bei richtiger Ausführung sehr gut geeignet. Siehe S. 236.

¹⁸⁾ Landw. Vers.-St. **31**, 207 (1884). ¹⁹⁾ Rec. **1**, 92 (1882).

²⁰⁾ M. **13**, 279 (1892). — Young und Caudwell, Soc. Ind. **26**, 184 (1907). — Siehe S. 229.

²¹⁾ Bader und Stohmann befürworten die Verwendung von Kupferoxydasbest, Ch. Ztg. **27**, 663 (1903).

²²⁾ 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). — Kehrman und Decker, B. **54**, 2429 (1921).

maßen vorbereitet wird: In eine starkwandige, genügend weite und etwa 20 cm lange Eprouvete füllt man einige Tropfen Ameisensäure oder Methylalkohol¹⁾, 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 Kohlendioxidstrom nicht vollständig entfernt wird und bei der Stickstoffbestimmung durch Zerlegung des Kohlendioxids zu Fehlern führt²⁾. Nach Eichhorn³⁾ kann man sich übrigens so helfen, daß man die reduzierte Spirale im Stickstoffstrom ausglüht; immerhin ein umständliches Verfahren⁴⁾.

4. Ein kleiner Pfropf aus Kupferoxydrahtnetz, 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 Fig. 170, 171 und 191). Über die Reinigung der Kalilauge nach Pregl siehe S. 237.

Ausführung der Bestimmung⁵⁾.

In das Rohr bringt man durch den mit gerade abgeschnittenem Hals versehenen Einfülltrichter — der Hals habe gleiches Lumen wie das Verbrennungrohr und wird mittels Schlauchs 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, dann die blanke Kupferspirale und endlich wieder einige Stückchen grobes Kupferoxyd und den Verschlußpfropfen. 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 andere 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,

¹⁾ Melsens, A. **60**, 112 (1846). — Perrot, C. r. **48**, 53 (1848). — Limpricht, A. **108**, 46 (1859). — Schröter, J. pr. (1) **76**, 480 (1859). — Thudichum und Hake, Soc. **2**, 251 (1876) — 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).

²⁾ Lautemann, A. **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).

³⁾ A. a. O.

⁴⁾ Das Kupfer muß frei von Zink und Eisen sein, weil sonst beträchtliche Mengen von Kohlenoxyd entstehen. Perrot, C. r. **48**, 53 (1859). — Cherbuliez, Hel. **3**, 652 (1920).

⁵⁾ Siehe auch Brinton, Schertz, Crockett und Merkel, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 636 (1921).

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 Kohlendioxidstrom. 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 weiteren Kohlendioxid durchleiten 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 dauernden Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxidstroms 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 des Glashahns der angesammelte Schaum und ein wenig Kalilauge in die vorgelegte, mit Wasser versehene 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 Kohlendioxidstroms 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 Kohlendioxid durchleiten 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. 171 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. 232—233 gegebenen Tabellen.

Bemerkungen zu der Methode von Dumas.

„Es steht unzweifelhaft fest“ — sagt Dennstedt¹⁾ —, „daß bei sorgfältiger Ausführung unter Berücksichtigung der bekannten Fehlerquellen²⁾ der volumetrischen Stickstoffbestimmung keine andere an Zuverlässigkeit und fast absoluter Genauigkeit an die Seite gestellt werden kann, so daß sie für den wissenschaftlich arbeitenden Chemiker so heute wie in der nächsten Zukunft noch immer als Norm anzusehen sein wird.“

Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt in der Unmöglichkeit, alle Luft aus dem 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.

Schwer verbrennliche und stark schwefelhaltige Substanzen werden mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat oder bloß mit Bleichromat³⁾ verbrannt.

Die meisten Fluorindine liefern ohne Zusatz von Kaliumpyrochromat nur etwa die Hälfte bis zwei Drittel des darin enthaltenen Stickstoffs. Kehrman⁴⁾ empfiehlt deshalb, schwer verbrennliche, an Kohlenstoff und Stickstoff reiche, an Wasserstoff verhältnismäßig arme Substanzen zunächst innig mit ihrem gleichen Volumen Pyrochromat und dann erst mit Kupferoxyd zu mischen. In älterer Zeit wurde öfters auch Quecksilberoxyd oder arsenige Säure⁵⁾ benutzt.

Schwefelreiche Substanzen erfordern ein besonders langes Rohr und vorsichtiges Arbeiten⁶⁾. Auch sonst ist gelegentlich beides vonnöten⁷⁾.

Für die Stickstoffbestimmungen von Anilinschwarz mischen Willstätter und Dorogi⁸⁾ 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.

Scholl⁹⁾ empfiehlt zur Analyse hochmolekularer Ringgebilde der Anthracenreihe folgendermaßen vorzugehen.

1 g 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

¹⁾ Entwickl. d. Elem.-Anal., S. 42.

²⁾ Kreuzler, Landw. Vers.-Stat. **24**, 35 (1877). Siehe auch Mohr, B. **54**, 2758 (1921).

³⁾ Schröter, Diss. Basel (1905), 23, Anm. — Möhlau und Fritsche, B. **26**, 1042 (1893). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), 28.

⁴⁾ B. **45**, 3505 (1912). ⁵⁾ Strecker, Handw. d. Ch., 2. Aufl., **1**, 878.

⁶⁾ V. Meyer und Stadler, B. **17**, 1576 (1884).

⁷⁾ Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4100 (1903). — Finger und Zeh, J. pr. (2) **81**, 469 (1910).

⁸⁾ B. **42**, 2161 (1909).

⁹⁾ B. **43**, 343 (1910). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1147 (1914).

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 nach Zulkowsky¹⁾ im offenen Rohr verbrennen und das Kohlendioxyd in einem separaten, mit dem Brennrohr verbundenen Röhrchen entwickeln. Die mit Kupferoxyd oder Bleichromat gemischte Substanz wird in ein 15 cm langes Schiffchen aus Kupferblech gebracht und das Kupferoxyd nach Beendigung der Stickstoffbestimmung durch Glühen im Sauerstoffstrom regeneriert. Man wird zur Füllung der Röhre 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 Kreuzler, Z. anal. 42, 443 (1885).

Unter den Kohlendioxydgeneratoren hat das Natrium-(Kalium-) Bicarbonat den großen Vorteil, seine halbgebundene Kohlensäure außerordentlich leicht abzugeben. Zerspringen der Röhren durch das entwickelte Wasser ist nicht zu befürchten.

Mangancarbonat, das durch Braunfärbung das Fortschreiten der Zersetzung erkennen läßt und einen sehr regelmäßigen Kohlendioxydstrom entwickelt, und der von vielen bevorzugte Magnesit²⁾ erfordern starkes Erhitzen, sind aber nicht hygroskopisch und stets stickstofffrei, während das Natriumbicarbonat in dieser Beziehung zu prüfen ist.

Von verschiedenen Seiten³⁾ wird der Blausche Vorschlag, im Kohlendioxydstrom zu verbrennen, wieder aufgenommen. Young und Caudwell entwickeln hierzu das Kohlendioxyd in nebenstehend gezeichnetem Apparat, der dem Thieleschen Gasentwicklungsapparat⁴⁾ ähnelt (Fig. 172). Sehr geeignet ist auch der Apparat von Kreuzler⁵⁾.

Die nach Blau (S. 225) 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 den Hahn 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

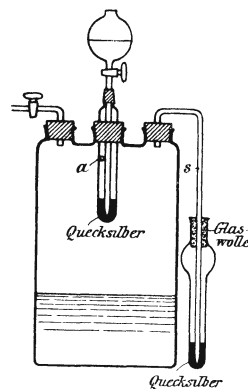


Fig. 172. Kohlendioxydentwickler nach Young und Caudwell.

¹⁾ B. 13, 1096 (1880). — Vgl. Ludwig, Mediz. Jahrb. 1880, und Groves, Soc. 37, 509 (1880).

²⁾ Eisenhaltiger Magnesit kann, durch Kohlenoxydentwicklung, Fehler verursachen. Dupont, Freundler und Marquis, Manuel de trav. prat. de chimie organique, 2. Aufl., Paris (1908), 94.

³⁾ Bader und Stohmann, Ch. Ztg. 27, 663 (1903). — Young und Caudwell, Soc. Ind. 26, 184 (1907). — Farmer, Soc. 117, 1446 (1920). — Siehe auch S. 225.

⁴⁾ A. 253, 242 (1899).

⁵⁾ Landw. Vers.-Stat. 31, 207 (1884). — Über die Verwendbarkeit des Kippschen Apparats siehe S. 225, Anm. 17.

von reinem Kohlendioxyd. Es ist darauf zu achten, daß das Vakuum nicht so groß gemacht wird, daß Luft durch *s* eingesaugt werden könnte.

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 anwendbar¹⁾.

Um bei Verwendung eines kontinuierlich funktionierenden Kohlendioxydgenerators die Gaszufuhr einstellen zu können, geht man nach Lee mann²⁾ folgendermaßen vor (Fig. 173).

Man schaltet zwischen Verbrennungs- und Bicarbonatrohr einen Dreiweghahn, von dem ein Arm einen kleinen Quecksilberabschluß hat. Die

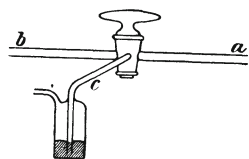


Fig. 173. Dreiweghahn nach Lee mann

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

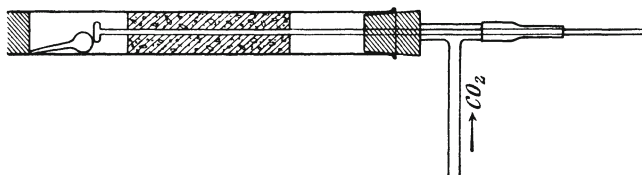


Fig. 174. Verfahren von Lobry de Bruyn.

können. Sehr geeignet sind dagegen für diese Zwecke gläserne Spatelchen und Pinsel aus Glasfäden.

Explosive Substanzen füllt Scholl³⁾ in ein Reagensröhrchen von 1 cm Länge und 1/2 cm Weite, das dicht über der Substanz mit einem Paraffinpfeifen verschlossen wird, und bettet in pulverförmiges Kupferoxyd ein.

Das Verfahren für sehr flüchtige oder luftempfindliche Substanzen von Lobry de Bruyn⁴⁾ ist aus Fig. 174 verständlich. Es ist analog für die Elementaranalyse brauchbar. — Siehe auch E. Fischer, Ann. **190**, 124 (1878). — Steinkopf und Wolfram, B. **54**, 854 (1921).

Stickstoffbestimmung im Diazoaceton: Greulich, Diss. (1905), 21.

Methylreiche Ketoxime liefern nach der Dumasschen Methode

¹⁾ Anschütz und Romig, A. **233**, 331, Anm. (1886). — Anschütz, A. **359**, 211, Anm. (1908).

²⁾ Ch. Ztg. **32**, 496 (1908). ³⁾ A. **338**, 32 (1904).

⁴⁾ Rec. **11**, 25 (1892). — Siehe auch Anschütz, A. **359**, 208, Anm., 211, Anm. (1908), und ferner S. 291 dieses Buches.

zu hohe Werte¹⁾; auch sonst ist dieses Verfahren in einigen seltenen Fällen unzureichend²⁾).

Für solche Fälle wird die Methode von Kjeldahl⁴⁾5)) und die von Will-Varentrapp⁵⁾ empfohlen.

Dexheimer hat ein kontinuierliches Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Dumas beschrieben⁶⁾.

Nach Beendigung der ersten Verbrennung wird der Kohlendioxydstrom in umgekehrter Richtung durch das Rohr geschickt. Nach Entfernung des das hintere (dem Bicarbonatrohr zugekehrte) Rohrende verschließenden Stopfens wird das 10 cm lange Schiffchen und der hintere Kupferoxydstopfen schnell aus dem Rohr entfernt und das bereitgehaltene, die nächste Substanz enthaltende Schiffchen samt einem frischen (kalten) Kupferoxydstopfen eingeschoben. Damit nun die Substanz nicht sofort durch das von der vorhergehenden Verbrennung noch heiße Rohr vergast wird, ragt das Verbrennungsröhr am hinteren Ende um 15–20 cm aus dem Ofen heraus.

In diesen kalten Teil wird das Schiffchen gerade so weit eingeführt, als nötig ist, um den Stopfen wieder im Rohr befestigen zu können. Nun wird der Kohlendioxydstrom wieder in normaler

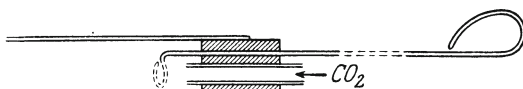


Fig. 175. Einschiebevorrichtung.

Richtung durch das Rohr geschickt, ein anderes, bereitgehaltenes Azotometer angeschlossen und, wenn das Luftvolumen im Azotometer keine Zunahme mehr aufweist, das Schiffchen mit der in Fig. 175 dargestellten Vorrichtung an die Stelle des Verbrennungsröhrs gebracht, wo die Verbrennung der Substanz vor sich gehen soll (d. h. anschließend an die Schicht gekörnten Kupferoxyds).

Die Einschiebevorrichtung besteht aus einem Draht, der durch den das hintere Rohrende verschließenden Gummistopfen luftdicht geführt

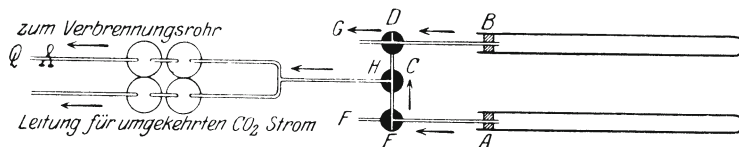


Fig. 176. Verfahren von Dexheimer.

und mit zwei Schlingen an beiden Enden versehen ist, deren eine ein sicheres Verschieben des Schiffchens ermöglicht, während die andere als Handhabe dient. Damit sich der Draht leicht verschieben läßt, wird er mit etwas Glycerin bestrichen, da bei zu großer Reibung Kautschukteilchen abbröckeln und in das Innere des Rohrs gelangen. Manchmal dreht sich das Schiffchen

¹⁾ Nef, A. **310**, 330 (1900). — Scholl, Weil und Holdermann, A. **338**, 17 (1904). — Wienhaus und v. Oettingen, A. **397**, 231, 235 (1913). (Santonanoxim.) — Siehe dazu Wedekind und Beniers, A. **397**, 250 (1913). — Cain, Coulthard und Micklethwait, Soc. **103**, 2079 (1913). (Azokörper.)

²⁾ Wyndham, Dunstan und Carr, Ch. Ztg. **20**, 219 (1896). — Guareschi und Grande, Atti Ac. Torino **33**, 1614 (1898). — Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4100 (1903). — Busch und Fleischmann, B. **43**, 745 (1910). — Ott und Zimmermann, A. **425**, 337 (1921). (Stearinsäurevanillylamid.)

³⁾ Flamand und Prager, B. **38**, 560 (1905).

⁴⁾ Gehrenbeck, B. **22**, 1694 (1889). — Kehrman und Messinger, B. **24**, 2172 (1901). — Young und Caudwell, Soc. Ind. **26**, 184 (1907). — Dunstan und Cleaverley, Soc. **91**, 1621 (1907).

⁵⁾ Grünhagen, A. **256**, 289, 293 (1889). — Wienhaus und v. Oettingen, A. **397**, 232 (1913). — Eckert und Steiner, M. **35**, 1147 (1914). ⁶⁾ Z. anal. **58**, 13 (1919).

Gewicht g eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen¹⁾.

Der Stickstoffgehalt einer Substanz in Prozenten berechnet sich nach

$$\text{der Gleichung: } N = \frac{100 \cdot v \cdot g}{s}.$$

t	b	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740mm	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	1.102	1.104	1.107	1.111	1.114	1.117	1.120	1.123	1.126	1.129	16°	
	03442	03566	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	1.115	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	1.045	1.048	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		

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.

beim Verschieben, so daß Gefahr besteht, daß sein Inhalt herausfällt. In solchen Fällen kann man durch eine entgegengesetzte Drehung des Einschlebedrahtes leicht abhelfen. Damit die Stelle des Verbrennungsrohrs,

t	b	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770mm	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°	
11°	0.6449	0.6567	0.6686	0.6804	0.6922	0.7039	0.7156	0.7273	0.7389	0.7505	0.7621	0.7737	0.7852	0.7967	0.8081	0.8196	11°	
12°	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	12°	
13°	0.6253	0.6372	0.6490	0.6609	0.6726	0.6844	0.6961	0.7078	0.7195	0.7311	0.7427	0.7542	0.7658	0.7773	0.7887	0.8002	13°	
14°	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	14°	
15°	0.6064	0.6183	0.6302	0.6420	0.6538	0.6656	0.6773	0.6890	0.7007	0.7123	0.7239	0.7355	0.7470	0.7585	0.7700	0.7814	15°	
16°	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	16°	
17°	0.5871	0.5990	0.6108	0.6227	0.6345	0.6463	0.6580	0.6697	0.6814	0.6930	0.7046	0.7162	0.7278	0.7393	0.7508	0.7622	17°	
18°	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	18°	
19°	0.5671	0.5790	0.5909	0.6028	0.6146	0.6264	0.6381	0.6498	0.6615	0.6732	0.6848	0.6964	0.7080	0.7195	0.7310	0.7425	19°	
20°	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	20°	
21°	0.5472	0.5592	0.5711	0.5829	0.5947	0.6065	0.6183	0.6300	0.6417	0.6534	0.6650	0.6767	0.6882	0.6998	0.7113	0.7228	21°	
22°	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	22°	
23°	0.5274	0.5393	0.5512	0.5631	0.5749	0.5867	0.5985	0.6103	0.6220	0.6336	0.6453	0.6569	0.6685	0.6801	0.6916	0.7031	23°	
24°	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	24°	
25°	0.5070	0.5189	0.5308	0.5427	0.5546	0.5664	0.5782	0.5900	0.6017	0.6134	0.6251	0.6367	0.6483	0.6599	0.6714	0.6829	25°	
26°	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	26°	
27°	0.4866	0.4986	0.5105	0.5224	0.5343	0.5461	0.5579	0.5697	0.5814	0.5931	0.6048	0.6165	0.6281	0.6397	0.6512	0.6627	27°	
28°	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	28°	
29°	0.4657	0.4777	0.4896	0.5015	0.5134	0.5253	0.5371	0.5489	0.5607	0.5724	0.5841	0.5957	0.6074	0.6190	0.6305	0.6421	29°	
30°	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	30°	
31°	0.4442	0.4562	0.4682	0.4801	0.4920	0.5039	0.5157	0.5275	0.5393	0.5510	0.5627	0.5744	0.5861	0.5977	0.6093	0.6208	31°	
32°	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	32°	
33°	0.4228	0.4348	0.4468	0.4587	0.4707	0.4825	0.4944	0.5062	0.5180	0.5298	0.5415	0.5532	0.5649	0.5765	0.5881	0.5997	33°	
34°	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	34°	
35°	0.4013	0.4134	0.4254	0.4374	0.4493	0.4612	0.4731	0.4849	0.4967	0.5085	0.5203	0.5320	0.5437	0.5553	0.5669	0.5785	35°	
36°	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	36°	
37°	0.3788	0.3909	0.4029	0.4149	0.4268	0.4388	0.4507	0.4625	0.4744	0.4862	0.4979	0.5097	0.5214	0.5330	0.5447	0.5563	37°	
38°	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	38°	
39°	0.3562	0.3683	0.3804	0.3924	0.4044	0.4163	0.4282	0.4401	0.4520	0.4638	0.4756	0.4873	0.4991	0.5108	0.5224	0.5341	39°	
40°	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	40°	
41°	0.3338	0.3459	0.3579	0.3700	0.3820	0.3940	0.4059	0.4178	0.4297	0.4415	0.4533	0.4651	0.4769	0.4886	0.5002	0.5119	41°	
42°	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	42°	
43°	0.3101	0.3222	0.3343	0.3464	0.3584	0.3704	0.3823	0.3943	0.4062	0.4180	0.4299	0.4417	0.4534	0.4652	0.4769	0.4886	43°	
44°	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	44°	
45°	0.2864	0.2986	0.3107	0.3228	0.3349	0.3469	0.3589	0.3708	0.3828	0.3946	0.4065	0.4183	0.4301	0.4419	0.4536	0.4653	45°	
46°	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	46°	
47°	0.2622	0.2744	0.2865	0.2986	0.3107	0.3228	0.3348	0.3468	0.3587	0.3706	0.3825	0.3944	0.4062	0.4180	0.4297	0.4415	47°	
48°	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	48°	
49°	0.2380	0.2502	0.2624	0.2745	0.2867	0.2987	0.3108	0.3228	0.3348	0.3467	0.3586	0.3705	0.3823	0.3941	0.4059	0.4177	49°	
50°	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	50°	
51°	0.2126	0.2248	0.2370	0.2492	0.2614	0.2735	0.2855	0.2976	0.3096	0.3216	0.3335	0.3454	0.3573	0.3691	0.3809	0.3927	51°	
t	b	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	t

an die das Schiffchen gebracht wird, von der vorhergehenden Verbrennung nicht mehr zu heiß ist und die Vergasung der neuen Substanz nicht zu rasch vor sich geht, werden nach Beendigung jeder Verbrennung und Entfernung

des Azotometers sofort die Flammen unter dem hinteren Teil des Verbrennungsrohrs (bis zum gekörnten Kupferoxyd) gelöscht und die Kacheln aufgeklappt. Bei leicht flüchtigen Substanzen, bei welchen die Gefahr besteht, daß trotzdem das Rohr noch zu heiß ist, schiebt man das Schiffchen nur allmählich in den warmen Teil des Rohrs vor, wobei man mit der Flamme dem Kupferoxydstopfen folgt. Es ist deshalb erforderlich, die Lage des Schiffchens im Rohr (bzw. die Länge der gekörnten Kupferoxydschicht) so zu bemessen, daß sich hinter dem Kupferoxydstopfen noch 1–2 Brenner befinden, die nur in diesem Fall benutzt werden. Meist kann man das Schiffchen ohne Gefahr in den noch warmen Rohrteil schieben, worauf dann schon nach kurzer Zeit langsame Vergasung einsetzt.

Die Auswechslung des Bicarbonatrohrs, ohne daß der Kohlendioxidstrom eine Unterbrechung erleidet, wird durch die in Fig. 176 dargestellte Anordnung erreicht. Sie besteht aus drei Dreiwegehähnen *E*, *C* und *D*, welche in der gezeichneten Weise miteinander verbunden sind. Bei *A* und *B* wird je ein Bicarbonatrohr angeschlossen. Vor der ersten Verbrennung wird das Rohrstück *CD*, wenn die an *A* angeschlossene Bicarbonatröhre zuerst benutzt wird, luftfrei gemacht und alsdann *D* wieder in die in der Zeichnung dargestellte Lage gebracht. Wird nun die an *B* angeschlossene Bicarbonatröhre in Gebrauch genommen, so kann die noch darin befindliche Luft aus *G* entweichen, und ist diese vollständig entfernt, so genügt eine Drehung von *D*, um sie durch *C* dem Rohr *H* zuzuführen. Erst jetzt schaltet man die Bicarbonatröhre aus, indem man *E* so stellt, daß das aus *A* sich noch entwickelnde Kohlenoxyd durch *F* entweichen kann. Nach dem Erkalten von *A* kann eine neue Bicarbonatröhre angeschlossen

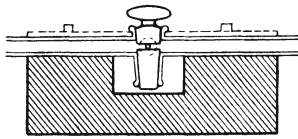


Fig. 177.

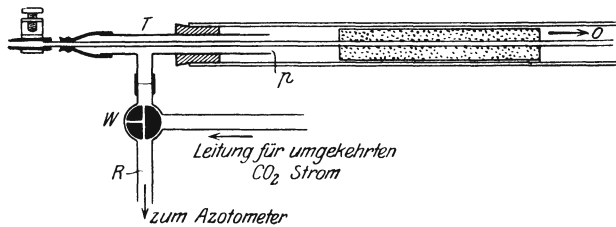


Fig. 178.

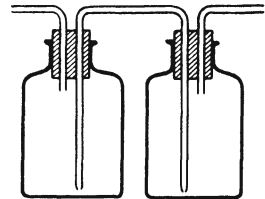


Fig. 179.

werden usw. Um zu verhüten, daß sich während einer Verbrennung der Hahnschlüssel eines Dreiwegehahns lockert, sind sie, wie Fig. 177 zeigt, in einem Holzstück befestigt.

Nach einigen Verbrennungen wird eine Regeneration des reduzierten Kupferoxyds ausgeführt, indem Sauerstoff durch das glühende Rohr geleitet wird (Fig. 178). Der Sauerstoff gelangt durch eine dünne Capillare, welche durch die Kupferspirale hindurchgeführt ist und um 3–4 cm darüber hinausragt, in das Verbrennungsrohr. Gleichzeitig läßt man einen langsamen Kohlendioxidstrom in gleicher Richtung wie den Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr streichen. Derselbe tritt bei *p* ein. Ist das Kupferoxyd wieder regeneriert, so leitet man einen lebhaften Kohlendioxidstrom in der entgegengesetzten Richtung durch das Verbrennungsrohr, um den Überschuß an Sauerstoff herauszutreiben.

Hierfür ist nach *C* (Fig. 176) ein Gabelrohr eingeschaltet, dessen einer Arm

mit dem Blasenähler vor dem Verbrennungsrohr verbunden ist, während der andere mittels eines engen Glasrohrs an den Dreiweghahn (Fig. 178) angeschlossen wird. Durch diesen kann das Kohlendioxyd durch das T-Stück (Fig. 178) in das Verbrennungsrohr eintreten, wenn der hintere Stopfen entfernt und der Quetschhahn *Q* (Fig. 176) geschlossen ist. Fig. 178 gibt die Stellung des Dreiweghahns *W* während der Verbrennung, bei der kein Kohlendioxyd durch die Nebenleitung strömt, sondern durch den Rohransatz *R* in das Azotometer gelangt. Als Blasenähler empfehlen sich die in Fig. 179 dargestellten Apparate. Sie verhüten Austreten des Wassers nach beiden Richtungen.

B. Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff.

Gehrenbeck¹⁾ hat zu diesem Zweck die Dumas'sche Stickstoffbestimmungsmethode folgendermaßen umgestaltet:

Man benutzt ein beiderseits offenes Rohr, wie auch sonst zur Stickstoffbestimmung beschickt. Auf die sorgfältige Trocknung des Kupferoxyds ist

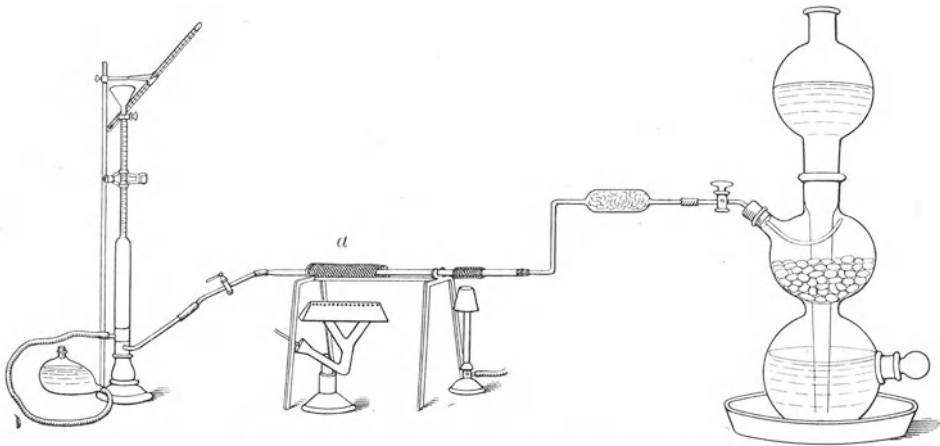


Fig. 180. Apparat zur Mikrostickstoffbestimmung.

besondere 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 andere mit dem Kohlendioxydentwicklungsapparat von Young und Caudwell (S. 229) verbunden; zwischen Gasentwicklungsapparat und Verbrennungsrohr werden noch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen eingeschaltet. Am anderen 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 Bleichromat verwendet.

¹⁾ B. **22**, 1694 (1889). — Kehrman und Messinger, B. **24**, 2172 (1901). — Young und Caudwell, Soc. Ind. **26**, 184 (1907). — Dunstan und Cleaverley, Soc. **91**, 1621 (1913).

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. Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas von Pregl¹⁾.

Erfordernisse.

1. Kohlendioxydgenerator. In die mittlere Kugel des Kippischen Apparats²⁾ gibt man 1–2 cm hoch Glasscherben und füllt hierauf zu $\frac{3}{4}$ mit verdünnter Salzsäure gut gewaschene Marmorstückchen. Die angewendete chemisch reine Salzsäure wird 1 : 1 verdünnt. Um vollständig luftfreies Kohlendioxyd zu erhalten, muß man es vom höchsten Punkt der mittleren 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 luftthaltig ist. Die beigemengte Luft stammt aus

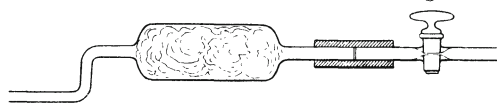


Fig. 181.

der Salzsäure. Man entlüftet daher vor jeder Bestimmung die Säure, indem man ein kleines Stückchen Marmor in die obere Kugel des Kipp's wirft. Will

man den Apparat verwenden, so entfernt man den Glashahn und läßt dadurch die Kohlendioxydentwicklung sehr stürmisch vor sich gehen. Nach kurzer Zeit setzt man den Hahn wieder ein. Durch 2–3 maliges Wiederholen dieser Operation („Dressieren“) 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

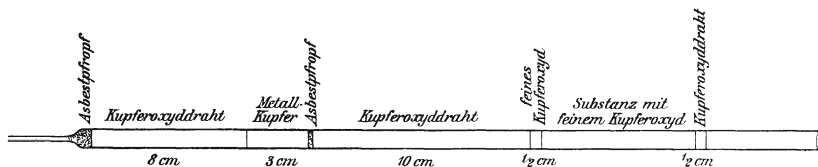


Fig. 182. Verbrennungrohr für Mikrostickstoffbestimmung.

man den Durchmesser auf $\frac{1}{10}$ 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 Verbrennungrohr erfolgt durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr.

Der Durchmesser des Rohrs ist gleich dem des Hahnstücks am Kipp. Die Verbindung erfolgt Glas an Glas mit einem Gummischlauch. Das Rohr ist, wie aus der Zeichnung (Fig. 181) ersichtlich, walzenförmig aufgeblasen. In den erweiterten Teil kommt reine Watte, die ziemlich fest hineingestopft wird, so daß die Gasentwicklung auch bei vollständig geöffnetem Hahn nur langsam vonstatten geht. Um mitgerissene Salzsäureteilchen zurückzuhalten, kann man evtl. etwas Natriumbicarbonatlösung auf die Watte bringen und dann scharf absaugen. Das Rohrende besteht aus einer Capillare, die durch einen gut schließenden Kautschukstöpsel mit dem Verbrennungrohr verbunden wird.

¹⁾ Siehe S. 213.

²⁾ Über einen Mikro-Kipp-Apparat: Schoeller: Z. ang. **34**, 586 (1921).

3. Das **Verbrennungsrohr** (Fig. 182) aus Hartglas oder Quarz von 8 bis 9 mm äußerem Durchmesser und 42—43 cm Länge 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 andere abgeschmolzen. Vor der ersten Verwendung schiebt man durch das Rohr bis an die Capillare etwas ausgeglühten feinen Asbest, den man mit einem Glasstab schwach zusammenpreßt, so daß die Schicht etwa einen halben Zentimeter dick ist, darauf 8 cm drahtförmiges Kupferoxyd und auf dieses 3—4 cm metallisches Kupfer. Letzteres erzeugt man aus Kupferoxyddraht durch Reduktion im Wasserstoffstrom. Es folgt wieder ein Stöpsel aus Asbest ($\frac{1}{2}$ —1 cm lang). Diese Füllung bleibt stets im Rohr. Eine fixe Drahtnetzrolle von 15 cm Länge a (Fig. 180), über die man evtl. noch eine Lage Asbestpapier 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 Epruvette mit Korkverschluß aufgehoben wird. Als „feines“ Kupferoxyd wird gut ausgießbarer 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 Gasstromes 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 Schlauch Glas an Glas.

5. Das **Mikroazotometer.** Seine Konstruktion ist analog der des bei der Makroanalyse verwendeten Apparats. Man kann auf der Skala 0.01 cm ablesen. Da man bei einiger Übung noch leicht $\frac{1}{10}$ der Teilung schätzen kann, so kann man 0.001 cm noch mit ziemlicher Sicherheit angeben. 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.

200 g Kaliumhydroxyd werden in 200 cm 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 Punkt des Meniscus ab. Eine Füllung des Azotometers reicht für zirka 20 Bestimmungen.

7. **Wägeröhrchen** (Fig. 184) 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, evtl. Wägegläschen mit Stopfen (Fig. 183). Man reinigt diese Röhrchen mit einem Rehlederlappen. Nach 2—3 Minuten langem Liegen auf der Wage sind sie gewichtskonstant.

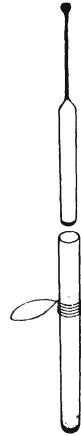


Fig. 183.
Wäge-
gläschen.

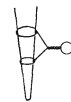


Fig. 184.
Wäge-
röhrchen.

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 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 $\frac{1}{2}$ cm feines Kupferoxyd. Hierauf bringt man in das Mischröhrchen durch Schöpfen etwa $\frac{1}{2}$ –1 cm hoch feines Kupferoxyd, setzt den Kork auf und schüttelt gut durch, öffnet wieder unter fortwährendem Drehen und Klopfen und schüttet 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 Kipp¹⁾. Man entlüftet die Säure, dressiert den Kipp und läßt 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 gleichzeitig 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 Kipp, öffnet den Verbindungshahn vollständig und erhitzt mit einem Langbrenner den vorderen Teil des Rohrs 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 evtl. noch unverbrannte Teilchen zu zerstören, dann schließt man den Verbindungshahn und öffnet den Hahn des Kipp. Durch vorsichtiges Öffnen des Verbindungshahns treibt man 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 Druck 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 Heben der Birne Überdruck her, läßt 12–15 Minuten stehen und liest ab. Meist ist das Gasvolumen schon nach 2–3 Minuten konstant.

Bei der Berechnung sind vom gefundenen N-Wert 2% abzuziehen.

¹⁾ Anwendung von Natriumbicarbonat zur Kohlendioxydentwicklung: Brunner, Ch. Ztg. **38**, 767 (1914). — Dubsky, Ch. Ztg. **41**, 378 (1917). — Diepolder, Ch. Ztg. **43**, 353 (1919).

Das Volum des Azotometers wird nämlich durch die Benetzung mit Kalilauge um ca. $1\frac{1}{2}\%$ verringert, die Tension der Kalilauge beträgt bei Zimmer-temperatur ca. $\frac{1}{2}\%$ ¹⁾.

D. Methode von Varrentrapp und Will¹⁾.

Beim Schmelzen stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Alkali wird Wasserstoff frei, der zur Bildung von Ammoniak Veranlassung gibt³⁾.

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 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. 185) oder besser der bekannte Apparat

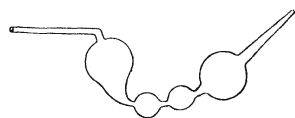


Fig. 185.

Varrentrapp-Willsche Birne.

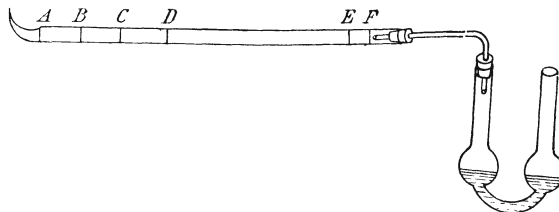


Fig. 186.

Absorptionsapparat nach Pélégot.

von Pélégot (Fig. 186) oder der S. 241 abgebildete von Bärenfänger mit der Röhre verbunden wird. Der Absorptionsapparat wird mit etwa der doppelten Menge verdünnter Salzsäure gefüllt, die zur Absättigung des entweichenden Ammoniaks notwendig wäre. Zunächst wird nun die vordere Schicht des reinen Natronkalks zum Dunkelrotglühen erhitzt, sodann die Schicht Natronkalk zwischen der Substanz und der am Ende befindlichen Zuckernatronkalkmischung, dann die Substanz, und zwar so, daß ein kontinuierlicher

¹⁾ Brunner, Diss. Freiburg i. B. (1914), 40.

²⁾ A. **39**, 257 (1841); vgl. Wöhler, Berzel. Jahresb. **1842**, 159. — Berzelius und Plantamour, J. (1) **33**, 23 (1841). — Pélégot, C. r. **24**, 552 (1847). — Bouis, J. pharm. (3) **37**, 266 (1859). — Strecker, A. **118**, 161 (1861). — Mulder, Scheik. Verh. en Onderz. III. 26 (1860). — 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, J. pharm. chim. (4) **22**, 39 (1875). — Liebermann, A. **181**, 103 (1876) — Makris, A. **184**, 371 (1876). — Fairley, Ch. News **33**, 238 (1876). — Rathke, B. **12**, 781 (1879). — Gassend und Quantin, B. **13**, 2241 (1880). — Keßler, Pharm. J. (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. (2) **33**, 1041 (1885). — 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. 503.

³⁾ Faraday, Pogg. **3**, 455 (1825). — Über die Theorie dieses Vorgangs: Quantin, Bull. (2) **50**, 198 (1888).

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 entstehen 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: DRP. 17002 (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 einstmal 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 Guten¹⁾.“

E. Methode von Kjeldahl²⁾.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist, die stickstoffhaltige Substanz mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und die so erhaltene Lösung mit Zusätzen zu versehen, 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 Modifikationen³⁾ sei die von Dyer⁴⁾ als die praktischste reproduziert.

¹⁾ Dennstedt, Entwicklung, S. 50.

²⁾ Z. anal. 22, 366 (1883). — Pharm. J. (3) 18, 881 (1888). — Siehe auch S. 387 ff.

³⁾ 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, Z. ges. Brauwesen 1886, 81. — Dafert, Landw. Vers.-Stat. 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. Vers.-Stat. 57, 297 (1903). — Flaman und Prager, B. 38, 559 (1905). — Sörrensen und Andersen, Z. physiol. 44, 429 (1905). — Hepburn, J. Franklin Inst. 166, 81 (1908). — Sebellien, Ch. Ztg. 33, 785, 795 (1909). — Weston und Ellis, Ch. News 100, 50 (1909). — Garner und Bennett, Soc. Ind. 28, 291, (1909). — Neuberger, Bioch. 24, 435 (1910). — Hibbard, J. Ind. Eng. Chem. 2, 463 (1910). — Löwy, Z. physiol. 79, 349 (1912). (Blut). — Trescott, J. Ind. Eng. Chem. 5, 914 (1913). — Hottinger, Bioch. 60, 345 (1914). — Dakin und Dudley, Biol. Chem. 17, 275 (1914). — Nolte, Z. anal. 54, 259 (1915). — Kober, Am. soc. 30, 1 (1908); 38, 2568 (1916). — Villiers und Moreau-Talon, A. Ch. anal. appl. (2) 1, 183 (1919). — Citron, D. med. Wochenschr. 46, 655 (1920). — Hahn, D. med. Wochenschr. 46, 428 (1920). — Cochrane, J. Ind. Eng. Ch. 12, 1195 (1920). — Willard und Cake, Am. soc. 42, 2646 (1920). — Kahn, Collegium 1920, 367. — ⁴⁾ Soc. 67, 811 (1895).

Die Substanz (0.5—5 g) wird in einem langhalsigen Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glas, sog. Kjeldahlkolben, von 400—500 ccm Inhalt¹⁾ mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Kolben wird durch eine hohle Glaskugel mit zugeschmolzener ausgezogener Spitze locker verschlossen. Man erhitzt den schief auf ein Drahtnetz gestellten Kolben, in den man noch einen Tropfen Quecksilber²⁾ 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 Kaliumsulfat³⁾ eingetragen und weiter gekocht, bis der Kolbeninhalt klar und farblos geworden ist. Man spült hierauf die erkaltete Flüssigkeit mit 100 ccm Wasser in ein geräumiges Kölbchen aus resistantem Glas, das mit einem geeigneten Destillationsaufsatz und einer

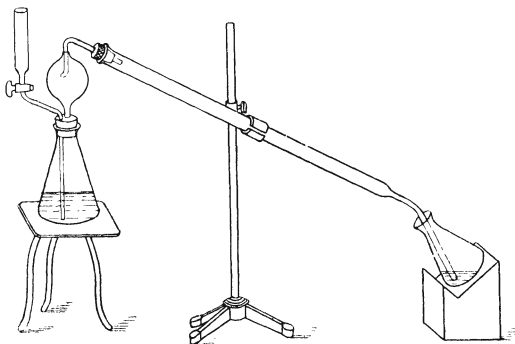


Fig. 187. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Glasröhre (ohne Wasserkühlung) verbunden ist. Vor Beginn der Destillation mit 50 ccm konzentrierter Natronlauge aus einem Scheidetrichter unterschichtet⁴⁾ man (Fig. 187). Man kann natürlich auch aus dem Zersetzungskolben selbst destillieren.

Dann werden, zur Verhinderung des Stoßens, 3—4 g Zinkpulver eingetragen, das gleichzeitig die evtl. entstandenen Quecksilberaminverbindungen zerlegt.

Für letzteren Zweck wird auch Zusatz von Schwefelkalium oder Thiosulfat⁵⁾ empfohlen: 10 ccm 4proz. Kaliumsulfidlösung genügen völlig; oder man benutzt 10 ccm 20proz. Thiosulfatlösung, die mit 40 ccm gleich starker Natronlauge versetzt ist⁶⁾.

Noch besser ist nach Neuberg⁷⁾ 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.

Auch Natriumpyrosulfat ist vorgeschlagen worden. Rivière und Bailhache, Bull. (3) 15, 806 (1896).

Ein praktisches Vorlegekölbchen (Fig. 188) beschreibt Bärenfänger. Z. ang. 20, 1982 (1907). Zu beziehen von Paul Altmann, Berlin NW 6, Luisenstraße 47.

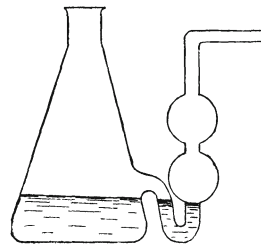


Fig. 188. Vorlage nach Bärenfänger.

¹⁾ Krieger, Ch. Ztg. 35, 1063 (1911).

²⁾ Oder 5 ccm 10proz. Quecksilberacetatlösung: Salkowski, Z. physiol. 57, 523 (1910). — Kupfer: Latshaw, J. Ind. Eng. Ch. 8, 1127 (1916).

³⁾ Während das Quecksilber katalytisch wirkt, verursacht das Kaliumsulfat nur eine Siedepunkterhöhung. Siehe Bredig und Brown, Z. phys. 46, 502 (1904).

⁴⁾ Wolf-Joachimowitz, Ch. Ztg. 41, 87 (1917).

⁵⁾ Maquenne und Roux, Bull. (3) 21, 312 (1899). — Neuberg, Beitr. ch. Phys. u. Path. 2, 214 (1902).

⁶⁾ Salkowski, Z. physiol. 57, 523 (1910). ⁷⁾ Bioch. 24, 435 (1910).

Bemerkungen zur Kjeldahlschen Methode.

Zur Vorgeschichte des Verfahrens: Salkowski, Bioch. **82**, 60 (1917).

Dieses in der Ausführung sehr bequeme Verfahren ist leider für eine große Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen¹⁾, nicht nur für Nitroderivate, sondern auch für Körper mit stickstoffhaltigen Ringen (Pyridinderivate usw.) nicht ohne weiteres 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.

Substanzen²⁾ mit den Gruppierungen N=N oder N=O (Nitro-, Nitroso-, Azokörper usw.) müssen vorerst reduziert werden.

Das kann man entweder mit salzsaurer alkoholischer Zinnchlorürlösung³⁾ oder besser nach dem Verfahren von Eckert⁴⁾ ausführen.

Auch gewisse Derivate der Harnsäure, ebenso Kreatin, Kreatinin und manche Aminosäuren und Alkaloide, bieten bei der Analyse Schwierigkeiten⁵⁾. Zwar kann man meist durch genügend langes Erhitzen vollständige Aufschließung erzielen⁶⁾, aber oft ist Zusatz von wäßriger Permanganatlösung unerläßlich. Auch andere Oxydationsmittel werden empfohlen, so Kaliumpyrochromat⁷⁾, Kupfersulfat, Natriumsuperoxyd, Mangandioxyd und Vanadinsäure.

Eckert⁴⁾ 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—40 proz. 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 weitergearbeitet.

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 platinchlorwasserstoffsäuren 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). — Justin-Mueller, Bull. Sc. Pharm. **23**, 137 (1918).

¹⁾ Dafert, Z. anal. **27**, 224 (1888). — Heiduschka und Goldstein, Arch. **254**, 586 (1916).

²⁾ 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). — Brinton, Schertz, Crockett und Merkel, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 636 (1921).

³⁾ Krüger, B. **27**, 1633 (1894). — Milbauer, Z. anal. **42**, 725 (1903). — Flamand und Prager, B. **38**, 559 (1905). ⁴⁾ M. **34**, 1694 (1913).

⁵⁾ Kutscher und Steudel, Z. physiol. **39**, 12 (1903). — Schöndorff, Pflüg. **98**, 130 (1903). — Sörensen und Andersen, Z. physiol. **44**, 429 (1904).

⁶⁾ 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).

⁷⁾ Krüger, B. **27**, 609 (1894). — Giemsa und Halberkanu, B. **54**, 1183 (1921).

Bygdén¹⁾ destilliert das Ammoniak in 25 ccm $\frac{n}{30}$ -Schwefelsäure und titriert die überschüssige Säure auf jodometrischem Wege nach Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat.

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 Schiff²⁾, Ronchese und Bennett³⁾.

Nachdem in üblicher Weise oxydiert wurde, wird die Schwefelsäure zunächst annähernd mit 50 proz., dann genau, mit Phenolphthalein als Indicator, mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge neutralisiert. Dann werden 25 ccm ca. 40 proz. Formalinlösung zugefügt, gut gemischt und die durch die Bildung von Hexamethylen-tetramin in Freiheit gesetzte Mineralsäure mit $\frac{n}{10}$ -Lauge titriert.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Lauge entspricht 0.0014 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 evtl. 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. titriert⁴⁾.

Über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Stickstoff nach Kjeldahl siehe Mitscherlich und Herz, Landw. Jahrb. **38**, 279 (1909) und Mitscherlich und Merres, Landw. Jahrb. **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 Dumassen kaum nachsteht, pflegt man doch im wissenschaftlichen Laboratorium, wenn es sich nicht, wie bei agrilkulturchemischen oder physiologischen Untersuchungen um die Ausführung zahlreicher Bestimmungen an gleichartigem Material handelt, die Dumasse 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 Dumassen Methode noch dadurch wesentlich erschwert, daß sich diese Substanzen nur schwer zerkleinern und sich, sei es mit dem Natronkalk,

¹⁾ J. pr. (2) **96**, 99 (1917). ²⁾ Ch. Ztg. **27**, 14 (1903); **33**, 689 (1909).

³⁾ Ronchese, J. Pharm. Chim. (6) **25**, 611 (1907). — Bull. (4). **1**, 900 (1907). — Bennet, Soc. 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.

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“ [Dennstedt¹⁾].

Selbstverständlich hat man alle benutzten Reagenzien auf einen evtl. Stickstoffgehalt, am einfachsten durch eine blinde Probe, zu prüfen, evtl. sie zu reinigen.

Erheiternd wirkt in dieser Beziehung der Vorschlag von Meldola und Moritz²⁾, der Schwefelsäure zur Befreiung von Stickstoff Kaliumnitrit zuzusetzen.

F. Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl³⁾ (Pregl).

Erfordernisse.

1. Zersetzungskölbchen. Man verwendet eine Jenaer Hartglaseprouvette, die an ihrem Ende birnförmig erweitert ist.

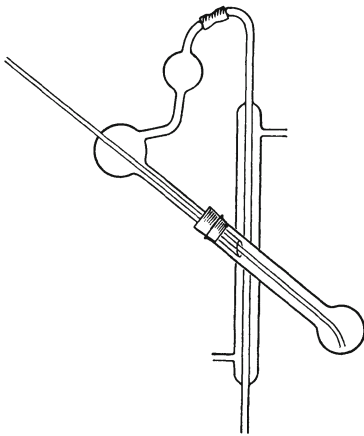


Fig. 189. Mikro-Kjeldahl.

2. Destillationsapparat. Das Ammoniak wird direkt aus dem Zersetzungskölbchen durch einen Dampfstrom in die vorgelegte Säure übergetrieben. Man verwendet dazu einen Apparat von folgender Form (Fig. 189). 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 $\frac{n}{70}$ -Lösungen, als Indicator Methylrot. Man setzt es am besten den Maßflüssigkeiten zu. Die Buretten fassen 10 ccm und sind in $\frac{1}{20}$ ccm eingeteilt. Einhundertel Kubikzentimeter lassen sich nach einiger Übung mit Sicherheit schätzen. Die Ausläufe bestehen aus 5–8 cm langen, $\frac{1}{2}$ –1 mm starken Capillaren, so daß die Flüssigkeit auch bei vollgeöffnetem Quetschhahn nur in kleinen Tröpfchen austritt.

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 $\frac{1}{2}$ –1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwas Kaliumsulfat

¹⁾ Entw. d. Elem.-Anal., S. 58. — Siehe Plimmer, Soc. **93**, 1502 (1908).

²⁾ Soc. Ind. **7**, 63 (1888).

³⁾ Andere Vorschläge, das Kjeldahlsche Verfahren mikroanalytisch durchzuführen: Pilch, M. **32**, 21 (1911). — Folin und Farmer, J. Biol. Ch. **11**, 493 (1912). — Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, Stuttgart (1913), 60. — Bang und Larsson, Bioch. **49**, 19 (1913); **51**, 193 (1913). — Kochmann, Bioch. **63**, 479 (1914). — Abderhalden und Fodor, Z. physiol. **98**, 190 (1917). — Ljungdahl, Bioch. **83**, 106 (1917). — Sjollem und Hettersch, Bioch. **84**, 359, 371 (1917). — Bang, Bioch. **88**, 416 (1918). — Acél, Bioch. **121**, 120 (1921). — Parnas und Wagner, Bioch. **125**, 253 (1921).

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 zurücktitriert.

G. Stickstoffbestimmung evtl. unter gleichzeitiger Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche (Mineralbestandteilen) nach Dennstedt¹⁾.

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 (S. 205) beschriebene tragbare Stativ ist für die Stickstoffbestimmung eingerichtet (Fig. 190).

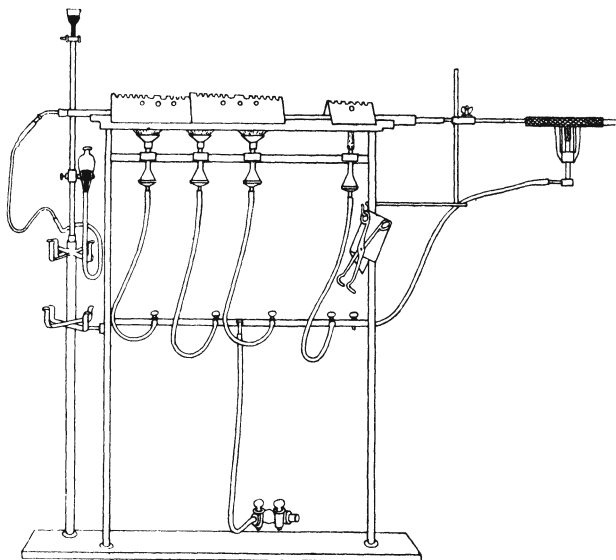


Fig. 190. Stickstoffbestimmung nach Dennstedt.

Als neu hinzugekommene Verbesserungen sind außerdem hervorzuheben: für die

Aufnahme der Substanz ein in besonderer Weise gefaltetes Schiffchen aus Kupferblech, worin die abgewogene Substanz mit feinem Kupferoxyd gemischt wird. Das Zuleitungsrohr des Azotometers (Fig. 191 a) ist in besonderer Weise geknickt, so daß durch einen Tropfen Quecksilber ein ziemlich sicherer Schutz gegen das Zurücksteigen der Kalilauge in das Verbrennungsrohr gegeben ist; dasselbe wird erreicht (Fig. 191 b), wenn man das Capillarrohr am unteren Ende in eine Glasspitze auslaufen läßt: außerdem wird auf jeden Fall noch zwischen Verbrennungsrohr und Azotometer ein einfaches Rückschlagventil besonderer Form eingeschaltet.

¹⁾ Nach frdl. Privatmitteilung. — Siehe auch B. 41, 2778 (1908).

Das 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 folgende grobe Kupferoxyd (28 cm) wird beiderseits von je einem 3 cm langen Pfropf aus oxydiertem Kupferdrahtnetz festgehalten. Läßt man auf der anderen 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 vorderen 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 vorderen Brenner zu Hilfe kommen.

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. 190 ersichtlich.

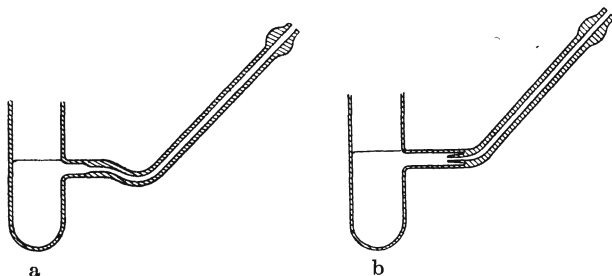


Fig. 191. Azotometer nach Dennstedt.

Das ist sehr wohl möglich, wenn auch das Verfahren dadurch etwas schwerfällig wird und größere Geschicklichkeit und dauernde Anwesenheit des Experimentators erfordert.

Man benutzt als Sauerstoffquelle Kaliumpermanganat, das in einem Rohr entwickelt wird, und einen Gummisack als Gasometer. Man wendet doppelte Sauerstoffzuleitung an und entfernt die Luft durch einen starken Sauerstoffstrom.

Der Stickstoff wird mit dem überschüssigen Sauerstoff 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 Niveaueugel, 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. 192).

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 in Form von Bleinitrat zurückgehaltene 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 beschriebenen Weise mit der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung verbinden.

H. Analyse von Salpetersäureestern¹⁾.

Bei der Zerlegung von Salpetersäureestern ist die Salpetersäure als solche nicht zu fassen, da die organische Komponente mehr oder weniger stark reduzierend auf die Säure wirkt; die Reduktion kann bis zu elementarem Stickstoff und selbst bis zu Ammoniak führen²⁾.

Kocht man aber z. B. Nitrocellulose mit Natronlauge bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffperoxyd³⁾, 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 oxydiert⁴⁾, so daß man auf diese Weise den Gesamtstickstoff in Form von Salpetersäure erhält, die nunmehr mit „Nitron“⁵⁾ 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 30 proz. Natronlauge und 10 ccm 3 proz. Lösung von Wasserstoffperoxyd (reines Mercksches 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 5 proz. 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



Fig. 192. Stickstoffbestimmung nach Dennstedt.

¹⁾ Siehe auch Wohl und Poppenberg, B. **36**, 676 (1903). — Débourdeaux, Bull. (3) **31**, 1, 3 (1904). ²⁾ Häussermann, B. **38**, 1624 (1905).

³⁾ Busch, Z. ang. **19**, 1329 (1906). — Busch und Schneider, Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 232 (1906). — Utz, Z. anal. **47**, 142 (1908).

⁴⁾ Busch, B. **39**, 1401 (1906).

⁵⁾ Winkler, Z. ang. **34**, 383 (1921). — Siehe auch S. 957.

1½–2 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 ¾ständiges Trocknen bei 110° erreicht man Gewichtskonstanz.

Einen anderen Weg, den der vollständigen Reduktion des Stickstoffs zu Ammoniak, schlagen Silberrad, Philips und Merriman¹⁾ zur Bestimmung von Nitroglycerin, Cordit usw. ein.

Fig. 193a zeigt den Apparat für die Extrahierung und Verseifung des Nitroglycerins und Fig. 193b 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.

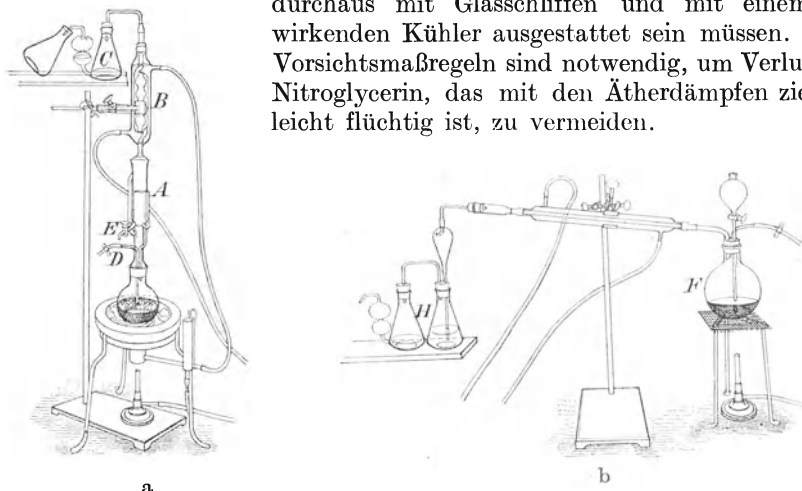


Fig. 193. Apparate von Silberrad, Philips und Merriman.

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. Die Extraktionshülse, welche die zurückgebliebene Nitrocellulose enthält, wird mit etwas frisch destilliertem Äther nachgewaschen und aus dem Extraktionsapparat entfernt. Die Absorptionskolben C, welche 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Säure enthalten, werden nun angesetzt und 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 kleineren Proben mittels des Hahns E verfolgen, die mit Diphenylamin und Schwefelsäure auf Nitroglycerin geprüft werden.

Der Äther wird dann in A des Soxhletapparats destilliert und durch E abgelassen. Der Rückstand wird 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

¹⁾ Z. ang. 19, 1603 (1906).

Reduktionsapparats eingefüllt und hierzu ein Gemisch von 50 g Zinkeisen (2 Teilen Zink und 1 Teil Eisen) und 50 ccm 40 proz. Natronlauge gefügt. Das Ammoniak wird hierauf in einem langsamen Luftstrom abdestilliert und durch die im Absorptionskolben *H* enthaltene Säure (etwa 75 ccm $n/_{10}$ -Säure) absorbiert. Der Überschuß der Säure wird dann durch Rücktitration bestimmt.

1 ccm $n/_{10}$ -Säure entspricht 0.00757 g Nitroglycerin.

Anwendung des Nitrometers für die Untersuchung von Nitraminen und Nitrosaminen: Cope und Barab, Am. soc. **38**, 2552 (1916). — Z. anal. **59**, 261 (1920). — Nitrocellulose: Beckett, Soc. **117**, 220 (1920).

Dritter Abschnitt.

Bestimmung der Halogene.

(Cl — 35.45, Br — 80.0, J — 126.9.)

1. Qualitativer Nachweis von Chlor, Brom und Jod.

A. Methode von Beilstein¹⁾.

Dieses Verfahren²⁾ gründet sich auf die bekannte Berzelius'sche Methode des Nachweises der Halogene in Mineralsubstanzen.

Man bringt in das Ohr eines Platindrahts etwas pulveriges Kupferoxyd, das nach kurzem Durchglühen festhaftet. Nun taucht man dieses Kupferoxyd in die Substanz oder bringt etwas davon auf das Kupferoxyd und hält das Ohr in die mäßig starke, entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners, zuerst in die innere, dann in die äußere Zone, nahe am unteren Rand.

Zunächst 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 nachweisen zu lassen, und an der Dauer der Flammenfärbung hat man einen ungefähren Maßstab für die Menge des vorhandenen Halogens.

Vor jedem Versuch muß man sich von der Reinheit des Kupferoxyds überzeugen. Ist es nämlich mehrfach benutzt worden, so bilden sich schwer flüchtige Oxychloride usw., und das Kupferoxyd gibt schon beim bloßen Befeuchten eine Flammenfärbung. Man benetzt in diesem Fall das Ohr mit Alkohol und glüht es erst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme aus.

Die Reaktion ist unbedingt verlässlich und gelingt bei allen Körperklassen organischer Substanzen.

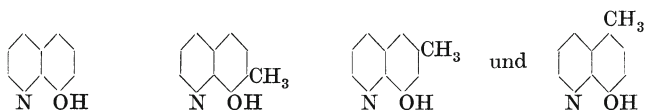
Nach Nöltling und Trautmann³⁾ sind allerdings auch einzelne halogenfreie Körper der Pyridinreihe imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme

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, nochmals „entdeckt“. — Verfahren für flüchtige Substanzen: Erdmann, J. pr. (2) **56**, 36 (1897).

³⁾ B. **23**, 3664 (1890). — Camphersäure: Hahn, D. Parf. Ztg. **2**, 229 (1916).

gebracht, diese grün zu färben. Als solche Substanzen werden die Oxychinoline:



angeführt.

Nach Milrath¹⁾ zeigen auch Harnstoff, Sulfoharnstoff und einige in α -Stellung substituierte Pyridinderivate die Beilsteinsche Reaktion, die hier offenbar von der Bildung von Cyankupfer herrührt.

Erlenmeyer und Hilgendorff²⁾ geben auch an, daß chlorfreies Kupfercarbonat, das ja beim Erhitzen mancher organischer Substanzen leicht entstehen kann, Grünfärbung veranlasse. Im allgemeinen ist aber keine Gefahr einer Täuschung vorhanden.

B. Andere Methoden zum Nachweis der Halogene.

Wenngleich die so überaus bequeme Beilsteinsche Methode alle anderen Verfahren entbehrlich macht, so seien doch noch einige der zahlreichen Vorschläge zum Nachweis der Halogene angeführt.

Drogin und Rosanoff³⁾ lösen einige Milligramme der Substanz in einem

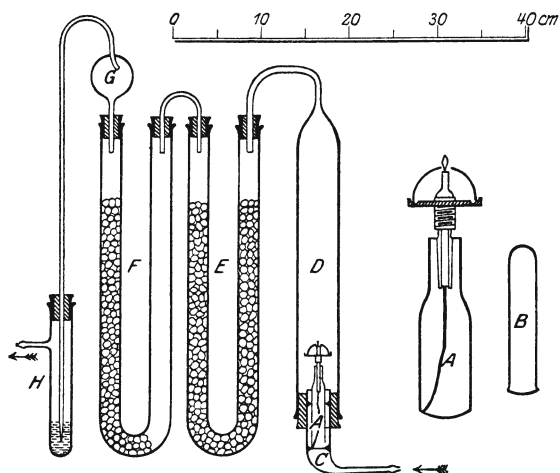


Fig. 194. Apparat von Schimmel & Co.

Kubikzentimeter absolutem Alkohol und werfen einige kleine blanke Natriumstückchen hinein, eines nach dem anderen, wobei schließlich mäßig erwärmt wird. Nach dem Erkalten säuert man mit 1 ccm verdünnter Salpetersäure (1:3) an, filtriert wenn nötig und gibt 10 Tropfen ca. $\frac{1}{15}$ -Silbernitratlösung hinzu. Natürlich macht man auch eine blinde Probe.

Erlenmeyer⁴⁾ läßt die 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.

Schützenberger⁵⁾ berichtet über ein in den französischen Laboratorien benutztes 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.

¹⁾ Ch. Ztg. **33**, 1249 (1909).

²⁾ B. **43**, 956 (1910). — Benzoat, Formiat: Kunz-Krause, Ap. Ztg. **30**, 141 (1915); **31**, 66 (1916). — Schimmel & Co., Ber. **1922**, 96. ³⁾ Am. soc. **38**, 716 (1916).

⁴⁾ Z. **1864**, 638. — Z. anal. **4**, 138 (1865).

⁵⁾ Traité de Chimie **4**, 30 (1885). — Hahn, D. Parf. Ztg. **2**, 229 (1916). Schimmel & Co., Ber. **1890**, I, 29; **1920**, 67; **1921**, 56; **1922**, 95.

Schimmel & Co. haben dieses Verfahren für die quantitative Bestimmung des Chlors in technischem Benzaldehyd¹⁾ ausgearbeitet.

Die beiden Schenkel des U-Rohrs *E* (Fig. 194) werden zu etwa $\frac{3}{4}$ mit Glasperlen gefüllt und mit 25 ccm $\frac{1}{50}$ -Kalilauge beschickt, so daß auch die Perlen benetzt werden. Sodann wird ein Schenkel des U-Rohrs *F* in gleicher Weise mit Glasperlen gefüllt und die gleiche Menge Kalilauge hineingegeben. Beide U-Rohre werden am oberen Teil festgeklemmt und durch die Gummistopfen des Verbindungsrohrchens verschlossen. Das Gläschen *H* wird mit etwa 10 ccm Wasser gefüllt, an den Kugelaufsatz *G* angefügt und dieser auf *F* aufgesetzt; dann wird *H* mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Zuletzt wird *D* an *E* gefügt und probeweise mit dem zur Aufnahme der Lampe dienenden Gefäß *C* durch den über *C* geschobenen Gummistopfen verschlossen. *C* wird zur Prüfung der Laboratoriumsluft mit einer mit verdünnter Silbernitratlösung gefüllten Waschflasche verbunden und die Pumpe in Tätigkeit gesetzt, wobei die durchzuziehende Luftmenge etwa 1 l in der Minute betragen muß. Die Lampe wird mit Benzaldehyd gefüllt, mit dem Brenner, aus dem der Asbestfaden etwa 2 mm weit herausragt, verschlossen und nach dem Aufsetzen der Kappe *B* gewogen. Nach dem Abnehmen von *B* wird der Gewindeteil mit dem Glockenträger über das Glasrohr geschoben, die Glocke aufgesetzt und durch Drehen des Trägers die Höhe so eingestellt, daß die Öffnung der Glocke das Ende des Asbestfadens nur wenig überragt. Dann wird die Lampe in *C* gebracht, wo sie auf den drei unteren größeren Einstülpungen steht, während die drei oberen kleineren Einstülpungen einen ringsherum gleichen Abstand von der Wandung gewährleisten. Der Benzaldehyd wird entzündet und *C* sofort unter *D* gebracht. Durch Drehung des Glockenträgers wird die Höhe der Flamme auf etwa 6–7 mm eingestellt, wobei darauf zu achten ist, daß keine Rußbildung erfolgt. Bei dieser Flammengröße verbrennt in der Stunde etwa 1 g Benzaldehyd. Der Stopfen von *C* wird dann fest in *D* eingesetzt und die Verbindung mit dem Waschgefäß wiederhergestellt. Durch eine Klemmschraube kann die Luftzufuhr geregelt werden. Die Pumpe muß recht kräftig wirken, um Erlöschen der Flamme zu verhindern. Der Luftstrom ist als ausreichend anzusehen, wenn an der Wandung des Verbrennungszylinders keine Wasserbildung auftritt. Zu starkes Schäumen der Absorptionsflüssigkeiten läßt sich durch Eintropfen von 1–2 Tropfen Petroleum in die U-Rohre vermeiden. Sollte nach einiger Zeit die Flammengröße erheblich nachlassen, so wird *C* herausgenommen, nachdem zuvor die Saugpumpe zum Teil zugeschraubt wurde, um beim Öffnen des Apparats Übersteigen der Absorptionsflüssigkeit zu vermeiden. Die Lampe wird gewogen, der Asbestfaden mit einer Pinzette 2–3 mm weit herausgezogen und die verkohlte Spitze abgeschnitten. Der entstandene Gewichtsverlust wird bestimmt. Ist eine genügende Menge Benzaldehyd verbrannt, so wird die Lampe herausgenommen und wieder gewogen. Nachdem inzwischen noch einige Zeit ein mäßiger Luftstrom durch den Apparat gesaugt worden ist, löst man die Verbindung mit dem Kugelaufsatz und stellt die Pumpe ab²⁾.

Zur Entfernung des Petroleums und etwa doch gebildeten Rußes wird filtriert. Dazu werden zwei Trichter von ca. 12 cm Durchmesser mit Glaswolle versehen, nachdem über das Trichterrohr ein durch einen Quetschhahn ver-

¹⁾ Bei leicht brennbaren Körpern dürfte die Verbrennung auch sonst keinerlei Schwierigkeiten bieten, während schwer brennbare mit Alkohol oder dgl. zu mischen wären.

²⁾ Über einige kleine Verbesserungen des Apparats siehe Schimmel & Co., Ber. 1922, 56.

schließbares Stückchen Gummischlauch gezogen wurde. Unter die Trichter werden zwei Erlenmeyerkolben von etwa 500 und 350 ccm Inhalt gestellt. Nun wird *D* abgenommen, das Verbindungsstück der beiden U-Rohre entfernt und deren Inhalt bei geöffnetem Quetschhahn auf je einen Trichter entleert, wobei zur Aufnahme des Inhalts von *E* der größere Erlenmeyer dient. Ist die Flüssigkeit völlig abgetropft, so werden die Quetschhähne geschlossen; jedes U-Rohr wird dreimal und *D* zweimal mit etwa je 15 ccm Wasser ausgespült und das Spülwasser auf die Trichter gegeben (Zylinderspülwasser zu *E*). Sollten die Glasperlen auf den Trichtern noch nicht ganz mit Wasser bedeckt sein, so wird eine entsprechende Menge Wasser zugegeben. Nach einigen Minuten werden die Quetschhähne geöffnet. Das Nachwaschen der Perlen mit Wasser wird noch dreimal wiederholt, wonach die Flüssigkeitsmenge insgesamt etwa 300 und 200 ccm beträgt. Sodann werden in die beiden Erlenmeyerkolben je 50 ccm $\frac{n}{50}$ -Schwefelsäure und einige Siedesteinchen gegeben und die mit kleinen Trichtern versehenen Kolben auf einem Asbestdrahtnetz so lange erhitzt, bis die Flüssigkeitsmengen etwa 25 ccm betragen. Nach dem Erkalten wird nach Zugabe von wenig Phenolphthalein mit $\frac{n}{50}$ -Kalilauge bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Mit 1–2 Tropfen $\frac{n}{50}$ -Schwefelsäure wird die Rotfärbung entfernt, hierauf nach Zugabe von 5 Tropfen 10 proz. Kaliumchromatlösung mit $\frac{n}{50}$ -Silbernitratlösung die Absorptionsflüssigkeit des U-Rohrs *F* bis zum Auftreten einer schwachen Silberchromatfärbung und sodann der Inhalt des zweiten Erlenmeyer bis zum gleichen Farbenton titriert.

Messinger¹⁾ erwärmt 1–2 mg Substanz in einem Reagensglas mit etwas Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in verdünnte Jodkaliumlösung.

Thoms²⁾ und Raikow³⁾ zersetzen ebenfalls mit Schwefelsäure, evtl. unter Zusatz von Silbernitrat.

Kastle und Beatty⁴⁾ glühen mit einem Gemisch von Silber- und Kupfernitrat.

Pringsheim⁵⁾ 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 Äther⁶⁾ oder anderen mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten. Dadurch ballt sich der Niederschlag sehr rasch.

Das Abfiltrieren erfolgt am besten auf die Seite 52 beschriebene Weise.

¹⁾ B. **21**, 2918 (1888). ²⁾ Ph. C.-H. **14**, 10 (1873).

³⁾ Ch. Ztg. **19**, 902 (1895). ⁴⁾ Am. **19**, 412 (1897).

⁵⁾ 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. 259.

⁶⁾ Alefeld, Z. anal. **48**, 79 (1909). — Rothmund und Burgstaller, Z. an. **63**, 334 (1909). — Biltz, B. **43**, 3560 (1910).

A. Allgemein anwendbare Methoden.

1. Kalkmethode.

Diese treffliche Methode¹⁾ haben Soubeiran²⁾ und Liebig³⁾ unabhängig voneinander aufgefunden⁴⁾. Sie ist von allgemeinsten 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 Kaufler⁵⁾ unbefriedigende Resultate und muß nach der Methode von Carius auf 400° erhitzt werden. Ebenso wenig lassen sich nach diesem Verfahren Substanzen direkt untersuchen, die — wie Bromalhydrat — schon beim Mischen mit Kalk zersetzt werden⁶⁾.

Ausführung der Methode.

Erfordernisse: 1. Halogenfreier gebrannter Kalk. Sollte kein reiner (auch schwefelsäurefreier) Kalk zur Verfügung stehen, 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 Brügelmann⁷⁾.

2. Ein an einem Ende geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von 35 cm Länge und ca. 0.6—0.8 cm innerem 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 vorerst bis zu etwa 30 cm mit frisch ausgeglühtem, nicht allzu fein 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 $\frac{1}{4}$ des Rohrdurchmessers hoch sein muß. Nun wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt (Kanal nach oben). Man entzündet zuerst den nahe dem offenen Ende befindlichen Brenner und schreitet mit dem Erhitzen langsam fort, bis nach einer halben Stunde die ganze Röhre zur dunklen Rotglut gebracht ist. Man setzt das Erhitzen noch eine weitere Stunde fort. Sollte sich der Kanal verstopfen, so läßt man sofort erkalten und

¹⁾ Die Methode wurde von Jannasch und Köllitz, Z. an. **15**, 68 (1897), wieder als neu beschrieben.

²⁾ A. Chim. Phys. **48**, 136 (1831). ³⁾ A. **1**, 201 (1832)

⁴⁾ Siehe Hans Meyer, Handwörterb. d. Naturwissensch. II, 349 (1912).

⁵⁾ B. **37**, 61 (1904).

⁶⁾ Derartige Substanzen werden mit ausgeglühter Kieselsäure vermischt zwischen zwei Kalkschichten in das Rohr gebracht. (Hans Meyer.)

⁷⁾ Z. anal. **15**, 7 (1876). — Siehe auch S. 292.

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 Kalk¹⁾ 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 mit Silbernitratlösung, filtriert, wäscht — zuerst mit verdünnter salpetersaurer Silbernitratlösung²⁾ — und bestimmt das Halogensilber auf gewichtsanalytischem Weg, oder man versetzt mit Sodalösung bis zur beginnenden Alkalität und titriert nach Zusatz von neutralem Kaliumchromat mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Orndorff und Black³⁾ sowie Delbridge⁴⁾ führen die Bestimmung nach Volhard folgendermaßen aus.

Man löst den Kalk in einem Erle n Meyer kolben, setzt eine gemessene Menge $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung zu und schüttelt den mit einem Kautschukstopfen verschlossenen Kolben einige Minuten, bis Halogensilber und Kohle sich klar absetzen. Dann wird abgesaugt, gut gewaschen und im Filtrat, dessen Volum 350—400 ccm betrage, mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanammonium und Ferriammoniumsulfat als Indicator zurücktitriert.

Besondere Bemerkungen zur Kalkmethode.

Während aus chlor- und bromhaltigen Substanzen⁵⁾ 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. Classen⁶⁾ schlägt vor, derartige Substanzen im beiderseits offenen 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.

Platindoppelsalze — deren Halogengehalt man überhaupt besser nach Wallach⁷⁾ 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 Doht⁸⁾ ein 60 cm langes Rohr.

¹⁾ Orndorff und Black, Am. **41**, 368 (1909).

²⁾ Wegscheider, M. **18**, 345 (1897).

³⁾ Am. **41**, 368 (1909). ⁴⁾ Am. **41**, 397 (1909).

⁵⁾ Tetrabromphenoltetrachlorphthalein gibt bei der Analyse auch Bromat und Chlorat. Orndorff und Black, Am. **41**, 380 (1909).

⁶⁾ Z. anal. **4**, 202 (1865). ⁷⁾ Siehe S. 356. ⁸⁾ M. **27**, 214, Anm. (1906).

Flüchtige Substanzen werden in Glaskügelchen abgewogen und eine entsprechend lange Kalkschicht vorgelegt, in die man die Substanz durch vorsichtiges Erhitzen hineintreibt.

Baeyer empfiehlt allgemein¹⁾ an Stelle des Kalks Soda zu verwenden, indessen erhält man dann [wenigstens bei Brom- und Chlorprodukten²⁾] öfters zu niedrige Werte (Hans Meyer).

Flüssigkeiten, die sehr wenig Halogen enthalten, können nach dem Verfahren von Benedikt und Zikes³⁾ zur Bestimmung kleiner Mengen Chlor in Fetten analysiert werden (Fig. 195).

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 wagerecht 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 ebensolche 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 allmählich 100 g Fett 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. In der Stunde sollen 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 Cyan-silber Veranlassung geben. Man reduziert in solchen Fällen den Niederschlag nach Neubauer und Kerner⁴⁾ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, filtriert und fällt die klare Lösung nochmals mit Silbernitrat.

2. Ähnliche Methoden⁵⁾.

Nach Rose - Finkener⁶⁾ wendet man mit Vorteil an Stelle des reinen Kalks den sogenannten Natronkalk an⁷⁾. 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 Magnesia⁸⁾.

Es ist schon erwähnt worden, daß man zur Analyse des Hexachlorbenzols ein Gemisch von Kalk und Salpeter verwenden muß.

¹⁾ B. **38**, 1163 (1905). — Siehe S. 257, Anm. 1.

²⁾ Auch bei Jodcasein: Skraup und Krause, M. **30**, 450 (1909).

³⁾ Ch. Ztg. **18**, 640 (1894). — Siehe auch S. 250.

⁴⁾ A. **101**, 344 (1857). — Siehe auch unter „Methode von Vanino“, S. 372.

⁵⁾ Siehe auch noch Moir, Proc. **22**, 261 (1906). — Stepanow, B. **39**, 4056 (1906).

⁶⁾ Analyt. Chemie, 6. Aufl., II, 735 (1871). ⁷⁾ Über Darstellung desselben nach Brügelmann siehe S. 291. ⁸⁾ M. **5**, 557 (1884).

Feez, Schraube und Burckhardt¹⁾ haben die alte von Berzelius stammende Methode zur Verbrennung organischer Substanzen mittels Soda und Salpeter²⁾ zur Halogenbestimmung ausgearbeitet.

Die Substanz wird, mit etwa dem Vierzigfachen ihres Gewichts einer vollkommen trocknen Mischung von 1 Teil kohlen-saurem 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 mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, mehr als hinreichend, um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und läßt

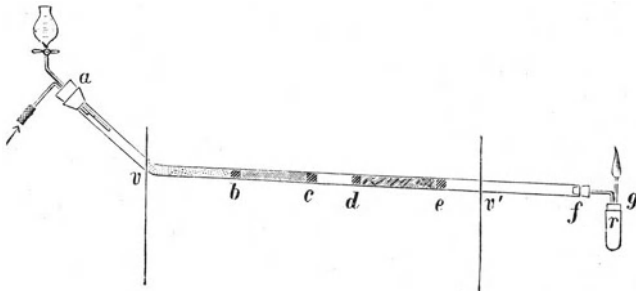


Fig. 195 Verfahren nach Benedikt und Zikes.

auf dem Wasserbad stehen, 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 offenen nach dem niedriger liegenden geschlossenen Ende hin allmählich vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgeückt 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 beendet, sobald keine Kohlenpartikelchen 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.

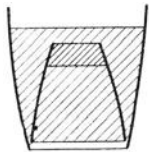


Fig. 196.
Verfahren nach
Piria u. Schiff.

Methode von Piria³⁾ und Schiff⁴⁾.

Diese Variation der Kalkmethode ist für nicht allzu flüchtige Substanzen sehr empfehlenswert. Man bringt die Probe in einen Platin- oder Nickeltiegel

¹⁾ A. **180**, 40 (1877).

²⁾ Mit Soda und salpetersaurem Ammonium haben übrigens schon viel früher Neubauer und Kerner Guanidindoppelsalze analysiert: A. **101**, 344 (1857).

³⁾ Nuovo Cimento **5**, 321 (1857). — Lezioni di Chimica organica (1865), 153.

⁴⁾ A. **195**, 293 (1879). — Wurde von Sadtler nacherfunden und kompliziert: Am. soc. **27**, 1188 (1905). — Siehe auch Berry, Ch. News **94**, 188 (1906).

der nebenstehend gezeichneten Form und Größe und mischt sie — falls Chlor oder Brom vorliegt — vermittle eines Platindrahtes innig mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4—5 Teilen frisch ausgeglühtem Kalk¹⁾. Bei jodhaltigen Substanzen wird ausschließlich Natriumcarbonat benutzt, weil sich sonst schwer lösliches Calciumjodat bildet. Der vollkommen gefüllte Tiegel wird nun mit einem etwas größeren bedeckt und in der durch Fig. 196 veranschaulichten Weise verkehrt aufgestellt²⁾. Der Zwischenraum zwischen den beiden Tiegeln wird nun mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt und zuerst mit einer kleinen Spitzflamme, dann stärker erhitzt. Die im oberen Teil der Masse befindliche Substanz beginnt erst dann sich zu zersetzen, wenn die Salzmasse nahezu glühend ist, und die sich entwickelnden Dämpfe sind gezwungen, im kleinen Tiegel abwärts und im ringförmigen Zwischenraum aufwärts das glühende Alkalicarbonat zu durchstreichen. Die Zersetzung erfolgt sehr regelmäßig und ist in weniger als einer Stunde beendet.

Man kann diese Methode auch zur Schwefelbestimmung verwenden, wenn man als oxydierendes Agens eine Mischung von 1 Teil Kaliumchlorat und 8 Teilen Natriumnitrat benutzt, indes sind dabei Explosionen vorgekommen³⁾.

3. Methode von Kopp⁴⁾ und Klobukowski⁵⁾.

Diese Methode ist auf die Tatsache gegründet, daß halogenhaltige Substanzen bei der Verbrennung mit Eisenoxyd und metallischem Eisen in Eisenhalogenide übergehen, die durch nachheriges Kochen mit Sodalösung unter Bildung von Eisenoxydhydrat und Halogennatrium umgesetzt werden. — Sie wird nur mehr selten⁶⁾ angewendet.

4. Methode von Carius⁷⁾.

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 letzteren, die vor allem für die Untersuchung schwerer flüchtiger und fester Körper geeignet ist. Die Methode hat, hauptsächlich schon durch ihren Autor, verschiedene Modifikationen erfahren. Am zweckmäßigsten verfährt man nach Küster⁸⁾ 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 Glas⁹⁾ von 50 cm Länge, 13 mm lichter Weite und 2 mm Wandstärke. Die Röhre wird mit überschüssigem Silbernitrat in ganzen Stücken — wovon etwa $\frac{1}{2}$ g in den meisten Fällen genügen wird — und 20 bis 30 Tropfen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.5 beschickt. Hierauf wird die Substanz (0.1—0.2 g) in einem einseitig geschlossenen Röhren

¹⁾ Z. anal. **45**, 571 (1906) empfiehlt Schiff, den Kalk ganz wegzulassen; siehe S. 255.

²⁾ Um dies zu ermöglichen, setzt man den kleinen Tiegel auf eine Eprouvette und stülpt den größeren darüber. Nunmehr läßt sich das Ganze leicht umkehren.

³⁾ Kolbe, Handw. Spl., 1. Aufl., S. 205. ⁴⁾ B. **8**, 769 (1875).

⁵⁾ B. **10**, 290 (1877). ⁶⁾ Tollens und Wigand, A. **265**, 330 (1891).

⁷⁾ A. **116**, 1 (1860); **136**, 129 (1865). — B. **3**, 697 (1870). — Linnemann, A. **160**, 205 (1871). — Volhard, A. **190**, 37 (1878). — Küster, A. **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, A. **248**, 235 (1895). — Sudborough, Soc. Ind. **18**, 16 (1899). ⁸⁾ A. **285**, 340 (1895).

⁹⁾ Weniger resistentes Glas gibt zu Verlusten Anlaß: Tollens, A. **159**, 95 (1871).

von etwa $\frac{1}{2}$ mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und $2\frac{1}{2}$ cm Länge eingeführt, das offene 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 (das Anheizen nicht mitgerechnet mindestens 2 Stunden) auf $320-340^\circ$ erhitzt, wobei man langsames Anwärmen als zwecklos vermeidet.

Nach dem Erkaltenlassen und vorsichtigen Öffnen des Rohrs spült man den Inhalt in eine Porzellanschale, wobei man etwaige hartnäckig festsitzende Teilchen mit etwas Ammoniak herauslöst. Man erhitzt, falls Chlorsilber vorlag, nur bis zur Klärung der Flüssigkeit, beim Brom- und Jodsilber 2 Stunden 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 Regel¹⁾ sehr genaue Resultate, falls Chlor- oder Bromderivate vorliegen. Immerhin gibt es Substanzen, die, wie das Heptachlortoluol oder das Perchlorinden, überhaupt keine oder, wie das Hexachlorbenzol 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 Linnemann²⁾ von einer gewissen Löslichkeit des Jodsilbers in silbernitriethaltiger Salpetersäure rührt. Linnemann empfiehlt daher den Silberüberschuß recht klein, etwa das Andert-halbache der berechneten Menge, zu wählen.

Auch können sich beim Erhitzen der Substanzen mit der konzentrierten Salpetersäure schwer zersetzliche oder explosive Nitroverbindungen bilden. So berichtet Pelzer³⁾, 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 Kaliumpyrochromat auf 185° während vier voller Tage noch nicht zerstört waren.

Nach Schulze⁴⁾ 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 -Naphthylehlorids und Bromids der Fall ist.

1.2-Xylochinon-4.5-dichloridimid explodiert bei der Berührung mit Salpetersäure⁵⁾, ebenso das p-Bromphenyltriazenkupfer⁶⁾.

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 lassen⁷⁾.

Bei der Analyse von Silberphenyl-Silbernitrat traten beim Umdrehen des

¹⁾ Siehe dagegen Liebermann, B. **43**, 1544 (1910). — Bei selenhaltigen Substanzen löst man den Silberniederschlag in Ammoniak und fällt nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Ammoniaks nochmals mit Salpetersäure. — Strecker und Willing, B. **48**, 202 (1915). — Strecker und Grossmann, B. **49**, 77 (1916). Bei chromhaltigen Substanzen löst man das Halogensilber in Cyankalium und bestimmt das Silber elektrolytisch. Hein, B. **54**, 1915 (1921).

²⁾ A. **160**, 205 (1871). ³⁾ A. **146**, 301 (1868). ⁴⁾ B. **17**, 1675 (1884).

⁵⁾ Noeltling und Thesmar, B. **35**, 643 (1902). ⁶⁾ Dimroth und Pfister, B. **43**, 2761 (1910). ⁷⁾ Bloch und Höhn, B. **41**, 1973 (1908).

Rohrs gefährliche Explosionen ein, die vermieden wurden, wenn man das Rohr (vor dem Zuschmelzen) aufrechtstehend einen Tag sich selbst überließ¹⁾.

In Quecksilberchlorid(bromid)doppelsalzen läßt sich das Halogen nicht nach Carius bestimmen, weil das Halogensilber in Lösungen von Quecksilbersalzen nicht vollständig ausfällt²⁾. Man arbeitet in solchen Fällen nach der Kalkmethode. Siehe unter Quecksilber S. 357.

Um in Doppelsalzen neben Chlor Gold, Platin oder Eisen zu bestimmen, trennen Simonis und Elias³⁾ 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. Nach Versuchen im Prager deutschen Universitätslaboratorium sind indes auch so die Resultate durchgängig zu niedrig.

Die Volhardsche titrimetrische Rhodanmethode läßt sich für die Cariusche Methode nicht wohl anwenden, weil stets eine gewisse Menge Silber vom Glas aufgenommen wird, um so mehr, je höher erhitzt wurde⁴⁾.

Eine Variante der Cariuschen Methode, bei der das Einschmelzrohr vermieden ist, hat Klason⁵⁾ angegeben.

5. Methode von Zulkowsky und Lepéz⁶⁾.

Diese Methode bildet eine Ausarbeitung der Kopferschen Versuche⁷⁾, den Halogengehalt organischer Substanzen, die im Sauerstoffstrom unter Benutzung von fein verteiltem Platin als Katalysator verbrannt werden, zu bestimmen.

Jod und Brom werden bei diesen Versuchen in elementarer Form, Chlor zum Teil als Salzsäure erhalten.

6. Methode von Pringsheim⁸⁾.

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mit Natriumsuperoxyd.

Substanzen⁹⁾ 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

¹⁾ Krause und Schmitz, B. **52**, 2160 (1919).

²⁾ Wackenroder, A. **41**, 317 (1842). — Liebig, A. **81**, 128 (1852). — Manchot und Haas, A. **399**, 137 (1913). ³⁾ B. **48**, 1512 (1915). ⁴⁾ Küster, a. a. O.

⁵⁾ B. **20**, 3065 (1887). — Ramberg, B. **40**, 2579 (1907). — Lovén und Johansson, B. **48**, 1257 (1915). S-Bestimmung.

⁶⁾ M. **5**, 537 (1884). — Zulkowsky, M. **6**, 447 (1885). — Methode von Reid: Am. soc. **34**, 1033 (1912). ⁷⁾ Z. anal. **17**, 23 (1878).

⁸⁾ 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). — Parr, Am. soc. **30**, 764 (1908). — Brigl, Diss. Berlin (1909), 35. — Struensee, Diss. Berlin (1911), 19. — Lemp und Brodersen, Am. soc. **39**, 2069 (1917). — Über ein ähnliches Verfahren (mit Ätzkali und Permanganat) siehe Moir, Proc. **22**, 261 (1906); **23**, 233 (1907). — Über die Methode von Dennstedt S. 204. — Methode von Brügelmann S. 288.

⁹⁾ Bei schwefelhaltigen Substanzen ist der S-Gehalt der Summe C + H bei der Berechnung der erforderlichen Superoxydmenge zuzuzählen.

und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphthalin usw., und verwendet dann wieder die 16–18fache Menge Natrium-superoxyd.

Ca. 0.2 g Substanz werden mit der entsprechenden Menge Natrium-superoxyd in einem Stahltiegel¹⁾ (Fig. 197) von der gezeichneten Form und der 1½fachen 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 Deckel²⁾ in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhr-glas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlentelchen 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 Natriumbisulfidlösung³⁾ und so viel verdünnte Schwefelsäure gegeben, daß der Eisenniederschlag verschwindet. Dabei werden Halogen-säuren und Persäuren, die durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäuren reduziert. Darauf werden 3 ccm konz. Salpetersäure⁴⁾ zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schweflige Silber in Lösung.

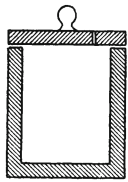


Fig. 197.
Stahltiegel
nach
Pringsheim.

Nach dem Stehen auf dem Wasserbad wird der zusammen-geballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhn-lichen Weise gewogen.

Lemp und Brodersen empfehlen⁵⁾, das Silbernitrat vor dem Ansäuern zuzugeben und das bis dahin gebildete Halogen-silber erst gut zu koagulieren, ehe angesäuert wird.

Kaufler⁶⁾ hat dieses Verfahren namentlich für die Analyse schwer oxydabler Substanzen (Halogenanthrachinone); Arnold und Werner für Jodbestimmungen⁷⁾ sehr brauchbar gefunden.

Es sind aber andererseits auch wiederholt⁸⁾ unbefriedigende Resultate mit diesem Verfahren erhalten worden.

Bei schwer zerstöbaren Substanzen muß nach Heller⁹⁾ mit Permanganat nachoxydiert werden, was eine große Komplikation bedeutet.

Warunis¹⁰⁾ schlägt vor, ein Gemisch von Natrium-superoxyd und Kalium-hydroxyd oder Soda anzuwenden.

Grandmougin und Smirous empfehlen¹¹⁾, statt das Chlorsilber zu wägen, die nach der Verbrennung mit Superoxyd resultierende Lösung mit

¹⁾ Über einen anderen Apparat für Na_2O_2 -Schmelzen: Hodsmann, Soc. Ind. **40**, 74 (1921). — Siehe auch Lemp und Brodersen, a. a. O.

²⁾ Pozzi-Escot ersetzt den aufschraubbaren Deckel durch einen kaminartigen mit Bajonettverschluß und Ansatzrohr von 3 mm Durchmesser und 7–8 cm Höhe. Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 695 (1909).

³⁾ Oder besser Hydrazinsulfat (Lemp und Brodersen a. a. O. 2072).

⁴⁾ Die Salpetersäure muß frei von salpetriger Säure sein, da sonst eventuell Jod-ausscheidung erfolgt. Deshalb soll sie vor dem Gebrauch längere Zeit gekocht werden. Struensee, Diss. Berlin (1911), 21.

⁵⁾ A. a. O. 2071 (1917). ⁶⁾ Privatmitteilung.

⁷⁾ Pharm. Ztg. **51**, 84 (1906). — Siehe auch Lassar-Cohn und Schultze, B. **38**, 3294 (1905). — Bredenberg, Diss. Erlangen (1914), 57, 62.

⁸⁾ Virgin, Arkiv för Kemi **3**, 112 (1908). — Delbridge, Am. **41**, 396 (1909). — Siehe auch Koźniewski, Anzeig. Akad. Wiss. Krakau (1909), 735.

⁹⁾ B. **46**, 2705 (1913). ¹⁰⁾ Ch. Ztg. **35**, 907 (1911).

¹¹⁾ B. **46**, 3430 (1913).

Salpetersäure anzusäuern, dann mit überschüssigem Silbernitrat zu versetzen und mit Rhodanammoniumlösung zurückzutitrieren.

Die so erhaltenen Resultate sind durchweg etwas (ca. 0.2%) zu niedrig; dafür kann man die Halogenbestimmung in 20–30 Minuten ausführen.

7. Methode von Baubigny und Chavanne¹⁾.

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. 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 Kaliumpyrochromat hinzu und erhitzt von neuem unter Umschwenken, bis alles gelöst ist. Wenn das Oxydationsgemisch erkaltet ist, läßt man das Wägeröhrchen, in dem man 0.3–0.4 g Substanz abgewogen hat, hineingleiten und verteilt die Probe, indem man den Kolben in Kreise umschwenkt. Man unterstützt die Oxydation durch gelindes Erwärmen über freier Flamme, wobei man unausgesetzt umschwenkt. Über 180° zu gehen ist unzweckmäßig; selbst bei Substanzen, die in der Kälte 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 Jodsilber abscheidet. Hat man zu großen Überschuß an Kaliumpyrochromat, 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 Ammoniumnitrat 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 mit heißer etwa 10 proz. Salpetersäure, wäscht aus und wägt. Man gießt die grüne reduzierte Flüssigkeit von dem Niederschlag möglichst vollständig durch einen Goochtiegel an der Saugpumpe ab, kocht die Fällung mit 10–25 proz. reiner Salpetersäure auf, gießt wieder ab, spült den Niederschlag mit heißem Wasser in den Tiegel und erhält ihn durch kurzes Nachwaschen völlig rein.

¹⁾ C. r. **136**, 1198 (1903); **138**, 85 (1904). — Dupont, Freundler und Marquis, *Man. de trav. prat.*, 2. Aufl. (1908), 105. — Emde, *Ch. Ztg.* **35**, 450 (1911). — Warszewski, *Diss. Braunschweig* (1913), 29. — Thies, *Ch. Ztg.* **38**, 115 (1914). — Vaubel, *Ch. Ztg.* **38**, 1037 (1914). — Troeger und Müller, *Arch.* **252**, 483 (1914). — Rupp und Lehmann, *Arch.* **253**, 444 (1915). — v. Braun und Braunsdorf, *B.* **54**, 699, 700 (1921). — v. Auwers und Ziegler, *A.* **425**, 307 (1921).

2. Chlor oder Brom. Den Apparat zur Chlor- und Brombestimmung veranschaulicht Fig. 198. 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 *m n n'* 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 von *r* ist zu einem Kugelabsorptionsapparat *a b c d e* nach Art des Liebigschen Kaliapparats ausgebildet und wird mit alkalischer Natriumsulfidlösung beschickt, die Chlor und Brom absorbiert. Das freie Ende *o* des zweiten Rohrsystems kreuzt schräg das freie Ende *m* des ersten Rohrs und wird so mit ihm verbunden, daß man an der Kreuzungsstelle einen kleinen Korkkeil dazwischenschiebt und sie dann mit einem schmalen Heftpflasterstreifen umwickelt.

Man beschickt den Kondensator durch *o* mit etwa 30 ccm alkalischer Natriumsulfidlösung — etwa eine Mischung aus 1 Teil kalt gesättigter Natriumsulfidlösung und 1 Teil 15 proz. Natronlauge — und verteilt sie durch Einblasen in die Kugeln. Hierauf verschließt man *m* durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstab, oder man schmilzt einen senkrechtstehenden kleinen Bulkschen Trichter an¹⁾.

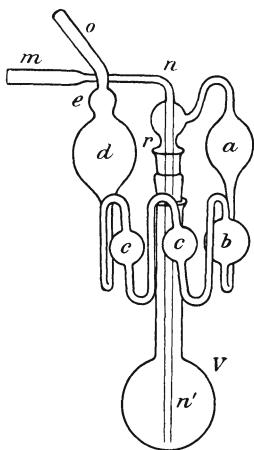


Fig. 198. Apparat nach Baubigny u. Chavanne.

Darauf nimmt man *r* ab, füllt das Oxydationsgemisch (vgl. unter Jodbestimmung) in *V*, läßt das Wägegölchen mit Substanz in den geeigneten Kolben gleiten und setzt sogleich den Aufsatz auf, dessen Schliff man vorher mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure befeuchtet hat. Der Verschluss ist dicht. Wie von den jodhaltigen organischen Stoffen werden auch von den chlor- und bromhaltigen die meisten schon von 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 anderen 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. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß sich kein Gas mehr entwickelt. Man bläst dann mit dem Mund oder der Druckpumpe durch *m n n'* einen Luftstrom, der die letzten Spuren Chlor und Brom in den Kondensationsapparat überführt. Man nimmt schließlich den Apparat auseinander, spritzt das Ende der Röhre *n n'* ab und führt sie in einen so hohen Kolben (oder ein Becher-

¹⁾ Vorländer, B. 53, 308 (1920). — Vorländer setzt bei Chlor- und Brombestimmungen Quecksilberoxydul oder -oxydnitrat zu, z. B. 1 g Quecksilbernitrat, 6—8 g Kaliumpyrochromat und 40 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure für etwa 0.4 g Substanz. Die Zugabe von Silbersalz ist bei Abwesenheit von Jod unnötig.

glas) ein, daß dessen Rand 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 25 proz. 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 Pyrochromat 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 Substanzen dürfen aber nicht leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sein, weil sie sonst teilweise unzersetzt in den Aufsatz getrieben werden. — Siehe auch noch S. 281.

8. Methode von Chablay¹⁾.

Nach Chablay werden alle halogenhaltigen Substanzen, die ein oder mehrere Atome Halogen enthalten, durch überschüssiges Natrium-, Kalium- oder Calciumammonium, das in flüssigem Ammoniak gelöst ist, zerlegt und das Halogen als Alkalihalogenid gebunden, das dann volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt wird.

Man gibt die Substanz in eine Dewarflasche und übergießt mit 30 ccm flüssigem Ammoniak. Ist sie unlöslich, so muß sie fein verteilt werden. Man fügt Natrium in kleinen Stücken zu, bis sich der Überschuß durch Blaufärbung bemerkbar macht, und rührt um. Dann erwärmt man, bis das Ammoniak verdunstet ist. Der Überschuß an Natrium wird mit etwas Alkohol zerstört. Das Halogen der organischen Verbindungen wird in anorganisches Halogenid umgewandelt. In einzelnen Fällen wird Cyanid gebildet. Der Prozentgehalt an Cyanid ist nicht konstant für jede Substanz. Das resultierende Halogenid trennt man quantitativ von dem Cyanid durch Ansäuern mit Eisessig und nachheriges Kochen.

Ist Chlor zu bestimmen, dann kann man auch die salpetersaure Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat kochen.

Etwas anders geht Cady²⁾ vor.

Den Rückstand vom Ammoniak löst man mit wenig Wasser und säuert mit Salpetersäure an. Halogen wird durch Ausfällung mit überschüssigem n -Silbernitrat und Zurücktitrieren mit Natriumthiocyanat bestimmt. Zur quantitativen Entfernung des Cyanids wird die salpetersaure Lösung gekocht³⁾.

¹⁾ A. chim. phys. (9) **1**, 469 (1914). — Courtot, A. chim. phys. (9) **5**, 52 (1916).

²⁾ Cady, Dains, Vaughan und Janney, Am. soc. **40**, 936 (1918). — Clifford, Am. soc. **41**, 1051 (1919).

³⁾ Dains und Brewster haben nach diesem Verfahren ungünstige Resultate erhalten. Am. soc. **42**, 1573 (1920).

9. Methode von Stepanoff¹⁾.

Dieses Verfahren beruht auf der Einwirkung von metallischem Natrium auf die in Alkohol gelöste Substanz. Die ursprüngliche Methode, ebensowenig wie verschiedene Abänderungen, gab nicht in allen Fällen befriedigende Resultate²⁾.

Vor kurzem haben nun Drogin und Rosanoff³⁾ eine neue Ausführungsform vorgeschlagen, von der sie allgemeine Zuverlässigkeit behaupten. Der benutzte Alkohol muß absolut sein, etwa aus käuflichem abs. Alkohol durch nochmaliges Destillieren über 10 g Natrium pro Liter in einem trocknen Wasserstoffstrom erhalten. Das Natrium muß blank und chlorfrei sein, die chlorfreie Salpetersäure von der Konzentration 1 konz. Säure : 3 Wasser. Die $\frac{n}{15}$ -Silberlösung wird durch Auflösen von 11.326 g trocknen Nitrats zu einem Liter erhalten, das Ammoniumthiocyanat durch Lösen von 5.075 g zum Liter.

Der Indicator wird erhalten, indem eine möglichst konzentrierte Eisenammoniumalaunlösung mit konzentrierter Salpetersäure bis zum Farbumschlag von Rot in Strohgelb versetzt wird.

Bedeutet G das Gewicht der Substanz (0.2--0.3 g), so hat man

bei Chorderivaten	156 × G
bei Bromderivaten	68 × G
bei Jodderivaten	44 × G

Kubikzentimeter Alkohol zum Lösen der Substanz und

21.5 × G	für Chorderivate
9.4 × G	für Bromderivate
6.1 × G	für Jodderivate

an Grammen Natrium zu verwenden.

Die Substanz wird in einen 300-ccm-Kjeldahlkolben gegeben und nach Zugabe der nötigen Menge absolutem Alkohol mit einem Rückflußkühler verbunden. Durch Erwärmen wird die Substanz in Lösung gebracht. Die Zugabe des Natriums erfolgt langsam in sehr kleinen Stücken innerhalb einer halben Stunde. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser auf ca. $\frac{1}{4}$ l gebracht und unter Kühlung mit Salpetersäure (1:3) übersättigt⁴⁾. Im Becherglas wird die Lösung mit einer bestimmten Menge $\frac{n}{15}$ -Silbernitratlösung im Überschuß versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 10 ccm des Indicators versetzt und mit Thiocyanat zurücktitriert.

10. Methoden, die auf katalytischer Reduktion beruhen.

a) Methode von Busch und Stöve⁵⁾.

Bereitung des Katalysators.

50 g Calciumcarbonat, aus Chlorcalcium und Soda heiß gefällt und ausgewaschen, werden in Wasser suspendiert und die Lösung von 1 g Palladiumchlorür zugegeben. Die Flüssigkeit wird gelinde erwärmt, bis alles

¹⁾ B. **39**, 4056 (1906).

²⁾ Bacon, Am. soc. **31**, 49 (1909). — Maryott, Am. J. Sci. **30**, 378 (1910). — Ch. News **103**, 1 (1911). — Walker und Mc Rae, Am. soc. **33**, 598 (1911).

³⁾ Am. soc. **38**, 711 (1916). ⁴⁾ Bei Jodverbindungen kühlt man mit Eis und säuert langsam mit stärker verdünnter Säure an.

⁵⁾ Z. ang. **27**, 432 (1914). — B. **49**, 1064 (1916). — Busch und Dietz, B. **47**, 3289, (1914). — Busch und Staritz, Z. ang. **31**, 232 (1918). — Brand, B. **54**, 1999, 2001 (1921).

Palladium als Hydroxyd auf dem Carbonat niedergeschlagen, d. h. die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist; nun dekantiert man einige Male mit destilliertem Wasser und wäscht schließlich auf der Saugnutsche aus, bis das Produkt chlorfrei ist. Allzu reichliche Verwendung von Waschwasser ist zu vermeiden, da sonst etwas $\text{Pd}(\text{OH})_2$ in Lösung geht. Das getrocknete Präparat wird in gut schließender Pulverflasche aufbewahrt; die Reduktion des Hydroxyds zu metallischem Palladium erfolgt jedesmal beim Gebrauch.

Ausführung des Versuchs.

0.2 g Substanz wird in Alkohol (40–50 ccm) gelöst, 2 g palladiertes Calciumcarbonat oder Bariumsulfat (1 proz.) eingetragen, $2\frac{1}{2}$ ccm 50 proz. Kalilauge sowie 10 Tropfen Hydrazinhydrat zugefügt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Man läßt den größeren Teil des Alkohols absieden, entfernt den Katalysator unter gutem Auswaschen und bestimmt in dem mit Wasser und Salpetersäure versetzten Filtrat das Halogen.

Ist die bei der Reduktion entstandene organische Verbindung in Wasser unlöslich, so wird man vor der Fällung mit Silbernitrat natürlich für ihre Entfernung sorgen, gegebenenfalls auch der Bildung organischer Silbersalze Rechnung tragen.

Die Hydrogenisation erfolgt gewöhnlich leicht und schnell, sie ist z. B. beim Brombenzol in 10 Minuten vollkommen beendet.

b) Methode von Kelber¹⁾.

Den Katalysator erhält Kelber durch Reduktion von basischem Nickelcarbonat. Das Carbonat stellt man aus technischem, zinkfreiem Nickelsulfat durch Fällen mit Soda dar. Das Nickelcarbonat wird im Wasserstoffstrom bei $310/320^\circ$, und zwar von Erreichung der Temperatur ab gerechnet 30 Minuten lang erhitzt, im Wasserstoffstrom erkalten lassen und 20–30 Minuten Kohlendioxyd übergeleitet. Da das so erhaltene Nickel meist stark pyrophor ist, wird es sofort in ein verschlossenes Gefäß gebracht. Um beim Abwägen Verglimmen und dadurch Unbrauchbarwerden des Katalysators zu verhüten, gibt man die benötigte Menge Nickel (= 3 g) in ca. 10 ccm Wasser, spült es in die Schüttelente, gibt 10 ccm einer 10 proz. wässrigen Lösung von Kalilauge (= 1 g KOH) zu, verdrängt die Luft aus der Ente mittels Wasserstoff und verschließt. Das Schüttelgefäß ist durch Gummischlauch mit einer Gasbürette verbunden. Die Wasserstoffaufnahme geschieht bei dem ganz geringen Druck der Wassersäule der Sperrflüssigkeit. Durchleiten von Wasserstoff findet jetzt und bei der folgenden Hydrogenisation nicht statt. Um eine Kontrolle der Wasserstoffabnahme zu haben, stellt man den Stand der Wasserstoffsäule fest und setzt nun den Schüttelapparat in Bewegung. Ist keine Wasserstoffabnahme mehr erfolgt, so wird die Lösung der organischen Substanz eingesaugt und quantitativ nachgewaschen. Man wägt 1–2 g Substanz ab und löst auf 100 ccm 90/92 proz. Alkohol; 10 ccm = 0.1–0.2 g kommen zur Anwendung. Ist keine Wasserstoffabnahme mehr festzustellen, so schüttelt man noch einige Zeit (20–30 Minuten) weiter. Darauf wird vom Nickel abfiltriert, quantitativ ausgewaschen und im Filtrat das Halogen durch Titration bestimmt.

¹⁾ B. 50, 305 (1917); 54, 2255 (1921).

In vielen Fällen erübrigt sich vor der Halogenbestimmung die Entfernung der enthalogenierten, organischen Substanz, sind jedoch Aminverbindungen entstanden oder Reduktionsprodukte, die unlösliche Verbindungen mit Silber bilden, so ist Entfernung dieser Produkte (durch Ausäthern usw.) erforderlich.

Es ist, trotz vorsichtigsten Arbeitens, im Prager Deutschen Universitätslaboratorium nicht immer gelungen, ein wirksames Nickelpräparat darzustellen.

c) Verfahren von Rosenmund und Zetzsche¹⁾.

Diese Methode ist unstreitig besser, bequemer und schneller auszuführen als die beiden im vorstehenden beschriebenen. Als Katalysator verwendet man entweder Palladium- oder Platinlösungen und Gummi arabicum oder besser auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium nach Paal. Der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff gelang in allen untersuchten Fällen, besonders, wenn — wo die Reaktion an Geschwindigkeit stark abnimmt oder gar zum Stillstand kommt — durch Alkalien oder Carbonate für Entfernung der Halogenwasserstoffsäure gesorgt wurde.

Die abgewogene Analysenmenge, ca. 0.1–0.2 g, in 20 ccm Lösungsmittel (Alkohol, Alkohol-Wasser) meist unter Zusatz von Alkali gelöst, wird in das Rohr oder auch in einen kleinen Rundkolben von ca. 100 ccm Fassungsvermögen, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, gegeben. Durch die eine Öffnung geht ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis kurz über den Boden, die andere ist mit einem kurzen, oberhalb zur Capillare ausgezogenen Glasrohr versehen, um einen geringen Überdruck zu erzeugen und Substanzverlust durch den lebhaften Gasstrom zu vermeiden. Man gibt ca. 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator oder Nickel aus Nickelcarbonat zu, spült mit wenigen Kubikzentimetern nach und leitet einen mäßig schnellen Wasserstoffstrom unter Schütteln hindurch. Nach 15–20 Minuten ist bei den meisten Verbindungen die Reaktion beendet, und man kann nach dem Abfiltrieren vom Katalysator, Auswaschen und evtl. Ausäthern das Halogen bestimmen.

B. Methoden von beschränkterer Anwendbarkeit.

1. Methoden zur Chlorbestimmung.

Methode von Edinger²⁾.

Dieses Verfahren ist namentlich zur Bestimmung des Chlors in Gold- oder Platindoppelsalzen, neben dem auf S. 356 beschriebenen Wallachschen, zu empfehlen.

Man trägt die Substanz in möglichst konzentrierte, wäßrige Natrium-superoxydlösung ein, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, fügt nochmals etwas konz. Superoxydlösung hinzu, glüht schwach und kocht die ganze Platinschale in einem Becherglas mit Natrium-superoxydlösung aus, säuert mit Salpetersäure an und filtriert vom ausgeschiedenen Platin. 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. Im Filtrat fällt man das Chlor mit Silbernitrat.

•Auch Sulfosäuren und überhaupt organische Schwefelverbindungen, die in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, können gut nach dieser Methode analysiert werden (siehe S. 284).

¹⁾ B. 51, 578 (1918). ²⁾ B. 28, 427 (1895). — Z. anal. 34, 362 (1895).

Bestimmung von Chlor in den aliphatischen Seitenketten
aromatischer Verbindungen [Schulze¹].

Man wägt die Substanz in einem Kölbchen mit eingeschlifftem Rückflußkühler ab, fügt einen Überschuß heiß gesättigter alkoholischer Silbernitratlösung zu und erhitzt während 5 Minuten zum Sieden. Noch zweckmäßiger dürfte die Anwendung einer kleinen Druckflasche mit gut eingeriebenem Stopfen sein.

Man spült den Kölbcheninhalt in einen Goochtiegel und wäscht das Halogensilber mehrfach mit Alkohol aus, um wasserunlösliche 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 Meyer²].

Das Säurechlorid wird durch Auflösen in verdünnter Lauge zersetzt, wieder angesäuert, von evtl. 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 $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung.

Ähnlich kann man zur Analyse von Chlor-, Brom- und Jodhydraten verfahren, oder man löst in verdünnter Salpetersäure und fällt in der Hitze mit Silbernitrat³). Zur Analyse von Chlorhydraten aromatischer Amine oder anderer Substanzen von reduzierenden Eigenschaften muß man in viel Wasser lösen und stark mit Salpetersäure ansäuern, da sich sonst stark verunreinigtes Chlor-silber abscheidet⁴).

Zur Analyse von Triarylcaminolchloriden wird die Substanz in 2proz. 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 gefällt⁵).

Zur Analyse von Perjodiden u. dgl. kann man nach Skraup und Schubert⁶) folgendermaßen vorgehen. Die fein geriebene Substanz wird in wenig lauem Wasser gelöst oder suspendiert, verdünnte Salpetersäure und überschüssige Silbernitratlösung zugefügt und 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 stehengelassen. Evtl. ausgeschiedenes Silber wird durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Lösung gebracht.

Nach Simonis⁷) wird ein gewogener Anteil des Perjodids in Eisessig und Salzsäure gelöst, mit einem Überschuß von Jodkaliumlösung versetzt und mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert.

Vorländer und Siebert⁸) arbeiten mit warmer alkoholischer Jodkaliumlösung; ebenso, aber in der Kälte, Emery⁹).

¹) B. **17**, 1675 (1884). — Cohen, Dawson, Blockey und Woodmansey, Soc. **97**, 1625 (1910). ²) M. **22**, 109, 415 (1901). — Pšovschi, 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), 55. — Siehe auch Reinhardt, Diss. Zürich (1909), 15. ⁶) M. **12**, 680 (1891).

⁷) B. **50**, 1140 (1917). ⁸) B. **53**, 287 (1920). ⁹) Am. soc. **38**, 145 (1916).

Zur Bestimmung des Perbroms und Bromwasserstoffs im Chelidonsäureesterhydroperbromid $C_{11}H_{12}O_6 \cdot HBr \cdot Br_7$ trägt Feist¹⁾ die Substanz in überschüssige Jodkaliumlösung ein, titriert mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und hierauf die farblose, bromwasserstoffsäure Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Natronlauge und Lackmus. François bestimmt das addierte Jod in Perjodiden organischer Basen durch Titration mit arseniger Säure²⁾.

Zur Analyse von Perchloraten werden die Substanzen nach Carius bei 280–300° zersetzt³⁾, oder man schmilzt mit Soda im Platintiegel⁴⁾, besser mit Ätznatron im Silbertiegel⁵⁾.

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 Walther⁶⁾ 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 lösen Auwers und Erggelet⁷⁾ in Aceton, versetzten mit überschüssigem feuchten Silberoxyd und digerierten 1½ Stunden 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 Behrens⁸⁾ die Substanz in Benzol, schütteln mit 300 ccm verdünnter Jodkaliumlösung und titrieren dann nach Zugabe von etwa 5 g Natriumbicarbonat mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung

Salzsäurebestimmung⁹⁾ bei der Säuregemisch-Veraschung nach Neumann¹⁰⁾.

Erforderliche Lösungen: 1. Säuregemisch, bestehend aus gleichen Volumteilen Wasser, Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und konz. Schwefelsäure.

2. 5 proz. Kaliumpermanganatlösung.

3. 5 proz. Ferroammoniumsulfatlösung, mit Schwefelsäure bis zur Klärung versetzt.

4. Eisenammoniumalaun, kalt gesättigte Lösung.

5. Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt. Bei geringem Chlorgehalt benutzt man eine solche, bei der 1 ccm 0.002 g NaCl entspricht.

6. Rhodankalium(ammonium)lösung, gegen die Silberlösung genau eingestellt.

Ausführung der Bestimmung: In den Tubus einer Retorte von ca. ½ l 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 l Inhalt hindurchgeht. Dieser als Vorlage dienende Kolben liegt in einer Schale, die zur Kühlung mit Wasser gefüllt ist.

¹⁾ B. 40, 3651 (1907).

²⁾ J. Pharm. Chim. (6) 30, 193 (1909). ³⁾ Pfeiffer, A. 412, 317 (1916).

⁴⁾ Pfeiffer, a. a. O. 331. ⁵⁾ Schulze und Liebner, Arch. 254, 575 (1916).

⁶⁾ Diss. Rostock (1903), 17. ⁷⁾ B. 32, 3598 (1899). ⁸⁾ B. 43, 1987 (1910).

⁹⁾ Neumann, Z. physiol. 37, 135 (1902); 43, 36 (1905). ¹⁰⁾ S. 388.

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 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 sich sein Ende etwa 1 cm über der Flüssigkeit befindet, setzt den Tropftrichter in den Tubus luftdicht ein und läßt das verdünnte Säuregemisch langsam unter Erwärmen eintropfen. Nach Verlauf einer halben Stunde prüft man, ob noch Salzsäure übergeht.

Wenn kein Chlorsilber mehr ausfällt, ist die Destillation beendet. Die zu den Proben benutzten Silbermengen werden zu der Hauptmenge in der Vorlage gegeben, außerdem notiert man die Gesamtsilbermenge nach dem Stand in der Bürette.

Man kocht nunmehr eine halbe Stunde auf dem Babblech 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 Ferroammoniumsulfatlösung 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 rötlich-bräunliche Färbung eintritt, die bei ruhigem Stehen 5–10 Minuten erhalten bleibt.

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.

Über die Methode von Schimmel & Co. siehe S. 250.

2. Methoden zur Brom- und Jodbestimmung.

Verfahren von Kekulé¹⁾.

Die Substanz wird durch mehrstündiges Digerieren mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silberlösung gefällt. — Auf diese Art lassen sich namentlich substituierte Säuren der Fettreihe leicht analysieren.

Nach Kekulé²⁾ ist diese Methode auch für Halogenphenole anwendbar, was für Tribromphenol³⁾ bestätigt wird; allgemein, wenigstens für Chlorderivate ist sie aber nicht zu empfehlen, sie versagt schon beim Orthochlorphenol (Hans Meyer). Dagegen ist sie für Halogensulfosäuren⁴⁾ geeignet.

Bei jodhaltigen Substanzen setzt man das Silbernitrat zu der noch alkalischen Flüssigkeit und dann erst, zur Lösung des mit dem Jodsilber ausgedehnten Silberoxyds, Salpetersäure.

Verfahren von Kraut⁵⁾.

Brom oder Jod in extraradikaler Stellung läßt sich nach Kraut und Maly⁶⁾ in eleganter Weise und ohne Zerstörung der Grundsubstanz folgendermaßen bestimmen.

¹⁾ Spl. **1**, 340 (1861). — Tetrachlorkohlenstoff: Fetkenheuer, Z. an. **117**, 281 (1921).

²⁾ Aromatische Verbindungen I, 278 (1867). ³⁾ Landolt, B. **4**, 77 (1871).

⁴⁾ Glutz, A. **143**, 185 (1867). — Limpricht, B. **18**, 1280 (1885). — Kelbe und Pathe, B. **19**, 1555 (1886). — Jacobsen, B. **19**, 1218 (1886).

⁵⁾ Z. anal. **4**, 167 (1865). ⁶⁾ Z. anal. **5**, 68 (1866).

Man löst etwa 1 g genau abgewogenes Silbernitrat in Wasser, fällt mit Salzsäure und dekantiert auf ein gewogenes Filter. Zu dem übrigen Chlorsilber bringt man die in Wasser gelöste Substanz, erwärmt gelinde und läßt ein paar Stunden stehen. Dann bringt man das Gemisch von Chlor- und Brom- (Jod-) Silber auf das Filter, wäscht, trocknet und wägt.

Aus der Gewichtszunahme wird der Gehalt der Substanz an Brom oder Jod berechnet.

Verfahren von Monthulé¹⁾.

In manchen organischen Substanzen, wie Jodtannin und Brompepton, läßt sich das Halogen folgendermaßen bestimmen.

Man löst eine gewogene Menge 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 jodhaltige Lösung mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd und treibt das 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.

Verfahren von Baumann und Kellermann²⁾.

Als Vergleichslösung wird eine Lösung von 0.5 g Jodkalium = 0.3821 g Jod im Liter verwendet. Das Jod wird mit Schwefelsäure und 10proz. Natriumnitritlösung in Freiheit gesetzt, in Chloroform³⁾ aufgenommen und colorimetrisch mit der Probe verglichen.

Zur Bestimmung des Jodgehalts im Kot wird 1 g des mit 5 g Soda gemischten und bei 100° getrockneten und gepulverten Kots mit 5 g einer Mischung von 2 Teilen Salpeter⁴⁾ und einem Teil Soda in einem Nickeltiegel verbrannt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, das Filtrat auf 250 ccm verdünnt und colorimetrisch untersucht. Oder man bringt 70 ccm Chloroform unter die in einem hohen Schüttelzylinder befindliche Flüssigkeit, setzt das Jod in Freiheit, schüttelt aus, wäscht das Chloroform mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion aus und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung.

Harn oder Schweiß⁵⁾ usw. werden unter Zusatz von Soda (auf 25 ccm 5 g) eingedampft, verascht und dann in gleicher Weise weiter untersucht.

Elektrolytische Bestimmung kleiner Jodmengen: Krauß, J. Biol. Chem. **22**, 151 (1915); **24**, 321 (1916).

¹⁾ A. chim. anal. appl. **17**, 133 (1912). — In ähnlicher Weise unter Benutzung von Schwefelsäure verfährt Paolini, Mon. sc. (4) **23**, II, 648 (1909). — Rupp und Lehmann, Arch. **253**, 443 (1915). Permanganat und Schwefelsäure.

²⁾ Z. physiol. **22**, 1 (1896). — Siehe Abderhalden und Gressel, Z. physiol. **74**, 473 (1911); auch Hunter, J. of Biol. Chem. **7**, 321 (1910).

³⁾ Nach Riggs besser Tetrachlorkohlenstoff. Am. soc. **31**, 710 (1909).

⁴⁾ 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, J. 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).

⁵⁾ 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).

Bestimmung der Chloride und Bromide in organischen Flüssigkeiten nach v. Bogdándy¹⁾.

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 Stickstoffbestimmung 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 eingeschliffen²⁾ ist. In eine Spiralgaswaschflasche, die einen eingeriebenen Glasstopfen als Boden hat, gießt man die mit chlorfreier Salpetersäure bis zu 20% HNO₃-Gehalt der Gesamtflüssigkeit versetzte Silbernitratlösung³⁾. Eine zweite, gleichgestaltete Flasche wird ebenso gefüllt an die erste angeschlossen, um evtl. entweichendes Halogen zurückzuhalten; bei richtiger Handhabung enthält sie kaum wägbare Mengen Halogensilber.

Zur Veraschung wird Merck'sche „Schwefelsäure, mit rauchender Schwefelsäure für Kjeldahl-Bestimmung“ ge-

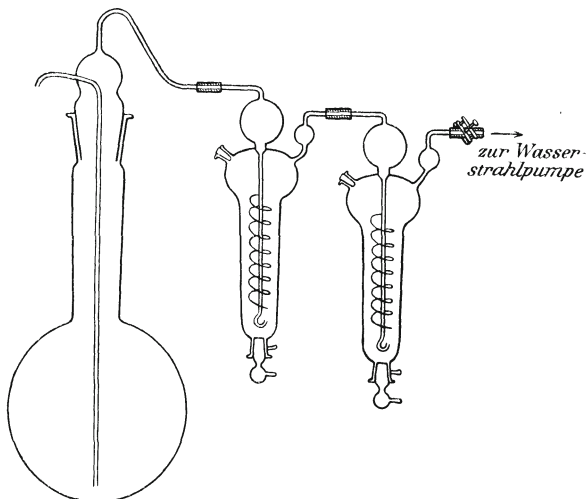


Fig. 199. Apparat von v. Bogdándy.

braucht, der pro 250 ccm 10 g Kupfersulfat und 80 g Kaliumsulfat zugesetzt werden. Die Schwefelsäure wird unter ständigem Luftdurchsaugen 1–1½ Stunden lang gekocht, um sie von evtl. vorhandener Salzsäure zu befreien, dann mit 100 ccm reinster konzentrierter Schwefelsäure versetzt und vor dem Abmessen im Meßzylinder umgeschüttelt. Während der Veraschung wird durch das ganze System ein nicht zu starker Luftstrom gesogen⁴⁾. Der Rundkolben wird erhitzt, 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 untere Stopfen entfernt, abgespült, die Flaschen von ihrer oberen Öffnung aus nachgewaschen, einige Kubikzentimeter konzentrierte Salpetersäure zugesetzt, der Niederschlag im Becherglas mit aufgesetztem Uhrglas erhitzt, bis er sich gut zusammenballt⁵⁾, und nach dem Erkalten durch ein Gooch-Filter abgesogen.

¹⁾ Z. physiol. **84**, 11 (1913). ²⁾ Wie aus Fig. 199 ersichtlich.

³⁾ 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.

⁴⁾ Die Menge des zur Veraschung nötigen Schwefelsäuregemisches 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.

⁵⁾ Überflüssiges Einengen (unter 250 ccm) ist möglichst zu vermeiden.

Falls Chloride und Bromide nebeneinander bestimmt werden sollen, nimmt man ein ca. 16 cm langes Asbestfilterrohr aus Jenaer Kaliglas und bestimmt das Gewicht von $\text{AgCl} + \text{AgBr}$, wandelt dann das Bromsilber im Chlorstrom in Chlorsilber um und berechnet aus der Gewichts-differenz die Brommenge¹⁾. Das Aufsetzen des Uhrglases während des Kochens verhindert das Kriechen und Haften des Niederschlags an der Wand, der sich so mit größter Leichtigkeit heraus-spritzen läßt.

Nach Gutmann und Schlesinger²⁾ 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) gehen Fendler und Stüber³⁾ folgendermaßen vor:

25 g Öl werden in einer Platinschale mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge⁴⁾ 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 Schwefelsäure⁵⁾ und 20 ccm 10 proz. Kaliumpyrochromat-lösung 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, anderenfalls setzt man das Ausschütteln fort.

Die vereinigten Ausschüttlungen werden mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit einigen Kubikzentimetern Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt. Nun werden die vereinigten Flüssigkeiten ohne Verwendung eines Indicators mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung auf farblos titriert.

Die $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung wird nicht durch direkte Einstellung, sondern durch Verdünnen von $\frac{n}{10}$ -Lösung 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).

Brombestimmung im Harn nach Hartwich⁶⁾.

Mit Soda veraschter bromhaltiger Urin wird mit Schwefelsäure unter Kohlen-säureentwicklung angesäuert. Dabei wird die Soda in Natriumsulfat und etwas saures Natriumsulfat übergeführt. Bei Zusatz von freiem Chlor wird dieses zuerst vom sauren Natriumsulfat verbraucht. Weiteres freies Chlor macht das Brom aus seinen Salzen frei. Das Brom wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Sobald alles Brom entfernt ist, bleibt bei weiterem Chlorzusatz Chlor in Lösung. Aus der Menge Chlor, die nötig war, um alles Brom freizumachen, ergibt sich die vorhandene Brommenge. Durch etappenweise fortschreitende Chlortitrierung

¹⁾ Treadwell, *Analyt. Chem.*, 5. Aufl., Leipzig und Wien, Deuticke (1911), 2. Bd., 276. ²⁾ *Bioch.* **60**, 283 (1914). ³⁾ *Z. physiol.* **89**, 126 (1914).

⁴⁾ In 100 ccm 14 g Kaliumhydroxyd und 70 ccm Alkohol, sowie die entsprechende Menge Wasser.

⁵⁾ In 100 ccm etwa 24 g Schwefelsäure. ⁶⁾ *Bioch.* **107**, 202 (1920).

unter jedesmaliger Entfernung des freigewordenen Broms läßt sich diese Bestimmung ausführen.

Ob in dem Chloroform nach der Ausschüttlung Brom oder Chlor enthalten ist, zeigt ein Indicator, und zwar eine schwache schwefelsaure Fuchsinlösung, die mit Brom einen violetten, mit Chlor einen gelben Farbstoff bildet.

Chlorwasser: 3 große Bechergläser müssen so ineinanderpassen, daß das kleinste aufrecht im größeren steht und das mittlere umgekehrt im größten über das kleinste gestülpt werden kann. Das größte wird zur Hälfte mit frisch aufgekochtem, wieder abgekühltem destilliertem Wasser gefüllt. Das kleinste wird mit einigen Löffeln Chlorkalk und genügend Salzsäure beschickt, ins größte gestellt, wo es auf dem Wasser schwimmt und mit dem mittleren überstülpt wird. Das Chlor kann so nur in ganz geringen Mengen entweichen; man erhält sehr rasch starkes Chlorwasser.

Indicatorlösung: Von einer 2proz. alkoholischen Fuchsinlösung werden 10 ccm mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure und destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und eine Weile stehen gelassen.

100 g Urin werden mit etwas Soda im Nickeltiegel verascht, mit heißem destilliertem Wasser ausgelaugt, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat soll etwa 50 ccm betragen. Die Menge des Filtrates wird notiert, dann mit der graduierten Pipette davon 5 ccm in den Schütteltrichter gefüllt. Ferner wird so viel verdünnte Schwefelsäure im Überschuß zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr frei wird (gelegentlich auftretende Gelbfärbung rührt von Urinfarbstoffen her und hat nichts zu sagen), und dann in folgender Weise mit Chlorwasser titriert.

Chlorwasser wird in eine dunkle Bürette bis oben gefüllt; davon werden 20 ccm in ein Kölbchen mit etwas Jodkaliumlösung gelassen (gleich schließen und schütteln, damit kein Chlor verloren geht) und die Bürette wieder aufgefüllt. — Nun werden 2 ccm Chlorwasser zu der im Schütteltrichter befindlichen Lösung gefügt. Sofort schließen und schütteln. Sodann wird mit einigen Kubikzentimetern Chloroform versetzt, ausgeschüttelt und das Chloroform in ein Reagensglas abgelassen. Ist bereits freies Brom im Chloroform enthalten, so hat letzteres Gelbfärbung angenommen und färbt sich auf Zusatz von 3—5 Tropfen Indicatorlösung nach Umschütteln violett. Ist kein Brom enthalten, dann färbt es sich nicht und bleibt nach dem Indicatorzusatz unverändert.

Sodann werden weitere 2 ccm Chlorwasser zugesetzt, geschüttelt, Chloroform zugegeben, ausgeschüttelt und in ein zweites Reagensglas abgelassen. Wieder wird Indicatorlösung zugesetzt, zum drittenmal 2 ccm Chlorwasser zugesetzt und die ganze Prozedur wiederholt usw. — Gewöhnlich tritt schon im zweiten Reagensglas Violettfärbung auf.

Erst wenn alles Brom aus dem Schütteltrichter verschwunden ist, wird ein erneuter Zusatz von Chlorwasser das Chlor unverändert im Chloroform erscheinen lassen. Zusatz von Indicatorlösung bewirkt nunmehr keine violette, sondern gelbe Färbung.

Die Anzahl der violetten Gläser ergibt, wie oft 2 ccm Chlorwasser gebraucht wurden, um alles Brom freizumachen.

Das erste Kölbchen mit der braunen Jodkaliumlösung wird mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung titriert. Damit erhält man den Titer des Chlorwassers und kann die Brommenge errechnen:

$$\text{Brommenge (im Gesamturin)} = \frac{\text{Ur} - \text{cl} \cdot \text{T} \cdot \text{F}}{\text{ur} - 12.5},$$

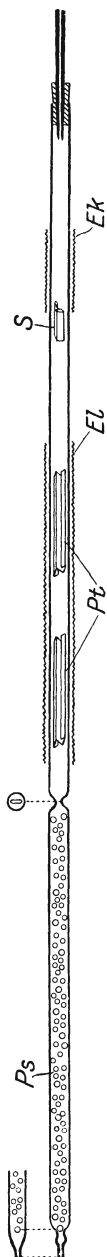


Fig. 200. Perlenrohr.

Dabei ist

Ur = Gesamturinmenge, der die 100 ccm entnommen wurden,

ur = Menge des veraschten Urins (gewöhnlich = 100 ccm),

T = Menge $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung, die nötig war, um in 20 ccm Chlorwasser den Chlorgehalt zu bestimmen,

F = Menge des Filtrates, dem die 5 ccm zum Schütteltrichter entnommen wurden,

cl = zweimal die Anzahl der Reagensgläser, die Brom enthalten, d. h. Menge des dem Brom entsprechenden Chlorwassers in Kubikzentimetern.

12.5 = errechneter Faktor, der nur stimmt, wenn 5 ccm Filtrat und je 2 ccm Chlorwasser genommen wurden.

Nach der Veraschung dauert jede einzelne Bestimmung etwa 10–20 Minuten, wenn viel Brom vorhanden ist. Sonst geht es noch rascher.

Selbstverständlich läßt sich mit geringen Abänderungen auch Brom in Organen usw. bestimmen, und zwar selbst Bruchteile eines Milligramms bei Benutzung von Mikrobüretten. — Bei der geschilderten Methode sind Anfang und Schluß der bromenthalten Reagensgläserreihe zwar um kleinste Mengen ungenau, doch läßt sich erstens durch die Intensität der Färbung schon nach geringer Übung der minimale Fehler abschätzen und verkleinern, zweitens macht er am Schluß niemals mehr als 1–2 mg aus. — Hinzuweisen ist noch darauf, daß das Ausschütten mit Chloroform sorgfältig zu geschehen hat und unter Umständen zu wiederholen ist. Die zweite Chloroformportion gehört natürlich nicht in ein gesondertes Reagensglas.

C. Mikrobestimmung von Halogen und Schwefel nach Pregl.

Erfordernisse. Halogenfreie Soda. Halogenfreies Natriumbisulfid. Das letztere stellt man sich durch Sättigen einer Natriumcarbonatlösung mit Schwefeldioxyd dar. Die Lösung bewahrt man am besten in kleinen zugeschmolzenen Eprouvetten auf. Halogenfreie Salpetersäure. Das zur Bestimmung verwendete „Perlenrohr“ ist 50 cm lang. Der Durchmesser beträgt 8 mm. Das eine Ende ist zu einer Capillare (Lumen höchstens $\frac{1}{2}$ mm) ausgezogen. Dadurch wird erreicht, daß beim Ausspülen des Rohrs das Wasser ganz langsam abfließt.

Zu dem gleichen Zweck hat das Rohr im zweiten Drittel eine Einkerbung. Der dadurch abgeteilte Raum ist mit reinem Porzellanschrot ausgefüllt (Fig. 200).

Platinsterne. Man verwendet am besten zwei etwa 5 cm lange Platinbleche, die man über einer



Fig. 201. Durchschnitt eines Platinsterne.

Linealkante nach dem gezeichneten Querschnitt (Fig. 201) biegt.

Als Schutz des Rohrs dienen eine längere feste und eine kürzere bewegliche Drahtnetzspirale.

Filterröhrchen. Zum Absaugen des Halogensilbers benutzt man ein Filterröhrchen von folgender Gestalt (Fig. 202).

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 $\frac{1}{2}$ cm dicken Schicht zusammen. Der Asbest wird zunächst mit heißer Schwefelsäure-Chromsäure, dann mit konzentrierter Salpetersäure, 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 einen Platintiegeldeckel und erhitzt diesen zum Glühen.

Ausführung der Halogenbestimmung.

Vor jeder Bestimmung wird das Rohr sorgfältigst mit Schwefelsäure-Chromsäure, Wasser und Alkohol gereinigt. Beim Trocknen achte man darauf, daß kein halogenhaltiger Staub hineingelangt.

Man mischt in einer weiten Eprouvette (15 cm lang, 20–25 mm Durchmesser), die vorher gleichfalls tadellos gereinigt sein muß, 1 cm kaltgesättigte Natriumcarbonatlösung mit 3 Tropfen Natriumbisulfatlösung. Dieses Gemisch wird auf die Porzellankugeln gesaugt, 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 gehen. 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 benutzt. Die Substanz wird nun vorsichtig angeheizt, so daß sie langsam über die glühenden Platinsterne destilliert. Die Verbrennung dauert etwa 10–15 Minuten. Nach ihrer Beendigung wird noch kurze Zeit Sauerstoff durchgeleitet. Nach dem Erkalten des Rohrs entfernt man Schiffchen, Sterne und Drahtnetze. Dann füllt man das Rohr bis über die Einkerbung mit Wasser, läßt ohne Nachhilfe langsam ablaufen, bläst 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 Natriumbisulfid zu.



Fig. 202.
Mikrofiltrier-
röhrchen.

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 Wasserbad und erhitzt, bis sich der Niederschlag geballt hat. Dies ist gewöhnlich schon nach 10–20 Minuten der Fall. Dann wird abgekühlt und das Halogensilber auf dem Filterröhrchen abgesaugt. Dazu bedient man sich eines Hebers¹⁾. 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 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 leichteren 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 Laugé titrieren. Man erhitzt zu diesem Zweck zunächst zum Sieden, um das überschüssige Wasserstoffsperoxyd zu zerstören, und titriert mit $\frac{n}{40}$ - $\frac{n}{70}$ -Lauge. Als Indicator dient Methylrot.

D. Mikro-Schwefel- und Halogenbestimmung nach der Methode von Carius [Verfahren von Donau²⁾].

1. Herstellung von Mikrobomben.

Die Bombenröhrchen werden aus schwer schmelzbarem, sogenanntem Einschmelzglas gefertigt. Solche Röhrchen sind chemisch und auch gegen Druck widerstandsfähiger als die aus gewöhnlichem Glas hergestellten. Der Außendurchmesser beträgt etwa 8 mm, die Wandstärke $\frac{3}{4}$ –1 mm. Eine unten schwach ausgebauchte Eprouvette von etwa 9 cm Länge erhält in geringem Abstand vom Boden noch eine

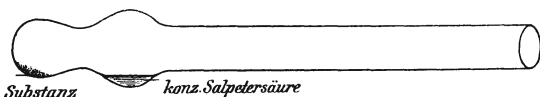


Fig. 203. Bombenröhrchen vor dem Zuschmelzen.

mäßige, kugelförmige Ausbauchung (Fig. 203).

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. Der Durchmesser dieses Schälchens beträgt

¹⁾ Siehe S. 906. ²⁾ M. 33, 169 (1912).

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 Drahtes 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. 204 dargestellten Form. Das die Substanz enthaltende Löffelschälchen wird vorsichtig in das horizontal eingespannte Röhrchen eingeführt. Ist man bis ans Ende des Röhrchens gelangt, 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 mit einem zweiten Löffelschälchen und der Pinzette ein kleiner Überschuß von Silbernitrat bzw. Chlorbarium zur eingewogenen Substanz gebracht; diese Operation kann übrigens auch der erstgenannten vorangehen. Die beiden Reagenzien werden in grobgepulvertem Zustand eingeführt. Sodann



Fig. 204. Schieberpinzette zur Einführung der Substanz.

läßt man 2 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 Wänden anzustoßen, wieder heraus. Endlich wird das Röhrchen, ohne es aus seiner Lage zu bringen, mit einem sogenannten Sternegebläse auf etwa 7 cm abgeschmolzen. In Ermanglung eines solchen Gebläses, das drei nach innen gerichtete Gebläseflammen erzeugt, kann man sich auch zweier gewöhnlicher entsprechend eingespannter Gebläse bedienen. Die ausgezogene Spitze braucht hierbei weder besonders fein noch länger als etwa $\frac{1}{2}$ cm zu sein. Jetzt erst läßt man durch Senkrechthaltung die Salpetersäure zur Substanz fließen; darauf bringt man die „Mikrobombe“ in die Heizvorrichtung.

2. Erhitzen von Mikrobomben.

Die Erhitzung der Einschmelzröhrchen geschieht bei aufrechter Stellung in einem Kupferblock von etwa 10 cm Höhe und etwa 30–40 mm² Querschnitt. Der Block 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 cm. Die Bombenröhrchen müssen bequem hineinpassen und dürfen nicht oben herausragen (Fig. 205). In eine der Bohrungen kommt ein Thermometer, in die übrigen kommen die zu untersuchenden Proben. Der Boden der Bohrungen wird mit etwas Asbestwolle bedeckt. Sind alle Proben eingebracht, so werden die Mündungen mit einer Asbestscheibe oder einem Kupferdrahtnetz zugedeckt. Hierauf wird mit dem Erhitzen 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 $\frac{3}{4}$ Stunden ungefähr 300° erreicht werden; bei dieser oder einer um 10–20° höheren Temperatur erhält man die Bombenröhrchen 1–3 Stunden, je nach der Zersetzbarkeit der betreffenden Substanz. Sodann wird der Ofen der Ab-

kühlung 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.

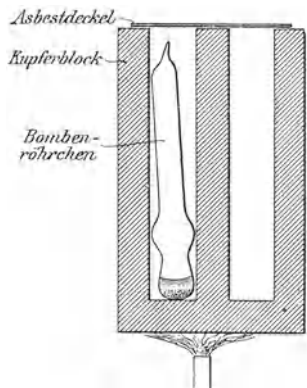


Fig. 205. Mikrobombenheizblock im Durchschnitt.

Der Bombenheizblock dürfte sich auch für andere Versuche mit Druckröhrchen eignen.

3. Weiterbehandlung der Bomben und Filtration.

Hat sich der Heizblock abgekühlt, so nimmt man die Röhrchen vorsichtig heraus. Man benutzt dazu die bereits erwähnte Schieberpinzette (s. S. 277), 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 eingeschlossenen 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, indem man zunächst mit einem



Fig. 206. Der abgesprengte, mit Schnabel versehene untere Teil der Mikrobombe.

Schneidediamanten auf dem Röhrchen eine kreisförmige Einritzung anbringt, die Stelle dann an einer feinen Stichflamme unter beständigem Drehen schwach erhitzt und unter Drehen in einem dünnen Wasserstrahl abkühlt. Auf diese Weise erhält man nach einigen Versuchen einen längeren oder kürzeren 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 unteren Teil dieser Ausweitung wird durch eine kleine Stichflamme und mit Hilfe eines dicken Platindrahts oder dergleichen ein kleiner Schnabel angebracht (Fig. 206).

Der abgehobene zweite Röhrenteil wird mehrmals mit einigen Tropfen heißen Wassers gut ausgespült; die Flüssigkeit läßt man jedesmal an einem Glasstäbchen ins Becherehen fließen.

4. Bestimmung des Schwefels.

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 benutzt dabei eine kleine Spritzflasche mit nach aufwärts gebogener, capillarer Spritzröhre, indem man das nach abwärts über das Filterschälchen gehaltene Gefäß ausspritzt und die am Schnabel sich sammelnde Flüssigkeit abtropfen läßt. Es gelingt

so, den Niederschlag in kürzester Zeit quantitativ aufs Filter zu bringen. Nach dem Auswaschen mit 10–20 Tropfen heißem Wasser wird der Niederschlag nach kurzem Trocknen auf einem Platinblech ganz schwach gegläht und noch heiß rasch in einen Exsiccator gestellt. Nach einer viertel oder halben Minute hat sich das Schälchen abgekühlt und kann gewogen werden.

5. Bestimmung der Halogene.

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 herauszischen, ist die Zersetzung sicher beendet. Nach einem derartigen Vorversuch wird man die Erhitzungsdauer für die anderen Bombenröhrchen leicht bemessen können. Nach dem Ab Sprengen usw. wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad auf 1–2 Tropfen eingeeengt, mit einigen Tropfen destillierten Wassers verdünnt und das Halogensilber in der oben angegebenen Weise aufs Filter gebracht. Es wäre von Nachteil, den Gefäßinhalt auf dem Wasserbad bis zur Trockne abzdampfen 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° getrocknet.

E. 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	

F. 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 das Brom durch einen Chlorstrom¹⁾.

War das ursprüngliche Gewicht des Halogensilbergemisches aus der Substanzmenge = a, das des resultierenden Chlorsilbers = b und der Gewichtsverlust $a - b = c$, so ist die Menge des gesuchten Broms

$$\text{Brom} = 1.7965 c; \text{ in Prozenten: } \frac{179.65 c}{s}$$

$$\log 179.65 = 25444.$$

$$\text{Die Menge des Chlors} = 1.04375 b - 0.7965 a,$$

$$\text{Prozente Chlor demnach: } \frac{100}{s} \cdot (1.04375 b - 0.7965 a)$$

$$\log 1.04375 = 0.1860,$$

$$\log 0.7965 = 90119.$$

Statt des immerhin umständlichen Verfahrens, die Silbersalze im Chlorstrom zu behandeln, kann man unter Umständen nach Sielisch²⁾ auch folgendermaßen vorgehen:

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 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:

$$\text{Prozente Jod} . . . 138.78 \frac{a-b}{s}$$

$$\log 138.78 = 14234.$$

$$\text{Prozente Chlor} . . . \frac{100}{s} (0.6350 b - 0.3878 a)$$

$$\log 0.6350 = 80277,$$

$$\log 0.3878 = 58861.$$

3. Die Substanz enthält Brom und Jod.

Die Halogene werden mit Silbernitrat gefällt und das Halogensilbergemisch gewogen. Man löst hierauf in wenig überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, fällt das Silber mit Schwefelammonium und dampft das Filtrat mit Natronlauge

¹⁾ Miller - Kiliani, Lehrb., 4. Aufl. (1900), 443. — Fres. Quant. Anal., 6. Aufl., 1, 655. — Tröger und Lünning, J. pr. (2) 69, 356 (1904). — Siehe auch v. Auwers und Ziegler, A. 425, 307 (1921). ²⁾ B. 45, 2564 (1912).

ein, glüht schwach und titriert das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze nach Duflos¹⁾ mit viel überschüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfat.

Das Brom wird aus der Differenz bestimmt.

4. Die Substanz enthält alle drei Halogene.

Chlorbromjodanisol hat Hirtz²⁾ untersucht. Da eine Verdrängung des Broms und Jods durch Chlor aus dem Halogensilber doch keine prozentische Berechnung zugelassen hätte, so wurde nur eine Bestimmung des Gesamthalogengehalts ausgeführt.

Methode von Jannasch und Kölitze³⁾. 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 Aschaff⁴⁾ oder Friedheim und R. S. Meyer⁵⁾ die Halogene getrennt und bestimmt.

Bekk⁶⁾ schlägt in Anlehnung an die Methode von Baubigny und Chavanne (S. 261) den 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 besonderer Apparat ist dabei nicht notwendig, die Arbeitsweise selbst ist sehr einfach und schnell, und die Genauigkeit scheint 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 Kaliumpyrochromat in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure (auf 0.3 – 0.4 g Silberhalogenid) 2 Stunden lang bei 95° ausgesetzt, wodurch alles Jod zu Jodsäure, alles Chlor und Brom frei 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 einer halben Stunde beendet ist; dann ist die Bestimmung der Summe der Silberhalogenide in einer besonderen 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 konzentrierten 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 Krystalle Jodkalium in Jod-

¹⁾ Miller - Kiliani, Lehrb., 4. Aufl. (1900), 463. — Orndorff und Black, Am. **41**, 380 (1909).

²⁾ Diss. Heidelberg (1896), 48. — B. **29**, 1411 (1896).

³⁾ Z. an. **15**, 68 (1897). — Ch. News **76**, 150 (1897).

⁴⁾ Z. an. **1**, 444 (1892). ⁵⁾ Z. an. **1**, 407 (1892). ⁶⁾ Ch. Ztg. **39**, 405 (1915).

silber übergeführt, das filtriert und gewogen wird. Aus den so ermittelten drei Werten läßt sich der Gehalt an Chlor, Brom und Jod 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 der Jodgehalt zu 20.02% J (statt 20.07), 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 gefällttem AgCl bzw. AgBr und berechnen sich aus obigen zwei Gleichungen zu: $u = 0.4219$, $q = 0.2744$, woraus der Gehalt der Probe sich zu

$$19.61\% \text{ Cl (statt } 19.71 \%) \text{ und}$$

$$21.94\% \text{ Br (,, } 21.77 \%) \text{ berechnet.}$$

Wenn nur Chlor und Brom zu bestimmen sind, ist der Zusatz von Pyrochromat zur Schwefelsäure und die nachfolgende Reduktion nicht notwendig; doch empfiehlt sich dieser Zusatz trotzdem, da der Angriff der Lösung auf die Silberhalogenide ein unvergleichlich 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.

5. Analyse der Jodidchloride¹⁾.

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 freigewordene Jod wird mit einer sehr verdünnten Natriumthiosulfatlösung titriert.

6. Berechnung der Anzahl addierter und substituierter Halogenatome in Substanzen, die bereits ein anderes Halogen enthalten²⁾.

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 α der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addiert eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und β Atome Chlor enthält, α Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsprodukts:

$$M + \alpha \cdot 80.$$

M + $\alpha \cdot 80$ Gewichtsteile (ein Grammolekül) des letzteren liefern:

$$\beta (35.5 + 108) + \alpha (80 + 108)$$

Gewichtsteile Halogensilber.

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.

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl α der eingetretenen Atome Brom berechnen, indem man die Proportion:

$$\frac{H}{S} = \frac{\beta (35.5 + 108) + \alpha (80 + 108)}{M + \alpha \cdot 80}$$

(H = gefundene Menge Halogensilber, S = Substanzmenge) nach α 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 α nur wenig. Die für α erhaltenen Zahlen differieren erst in der zweiten Dezimale.

Analoge Formeln gelten für:

$$\text{Jodiertes Chlorid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 143.5 S \cdot \beta}{235 S - 127 H},$$

$$\text{Chloriertes Bromid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 188 S \cdot \beta}{143.5 S - 35.5 H},$$

$$\text{Jodiertes Bromid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 188 S \cdot \beta}{235 S - 127 H},$$

$$\text{Chloriertes Jodid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 235 S \cdot \beta}{143.5 S - 35.5 H},$$

$$\text{Bromiertes Jodid: } \alpha = \frac{M \cdot H - 235 S \cdot \beta}{188 S - 80 H}.$$

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 Vohl¹⁾.

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 des Natriums kann man nach Schön²⁾ auch Magnesiumpulver verwenden. Manchmal muß Kalium benutzt werden [Ichthyol³⁾].

Reaktion von Marsh⁴⁾.

Dieses Verfahren ist eine Modifikation des vorigen, bei der reines körniges Zink oder Zinkstaub zur Verwendung gelangt.

¹⁾ Dingl. **168**, 49 (1863). — Bunsen, A. **138**, 266 (1866). — Schön²⁾, 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⁾ Scheibler, Arch. **258**, 76 (1920). ⁴⁾ Am. **11**, 240 (1889).

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 Emich¹⁾.

Die Substanz wird mit Chlorcalciumlösung befeuchtet und mit Bromdampf oxydiert, worauf in vielen Fällen die charakteristischen Gipskrystalle sichtbar werden.

Über „bleischwärenden“ Schwefel s. S. 303.

2. Quantitative Bestimmung des Schwefels²⁾.

Alle Methoden zur Schwefelbestimmung³⁾ basieren auf seiner Oxydation zu Schwefelsäure, die entweder gewichtsanalytisch oder titrimetrisch⁴⁾ bestimmt wird.

A. Methoden des Schmelzens oder Erhitzens mit oxydierenden Zusätzen.

a) Methode von Asbóth⁵⁾.

Dieses Verfahren besteht in der Anwendung der Hoehnel - Kassnerschen Methode⁶⁾, 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 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 solange, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Noch sicherer ist es, den Tiegel zuerst eine Viertelstunde 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 zu erhitzen. So lassen sich auch die sonst sehr schwer analysierbaren aromatischen Sulfosäuren⁷⁾ gut zersetzen⁸⁾.

¹⁾ Z. anal. **32**, 163 (1893).

²⁾ Kritische Studie über verschiedene Methoden der Schwefelbestimmung: Barlow, Am. soc. **26**, 341 (1904).

³⁾ Über einen Fall, in dem die Schwefelbestimmung überhaupt nicht durchführbar sein soll, siehe Ostromisslensky und Bergmann, B. **43**, 2772 (1910). ⁴⁾ S. 294ff.

⁵⁾ 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).

⁶⁾ Arch. **232**, 220 (1894). — Anwendung der Calorimeterbombe: Ambler, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 1081 (1920). — Siehe auch S. 212.

⁷⁾ Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913).

⁸⁾ Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 568 (1913).

Es ist notwendig, Natriumcarbonat und Natriumsuperoxyd in den vorgeschriebenen Mengenverhältnissen anzuwenden, da unter anderen Bedingungen z. B. wenn man nach Hempel¹⁾ 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 die Alkalisulfide sich mit Nickelhydroxydul zu Alkalihydroxyd und Nickelsulfid umsetzen und letzteres auf dem Filter zurückbleibt.

Häufig läuft beim Auswaschen etwas 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 abzuweichen, empfiehlt es sich, der alkalischen Lösung vor dem Filtrieren eine Messerspitze Magnesiumoxyd zuzugeben, wodurch völlig klare Filtrate erzielt werden.

Das Filtrat wird mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und vollständig, zum Schluß unter Umrühren mit einem Glasstab, zur Trockne eingedampft, um evtl. Kieselsäure abzuseiden. 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 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 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 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—2½ Stunden und in Flüssigkeiten in 6—7 Stunden ausführen.

Neumann und Meinertz²⁾ schlagen die Benutzung von Kaliumnatriumcarbonat vor.

Sie arbeiten folgendermaßen:

1 g Substanz (z. B. Casein) wird mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und 2½ g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von ca. 100 ccm Inhalt innig vermengt und über einer kleinen Gasflamme ungefähr eine Stunde erhitzt, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung

¹⁾ Z. an. **3**, 193 (1895). ²⁾ Z. physiol. **43**, 37 (1904).

(ca. 5 Minuten) werden wieder $2\frac{1}{2}$ g Natriumperoxyd zugesetzt, dann 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 zu und glüht ca. $\frac{1}{4}$ 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 anfangs weniger Peroxyd, etwa 1 g, statt $2\frac{1}{2}$, nehmen.

Zur Schwefelbestimmung im Harn gehen Abderhalden und Funk¹⁾ ähnlich vor wie Pringsheim²⁾ 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 Natriumperoxyd mit Hilfe eines Platinspatels gut gemischt. Nachdem der Tiegel in einer Porzellanschale in kaltes Wasser eingetaucht worden ist, wird sein Inhalt durch das im Deckel befindliche Loch mit einem glühenden Eisennagel entzündet. Nach dem Erkalten wird der Tiegel umgestürzt, die Porzellanschale rasch mit einem Uhrglas bedeckt und der Inhalt der Schale und des Tiegels quantitativ in ein Becherglas übergeführt. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Auf den evtl. Schwefelgehalt des Leuchtgases³⁾ und der Reagenzien ist entsprechend Rücksicht zu nehmen.

Über das ähnliche Verfahren von Edinger siehe S. 266.

b) Methode von Liebig und Du Ménil⁴⁾.

In eine geräumige Silber- oder Nickelschale bringt man einige Stücke Kaliumhydroxyd nebst etwas Salpeter (etwa $\frac{1}{8}$ vom angewendeten Kali), schmilzt beides unter Zusatz von ein paar Tropfen Wasser zusammen, bringt nach dem Erkalten die fein gepulverte Substanz hinzu und erhitzt, bis zum Schmelzen. 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 in kleinen Portionen zu.

Die 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 evtl. eine nach dem Verdünnen mit 1 l Wasser auftretende

¹⁾ Z. physiol. **58**, 331 (1909). ²⁾ Siehe S. 259.

³⁾ Siehe S. 287, Anm. — Nach Neumann und Meinertz bedingt übrigens hier die Verwendung von Leuchtgas keinen Fehler.

⁴⁾ Arch. **52**, 67 (1835). — Rüling und Liebig, A. **58**, 302 (1846). — Walther, A. **58**, 316 (1846). — Verdeil, A. **58**, 317 (1846). — Schlieper und Liebig, A. **58**, 379 (1846). — Liebig, Anleitung, 2 Aufl. (1853), 99. — Mayer, A. **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), 69. — Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913). — Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 568 (1913). — Redfield und Huckle, Am. soc. **37**, 608 (1915).

Trübung¹⁾ 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 gewogen²⁾).

Eventueller Schwefelgehalt der Reagenzien wird in einer blinden Probe ermittelt, wobei man ebenso lange erhitzt wie bei der eigentlichen Bestimmung, um auch die geringen, aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases aufgenommenen³⁾ Schwefelsäuremengen zu berücksichtigen; man bringt entsprechende Korrektur an.

Um den Schwefelgehalt flüchtiger organischer Verbindungen zu bestimmen, verbrennt man sie mit einem Gemisch von kohlenstoffsaurem Natrium und Salpeter in einer Glasröhre.

An das Ende der Verbrennungsröhre bringt man ein Gemenge von trockenem, kohlenstoffsaurem Natrium und Salpeter, hierauf in geöffneten Glaskügelchen die zu untersuchende Flüssigkeit — feste flüchtige Stoffe in Glasschiffchen — und füllt hierauf die Röhre mit einer Mischung von Calciumcarbonat und wenig Salpeter. Man erhitzt den vorderen Teil zum Glühen und bewirkt hierauf durch gelindes Erwärmen der Glaskügelchen allmähliche Verdampfung der Flüssigkeit, wobei der hintere 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 abgechiedene 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 Resultate⁴⁾.

Anwendung zur Brombestimmung: Autenrieth, Arch. **258**, 13 (1920).

e) Methoden von geringerer Bedeutung

sind die folgenden:

Löwig⁵⁾ erhitzt mit Salpeter und kohlenstoffsaurem Barium,

Weidenbusch⁶⁾ mit Bariumnitrat und Salpetersäure,

Mulder⁷⁾ mit Bleinitrat (Acetat) und Salpetersäure,

De Koningk und Nihoul⁸⁾ glühen mit Calciumnitrat und Ätzkalk,

Fahlberg und Hes⁹⁾ sowie Delacharal und Mermes¹⁰⁾ schmelzen mit Kaliumhydroxyd und behandeln die Schmelze mit Bromwasser,

Beudant, Daguin und Rivot¹¹⁾ erhitzen mit Kalilauge und Chlor, Lindemann¹²⁾ mit Chlorkalk,

¹⁾ Keiser, Am. **5**, 207 (1883). ²⁾ Schulze, Landw. Vers.-Stat. **28**, 161 (1881).

³⁾ 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). — Privoznik, B. **25**, 2200 (1892). — Mulder, Rec. **14**, 307 (1895). — Beythien, Z. Unters. Nahr. Gen. **6**, 497 (1903).

⁴⁾ Hammarsten, Z. physiol. **9**, 273 (1885). — Stoddart, Am. soc. **24**, 832 (1902).

⁵⁾ J. pr. (1) **18**, 128 (1839).

⁶⁾ A. **61**, 370 (1847). — Way und Ogstone, J. Reg. Agric. Soc. Engl. **8**, 134 (1847).

⁷⁾ J. pr. (1) **106**, 444 (1869). ⁸⁾ Mon. sc (4) **8**, 504 (1894).

⁹⁾ B. **11**, 1187 (1878). ¹⁰⁾ Bull. **31**, 50 (1879).

¹¹⁾ C. r. **37**, 835 (1853). — J. pr. (1) **61**, 135 (1854).

¹²⁾ Bull. Ac. roy. Belg. **23**, 827 (1892).

Kolbe¹⁾ oxydiert mit Kaliumchlorat und Soda (1 : 6)²⁾,
 Hobson³⁾ mit Magnesiumcarbonat und Kaliumchlorat,
 Russel⁴⁾ mit Quecksilberoxyd,
 Strecker⁵⁾ verwendet Bariumoxyd,
 Wackenroder⁶⁾ ein Gemisch von Calciumoxyd und Nitrat,
 Shuttleworth⁷⁾ Calciumacetat,
 Debus⁸⁾ empfiehlt Kaliumchromat,
 Otto⁹⁾ chromsaures Kupfer,
 Höland¹⁰⁾ arbeitet mit Bariumcarbonat und Kaliumchlorat,
 Pearson¹¹⁾ mit Bariumchlorat und Salpetersäure,
 Stutzer¹²⁾ mit basischem Calciumnitrat,
 Schreiber¹³⁾ mit Magnesiumnitrat, Natriumnitrat und Natriumhydroxyd.
 Benedict¹⁴⁾ und Wolf und Österberg¹⁵⁾ arbeiten mit Kupferniträt 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 Warren¹⁶⁾, Hempel¹⁷⁾, Mixer¹⁸⁾, Sauer¹⁹⁾, Claesson²⁰⁾, Weidel und v. Schmidt²¹⁾, Valentin²²⁾, Aritzsch²³⁾ ist die

I. Methode von Brügelmann²⁴⁾.

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 nichtflüchtige Substanzen einerseits und für leicht flüchtige Flüssigkeiten andererseits. Die Halogene bestimmt Brügelmann nach Volhard, Schwefelsäure titrimetrisch nach einer Modifikation der Wildersteinschen Methode²⁵⁾, Arsen- und Phosphorsäure nach einer eigenen Methode²⁶⁾. Sind mehrere dieser Elemente gleichzeitig vorhanden, so wird nach beendigter Verbrennung der Kalk (Natron-

¹⁾ Spl. z. Handwörterb. d. Chemie, I. Aufl., S. 205. — Löw, Pflüg. **31**, 394 (1883). — Böse, B. **53**, 2001 (1920). Siehe auch S. 257.

²⁾ Leeuwen, Rec. **11**, 103 (1892). ³⁾ A. **76**, 90 (1850).

⁴⁾ Soc. **7**, 212 (1854). — Vgl. Bunsen, J. pr. (1) **64**, 230 (1855).

⁵⁾ A. **73**, 339 (1850); **74**, 366 (1850). ⁶⁾ Arch. **53**, 1 (1848).

⁷⁾ J. Landw. **47**, 173 (1899). ⁸⁾ A. **76**, 88 (1850). ⁹⁾ A. **145**, 25 (1868).

¹⁰⁾ Ch. Ztg. **17**, 99 (1893).

¹¹⁾ Z. anal. **9**, 271 (1870). — Norton und Westenhoff, Am. **10**, 130 (1888). — Siehe dazu Vorländer und Nolte, B. **46**, 3222 (1913). (Schwefelgehalt der Handelsalpetersäure als Fehlerquelle.) — Anwendung zur Se-Bestimmung, S. 368, Anm. 5.

¹²⁾ Z. ang. **20**, 1637 (1907). ¹³⁾ Am. soc. **32**, 977 (1910).

¹⁴⁾ J. Biol. Chem. **6**, 363 (1909). ¹⁵⁾ Bioch. **29**, 429 (1910).

¹⁶⁾ Z. anal. **5**, 169 (1866). ¹⁷⁾ Z. ang. **5**, 393 (1892).

¹⁸⁾ Sill. (3) **4**, 90 (1872). ¹⁹⁾ Z. anal. **12**, 32, 176 (1873).

²⁰⁾ Z. anal. **22**, 177 (1883); **26**, 371 (1887). — B. **19**, 1910 (1886); **20**, 3065 (1887).

²¹⁾ B. **10**, 1131 (1877). ²²⁾ Ch. News Nr. **429**, 89 (1868).

²³⁾ Z. ang. **26**, 503 (1913).

²⁴⁾ 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). — Mikroschwefelbestimmung S. 276.

²⁵⁾ Siehe S. 294. ²⁶⁾ Siehe S. 310.

kalk) vorsichtig in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen verwendet.

Ausführung der Methode.

1. Feste Substanzen aller Art sowie flüssige, nichtflüchtige Verbindungen.

Die Länge des Verbrennungsrohrs, dessen innerer Durchmesser etwa 12 mm beträgt, richtet sich nach Natur und Menge der zu untersuchenden Substanz. Im allgemeinen entsprechen 50—60 cm. Die Schicht des gekörnten Ätzkalks ist ein für allemal 10 cm lang. Ebenso ist die Substanz von dem Rohrende, durch das der Sauerstoff eintritt, stets ungefähr 15 cm entfernt. Einige Verbindungen, insbesondere unzersetzt flüchtige, entwickeln beim Erhitzen so viel leicht entzündliche Dämpfe, daß Explosionen nicht zu vermeiden sein würden, wenn sie ohne weiteres 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, feinfaserigen Asbest bringt.

Beschicken des Rohrs: Das eine Ende wird mit einem zusammengebogenen Platinblech geschlossen, das man etwa 2 cm weit einschiebt. Es muß ziemlich fest an den Wandungen des Rohrs anliegen. Hierauf wird die Schicht des gekörnten Ätzkalks möglichst dicht unter gelindem Aufklopfen eingefüllt und die noch leere Partie sorgfältig von anhaftenden Kalkteilchen gereinigt. Substanzen, die sich in größeren 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 letzteren dadurch den nötigen Halt, daß man zwischen sie und die Substanz eine etwa 5 cm lange Lage Glasstückchen bringt. Noch besser ist -- bei phosphorfreen 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 andere 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 Erhitzen 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 1 cm Asbestschicht zum Glühen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Bewegung, führt das Schiffchen 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 Brennbares 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 offenen Rohrende nachweisen läßt, ist die Operation beendet.

Man entleert die letzten 2 cm der Kalkschicht in ein Becherglas, nachdem man das Rohr an seiner Außenseite gründlich gereinigt und das den Verschuß bildende Platinblech mit einem starken, hakenförmig umgebogenen Draht vorsichtig entfernt hat. Finden sich hier Spuren der zu bestimmenden Elemente, so ist der Versuch 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 dem 3fachen Volumen feingepulvertem Ätzkalk. 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 innere Durchmesser etwa 12 mm. Die Anwendung einer 20 cm langen Asbestschicht ist unerläßlich.

Das dem eintretenden Sauerstoffstrom zugekehrte Rohrende wird nach der Füllung vorsichtig eng ausgezogen. Dieser verengte Teil des Rohrs muß einen etwas kleineren 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 Verengung. 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 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 1 cm 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 zugeschmolzenen Spitze — also ohne diese vorher abzubrechen — bis an die Asbestschicht oder, falls eine solche nicht vorhanden, bis an den die Verengung 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 abgeschmolzene 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 Verschuß des Verbrennungsrohrs verschieben; man bewirkt daher das Abbrechen des Kugelhalses leicht durch Vorwärtsstoßen des Kügelchens¹⁾. Sobald alle Flüssigkeit das Kügelchen verlassen hat, zerbricht man es durch das sauerstoffzuleitende Rohr, indem man damit die Kugel bis an die Verengung 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 offenen 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 offenen Ende des Rohrs wieder Sauerstoff nachweisbar ist, ist auch die Verbrennung beendet.

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 von etwa 8—9 cm Öffnung und 7 cm Höhe löscht man 80 g zerriebenen Marmorkalk mit 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 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. Andererseits ist aber ein größerer Zusatz von Wasser, das doch wieder verjagt werden müßte, wenn, wie angegeben, verfahren wird, nicht erforderlich. Der erhaltene Natronkalk wird über einem Bunsenbrenner so lange erhitzt, bis die Masse vollständig fest geworden ist. Sie löst sich nach dem Erkalten leicht 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

¹⁾ Ein ähnliches Verfahren auch S. 230 und 308.

lassen sich bequem in einem Tiegel der angegebenen Größe verarbeiten. Der Kalk wird direkt in dem Tiegel gelöscht.

Darstellung von reinem Ätzkalk.

Gebannter Marmor 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

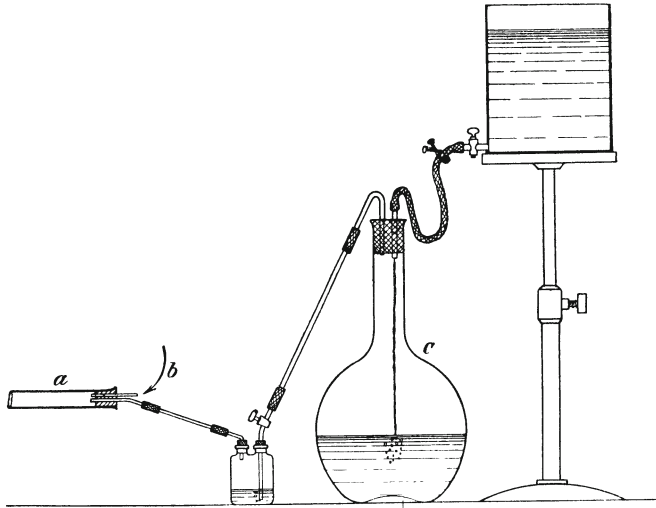


Fig. 207. Schwefelbestimmung im Leuchtgas.

Gefäß gebracht und mit zwei Raumteilen einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Äther durch Umrühren innig gemischt. Das Ganze wird in einen nachher zu verschließenden Kolben übergeführt. Nach 12 Stunden langem Stehen an einem nicht zu kalten Ort wird filtriert. 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 unter Umrühren vollständig eingetrocknet. Von dem festen Calciumnitrat, das man in einem gut verschlossenen 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 mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumcarbonat. Das Calciumcarbonat wird nun durch Dekantieren mit destilliertem, chlorfreiem Wasser unter gründlichem Umrühren nach jedesmaligem neuem Aufgießen so lange gewaschen, bis die letzten Washwässer 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.

Man kann nach dem Brügelmannschen Verfahren auch gasförmige Schwefelverbindungen untersuchen, z. B. auch den Schwefelgehalt des Leuchtgases bestimmen.

Vorstehende Abbildung (Fig. 207) zeigt den zusammengesetzten Apparat; *a* ist das Verbrennungsrohr, *b* das Sauerstoffzuleitungsrohr, *c* der das Leuchtgas enthaltende graduierte Gasometer.

II. Methode von Schenk.

Flüchtige organische Substanzen, die wenig Schwefel enthalten, z. B. Handelsbenzol, werden nach Schenk¹⁾ 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. 208) 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 gefüllt und nach Einsetzen der beiden Schenkel tariert. Nach Zugabe des Benzols wird bei geschlossenen Hähnen die genaue Größe der Einwage festgestellt. Für die Schwefelbestimmung wird der Apparat in ein Wasserbad geklemmt, dessen Temperatur anfangs bei etwa $30-35^{\circ}$ 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 Luftzufuhr 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. 209 hervor.

30 cem 3proz. 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 entstandene Schwefelsäure wird schließlich durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -Lauge

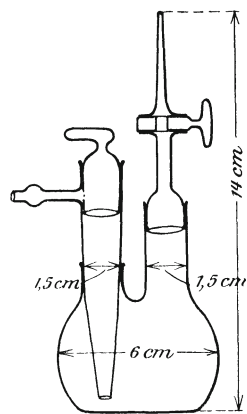


Fig. 208.
Apparat von Schenk.

¹⁾ Ch. Ztg. **38**, 83 (1914). Der Apparat ist von den Verein. Fabr. f. Lab.-Bedarf, Berlin, zu beziehen. — Über Schwefelbestimmung im Leuchtgas siehe noch Mylius und Hüttner, B. **49**, 1428 (1916).

unter Verwendung von Methylorange als Indicator ermittelt. In der gleichen Menge Wasserstoffperoxyd muß natürlich die Acidität ermittelt und abgezogen werden.

Explosion durch Zurückschlagen der Flamme ist nicht zu befürchten, da die Öffnung der Capillare so klein gewählt ist, daß dies ausgeschlossen sein

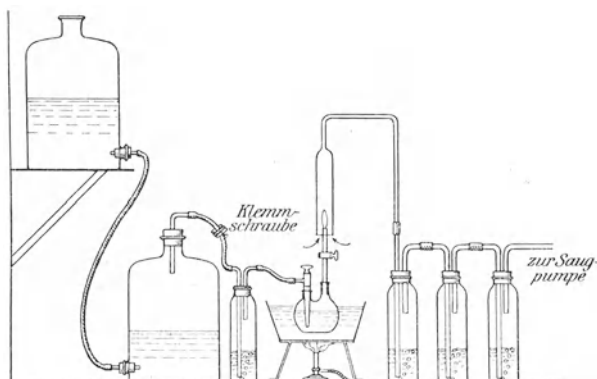


Fig. 209. Schwefelbestimmung nach Schenk.

dürfte. 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 vergasteten 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.

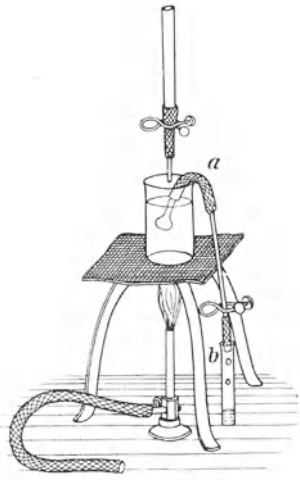


Fig. 210. Verfahren nach Brügelmann.

Maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure:

a) Nach Brügelmann¹⁾.

Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wird siedend mit $\frac{1}{5}$ -Chlorbariumlösung titriert und zur Erkennung der Endreaktion mittels eines kleinen Heberfilters *a* (Fig. 210) von Zeit zu Zeit eine Probe 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

¹⁾ Z. anal. **16**, 19 (1877). — Vgl. Wilderstein, Z. anal. **1**, 431 (1862). — In etwas anderer Form ist die Methode von Buchener, Z. anal. **59**, 298 (1920) noch einmal beschrieben worden.

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.

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 titrieren und den Versuch hierauf in einem zweiten Teil beendigen, oder von vornherein etwas mehr $\frac{1}{5}$ -Chlorbariumlösung als nötig zusetzen und dann zurücktitrieren.

Die $\frac{1}{5}$ -Chlorbariumlösung, enthaltend 24.437 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{ aq.}$ 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 angegebenen Form ist denn auch, verglichen mit den entsprechenden auf gewichtsanalytischem Wege erhaltenen, vollkommen genügend.

b) Methode von Tarugi und Bianchi¹⁾.

Wenn man die trübe Flüssigkeit, die das Bariumsulfat enthält, in einem engen Rohr durch Druck steigen läßt, tritt fast momentane Klärung ein. Diese Methode kann zur titrimetrischen Bestimmung des Bariums oder der Schwefelsäure dienen. Zu diesem Zweck wird folgender Apparat angewendet (Fig. 211). 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. Das dritte Rohr trägt einen gläsernen Hahn D und den Gummischlauch H . In 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 $\frac{1}{10}$ -Bariumchloridlösung eintropfen. Man wäscht E mit destilliertem Wasser, und mittels des H bläst man, so daß die Flüssigkeit in L steigt und die an den Wänden hängengebliebenen Tropfen mitnimmt.

Man erwärmt dann auf $70-80^\circ$ und schließt beide Rohre. Durch den entstehenden Druck steigt die Flüssigkeit in L . Hat die Absetzung vollständig stattgefunden, so erhält man eine klare Lösung, anderenfalls 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.

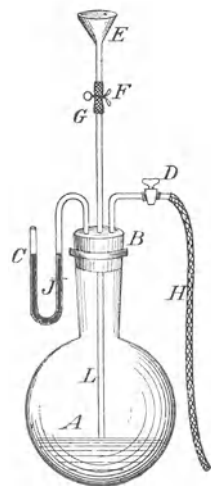


Fig. 211. Apparat von Tarugi u. Bianchi.

¹⁾ G. 36, 1. 347 (1906). - Z. ang. 20, 1111 (1907).

III. Methode von Barlow¹⁾.

Diese Methode ist auf einem von Berthelot²⁾ angegebenen Verfahren aufgebaut und namentlich für die Analyse von Pflanzen- oder Tierstoffen geeignet.

Ein Rohr (Fig. 212) aus schwer schmelzbarem Glas von 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 Röhre von 6–7 mm Durchmesser seitlich angeschmolzen; der Teil der weiteren Röhre zwischen dem angeschmolzenen und dem ausgezogenen Ende enthält kohlen-saures Natrium oder „Sodaquarz“ (s. u.), der Teil zwischen der seitlichen Röhre und dem nicht ausgezogenen Ende dient zur Aufnahme des oder der Porzellanschiffchen mit der Substanz.

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

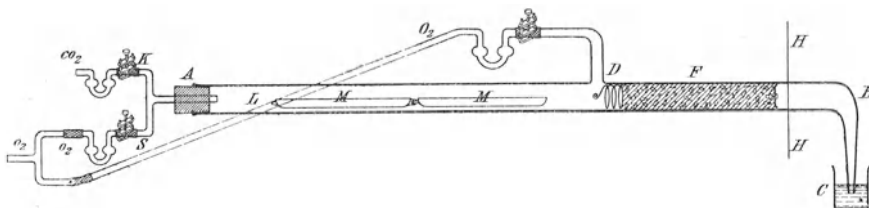


Fig. 212. Schwefelbestimmung nach Barlow.

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 anderen, den Dämpfen zugewendeten, durch einen längeren, spiralig gebogenen 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 *M* 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 bietet 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. Bei *C* ist ein Becherglas mit ein wenig Wasser aufgestellt, um eine Probe bezüglich der Vollständigkeit der Absorption zu erlauben.

D ist mit einer Sauerstoffleitung verbunden und ebenso *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.

¹⁾ Tollens, J. Landw. **26**, 289 (1903). — Barlow, Am. soc. **26**, 341 (1904).

²⁾ Chimie Végétale et Agricole, **4**, Kap. 4.

Ausführung der Verbrennung.

Zunächst werden die Klemmschrauben bei *S* und *D* geschlossen. Ein langsamer Kohlendioxydstrom wird durch *K* geleitet und *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 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 übermäßig hoch ansteigt, die Gase dessenungeachtet auf eine genügend große Schicht absorbierenden Materials von der richtigen Temperatur stoßen, bevor sie die Röhre verlassen. Wenn *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 *M* weitergeführt. Ein Brenner, der ausreicht, jede Rückdestillation zu verhindern, wird bei *L* angezündet. Im Augenblick, wo die Substanz im vorderen Teil 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* gehen 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. 213 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. Andererseits, 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 kohlen-sauren Natriums lagert sich Kohle ab, die jedoch fast augenblicklich verschwindet, wenn man die Sauerstoffzufuhr zeitweilig vergrößert. Eine Sauerstoffzufuhr, die eben die Ablagerung von Kohle verhindert, ist genügend.

Von diesem Moment an schreitet die Verbrennung fast automatisch fort. Die Hitze wird allmählich nach dem vorderen (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.

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

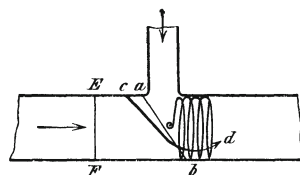


Fig. 213. Schwefelbestimmung nach Barlow.

Augenblick werden die Brenner auf der Strecke *DL* (Fig. 212) 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 verkohlten Masse wie auch der auf der Röhrenwand neben dem Schiffchen abgelagerten Kohle findet sehr schnell statt. Andere 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 beendet 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 Washwasser 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 nichtflüchtige Schwefelsäure.

IV. Methode von Höhn und Bloch¹⁾.

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.

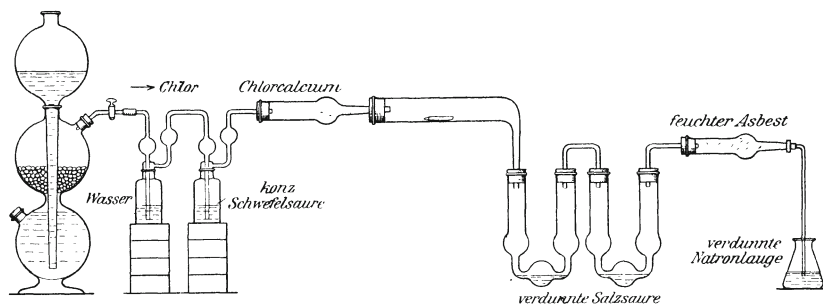


Fig. 214. Bestimmung des Schwefels nach Höhn und Bloch.

Der benutzte, von Schaefer²⁾ angegebene Apparat ist in Fig. 214 reproduziert.

Die Aufschließung wird in der für Erze üblichen Weise ausgeführt. Der

¹⁾ J. pr. (2) 82, 497 (1910). ²⁾ Z. anal. 45, 173 (1906).

Rückstand im Schiffchen und die evtl. entstehenden organischen Destillationsprodukte sind stets auf Schwefel zu prüfen.

Man läßt den Chlorstrom nie schneller als 5 Blasen in 2 Sekunden gehen und erwärmt je nach Bedarf mittels Flachbrenners; nach einer halben Stunde und pflegt die Bestimmung beendet zu sein.

C. Methoden der Oxydation auf nassem Weg.

1. Methode von Carius.

Das Wesentliche über dieses Verfahren ist schon S. 257f. mitgeteilt worden. Natürlich entfällt hier der Zusatz von Silbernitrat, im übrigen wird wie zur Halogenbestimmung vorgegangen.

Wie Carius bemerkt¹⁾, sind halogenhaltige Substanzen besonders leicht oxydierbar.

Angeli²⁾, 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 kann³⁾. Sehr gut wirkt auch ein Zusatz von Salzsäure⁴⁾.

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 werden⁵⁾, bei gewissen Sulfosäuren (Phenanthrensulfosäuren) genügt aber auch dies nicht zur Aufschließung der Substanz⁶⁾.

Nach Beckurts und Frerichs⁷⁾ 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 geschlossenen 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.

Evtl. 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

¹⁾ A. **116**, 19 (1860); **136**, 129 (1865). ²⁾ G. **21**, II, 163 (1891).

³⁾ Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

⁴⁾ Harries und Fonrobert, B. **49**, 1391 (1916).

⁵⁾ Wohl, Schäfer und Thiele, B. **38**, 4160 (1905). — Schneider, B. **42**, 3417 (1909).

⁶⁾ Schmidt und Junghans, B. **37**, 3565, Anm. (1904).

⁷⁾ Arch. **250**, 484 (1912).

für die Ichthyolbestimmung angegeben wurde¹⁾ und wie sie zuerst A. W. Hofmann bei der Analyse der Phosphine angewendet hat.

Auch bei Sulfonen²⁾ kann die Methode von Carius versagen, aber die Liebigsche Methode zum Ziele führen.

Solche Substanzen analysiert man sonst auch nach Brügelmann³⁾ oder noch besser nach Gasparini (siehe S. 302).

Thiophenderivate⁴⁾ geben zu Explosionen Anlaß. Auch Thioharnstoffe (über deren Analyse siehe S. 1097) verursachen nach Löwenstamm⁵⁾ Schwierigkeiten.

Die Oxydationswirkung der Salpetersäure ist hier außerordentlich energisch: Im geschlossenen 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.

Apitzsch⁶⁾ behauptet, in einem Fall 8 Stunden auf mindestens 500° erhitzt zu haben. Derartig hohe Temperaturen hält aber doch wohl kein Rohr aus⁷⁾.

Schwefelhaltige Calcium- oder Bariumsalsze⁸⁾ können nicht gut nach dieser Methode analysiert werden; man schließt sie nach Kaufler⁹⁾ am besten mit Soda und Salpeter auf. Im phenyl- und naphthylcarbithiosäuren Blei bestimmt aber Pohl den Schwefel nach der Aufschließung mittels Salpetersäure als Bleisulfat¹⁰⁾.

Nach Kochs¹¹⁾ 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 Rupp¹²⁾.

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 besser¹³⁾] entwässertes Bariumchlorid zur Salpetersäure in das Bombenrohr.

¹⁾ Höhn und Bloch, J. pr. (2) **82**, 494 (1910). — Obermeier, B. **20**, 2928 (1887). — Gabriel, B. **22**, 1154 (1889). — Marckwald, B. **29**, 2918 (1896). — Gabriel und Leupold, B. **31**, 2651 (1898). — Schneider, A. **275**, 213 (1910).

²⁾ Graff, Diss. Rostock (1908), 69, 76. Sulfone der Nitrophenylthiopyrine.

³⁾ Bistrzycki und Mauron, B. **40**, 4373, 4375 (1907).

⁴⁾ Schwalbe, B. **38**, 2209 (1905). — Scheibler, Arch. **258**, 76 (1920). — Scheibler und Schmidt, B. **54**, 139 (1921).

⁵⁾ Diss. Berlin (1901), 15, Anm. 3. — V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), 36, Anm. 1. — Großmann, Ch. Ztg. **31**, 1196 (1907).

⁶⁾ B. **37**, 1604 (1904).

⁷⁾ 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.

⁸⁾ Bariumsalsze könnte man nach Rupp analysieren.

⁹⁾ Privatmitteilung. ¹⁰⁾ Diss. Berlin (1907), 19, 30.

¹¹⁾ Erg.-Heft z. Centralbl. f. allg. Gesundh.-Pfleger **2**, 171 (1886).

¹²⁾ Ch. Ztg. **32**, 984 (1908). — Schneider, B. **42**, 3417 (1909). — Anelli, G. **41**, I, 334 (1910). — Schütz, Diss. Jena (1914), 20.

¹³⁾ Siehe S. 299, Anm. 2 und 3.

Das entstehende Bariumsulfat erlangt unter dem Einfluß der hohen Temperatur und des Drucks außerordentlich dichte Struktur, die das quantitative 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 größeren Konglomerate von Bariumsulfat und Nitrat (Chlorid) zerteilt, kocht einige Minuten und kann dann gleich, ohne daß vorhergehendes Dekantieren oder sonstige 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.)

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.

Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius S. 278.

2. Methode von Messinger¹⁾.

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 Kaliumchromat durch Chromtrioxyd, das durch wiederholtes Auskrystallisieren aus konzentrierter Salpetersäure und Absaugen frei von Schwefelsäure erhalten werden kann.

1. Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit $1\frac{1}{2}$ –2 g übermangansaurem Kalium und $\frac{1}{2}$ 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) Stehenlassen der Substanz mit der alkalischen Permanganatlösung ohne zu erwärmen bessere Resultate²⁾.

2. Wendet man zur Oxydation chromsaures Kalium und Salzsäure an (es genügen 2–3 g Pyrochromat 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 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.

¹⁾ B. **21**, 2914 (1888). — Dircks, Landw. Vers.-Stat. **28**, 179 (1881). — Wagner, Ch. Ztg. **14**, 269 (1890). — Schlicht, Z. anal. **30**, 665 (1891). — Konek, B. **53**, 1669 (1920). ²⁾ Lenz, Z. anal. **34**, 39 (1895).

3. Pozzi-Escot¹⁾ oxydiert mit naszierendem Chromylchlorid aus trockenem Chromtrioxyd und konzentrierter Salzsäure.

3. Schwefelbestimmung auf elektrolytischem Weg²⁾.

Der bei allen diesen Oxydationen zu verwendende Strom muß Gleichstrom mit einer Spannung von 8–10 Volt und 1–2 Ampere sein [bei Wechselstrom geht etwas Platin in Lösung³⁾]. Eine Doppelklemme trägt an einem Ende einen zu einem Haken gebogenen Silberdraht, am anderen den Stromzuleitungsdraht. Man hängt die Klemmen mittels der Haken in die Ösen der Platindrähte ein.

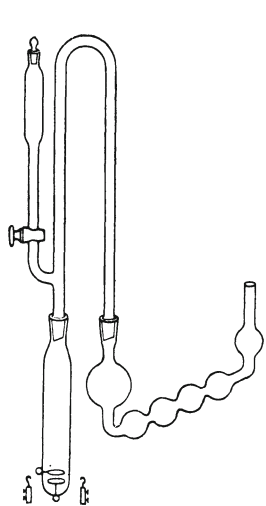


Fig. 215. Apparat von Gasparini.

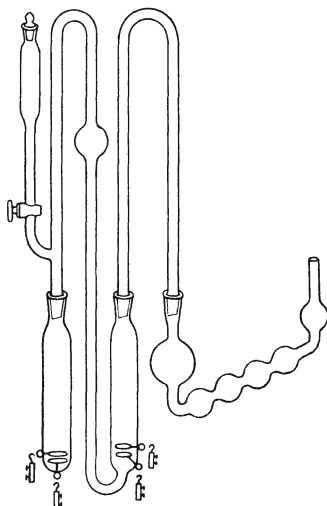


Fig. 216. Doppelapparat von Gasparini.

Die beiden Ausführungsformen der Apparate besitzen eingeschmolzene Elektroden und unterscheiden sich dadurch, daß sie ein oder zwei Oxydationsgefäße besitzen. Der einfache Apparat (Fig. 215) mit einem Zersetzungsgefäß wird je nach dem Verwendungszweck in zwei Größen ausgeführt. Der kleinere, der zur Bestimmung des Schwefels in nichtflüchtigen, organischen Substanzen zu empfehlen ist, besteht aus einem zylindrischen Rohr mit zwei am Boden

eingeschmolzenen 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 eingeschliften, an das auf einer Seite ein Trichter mit Hahn, auf der anderen 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

¹⁾ Rev. gén. de Chim. pure et appl. **7**, 240 (1904).

²⁾ Gasparini und Savini, G. **37**, II, 437 (1907). — Gasparini, Ch. Ztg. **31**, 641 (1907). — Spence und Young, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 413 (1912). — Twiss, Soc. **105**, 39 (1914). — Siehe auch S. 392. Die Bestimmungsmethode kann auch für Phosphor, Quecksilber usw. angewendet werden. Die Apparate sind von Martin Wallach Nachf., Kassel, zu beziehen.

³⁾ Ruer, Z. phys. **44**, 81 (1903).

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.

Der Doppelpapparat (Fig. 216) unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen durch das Vorhandensein eines zweiten Rohrs, das dem ersten ähnlich ist und durch das die Salpetersäuredämpfe hindurchgehen müssen, ehe sie zu den mit Wasser gefüllten Kugelhöhen gelangen. Er ist zur Untersuchung flüchtiger Substanzen bestimmt (Thiophen, Senföhl, 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 gewöhnlich 5–6 Stunden, Sulfone brauchen oft viel länger. Hier empfiehlt sich die Anwendung stärkster Salpetersäure [Hans Meyer¹].

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 nichtflüchtige Substanzen und namentlich dann, wenn es sich darum handelt, größere Substanzmengen aufzuschließen, wird man nach Hinrichsen²) folgendermaßen vorgehen:

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 so viel 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.

D. Bestimmung des „bleischwärenden“ Schwefels³).

Manche schwefelhaltige Substanzen, und zwar stets solche, bei denen der Schwefel sich nicht in direkter Bindung mit Sauerstoff befindet, geben beim

¹) Unveröffentlichte Beobachtungen. ²) Ch. Ztg. **33**, 736 (1909).

³) Mulder, Berzel. Jahrb. **18**, 534 (1837); **19**, 639 (1838); **27**, 512 (1846). — Liebig, A. **57**, 129, 131 (1846). — Rüling, A. **57**, 301, 315, 317 (1846). — Laskowski, A. **58**, 129 (1846). — Mulder, Scheik. Onderzoek. **3**, 357 (1846); **4**, 195 (1847). — De Vrij, A. **61**, 248 (1847). — Fleitmann, A. **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), **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), 467. — Mörner, Z. physiol. **34**, 210 (1901). — Sertz, Z. physiol. **38**, 323 (1903). — Bailey und Randolph, B. **41**, 2494 (1908).

Kochen mit Lauge Schwefelalkali, das durch Bleisalze oder Wismutoxyd in Schwefelmetall übergeführt werden kann.

Krüger hat für das qualitative Verhalten derartiger 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. 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 „bleischwärenden“ oder „lockeren“ 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 bleischwärenden Schwefels ist entweder durch Kochen im Leuchtgasstrom, oder unter Zusatz von Zink, oder durch 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 Flüssigkeiten 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 und 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, eingedampft 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 behandelt¹⁾, 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 = 3.21	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	

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, evtl. unter Zusatz konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure²⁾, verbleibenden Rückstand leicht nach den Methoden der anorganischen Analyse.

Zur Analyse des Aluminiumpropyls Al₂(C₃H₇)₆ und anderer flüchtiger Aluminiumverbindungen verfahren Roux und Louise³⁾ folgendermaßen:

3 g wurden in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und dieses in einen mit Kautschukstopfen verschlossenen, 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, J. Biol. Ch. II, 387 (1912).

Faktorentabelle:

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Al ₂ O 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	

¹⁾ Die zurückbleibende Kieselsäure ist mit Schwefelammonium auf Blei zu prüfen.

²⁾ Klatte, Diss. Tübingen (1907), 19. ³⁾ Bull. (2) 50, 512 (1888).

2. Antimon Sb = 120.

Die quantitative Bestimmung des Antimons in organischen Substanzen wird gewöhnlich durch Glühen mit Kalk¹⁾ oder mit Kalk und Natronkalk²⁾ im Sauerstoffstrom in einer engen Röhre nach der Brügelmannschen Methode (S. 288) ausgeführt, ebenso wie S. 349 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 mit rauchender Salpetersäure in antimonsaures Antimon übergeführt.

Die Elementaranalyse der Doppelverbindungen des Antimonpentachlorids mit organischen Stoffen bietet nach Rosenheim und Löwenstamm unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff werden zu hoch, die Werte für Stickstoff zu niedrig gefunden. Zur Antimonbestimmung in diesen Substanzen fällt man mit Schwefelwasserstoff und führt das Schwefelantimon durch Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 270–280° in Antimontrisulfid über³⁾. Auch sonst wird das Antimon öfters als Trisulfid zur Wägung gebracht⁴⁾.

Wieland⁵⁾ 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 (Tetratolyldiazinantimonpentachlorid) auch durch wasserhaltiges Pyridin zerlegt werden.

Messinger⁶⁾ empfiehlt seine zur Kohlenstoffbestimmung vorgeschlagene Methode.

Die Substanz (0.25–0.35 g) wird in einem Röhrechen gewogen und mit 1 g Chromtrioxyd versetzt. Der zur Oxydation dienende Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Man gießt 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 gekocht. Aus dieser Lösung kann das Metall am einfachsten elektrolitisch 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, analysieren Löwig und Schweizer⁷⁾ folgendermaßen:

In eine lange Verbrennungsröhre kommt in den unteren 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

¹⁾ Löff, B. **30**, 2835 (1897).

²⁾ Michaëlis und Reese, A. **233**, 45 (1886). — Michaëlis und Genzken, A. **241**, 168 (1887).

³⁾ B. **35**, 1124 (1902). — Mandal, B. **49**, 1317 (1916); **52**, 337 (1919).

⁴⁾ Micklethwait und Whitby, Soc. **97**, 36, 37 (1910). — Morgan und Micklethwait, Soc. **99**, 2297 (1911). ⁵⁾ B. **40**, 4277 (1907).

⁶⁾ B. **21**, 2916 (1888). ⁷⁾ A. **75**, 320 (1850).

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 mit Weinsäurelösung, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es in der gewöhnlichen Weise.

Zur Antimonbestimmung in Antimonigsäureestern zersetzt Mackey¹⁾ 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).

Arylstibinoxyde und Triarylstibine können, wenn sie eine NH_2 -Gruppe enthalten, oft direkt in stark verdünnter, schwach saurer Lösung mit Jod titriert werden. Sonst kann man mitunter mit Weinsäure und organischen Lösungsmitteln eine titrierbare bicarbonatalkalische Lösung erhalten. Muß man aufschließen, so kocht man $\frac{1}{1000}$ Mol. mit 0.2 g Kochsalz, 3 g Natriumbisulfat, 1.5 ccm Salpetersäure (1.49) und 10 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde im Kjeldahlkolben. Nach dem Erkalten wird 1 g Ammoniumsulfat zugesetzt und noch $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Man verdünnt auf ca. 300 ccm, setzt 20 ccm 5n-Salzsäure zu, reduziert mit Schwefeldioxyd und Bromkalium²⁾ und titriert in bicarbonatalkalischer Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Jod³⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{SbO}_2 = 152$	$\text{Sb} = 120$	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
$\text{Sb}_2\text{S}_3 = 366$	$\text{Sb}_2 = 240$	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 $\text{As} = 75$.

Messinger⁴⁾ 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

¹⁾ Soc. **95**, 606 (1909). ²⁾ Röhner, B. **34**, 1.565 (1901).

³⁾ Schmidt, A. **421**, 244 (1920). ⁴⁾ B. **21**, 2916 (1888).

Classen¹⁾ Filter und Niederschlag mit 50 ccm ammoniakalischer Wasserstoff-superoxydlösung eine Stunde gekocht, filtriert, mit Ammoniak versetzt und mit Chlormagnesium gefällt.

Die aliphatischen Arsenverbindungen sind gegen Oxydationsmittel sehr resistent.

Zur Analyse des Arsenäthyls kann man nach Landolt²⁾ die Substanz mit reinem Zinkoxyd wie bei der Elementaranalyse verbrennen, wobei der vordere Teil der langen Verbrennungsröhre, der aus dem Ofen herausragt, zur Regelung der Operation einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat trägt. Nach der Verbrennung löst man das Zinkoxyd in Salzsäure; Arsen und Kohle bleiben zurück. Man digeriert mit Königswasser und fällt das Arsen schließlich mit Schwefelwasserstoff.

Weit besser operiert man indessen auch hier nach der von Löwig und Schweizer für die Analyse des Stibins ausgearbeiteten Methode (siehe S. 306). 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 Baeyer³⁾ mit der Russelschen⁴⁾ Schwefelbestimmung (siehe S. 288). 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 (?)⁵⁾ schmilzt G. Meyer⁶⁾ 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.

Die Brenzcatechinarsensäure und ihre Salze werden in 22proz. Salzsäure gelöst und bei 70° mit Schwefelwasserstoff gefällt⁷⁾.

Analyse der primären Arsine nach Palmer und Dehn⁸⁾.

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 hinteren 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 durch Abscheidung als Sulfid, Oxydation zu Arsensäure und Fällung als arsensaures Ammoniummagnesium bestimmt.

¹⁾ B. **16**, 1069 (1883).

²⁾ A. **89**, 304 (1854).

³⁾ A. **107**, 280 (1858).

⁴⁾ Soc. **7**, 212 (1854).

⁵⁾ Vgl. A. **249**, 149 (1888).

⁶⁾ B. **16**, 1441 (1883).

⁷⁾ Weinland und Heinzler, B. **52**, 1322 (1919).

⁸⁾ B. **34**, 3594 (1901).

Körper der Kakodylreihe zerstört Partheil¹⁾ 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 offenen 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.

Maillard²⁾ führt die Bestimmung des Arsens in flüchtigen Kakodylverbindungen folgendermaßen aus: Um die Substanz zunächst in die weniger flüchtige Kakodylsäure überzuführen, bringt man sie in einem mit eingeschlifften Stopfen versehenen Gefäß mit einer zur Oxydation ausreichenden Menge Ammoniumpersulfat (z. B. 3 g), 30 ccm Wasser und 10 ccm Schwefelsäure zusammen; sobald die Substanz gelöst ist und Dämpfe im Kolben nicht mehr sichtbar sind, ist die Oxydation beendet, und nach Entfernung der Schwefelsäure kann Kakodylsäure als solche isoliert werden. Zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz versetzt man jedoch direkt mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure, erwärmt in einer Schale mit aufgesetztem, umgekehrtem Trichter, zunächst vorsichtig zur Vertreibung des Wassers, dann bis zur gänzlichen Zerstörung unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure. Schließlich verjagt man die Salpetersäure durch wiederholtes vorsichtiges Abdampfen mit Wasser und erhitzt zuletzt bis zum Auftreten der weißen Schwefelsäuredämpfe. In Gegenwart von Chloriden entwickelt sich bei der Oxydation Chlor; die Gefahr, daß ein Teil des Arsens als Arsenrichlorid entweicht, ist unter den angegebenen Bedingungen auf ein Minimum reduziert. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie üblich: Reduktion zu Arsentrioxyd mit Bisulfit, Fällung als Arsentrisulfid, Oxydation zu Arsensäure und Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat.

Bestimmung von Arsen und Phosphor nach Monthulé³⁾.

Zur Bestimmung der organischen Substanz dient eine Lösung von Magnesia in Salpetersäure (sp. Gew. 1.38), von der 100 ccm 10 g Magnesiumoxyd enthalten.

Man durchtränkt die 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 kohligter Rückstand, so gibt man reine Salpetersäure hinzu, trocknet und glüht nochmals. Der

¹⁾ Arch. **237**, 135 (1899). — Carlson, Z. physiol. **49**, 410 (1906).

²⁾ Bull. (4) **25**, 192 (1919). — Persulfat und Salpetersäure: Rogers, Ph. W. **57**, 710 (1920).

³⁾ A. chim. anal. appl. **9**, 308 (1904). — Martindale, Ch. Ztg. **33**, 600 (1909). Kohn-Abrest arbeitet mit einer Mischung von Magnesiumoxyd und Nitrat. C. r. **171**, 1179 (1920).

Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Magnesiummischung gefällt.

Um das Arsen nach Brügelmann¹⁾ zu bestimmen, verbrennt man in der S. 290 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 das Platin sehr stark angegriffen wird.

Auch die arsenhaltigen Substanzen müssen, nachdem sie im Luftstrom in die Asbestschicht sublimiert worden sind, mit fortwährendem Sauerstoffüberschuß verbrannt werden, da sich bei der 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 Kalk muß frei von Eisen und Tonerde sein²⁾. Zur gravimetrischen Bestimmung wird³⁾ 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 Uranlösung⁴⁾.

Nachdem man das arsensaure Salz in Wasser, Salpeter- oder Salzsäure gelöst hat, gibt man vorsichtig ohne zu erwärmen Natriumhydroxyd (oder Ammoniak) tropfenweise zu, bis Lackmuspapier intensiv gebläut wird, und hierauf Essigsäure bis zur stark sauren Reaktion.

Zu jeder Bestimmung nimmt man nicht mehr als 50 ccm Lösung — ein Quantum, das man sich nötigenfalls durch Teilung oder auch durch Eindampfen herstellt.

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 (Ammonium).

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 bis auf 0.1 ccm, dem die sehr kleine Menge von etwa 0.0005 Phosphorsäure (oder 0.00022 Phosphor) und 0.00081 Arsensäure (oder 0.00053 Arsen) entspricht, genau ausgeführt. Nach dem jedesmaligen Zusatz von Uranlösung und Kochen prüft man mit einer schwach gefärbten Lösung von gelbem Blutlaugensalz, ob die Ausfällung beendet ist. Man betrachtet den Punkt als die Endreaktion, bei dem ein paar Tropfen der Lösung, nachdem sie einige Minuten zum Kochen erhitzt worden ist, auf einem Porzellanteller ausgebreitet und mit einem Tropfen der Ferrocyaniumlösung zusammengebracht, ganz schwache, eben erkennbare Reaktion durch Bildung des braunen Niederschlags von Uranferrocyanid hervorbringen. Hat sich die Endreaktion eingestellt, so wird die

¹⁾ Siehe S. 288 f.

²⁾ Reinigung des Kalks S. 292.

³⁾ La Coste und Michaelis, A. **201**, 224 (1880).

⁴⁾ Brügelmann, Z. anal. **16**, 20 (1877).

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 beendet.

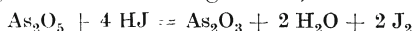
Methode von Pringsheim¹⁾.

Diese Methode wird am besten in der Form, die ihr Little, Cahen und Morgan gegeben haben²⁾, ausgeführt.

0.2—0.3 g Substanz werden in einem Nickeltiegel mit 10—15 g Natrium-superoxyd 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:



entsprechend, nach der volumetrischen Methode von Gooch und Browning³⁾.

Der Tiegel wird mit Wasser extrahiert und die Lösung in einen $\frac{1}{2}$ 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 grüne Lösung mit heißem Wasser stark verdünnt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Arsensulfid wird dreimal mit heißem Wasser gewaschen, in 20 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge gelöst und wieder in einem Erlenmeyerkolben mit 30 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (20 Vol.-Proz.) 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 $\frac{1}{2}$ -Natronlauge neutralisiert und mit Schwefelsäure eben angesäuert.

Nun werden der zu erwartenden $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entsprechende Mengen 11 proz. Dinatriumphosphatlösung⁴⁾ zugegeben und die arsenige Säure jodometrisch bestimmt.

Man kann natürlich auch die mit alkalischem Superoxyd oxydierte Lösung des Arsensulfids gravimetrisch nach Austin⁵⁾ als Magnesiumammoniumarseniat bestimmen.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0.004948 g As_2O_3 = 0.003748 g As.

Warunis⁶⁾ 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, trockenem Kalium-

¹⁾ Am. **31**, 386 (1904). -- B. **41**, 4271 (1908).

²⁾ Soc. **95**, 1478 (1909). -- Warunis, Ch. Ztg. **36**, 1205 (1912).

³⁾ Am. J. sc. (3) **11**, 66 (1890).

⁴⁾ Besser als Natriumbicarbonat. Washburn, Am. soc. **30**, 43 (1908).

⁵⁾ Z. an. **23**, 146 (1900). -- Am. J. sc. (4) **9**, 55 (1900).

⁶⁾ Ch. Ztg. **36**, 1205 (1912).

salpeter und 5 g Natriumsuperoxyd mittels eines Platindrahts gemengt und der Tiegelinhalt reichlich mit Kaliumsalpeter-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 er 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 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 2n-Salmiaklösung, hierauf unter Umrühren mit 20 ccm Magnesiamixtur und dann mit viel starkem Ammoniak, läßt 12 Stunden stehen, filtriert und wäscht mit 2 $\frac{1}{2}$ 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 zu, erhitzt zuerst gelinde, steigert allmählich die Hitze bis zur hellen Rotglut und wägt als Mg₂As₂O₇.

Noch schneller und ebenfalls genau läßt sich das Arsen in der in Wasser aufgenommenen Schmelze auf maßanalytischem Weg als arsensaures Uran bestimmen¹⁾.

2. Feste Substanzen aller Art sowie flüssige, nichtflüchtige Arsenverbindungen

schmilzt Warunis mit einem Gemisch von Kaliumsalpeter und Natriumsuperoxyd in einem 35 cm langen, einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsrohr. Dieses wird zunächst mit einer 2 cm langen Schicht Natriumsuperoxyd, darauf mit einer Mischung aus Salpeter und Natriumsuperoxyd (2 : 1), welche die zu analysierende Substanz enthält, hierauf mit einer 3 cm langen Schicht Natriumsuperoxyd und einer Lage von dichtem, feinfaserigem 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 andererseits. Beim Erhitzen der verschiedenen 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.

Zur Analyse des Tribenzylarsins erhitzen Michaelis und Paetow²⁾ mit Brom und Wasser einige Stunden im zugeschmolzenen 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.

Methode von Rupp und Lehmann³⁾4).

Zur Bestimmung des Arsens im Tierkörper werden 5—20 g feuchtes Untersuchungsmaterial mit 10 g Kaliumpermanganat und darauf mit 10 ccm

¹⁾ Siehe S. 310. ²⁾ A. **233**, 68, 84 (1886).

³⁾ Arch. **250**, 382 (1912); **251**, 1 (1913).

⁴⁾ Nach Ewins ist das Verfahren nicht allgemein anwendbar, da die Oxydation nicht immer vollständig ist. Soc. **109**, 1355 (1916). Er empfiehlt das Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure nach Norton und Koch, Am. soc. **27**, 1247 (1905).

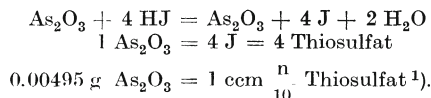
verdünnter Schwefelsäure möglichst gleichmäßig gemischt. Die Mischung wird auf einem siedenden Wasserbad 15 Minuten erwärmt und während dieser Zeit häufig durchgearbeitet. Der noch warme, fast pulverige Rückstand wird unter beständigem Umrühren in kleinen Portionen mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und bald darauf mit 30 ccm Wasserstoffsperoxydlösung von 3% Gehalt versetzt. Sobald die Flüssigkeit nicht mehr schäumt, gießt man sie in einen Kjeldahlkolben um, spült mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach, fügt 5 g entwässertes oder 10 g krystallisiertes Ferrosulfat hinzu, kühlt ab, gibt 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 Erlenneyerkolben 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 $\frac{n}{10}$ - bzw. $\frac{n}{100}$ -Jodlösung und Stärke.

0.05 ccm $\frac{n}{10}$ - bzw. $\frac{n}{100}$ -Jod werden vom Titrationsverbrauch als Korrekturwert in Abzug gebracht.

Zieht man es vor, mit Persulfat zu oxydieren, so hat man folgendermaßen vorzugehen:

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 stehen gelassen. Darauf gibt man 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, erhitzt beständig durchrührend über kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden, gießt in einen Kjeldahlkolben, spült mit 30 ccm Wasser nach, fügt noch 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und verfährt dann weiter wie nach der Permanganatmethode.

Pflanzliche Substanz liefert jodbindende flüchtige Spaltstücke (Furole?), welche zu hohe Resultate verursachen. Dieser Übelstand kann durch unmittelbares Nachoxydieren des Destillats behoben werden, indem dieses in 25proz. Salpetersäure aufgefangen wird. Man dampft zur Trockne, nimmt zur Entfernung etwaiger Eisenspuren mit wenig Lauge auf und titriert im Filtrat.



Zur Bestimmung des Arsens im Atoxyl und Arsacetin gehen Rupp und Lehmann²⁾ folgendermaßen vor:

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. Wasserstoffsperoxydlösung 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 Stehen ohne Indicator mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat titriert.

¹⁾ Lehmann, Arch. **255**, 305 (1917).

²⁾ Apoth. Ztg. **26**, 203 (1911). — Sonn, B. **52**, 1704 (1919). — Ebenso werden Salvarsan und Neosalvarsan bestimmt. Lehmann, Apoth. Ztg. **27**, 545 (1912).

Zur Arsenbestimmung in Harn und Blut werden folgende Spezialvorschriften gegeben:

Harn.

500 ccm Harn werden mit 2.5 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat kalt verrührt und auf dem Drahtnetz zunächst über großer, gegen Schluß über kleiner Flamme und unter Umrühren fast bis zur Trockne eingedampft. Schäumen verhindert man durch Zusatz von 0.3—0.5 g Paraffin. Den feuchten Salzrückstand verreibt man gleichmäßig mit 5 g gepulvertem Permanganat und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Nach 3—5 Minuten fügt man unter Umrühren 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt so lange unter dem Abzuge stehen, bis die reichliche Gasentwicklung vorüber ist. Nun vermischt man mit 30 ccm officinellem 3 proz. Wasserstoffsperoxyd und erhitzt zur Verjagung freien Chlors bis zum Sieden. Die heiße Flüssigkeit gießt man in einen Kjeldahlkolben um, spült mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure nach, gibt 5 g entwässertes Ferrosulfat zu und kühlt ab. Sodann versetzt man mit 50 g Natriumchlorid und destilliert mit verlängertem Stutzerschen Kugelaufsatz¹⁾ auf dem Sandbad ab. Als Vorlage dient ein 1-l-Erlenmeyerkolben mit 100 ccm Wasser und 40 g Natriumbicarbonat. Sobald letzteres vollständig oder bis auf einen geringen Rest zersetzt ist, unterbricht man die Destillation, alkalisiert nötigenfalls das Destillat nach dem Erkalten mit Natriumbicarbonat, filtriert und titriert mit $\frac{n}{10}$ - bzw. $\frac{n}{100}$ -Jodlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator. 0.05 ccm $\frac{n}{10}$ -J bzw. 0.5 ccm $\frac{n}{100}$ -J sind als Umschlags-Blindverbrauch vom Titrationsergebnis in Abzug zu bringen.

Blut.

25—50 g Blut werden in einem Kjeldahlkolben mit 2.5 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat gleichmäßig vermischt und öfters durchgeschüttelt. Nach 10 Minuten gießt man unter ständigem Umschwenken in dünnem Strahle 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, läßt völlig erkalten und versetzt nun nochmals unter beständigem Umschwenken mit 10 g gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen. Tritt hierbei starke Erwärmung auf, so kühlt man unter der Wasserleitung ab, da sonst nutzloses Verpuffen und Entweichen von Sauerstoff stattfindet. Ist alles Permanganat eingetragen, so läßt man häufig schüttelnd eine Viertelstunde stehen und versetzt dann mit 30 ccm officinellem Wasserstoffsperoxyd. Nach dem Erkalten gibt man 7.5 g wasserfreies Ferrosulfat, 50 g Natriumchlorid sowie 3—5 g Olivenöl hinzu und verfährt, wie bei Harn angegeben, weiter.

Gehaltsbestimmung von Arsenpillen²⁾.

25 Pillen werden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem mit eingehängtem Trichter verschlossenen Kjeldahlkolben in schräger Stellung 15 Minuten anfangs schwach, dann stark erhitzt. Nachdem das Gemisch auf etwa 50° erkaltet ist, verdünnt man unter Umschwenken mit 25 ccm Wasser und kühlt auf Zimmertemperatur ab. Danach fügt man 50 g Natriumchlorid und zur Verhinderung zu starken Schäumens 10 Tropfen Olivenöl hinzu, verschließt mit einem Stutzerschen Aufsatz und verbindet mit der

¹⁾ Arch. **250**, 387 (1912).

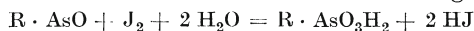
²⁾ Lehmann, Arch. **255**, 305 (1917).

Vorlage¹⁾, die durch den Perlaufsatz mit 20 ccm 25 proz. Salpetersäure beschickt wurde und in einem Kühltopf mit Wasser steht. Nun unterwirft man die Mischung der Destillation im Luftbad (Baboblech). Nach 20 bis 25 Minuten langer lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ist alles Arsen übergetrieben. Das Destillat spült man in eine Porzellanschale, wäscht Vorlage und Perlenrohr mehrmals mit Wasser nach und dampft über kleiner Flamme zur vollständigen Trockne ein. Den Rückstand nimmt man mit einem heißen Gemisch von 2 ccm 15 proz. Natronlauge und 10 ccm Wasser auf, filtriert die Lösung durch ein kleines Filterchen in einen Jodzählkolben und wäscht Schale und Filter zweimal mit je 10 ccm heißem Wasser nach²⁾. Die vereinigten Filtrate werden mit 5 ccm (10 g) konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und nach völligem Erkalten mit 2—3 g Jodkalium versetzt. Nach halbstündigem Stehen titriert man.

Robertson³⁾ erhitzt 0.2 g Substanz mit 5.5 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm rauchender Salpetersäure im Kjeldahlkolben auf ca. 250°. Nach einer Stunde werden noch 15 Tropfen Salpetersäure zugesetzt und noch 5 Minuten gekocht, dann 1 g festes Ammoniumsulfat zugesetzt und erkalten gelassen. Dann wird die Arsensäure jodometrisch nach Gooch und Morris, Sill. (4) 10, 151 (1900), bestimmt.

Arsenoxyde R · AsO

lassen sich in essigsaurer bzw. schwach mineralaurer Lösung nach der Gleichung:



mit Jod quantitativ bestimmen.

Ehrlich und Bertheim, B. 43, 921 (1910); 45, 759 (1912).

Nachweis und Bestimmung geringer Arsenmengen.

Da durch die Arbeiten von Bertrand⁴⁾ und Gautier⁵⁾ das Vorkommen von geringen Mengen Arsen in organisierter Materie sichergestellt worden ist⁶⁾ 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, G. 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).

¹⁾ Halbliter-Weithalsflasche, durch deren doppelt gebohrten Kork ein mit Glasperlen oder zerstoßenen Glasscherben gefülltes Chlorcalciumrohr und das aus einer abgebrochenen 50-ccm-Pipette gebildete Absorptionsrohr geht. Die Pipette wird durch ein schwarzes Gummischlauchstück Glas an Glas mit dem Destillieraufsatz verbunden. Roter antimonhaltiger Gummi ist zu vermeiden. Als Aufsatz ist wohl auch ein zweimal rechtwinklig gebogenes, nicht zu enges Glasrohr verwendbar. Auch eine intakte 50-ccm-Pipette läßt sich benutzen, wenn deren Spitzenrohr bis an den Flaschengrund reicht.

²⁾ War der Verdampfungsrückstand farblos bzw. die Salpetersäure eisenfrei, so ist die Laugenbehandlung entbehrlich, und es wird direkt mit 20—25 ccm officineller verdünnter Schwefelsäure ohne Wasserzusatz in die Titrierflasche übergespült.

³⁾ Am. soc. 43, 182 (1921).

⁴⁾ C. r. 134, 1434 (1902).

⁵⁾ Gautier und Clausmann, C. r. 139, 101 (1904).

⁶⁾ Kunkel, Z. physiol. 44, 511 (1901). — Siehe auch Demigès, A. chim. phys. (8) 5, 559 (1905). — Schaefer, a. a. O.

- Bertrand, C. r. **137**, 266 (1903). — Bull. (3) **29**, 920 (1903). — A. 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, Soc. 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, G. **34**, I, 492 (1904).
- Trotman, Soc. Ind. **23**, 177 (1904).
- Strzyzowski, Öst. Ch. Ztg. **7**, 77 (1904). — Pharm. Post **39**, 677 (1906).
- Monthulé, A. 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. J. (4) **19**, 897 (1905).
- Mac Gowan und Floris, Soc. 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, A. chim. phys. (8) **7**, 523 (1906).
- Tarugi und Bigazzi, G. **36**, I, 359 (1906).
- Carlson, Z. physiol. **49**, 410 (1906).
- Chapman und Law, Analyst **31**, 3 (1906). — Z. ang. **20**, 67 (1907).
- Schaefer, A. 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, A. chim. anal. appl. **12**, 230 (1907).
- Salkowski, Z. physiol. **56**, 95 (1908).
- 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).
- Gaebel, Arch. **249**, 49, 241 (1911). — Ap. Ztg. **26**, 215 (1911).
- 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).
- Smith, U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem. Nr. 102, 5 (1914).
- Billeter, Z. anal. **54**, 190 (1915).
- Bulyghin, Bull. Soc. Rom. de Stiinte **23**, 195 (1915).
- Beck und Merres, Arb. Kais. Ges. **50**, 38 (1915).
- Meillère, J. pharm. et Chim. (7) **14**, 5 (1916).
- Vuaflart, Ann. fals. **9**, 272 (1916).
- Muttelot, Ann. fals. **9**, 326 (1916).
- Gautier und Clausmann, C. r. **165**, 11 (1917).
- Bruno, Ann. fals. **11**, 84 (1918).
- Collins, J. Ind. Eng. Ch. **10**, 360 (1918).
- Fühner, B. D. Pharm. Ges. **28**, 221 (1918).
- Billeter, Hel. **1**, 475 (1919).
- Duret, C. r. soc. biol. **81**, 737 (1919).
- Scheffler, Z. ang. **34**, 5 (1921).
- van Itallie, Ch. W. **18**, 247 (1921).
- Engleson, Z. physiol. **111**, 201 (1921).
- Keilholz, Ph. W. **58**, 1482 (1921).

Zur mikrochemischen Arsenbestimmung schließt Lieb¹⁾ nach Carius auf (bei 250—300°), dampft den Röhreninhalt ein, löst in Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur. Nach 12stündigem Stehen wird filtriert, mit 3 proz. Ammoniak und Alkohol gewaschen, geglüht, nochmals mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, wieder geglüht und gewogen. Man kann auch, wie bei der Phosphorbestimmung (S. 354), aufschließen.

Über Analyse der Molybdänsäurealkylarsinate siehe S. 346.

Faktorentabelle.

Gefunden		Gesucht	Faktor	2	3	4
$(\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})_2 = 380.9$		$\text{As}_2 = 150$	0.39380	0.78761	1.18141	1.57522
5	6	7	8	9	log	
1.96902	2.36282	2.75663	3.15043	3.54424	0.59528 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 310.7$	$\text{As}_2 = 150$	0.48275	0.96550	1.44825	1.93100	2.41375
	6	7	8	9	log	
	2.89650	3.37925	3.86200	4.34475	0.68372 — 1	

4. Barium Ba = 137.4.

Die Bariumbestimmung selbst wird wohl kaum Schwierigkeiten machen²⁾; bei der Verbrennung phosphorhaltiger Bariumsalze können sich indessen, wie Haiser³⁾ 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 [Liebig⁴⁾].

Hlasiwetz⁵⁾ übergießt 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 Schotten⁶⁾ 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

¹⁾ Abderhalden, Bioch. Handlex. **9**, 727 (1919).

²⁾ Über einen Fall, wo die Metallbestimmung unbefriedigende Resultate gab, siehe Biltz, B. **44**, 293 (1911).

³⁾ M. **16**, 194 (1895). ⁴⁾ A. **62**, 317 (1847).

⁵⁾ A. **102**, 157 (1857). — Auch Bariumpikrat ist explosiv: Silberrad und Philips, Soc. **193**, 481 (1908). ⁶⁾ Z. physiol. **10**, 178 (1886).

Flüssigkeit 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 in das zuerst verwendete Becherglas, das noch Spuren Bariumcarbonat enthalten kann, und fällt endlich das Barium als Sulfat.

Siehe auch unter „Calcium“ S. 326.

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 [Cahours¹].

Berylliumacetylaceton²) ist schon bei 100° unzersetzt flüchtig, und Berylliumacetat sublimiert bei 300°³).

Zur Analyse von Salzen des Berylliums mit organischen Säuren⁴) 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 Berylliumsalze⁵).

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 verläuft¹⁾. Zur Analyse der Bleisalze von Sulfosäuren geht Obermiller²⁾ folgendermaßen vor:

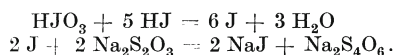
Die Substanz wird zuerst vorsichtig im Porzellantiegel mit wenig Wasser durchfeuchtet und dann allmählich mit etwa 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, so daß sich nur mäßige Reaktion bemerkbar macht. Sodann werden 1—2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Wenn sich alles Blei in Sulfat verwandelt hat und keine Knöllchen mehr vorhanden sind, werden noch weitere 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt, wobei nach jedem Tropfen abgewartet werden muß, bis die Reaktion wieder nachgelassen hat. Schließlich wird sehr vorsichtig mit der Stichflamme angewärmt, um die Nitrierung zu Ende zu führen. Wenn keine roten Dämpfe mehr entweichen, wird im Sandbad, zuerst bei bedecktem Tiegel, weiter erhitzt, bis die Verkohlungsreaktion, die oft nur wenige Sekunden dauert, vorüber ist. Dann wird bei offenem Tiegel abgeraucht und zuletzt noch 15 bis 20 Minuten geglüht.

Wenn bei beginnendem Glühen der Rückstand nicht sehr rasch ziemlich rein weiß wird, so ist dies ein Zeichen dafür, daß teilweise Reduktion zu Schwefelblei stattgefunden hat, das sich dann in der kompakten Masse nicht mehr in Bleisulfat verwandeln läßt. Siehe hierzu (betr. der Schwefelbestimmung) auch S. 300.

Eu wes³⁾ benutzt zur Analyse löslicher Bleisalze die Methode von Rupp⁴⁾.

Die wäßrige Lösung des Salzes wird in einen 200-ccm-Meßkolben gebracht, 25 ccm Jodatlösung zugefügt, der Kolben bis zur Marke gefüllt, durch ein trocknes Filter filtriert und nach dem Verwerfen der ersten Tropfen 50 ccm des Filtrats zur Lösung von 1 g Jodkalium in 50 ccm Wasser, das einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure enthält, gegeben. Nach einer halben Stunde wird titriert.

Die Jodatmessung erfolgt im Sinne der auf 1⁰/₁₀₀ genauen, von Fessel⁵⁾ eingehend untersuchten Reaktion:



Die als Fällungsreagens dienende ca. 2 proz. Kaliumjodatlösung wird als empirische Maßflüssigkeit mithergestellt. Das in dem Handelspräparat stets enthaltene Bariumjodat kann leicht durch mehrmalige Filtration durch ein doppeltes Filter entfernt werden. Um den J₂O₅-Gehalt bzw. den Thiosulfatwert der Lösung mit der erforderlichen höchsten Genauigkeit zu bestimmen, werden 5 ccm der Jodatlösung in einen durch Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben gegeben, der etwa 50 ccm Wasser, 1—2 g Jodkalium und ca. 10 ccm verdünnte Schwefelsäure enthält. Nach ca. 5 Minuten langem Stehen erfolgt die Titration des ausgeschiedenen Jods mit ²/₁₀-Thiosulfatlösung. Als Indicator leistet eine 2 proz. Lösung von „löslicher Ozonstärke“ die besten Dienste.

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. 342.

²⁾ B. 40, 3645 (1907). ³⁾ Rec. 28, 302 (1909). ⁴⁾ Arch. 241, 436 (1903).

⁵⁾ Z. an. 23, 67 (1884).

Zur Analyse der aromatischen Bleiverbindungen löst Polis¹⁾ die Substanz unter Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure (20 ccm) und läßt dann aus einer Bürette einige Kubikzentimeter konzentrierte Chalmärlösung vorsichtig hinzutropfen. Zunächst scheidet sich braunes Mangansuperoxyd aus, das sich durch weiteres Erhitzen unter teilweiser Bildung von Manganoxysulfat löst, das sich durch intensiv rote Färbung kundgibt. Setzt man die Erhitzung weiter fort, so verschwindet diese Farbe unter Bildung von Manganosulfat. 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.

Über die Analyse der Bleitetraalkyle und ähnlicher Verbindungen äußern sich Grüttner und Krause²⁾ folgendermaßen:

Die Verbrennung muß bei sämtlichen Verbindungen außerordentlich langsam, anfangs im Luftstrom, erst zum Schluß im Sauerstoffstrom ausgeführt werden. Auch bei großer Vorsicht erfolgt bisweilen Verpuffung. Am besten wägt man die Substanz in ein 2 mm weites Röhrchen ein unter Vermeidung einer capillaren Spitze, da sich sonst, besonders bei den höher siedenden Verbindungen, geringe Mengen der Verbrennung entziehen.

Die Bleibestimmung muß bei den niedriger siedenden Verbindungen nach dem Verfahren von Carius ausgeführt werden, wobei man nur etwa 68proz. Salpetersäure verwendet. Zur Vermeidung des Springens werden die Röhren erst 12 Stunden aufrechtstehend auf 150° erhitzt, abgeblasen und weitere 12 Stunden in gewöhnlicher Weise auf 200°. Bei den höher siedenden Verbindungen kann das Verfahren von Polis³⁾ mit gutem Erfolg angewendet werden, einfacher ist indes folgende Methode:

Die Substanz wird im Kölbchen in der etwa 10fachen Menge reinen Tetrachlorkohlenstoffs gelöst und anfangs unter Kühlung mit einem großen Überschuß einer 10proz. Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Masse wird auf dem Wasserbad bis nahe zur Trockne eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, gut abgekühlt, auf dem Gooch tiegel filtriert und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Der Niederschlag ist reines Bleibromid.

Das phenyl- und α -naphthylcarbithiosaure sowie das äthylcarbithiosaure Blei wird mit Salpetersäure im Rohr aufgeschlossen, worauf mit Schwefelsäure gefällt wird⁴⁾. Oder man verascht vorsichtig im Porzellantiegel und raucht den Rückstand wiederholt mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich mit Schwefelsäure und Ammoniumnitrat ab⁵⁾.

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 geschlossenen Rohr verbrennen [Skraup⁶⁾].

Explosive Bleisalze sind auch wiederholt beobachtet worden, so von Steinkopf⁷⁾ und von Tschirch und Stevens⁸⁾ sowie Silberrad und

¹⁾ B. **20**, 718 (1887). — Vgl. B. **19**, 1024 (1886). ²⁾ B. **49**, 1130 (1916).

³⁾ Siehe auch B. **50**, 1566 (1917).

⁴⁾ Pohl, Diss. Berlin (1907), 19, 30, 49. — Rindl und Simonis, B. **41**, 838 (1908).

⁵⁾ Höhn und Bloch, J. pr. (2) **82**, 490, 505 (1910).

⁶⁾ M. **9**, 787 (1888). ⁷⁾ B. **37**, 4627 (1904). ⁸⁾ Arch. **243**, 509 (1905).

Philips¹⁾ und Benary²⁾). Man dampft sie zur Analyse wiederholt vorsichtig mit verdünnter³⁾ Schwefelsäure ein. — Nachweis und Bestimmung von Blei in organischem Material: Erlenmeyer, Bioch. **56**, 330 (1913). — Schumm, Z. physiol. **118**, 189 (1922).

Siehe auch die Methoden von Halenke und Gras und Gintl, S. 387. — Über die Analyse schwefelhaltiger organischer Bleisalze siehe S. 298.

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	

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 —	

7. Bor B = 10.

Verbrennungen borhaltiger Verbindungen mit Kupferoxyd fallen, wie Frankland⁴⁾ gefunden hat, nicht ganz befriedigend aus, weil etwas Borsäure sich verflüchtigt⁵⁾, während andererseits die geschmolzene Borsäure Kohleteilchen einhüllt und deren Verbrennung hindert.

Landolph legt deshalb⁶⁾ dem Kupferoxyd einige Zentimeter Bleichromat vor, dessen vorderster Teil aber nur mäßig erwärmt wird, um der Verflüchtigung von Borsäure vorzubeugen.

Wie Westram⁷⁾ 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 Kaliumchromat⁸⁾. Außerdem wird an Stelle des Kupferoxyds Bleichromat verwendet. Man erhitzt im Quarzrohr⁹⁾.

Zur Borbestimmung werden aliphatische Substanzen¹⁰⁾⁹⁾ mit konzentrierter Salpetersäure im Rohr auf 100—230° 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. Oder man verfährt nach S. 323.

¹⁾ Soc. **93**, 485 (1908). ²⁾ B. **43**, 1954 (1910).

³⁾ Siehe auch Gutbier und Wißmüller, J. pr. (2) **90**, 498 (1914).

⁴⁾ A. **124**, 134 (1862). ⁵⁾ Siehe auch Chaudhuri, Soc. **117**, 1082 (1920).

⁶⁾ B. **12**, 1586 (1879).

⁷⁾ Diss. Berlin (1907), 30. — Grün, M. **37**, 414 (1916). — Stadler, Diss. Prag (1920).

⁸⁾ Kaliumpyrochromat: Dimroth und Faust, B. **54**, 3029 (1921).

⁹⁾ Krause und Nitsche, B. **54**, 2788 (1921).

¹⁰⁾ Landolph, B. **12**, 1586 (1879).

Aromatische Borverbindungen werden¹⁾ im zugeschmolzenen Rohr mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt und die gebildete Borsäurelösung abfiltriert. In dieser Lösung wird das Bor nach Marignac²⁾ 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 Substanz³⁾ 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 Hillringhaus⁴⁾ folgendermaßen: In einen gewogenen großen Porzellantiegel wird Magnesia gebracht, bis zu konstantem Gewicht geglüht, die Substanz hinzugefügt 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 empfiehlt⁵⁾ Natriumwolframat als borsäurebindendes Mittel.

5—6 g reines Salz werden im Platintiegel zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Schmelze wird in der gerade erforderlichen Menge heißen Wassers gelöst, die Substanz hineingeschüttet und nun im offenen Tiegel eingedampft und vorsichtig zum Schmelzen gebracht, schließlich bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Halogenhaltige Substanzen lassen sich nach diesem Verfahren nicht analysieren.

Zur Borbestimmung in fluor- und borhaltigen Verbindungen⁶⁾ wird erst (nach S. 335) 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 beigemischt ist, um die Borsäure in borsaures Magnesium überzuführen. Die Menge der Magnesia muß mindestens das Vierfache der Borsäure betragen. Man dampft 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 getrocknet, zusammen mit der Filterasche in einen Porzellantiegel gebracht, geglüht und gewogen. Man löst hierauf das Gemenge von borsaurem Magnesium und Magnesia in Salzsäure, 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 Gewichts Differenz gibt die Menge der Borsäure. Resultate genau.

Um die chlorhaltigen Einwirkungsprodukte von Bortrichlorid auf 1.3-Diketone zu analysieren, erhitzt Westram⁷⁾ einige Stunden mit rauchender

¹⁾ Michaëlis, B. **27**, 255 (1894). ²⁾ Z. anal. **1**, 405 (1862).

³⁾ Thévenot, Diss. Rostock (1894), 26.

⁴⁾ A. **315**, 41 (1901). — Stadler, Diss. Prag (1920).

⁵⁾ Diss. Berlin (1907), 32. ⁶⁾ Landolph, B. **12**, 1586 (1879).

⁷⁾ Diss. Berlin (1907), 34.

Salpetersäure im Einschlußrohr auf 300°¹⁾. Man neutralisiert dann mit Soda und setzt wieder Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaktion, die auch nach 10 Minuten langem Kochen am Rückflußkühler vorhanden bleiben muß.

Die nun folgende Titration wird man am besten nach Bertram und Agulhon²⁾ ausführen. — Siehe auch Krause und Nitsche a. a. O.

Man setzt tropfenweise eine Lösung von 10 proz. Jodkalium und 4 proz. Kaliumjodat zu, nimmt die Jodfärbung durch etwas pulverisiertes Hyposulfit weg und läßt gegen reine trockne Borsäure eingestelltes Barytwasser zufließen; Indicator Phenolphthalein. Man setzt jetzt abwechselnd kleine Mengen reinen Mannit und Barytwasser zu, bis die rosa Färbung auch bei weiterem Zusatz von Mannit bestehen bleibt.

Auf dieselbe Art analysieren Stock und Zeidler das Boraethyl¹⁾.

Nachweis von sehr kleinen Mengen Bor im Organismus: Bertram und Agulhon, Bull. (4) 7, 90 (1910). — 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 Werner³⁾.

Analyse von Boressigestern: Dimroth und Faust, B. 54, 3027 (1921).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Mg ₂ P ₂ O 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 ₂ O 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.

Zur Cadmiumbestimmung in Cadmiumdialkyl⁴⁾ wird die Substanz in ein 4 mm weites, mit Kohlendioxyd gefülltes und mit Glasstopfen versehenes Röhrchen eingewogen. Dieses wird in einer Platinschale unter absolutem Alkohol geöffnet und entleert. Das Cadmiumalkyl sinkt unverändert zu Boden. Beim Umrühren erfolgt klare Lösung. Zu dieser werden vorsichtig 20 cem 10 proz. Schwefelsäure gefügt, wobei unter ruhiger Gasentwicklung ein weißer Niederschlag entsteht. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Abkühlen wird mit 20 cem verdünnter Salpetersäure versetzt und nach dem Eindampfen und Abrauchen das Cadmium als Sulfat zur Wägung gebracht.

Die Verbrennungen werden anfangs im Stickstoffstrom, erst nach erfolgter Zersetzung der Substanz im Luft- bzw. Sauerstoffstrom ausgeführt.

¹⁾ B. 54, 537 (1921). ²⁾ Bull. (4) 7, 125 (1910). ³⁾ Soc. 85, 1450 (1904).

⁴⁾ Krause, B. 50, 1819 (1917).

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.

Fresenius¹⁾ 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 Hlasiwetz²⁾ 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 angeben³⁾, erhält man aber noch genauere Resultate, wenn man das als Carbonat gefällte Produkt vom Filter in eine Platinschale spült, zur Trockne dampft und glüht. Gleiches gilt von der Bestimmung des Zinks.

Gelegentlich wird das Cadmium auch als Sulfid gefällt⁴⁾. Um vollständige Fällung zu erzielen, muß man mit ziemlich verdünnten und nur schwach angesäuerten Lösungen arbeiten, oder man fällt⁵⁾ in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelammonium.

Kunz-Krause und Richter⁶⁾ zersetzten das Cadmiumcyclogallipharat durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, filtrierten von der abgetrennten Cyclogallipharsäure und fällten im Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Das Cadmiumsulfid wurde im Goochtiegel gesammelt, bei 100° getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und wieder getrocknet.

Victor J. Meyer⁷⁾ empfiehlt, das Cadmiumsalz mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel abzurauchen. Erhitzt man nicht zu hoch, nur bis zur beginnenden Rotglut (600°), so erhält man gute Resultate⁸⁾.

Auch Baubigny⁹⁾ 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, dampft wiederholt ein¹⁰⁾ und versacht vorsichtig.

Kiliani befürwortet sehr die Methode von Miller und Page¹¹⁾, die er folgendermaßen ausführt¹²⁾.

Auf je 0.21 g Cadmium (im Salz) sollen 150 g ursprünglicher Lösung genommen und hierauf 35 ccm Ammoniumphosphatlösung, enthaltend 2.9 g Ammoniumphosphat, zugegeben werden. Letztere Lösung wird vor der Anwendung mit 1 Tropfen Phenolphthalein (1 proz. Lösung in 60 proz. Alkohol) und dann mit Ammoniak versetzt, bis gerade eine Spur von Rötung eintritt. Leicht lösliche Cadmiumsalze werden direkt in Wasser, schwerlösliche nach

¹⁾ Analyse **1**, 346. ²⁾ A. **122**, 104, Anm. (1862).

³⁾ A. **134**, 273, Anm. (1865). — Mayer, Diss. Göttingen (1907), 40.

⁴⁾ Löhr, A. **261**, 56 (1891). — Andreasch, M. **21**, 290 (1900).

⁵⁾ Milone, G. **15**, 219 (1885). ⁶⁾ Arch. **245**, 33 (1907).

⁷⁾ Diss. Berlin (1905), 33. ⁸⁾ Siehe auch Mylius und Funk, B. **30**, 824 (1897).

⁹⁾ C. r. **142**, 959 (1906). ¹⁰⁾ Wöhler und Martin, B. **50**, 589 (1917).

¹¹⁾ Z. an. **28**, 233 (1901). ¹²⁾ Arch. **254**, 293 (1916). — B. **49**, 720 (1916); **55**, 496 (1922).

Zusatz der berechneten Menge 2 proz. Salzsäure (nötigenfalls unter Erwärmen) und nachträglicher Verdünnung mit Wasser auf das vorgeschriebene Volumen gebracht; dann fügt man, falls Salzsäure nötig war, die dieser entsprechende (kleine) Menge Ammoniak und schließlich die Phosphatlösung hinzu. Der anfangs flockige, amorphe Niederschlag verwandelt sich über Nacht in prächtige, perlmutterglänzende, blättrige Krystalle, die mit größter Leichtigkeit verlustlos auf ein im Vakuum getrocknetes gewogenes Filter zu bringen sind, hier mit 1 proz. Ammoniumphosphatlösung, dann mit 60 proz. Alkohol (bis zur völligen Entfernung von PO_4 oder Cl), schließlich mit 95 proz. Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Miller und Page trocknen bei $100-103^\circ$. Witt¹⁾ fällt das Cadmium elektrolytisch.

Bei den Knallsäurederivaten kann nach Wöhler und Martin²⁾ die Cadmiumbestimmung elektrolytisch aus Cyankaliumlösung nicht direkt erfolgen, obwohl sonst diese Methode der Cadmiumbestimmung, wovon die Autoren sich überzeugten, ausgezeichnet ist, weil der Knallsäurerest infolge kohlenstoffhaltiger Abscheidungen zu hohe Resultate veranlaßt.

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 = 208.5	Cd = 112.4	0.53919	1.07838	1.61758	2.15677	2.69596
	6	7	8	9	log	
	3.23515	3.77434	4.31354	4.85273	0.73174 — 1	

9. Caesium Cs = 133.

Caesiumsalze werden, ebenso wie Rubidiumsalze, meist mit Schwefelsäure verascht und das Caesium als Sulfat gewogen³⁾.

¹⁾ B. 48, 771 (1915). ²⁾ B. 50, 589 (1917).

³⁾ Salway, Diss. Leipzig (1906), 39. — Flade, Diss. Leipzig (1909), 24, 30, 32. — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), 31, 32.

Willstätter und Fritzsche¹⁾ bestimmen das Metall als Chlorid, Windaus²⁾ als Caesiumplatinchlorid, Cs_2PtCl_6 . — Windaus erklärt diese Bestimmungsart, auch für Rubidium, für die beste³⁾.

Das Caesium-(Rubidium-)salz wird in wenig salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit einem geringen Überschuß konzentrierter Platinchloridlösung versetzt. Hierbei fällt das Chloroplatinat in kristallisierter, leicht filtrierbarer Form aus. Durch nachträglichen Zusatz von absolutem Alkohol wird die Fällung vollständig. Man wäscht auf dem Goochtiiegel mit Alkohol und trocknet bei 105° .

Caesiumpikrat explodiert beim Erhitzen⁴⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Cs}_2\text{SO}_4 = 362$	$\text{Cs}_2 = 266$	0.73469	1.46937	2.20406	2.93874	3.67343
	ϵ	7	8	9	log	
	4.40811	5.14280	5.87748	6.61217	0.86610 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{CsCl} = 168.5$	$\text{Cs} = 133$	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
$\text{Cs}_2\text{PtCl}_6 = 673.5$	$\text{Cs}_2 = 266$	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 $\text{Ca} = 40$.

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 gewaschenen 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.

Dieses Verfahren ist auch für andere, z. B. Kupfersalze, empfehlenswert⁵⁾.

¹⁾ A. **371**, 84 (1910). ²⁾ B. **41**, 2563, 2565 (1908). ³⁾ B. **42**, 3775 (1909).

⁴⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 477 (1908).

⁵⁾ Kiliani, B. **19**, 229 (1886). — Kiliani und Loeffler, B. **37**, 3614 (1904). — Kiliani, B. **41**, 123 (1908).

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. Fischer¹⁾ zur Untersuchung der Trioxylglutarsäure verfahren.

Das gepulverte Calciumsalz wird in verdünnte Oxalsäurelösung eingetragen, 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 wieder in verdünnter Salzsäure und fällt mit Ammoniumacetat und Oxalat nochmals aus. Dann wird zur Gewichtskonstanz geglüht²⁾.

Für physiologische Untersuchungen schließt Aron³⁾ mit Salpeterschwefelsäure auf und scheidet das Calciumsulfat durch Alkohol ab. Die Lösung verdünnt man mit etwas Wasser, verjagt die Salpetersäure durch kurzes Aufkochen, spült 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 80–90 proz. 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. 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 Phosphorsäure und Alkalien bestimmen.

Nach Gutmann⁴⁾ ist das Aronsche Verfahren nur dann anwendbar, wenn die Menge der Alkalien eine bestimmte Konzentration nicht überschreitet, da anderenfalls Alkalien bei der Alkoholfällung mitgerissen werden. Haben die organischen Flüssigkeiten großen Aschegehalt, so backen zudem die Sulfate 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 96 proz. Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird eine halbe Stunde mit 200 ccm 10 proz. Sodalösung gekocht, dann in 50 proz. Essigsäure gelöst, gekocht, mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, mit Ammoniumoxalat gefällt und als Calciumoxyd gewogen.

Das Calciumpikrat explodiert beim Erhitzen sehr heftig⁵⁾.

Über die Elementaranalyse von Calciumsalzen siehe S. 195.

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	

¹⁾ B. **24**, 1842 (1891). ²⁾ Willstätter und Lüdecke, B. **37**, 3756, Anm. (1904).

³⁾ Bioch. **4**, 268 (1907).

⁴⁾ 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.

⁵⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 479 (1908).

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 umgewandelt¹⁾.

In den Doppelverbindungen des Certetrachlorids reduziert Koppel²⁾ die in Wasser gelösten Substanzen mit Wasserstoffsperoxyd, schwefliger Säure oder Oxalsäure, fällt das Cer als Oxalat und führt es durch Glühen in Dioxyd über.

Cerpikrat explodiert beim Erhitzen³⁾.

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 Chromverbindungen⁴⁾ müssen durch konzentrierte Salpetersäure zersetzt werden.

Im ersteren Fall hat man manchmal schlechte Resultate.

Es ist daher sicherer, das Salz mit Alkohol und Salzsäure zu erwärmen und, nach dem Verdünnen, Wegkochen des Alkohols und eventuellem Filtrieren, das Chrom mit Ammoniak in üblicher Weise zu bestimmen [Hunke⁵⁾].

Explosives Chromat: Hoogewerff und van Dorp, Rec. **1**, 13 (1882).

Über die Analyse komplexer Chromoxalate: Rosenheim, Z. an. **11**, 200 (1896). — Elementaranalyse chromorganischer Verbindungen: Hein, B. **54**, 1930 (1921).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Cr ₂ O ₃ = 152.2	Cr ₂ = 104.2	0.68463	1.36925	2.05388	2.73850	3.42313
	6	7	8	9	log	
	4.10775	4.79238	5.47700	6.16163	0.83545 — 1	

¹⁾ Erdmann und Nieszytka, A. **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). — Gsch, M. **21**, 108 (1900).

⁵⁾ Diss. Marburg (1904), 32.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152.2$	$(\text{CrO}_3)_2 = 200.2$	1.31538	2.63075	3.94613	5.26150	6.57688
	6	7	8	9	log	
	7.89225	9.20763	10.52300	11.83838	0.11905	

13. Eisen = Fe 56.0.

Beim Veraschen organischer Eisenverbindungen hinterbleibt Eisenoxyd. Man erhitzt im anfangs bedeckten¹⁾ Platintiegel, erst gelinde, schließlich stark, bis zur Gewichtskonstanz. Der Rückstand wird nochmals mit Salpetersäure abgeraucht²⁾.

Es sind auch flüchtige Eisenverbindungen bekannt geworden.

In solchen bestimmt man nach Bishop, Claisen und Sinclair³⁾ 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 [Socin⁴⁾].

Die organische, phosphorsäurehaltige Substanz (Harn, Kot, Eidotter, Serum usw.) wird in einer Platinschale mit Natriumcarbonatlösung⁵⁾ 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.

Das Gemisch wird auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren soweit wie möglich eingedampft und im Trockenkasten bei ca. 120° getrocknet. Hierauf wird mit einem Bunsenbrenner bei beginnender Rotglut verkohlt. Man beginnt am besten am oberen Rand des Gefäßes und geht langsam zum Boden herab; auf diese Weise wird das gefährliche Übersäumen gänzlich vermieden. Ist kein weiteres Verbrennen 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 wird eingäschert, 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 rückstandsfrei abläuft, im Trockenkasten bei 120° getrocknet, der Niederschlag

¹⁾ Siehe dazu Weinland und Herz, A. **400**, 262 (1913).

²⁾ Kunz-Krause und Richter, Arch. **245**, 40 (1907).

³⁾ A. **281**, 341, Ann. (1894). ⁴⁾ Z. physiol. **15**, 102 (1891).

⁵⁾ Um die Bildung von Pyrophosphorsäure zu vermeiden.

vom Filter möglichst entfernt, das Filter in einem Porzellantiegel verbrannt, der Niederschlag dazugegeben und geglüht, dann als Phosphat gegeben.

Röhm ann und Steinitz¹⁾ oxydieren die organische Substanz nach der Methode von Neumann²⁾, indem sie mit konzentrierter Schwefelsäure und mehreren Portionen Ammoniumnitrat (im ganzen etwa ebenso viele Gramme als Kubikzentimeter der Säure) 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 sechsständigem Stehen in der Wärme, auf einem aschenfreien Filterchen gesammelt, wobei zuerst die über dem Niederschlag stehende klare Lösung, dann der Niederschlag selbst auf das Filter gebracht wird. Bedient man sich geringer Druckdifferenz, so kann man die ganze Flüssigkeit binnen weniger Minuten filtrieren. Der Filterinhalt wird 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 größeren 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 eingeeengt. Sie wird nun gleichfalls in die Platinschale gebracht und 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 herausgefischt³⁾ 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 $\frac{3}{4}$ Stunden den Harn aufgeschlossen, so wird in gleicher Weise weiter verfahren wie bei anderen Substanzen.

Jodometrische Bestimmung des Eisens⁴⁾ unter Benutzung der „Säuregemischveraschung“⁵⁾.

Erfordernisse.

1. Eisenchloridlösung, enthaltend 2 mg Eisen in 10 ccm. Sie wird hergestellt, indem man 20 ccm der Fresenius'schen Eisenchloridlösung⁶⁾,

¹⁾ Z. anal. **38**, 433 (1899). ²⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol. **1897**, 556. — Siehe S. 388.

³⁾ Sicherer ist es wohl, das Zink vollständig zu lösen. Vgl. Mitscherlich, J. pr. (1) **86**, 3 (1862).

⁴⁾ Siehe auch Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt., **1902**, 362. — Z. physiol. **37**, 120 (1902); **43**, 33 (1904). — Glikin, B. **41**, 911 (1908). — Berg, Ch. Ztg. **41**, 50 (1917). ⁵⁾ Siehe S. 388 f.

⁶⁾ Quant. Anal. **1**, 288. — Auch von Kahlbaum - Berlin zu beziehen.

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. $\frac{1}{250}$ normal. Man löst 40 g Natriumthiosulfat in 1 l Wasser. Aufbewahrung in brauner Flasche. Diese sehr haltbare Lösung verdünnt man für den Verbrauch von ca. einer Woche auf das 40fache.

3. Stärkelösung. 1 g löslicher Stärke (von Schering) wird 10 Minuten 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 1 l 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. 389 aufgeschlossene Lösung wird mit Wasser verdünnt, 20 ccm Zinkreagens und hierauf unter Abkühlen Ammoniak zugefügt, bis der weiße Niederschlag gerade verschwindet¹⁾, 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 3½ cm Radius benutzt. Das Filtrat darf mit Salzsäure und Rhodankalium keine Eisenreaktion geben, widrigenfalls das Kochen fortgesetzt werden muß.

Der gut gewaschene Niederschlag wird in verdünnter, heißer Salzsäure gelöst, mit Ammoniak 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 letzteren 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

¹⁾ Enthält die Aschenlösung Erdalkaliphosphate in größerer Menge, so bleibt natürlich der weiße Niederschlag bestehen. In diesem Fall muß man mit Lackmuspapier als Indicator 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).

dem Zinkreagens zugeben, um vollständige Jodabscheidung zu erhalten, was natürlich bei der Berechnung berücksichtigt werden muß.

Ripper¹⁾ bestimmt den Eisengehalt in Pflanzen- und Tieraschen maßanalytisch durch Titration des in Eisenchlorid verwandelten Metalls mit Jodkaliumlösung nach einer von Schwarzer²⁾ 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 50–60° erhitzt. Man titriert dann mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfat- und Stärkelösung.

Bei Gegenwart von Mangansalzen ist diese Methode nicht anwendbar.

Auch Weinland und Herz³⁾ 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 $\frac{n}{20}$ -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).

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 Weißzwange, *Z. Unters. Nahr. Gen.* **23**, 514 (1912).

In den Eisenchloriddoppelsalzen der Piryliumverbindungen bestimmen Decker und v. Fellenberg⁴⁾ 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 Mc Kenzie Angaben⁵⁾.

Auch explosive Eisensalze kommen vor. Ein derartiges Salz der Formel $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{ONC})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 Salpeter-

¹⁾ *Ch. Ztg.* **18**, 133 (1894). ²⁾ *J. pr.* (2) **3**, 139 (1871).

³⁾ *A.* **400**, 219 (1913). — Beck, *Ch. Ztg.* **37**, 1330 (1913). — *Z. an.* **80**, 427 (1913). — Weinland und Bäßler, *Z. an.* **96**, 122 (1916).

⁴⁾ *A.* **356**, 291, Anm. (1907). ⁵⁾ *Am.* **50**, 309 (1913).

säure aufgelöst und das Eisen und Natrium auf gewöhnlichem Weg (als Fe_2O_3 und Na_2SO_4) bestimmt¹⁾).

Bestimmung des Eisens als Metall: Wagener und Tollens, B. **39**, 413 (1906).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	$\text{Fe}_2 = 112$	0.70000	1.40000	2.10000	2.80000	3.50000
	6	7	8	9	log	
	4.20000	4.90000	5.60000	6.30000	0.84510 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{FePO}_4 = 151$	$\text{Fe} = 56$	0.37086	0.74172	1.11258	1.48344	1.85431
	6	7	8	9	log	
	2.22517	2.59603	2.96689	3.33775	0.56921 — 1	

14. Erbium Er = 167.7.

Antipyrinerbiumnitrat geht durch Glühen in Er_2O_3 über²⁾).

15. Fluor F = 19.

Bei der Verbrennung der Alkylzinnfluoride wurden die flüchtigen Fluoride unter Verzicht auf die Wasserstoffbestimmung durch eine in das kaltgehaltene Ende des Verbrennungsrohrs eingebrachte 10 cm lange Schicht feuchter Glaswolle zurückgehalten und die Gase durch ein langes Chlorcalciumrohr wieder getrocknet. Zur Fluorbestimmung wurde in heißem Methylalkohol unter Zusatz von wäßrigem Ammoniak gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und unter zeitweiligem Ersatz des Ammoniaks 30 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierauf wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, filtriert, mit viel essigsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und in gewohnter Weise zur Wägung gebracht³⁾).

Die Elementaranalyse fluorhaltiger aromatischer Substanzen läßt sich nach Wallach und Heusler⁴⁾ bei Anwendung von Bleichromat ohne Schwierigkeiten ausführen.

Zur Analyse von Fluorbenzol wird die Substanz mit trockenem Benzol verdünnt und nach dem Zufügen von Natriumdraht im geschlossenen 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 Alkoholat in der Schale abgebrannt und der Rückstand nach Fresenius⁵⁾ verarbeitet.

¹⁾ A. **280**, 337 (1894). ²⁾ Kolb, Z. an. **83**, 145 (1913).

³⁾ Krause, B. **51**, 1451 (1918). ⁴⁾ A. **243**, 243, Anm. (1888).

⁵⁾ Quant. Anal., 6. Aufl., **1**, 428.

Auch für den qualitativen Nachweis von Fluor in organischen Substanzen wird das metallische Natrium meist zu verwerfen sein, wengleich zu berücksichtigen bleibt, daß z. B. in den Diphenylverbindungen das Fluor erheblich fester gebunden ist als in den Benzolderivaten.

In der o.o-Fluornitrobenzoesäure konnte übrigens van Loon¹⁾ 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 erkennen²⁾.

Durch die Elementaranalyse kann nicht entschieden werden, ob eine Oxy- oder eine Fluornitrobenzoesäure vorliegt; ist doch die Hydroxylgruppe (=17) fast ebenso groß 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 sie in allen Teilen des Apparats herrscht, damit sich keine Anteile der Fluorverbindung unzersetzt verflüchtigen können.

Dies ist bereits Beckmann³⁾ 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 von 40 cm Länge und 4—5 mm lichter Weite, dessen eines Ende mit Silberlot verschlossen wird [Hans Meyer und Hub⁴⁾].

Das Rohr wird mit schwach nach aufwärts gerichtetem Ende auf zwei Träger gelegt und mittels starker Spaltbrenner, langsam vom offenen Ende vorwärtsschreitend, im ganzen 2 Stunden auf Gelbglut erhitzt.

Nach dem Erkalten wird das Fluorkalium in bekannter Weise bestimmt.

Ein Rohr hält mindestens ein Dutzend Bestimmungen aus.

Fluorhaltige Derivate von Eiweißkörpern untersuchen Blum und Vaubel⁵⁾ durch Schmelzen der Substanz mit Ätznatron und Salpeter im Nickeltiegel, Lösen, Filtrieren, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorbarium. Der 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.

¹⁾ Diss. Heidelberg (1896), 17.

²⁾ Siehe auch V. Meyer und van Loon, B. **29**, 841 (1896).

³⁾ Rec. **23**, 239 (1905).

⁴⁾ M. **31**, 933 (1910). — Slothouwer Rec. **33**, 327 (1914).

⁵⁾ J. pr. (2) **57**, 383 (1898).

Die Derivate der Fettreihe geben viel leichter ihr Fluor ab¹⁾ als die aromatischen Substanzen. So zersetzen sich die von Landolph²⁾ untersuchten Fluorborverbindungen schon in Berührung mit wäßriger Chlorcalciumlösung.

Die Substanz wird in kleine Röhren eingefüllt, die auf beiden Seiten ausgezogen sind. Das eine Ende wird abgeschnitten und das Röhren sogleich bis auf den Boden einer etwas weiteren Probierröhre, die mit Chlorcalciumlösung gefüllt ist, eingetaucht. Beim nachherigen vorsichtigen Erhitzen mischt sich die Substanz allmählich mit der Lösung und wird unter Bildung von Fluorcalcium und Borsäure zerlegt. Man gießt die Flüssigkeit, nachdem das Röhren gehörig mit Wasser ausgespült worden ist, in eine Porzellanschale, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und erhitzt einige Zeit zum Sieden, um sicher zu sein, daß die Zersetzung vollständig ist. Man filtriert vom unlöslichen Fluorcalcium und wäscht mit Wasser, bis salpetersaures Silber keine Trübung mehr hervorbringt. Um das während des Erhitzens gebildete kohlen saure Calcium zu entfernen, setzt man dem Waschwasser etwas Essigsäure oder Salpetersäure zu. Das Fluorcalcium wird hierauf getrocknet, geglüht und gewogen.

In ähnlicher Weise untersucht Meslans³⁾ 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 Essigsäure auf, verjagt die Essigsäure auf dem Wasserbad, löst das Calciumacetat in heißem Wasser, dekantiert, filtriert, wäscht, trocknet und glüht.

Die Verbrennung wird, ebenso wie von Moissan beim Methylfluorid⁴⁾ und Äthylfluorid⁵⁾, in einer Kupferröhre, die mit einer Mischung von 80 Teilen Kupferoxyd und 20 Teilen Bleioxyd gefüllt war, im Sauerstoffstrom vorgenommen. Die Enden der Röhre tragen Bleischlangenkühlrohre. Mittels Korkstopfen sind einerseits die Absorptionsgefäße, andererseits das Zuführungsrohr für das Fluoralkyl angefügt, das langsam über die dunkelrotglühende Oxydschicht geleitet wird. Schließlich wird 25 Minuten Sauerstoff eingeleitet.

Die Bestimmung des Fluors in gasförmigen organischen Fluorverbindungen bewirkt Meslans⁶⁾ durch Oxydation mit Sauerstoff. Bei Vorhandensein genügender Mengen Wasserstoff wird das gesamte Fluor in Fluorwasserstoffsäure verwandelt. Diese läßt sich titrimetrisch mit Normal-lauge bestimmen oder gewichtsanalytisch nach Umwandlung in das unlösliche Calciumfluorid.

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 anderen Öffnungen des Gummistopfens sind zwei Glasröhren geführt, in die je ein starker Platindraht eingefügt ist. Der eine steht

¹⁾ Siehe auch Paternò und Spallino, *Atti Linc.* (5) **16** II, 160 (1907). — *G.* **37** II, 309 (1907).

²⁾ *B.* **12**, 1587 (1879). — *C. r.* **96**, 580 (1883). ³⁾ *C. r.* **114**, 1072 (1891).

⁴⁾ *A. chim. phys.* (6) **19**, 266 (1890). ⁵⁾ *C. r.* **107**, 993 (1888).

⁶⁾ *Bull.* (3) **9**, 109 (1893). — *Z. anal.* **33**, 470 (1894).

im Innern des Kolbens in Berührung mit der Platinröhre, während der andere parallel zu demselben verläuft. Die Platinröhre ist von einer Spirale aus dünnem Platindraht umgeben, deren eines Ende mit dem zweiten Platindraht in Verbindung gebracht ist, während ihr anderes Ende die Platinröhre berührt. 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 dann etwa 400 ccm Sauerstoff eintreten. Der Druck im Innern soll etwa 10 mm betragen. Durch die mit Hahn versehene Glasröhre leitet man langsam eine gemessene Menge des zu untersuchenden 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 Seiten bespült, so läßt sich sofortige Absorption der Fluorwasserstoffsäure bewirken, und das Glas bleibt unangegriffen. Sobald alles Gas eingeführt ist, schließt man den Hahn 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 Kalkmilch in den Kolben bringt. Nach Absorption der Flußsäure dampft man die Masse, die Fluorcalcium, Ätzkalk und Calciumcarbonat enthält, zur Trockne und glüht, um das Fluorcalcium leichter filtrieren zu können. Alsdann säuert man mit Essigsäure an und verfährt in bekannter Weise zur Bestimmung des Fluors¹⁾.

Moissan benutzt zur Fluorbestimmung in den Fluoralkylen ihre Zersetzbarkeit durch konzentrierte Schwefelsäure.

Man bringt²⁾ 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 7–8 Tage stehen, so findet sich alles Fluor in Fluorsilicium umgewandelt vor, das in ein anderes Meßrohr übergefüllt und seinem Volumen nach bestimmt wird.

Aromatische Fluorverbindungen, die das Fluor in der Seitenkette enthalten, wie das ω -Di- und Trifluortoluol und das 1', 1'-Difluor-1'-Chlortoluol, sind leicht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200° oder durch Erhitzen mit Wasser bis auf 150° im Rohr, manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen am Rückflußkühler hydrolysierbar³⁾.

Paternò⁴⁾ bestimmt das Fluor in der calorimetrischen Bombe mit Sauerstoff unter 25 Atmosphären Druck bei Gegenwart von Jodkalium und Kaliumjodat. Das Jod wird mit Thiosulfat titriert.

Auch explosive Fluorverbindungen sind beschrieben worden, wie das Trifluorbromäthylen [Swarts⁵⁾].

Analyse von Wismutfluoriden: Challenger und Wilkinson, Soc. 121, 96 (1922).

¹⁾ Fresenius, Quant. Anal., 6. Aufl., 1, 529. ²⁾ C. r. 107, 994 (1888).

³⁾ Swarts, Bull. Ac. roy. Belg. (3) 35, 375 (1898); (3) 39, 414 (1900).

⁴⁾ G. 49, II, 371 (1920).

⁵⁾ Bull. Ac. roy. Belg. (3) 37, 357 (1899).

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, A. des mines **1893**, 1.

Nach Gautier und Clausmann¹⁾ versacht 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 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 im Porzellantiegel bestimmen, doch gibt es auch flüchtige Goldverbindungen, wie das Diäthylgoldbromid (C₂H₅)₂AuBr, das bei 58° 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 glüht²⁾.

Wenn das Untersuchungsobjekt kostbar ist, empfiehlt sich die Scheiblersche Methode³⁾, bei der sowohl die Substanz erhalten bleibt, als auch nach der Goldbestimmung noch eine Chlorbestimmung möglich ist.

Eine abgewogene Menge wird in Wasser gelöst oder bei schwerlöslichen Substanzen nur darin suspendiert oder in alkoholisch-essigsauer Lösung gebracht⁴⁾ und mit metallischem Magnesium (am besten Magnesiumband) versetzt⁵⁾, wobei das Gold unter Wasserstoffentwicklung gefällt wird. Man kann bei schwerlöslichen Substanzen auch auf dem Wasserbad operieren

¹⁾ C. r. **154**, 1469, 1670, 1753 (1912). — Bull. (4) **11**, 787, 872 (1912). — C. r. **156**, 1348, 1425 (1913); **157**, 94 (1913).

²⁾ Pope und Gibson, Proc. **23**, 245 (1907). — Soc. **91**, 2064 (1907).

³⁾ B. **2**, 295 (1869).

⁴⁾ Weinland und Herz, B. **45**, 2677 (1912).

⁵⁾ Man überzeuge sich durch einen Vorversuch, ob das Magnesium in verdünnter Salzsäure rückstandslos löslich ist.

und mit einer passenden Säure ansäuern. Das 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 Borg¹⁾ empfohlen, ihr Prinzip stammt von Roussin und Comaille²⁾.

Man kann auch das Gold als Schwefelgold fällen und glühen. Im Filtrat wird das Chlor bestimmt [Bergh³⁾].

Zur Analyse des Chloropentaäthylaminochromiauriats⁴⁾ mußte ein komplizierter Weg eingeschlagen werden:

0.7544 g Substanz wurden mit Schwefeldioxyd-Wasser versetzt, wobei 0.2944 g Gold niedergeschlagen wurden. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad mit Ammoniak erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und geglüht und nach Wägung mit Sodasalpeter geschmolzen, wonach 0.0049 g Gold verblieb; da der ganze Glührückstand 0.0642 g wog, waren also 0.0593 g Chromtrioxyd und 0.2993 g Gold erhalten worden.

Die „normalen“ Golddoppelsalze sind nach der Formel $R \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zusammengesetzt, die „modifizierten“ besitzen meist die Formel $R \cdot AuCl_3$ ⁵⁾.

Das explosive Diazobenzolgoldchlorid $C_6H_4N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ zersetzte Gieß⁶⁾ in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und glühte das abgeschiedene Schwefelgold.

Über Aurosalze siehe Gadamer, Arch. **234**, 31 (1896) und Schacht, Diss. Marburg (1897), 16. — Hermann, B. **38**, 2813 (1905).

Elektrolytische Goldbestimmung in tierischem Gewebe: Cadwell und Leavell, Am. soc. **41**, 1 (1918).

Weiteres über Goldsalze siehe S. 962.

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 gestatten⁷⁾. Als solche Zusätze werden Antimonoxyd, phosphorsaures Kupfer, Borsäure oder chromsaures Blei empfohlen; letzteres ist, mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Kaliumpyrochromat gemischt, für den angegebenen Zweck besonders geeignet.

Will man in derselben Probe gleichzeitig das Alkali bestimmen, so verfährt man nach Schwarz und Pastrovich⁸⁾ 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 abgewogenen, organischen Salz im Überschuß innig ver-

¹⁾ C. r. **116**, 1524 (1892). ²⁾ Z. anal. **6**, 100 (1867).

³⁾ Arch. **242**, 425 (1904). ⁴⁾ Mandal, B. **49**, 1315 (1916).

⁵⁾ Stöhr, J. pr. (2) **45**, 37 (1892). — Saggan, Diss. Kiel (1892), 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).

⁶⁾ A. **137**, 52, 69, 91 (1866).

⁷⁾ Gleiches gilt auch von den übrigen Alkalien und bis zu einem gewissen Grad auch von den Erdalkalien. — Siehe auch S. 196 und Mielck, Diss. Rostock (1909), 65.

⁸⁾ B. **13**, 1641 (1880).

mischt 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 $\frac{1}{10}$ -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 nach der älteren 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 zurückerkümmt.

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 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 Ammoniumcarbonat, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige Ammoniumsulfat. Man behandelt nun noch in gleicher Weise mit geringeren 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 Pribram und Gregor, Z. anal. **38**, 401 (1899). — Drushel, Sill. (4) **26**, 555 (1909).

Verascht man Stoffe (z. B. Proteine, Fettsäuren, Kohlenhydrate), die neben viel organischer Substanz und Ammoniumsalzen nur geringe Mengen von Kalium enthalten, in gewöhnlicher Weise, so treten stets durch mechanisches Versprühen oder durch Verflüchtigung Verluste an Kalium ein. Nach Blumenthal, Peter, Healy und Gott¹⁾ vermeidet man dies, wenn man die Veraschung in einem Muffelofen vornimmt und den kohligen Rückstand zur vollständigen Oxydation und zur Überführung der Salze in Kaliumsulfat mit einer genügenden Menge Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch abraucht.

Dieselben Autoren haben die Kaliumplatinchloridmethode zur Kaliumbestimmung folgendermaßen modifiziert:

Man dampft die etwa 0.7 g organische Substanz und 4–21 mg Kalium enthaltende Lösung in einer Quarzschale auf dem Wasserbad ein, verascht den schwarzen, gummiartigen Rückstand nach dem Abdampfen mit 5 ccm normaler Salpetersäurelösung und 5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) im Muffelofen, bis er rein weiß erscheint, digeriert ihn mit 2–4 ccm Salzsäure (1 : 1)

¹⁾ J. Ind. Eng. Ch. **9**, 753 (1917).

über Nacht, filtriert, wäscht mit heißem Wasser aus, gibt zum Filtrat Platinchlorid im Überschuß zu, dampft auf dem Wasserbad ein, nimmt mit einigen Kubikzentimetern angesäuertem Alkohol auf, dekantiert nach dem Absetzenlassen die klare gelbe Flüssigkeit durch ein Asbestfiltrierröhrchen, wäscht und dekantiert mit saurem Alkohol, dann mit 80proz. Alkohol, wäscht den Niederschlag zwecks Lösung von Kupfer- und Magnesiumsulfat mit 4–6 ccm Salmiakwasser, dekantiert durch das Filtrierröhrchen, wiederholt das Auswaschen bis zum klaren Ablaufen des Filtrats, bringt das Kaliumplatinchlorid in das Filtrierröhrchen, wäscht mit 80proz. Alkohol, trocknet eine Stunde bei 98°, wägt, löst das Kaliumplatinchlorid mit heißem Wasser, trocknet mit 80proz. Alkohol, sowie bei 98° und wägt nochmals. Die Gewichts-differenz des Filtrierröhrchens zeigt das Gewicht des reinen Kaliumplatinchlorids.

Weiteres über Alkalienbestimmung in Pflanzensubstanzen: Neubauer, Z. anal. **43**, 14 (1908). — Über die Bestimmung kleiner Kaliummengen siehe noch Hamburger, Bioch. **71**, 416 (1915).

Explosive Kaliumverbindungen, wie z. B. das diazoäthansulfosaure Salz¹⁾, dampft man mit verdünnter²⁾ Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein und erhitzt hierauf langsam zum Glühen.

Explosive Kaliumsalze von Nitroverbindungen dampft man im Platintiegel mit Ammoniumsulfid ein, behandelt dann vorsichtig mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und raucht endlich ab³⁾.

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	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$K_2PtCl_6 = 485.8$	$K_2 = 78.3$	0.16118	0.32235	0.48353	0.64471	0.80589
	6	7	8	9	log	
	0.96706	1.12824	1.28942	1.45059	0.20730 — 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.

¹⁾ E. Fischer, A. **199**, 303, Anm. (1879). — Van Dorp, Rec. **8**, 195, 198 (1889).

²⁾ Am besten alkoholischer; siehe S. 317. — Siehe ferner Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1849 (1909). — Mielck, Diss. Rostock (1909), 64. — Kögel, Diss. Erlangen (1909), 23. — Hesse, Diss. Berlin (1909), 27.

³⁾ Leemann und Grandmougin, B. **41**, 1306, Anm. (1908).

Genauere Resultate erhält man¹⁾, wenn man die Kobaltverbindung im Rosaschen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt und so metallisches Kobalt zur Wägung bringt. Letzteres Verfahren empfiehlt sich auch für flüchtige Kobaltverbindungen²⁾.

Oder man oxydiert die Substanz mit Natronlauge und Brom, filtriert das ausgeschiedene Oxyd ab und bestimmt das Metall elektrolytisch³⁾.

Seltener⁴⁾ bestimmt man das Kobalt als Sulfat. Eine Bestimmung des Kobalts als Co_3O_4 gibt Vaillant⁵⁾ an.

Kobaltpikrat explodiert beim Erhitzen⁶⁾.

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
$\text{CoSO}_4 = 155.1$	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

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 bestimmt⁷⁾. Meist ist indessen diese Vorsicht nicht vonnöten; dann genügt energisches Glühen im offenen Tiegel.

Die Kupfersalze der β -Diketone und ähnlicher die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ enthaltender Verbindungen sind mehr oder weniger flüchtig⁸⁾ und können daher nicht für sich allein, selbst nicht im Sauerstoffstrom, geglüht werden, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Andererseits lassen sie sich größtenteils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydieren, weil hierbei leicht Explosionen stattfinden, die nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind. Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten.

¹⁾ Wagener und Tollens, B. **39**, 413 (1906). ²⁾ Gach, M. **21**, 106 (1900).

³⁾ Clinch, Diss. Göttingen (1904), 48. — V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), 36.

⁴⁾ Reitzenstein, Z. an. **18**, 275 (1898). ⁵⁾ Bull. (3) **15**, 517 (1896).

⁶⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 488 (1908).

⁷⁾ 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 trinkt.

⁸⁾ Combes, C. r. **105**, 870 (1887). — Ehrhardt, Diss. München (1889), 20. — Walker, B. **22**, 3246 (1889). — Claisen, A. **277**, 170 (1893). — Siehe auch Motylewski, B. **41**, 794 (1908).

Das isovaleriansaure Kupfer ist ebenfalls flüchtig, sogar unzersetzt sublimierbar¹⁾, ebenso, wenn auch in geringerem Maß, das benzoesaure und cyclogallipharsaure Kupfer²⁾.

Auch bei stickstoffhaltigen Substanzen ist die gleiche Beobachtung gemacht worden, so beim Kupfernatriumcyanurat und beim dimethylcyanursaurigen Kupfer³⁾.

Manchmal gelingt es allerdings doch, die Zersetzung mit Salpetersäure durchzuführen⁴⁾, oder mit konzentrierter Schwefelsäure abzurauchen und dann stark zu glühen⁵⁾, oder mit Natronlauge zu fällen und das so abgeschiedene Kupferoxyd zu bestimmen⁶⁾, auch werden die getrockneten Kupfersalze durch sehr vorsichtiges Erhitzen in vielen Fällen verlustlos zersetzt⁷⁾; 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 Dimroth⁸⁾, der ein explosives Kupfersalz mit Salzsäure zersetzte und dann Schwefelwasserstoff einleitete, oder man operiert mit dem trocknen Salz.

Nach Walker wird in solchen Fällen die Substanz in einen Rosetiegel gebracht und der Wirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und ist nach 15–20 Minuten vollendet: Man erwärmt dann gelinde unter fortwährendem Durchleiten von Schwefelwasserstoff, um die organische Substanz zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt in dem Tiegel nur Kupfersulfid zurück. Um dieses in eine 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 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 erfolgt⁹⁾.

Auch sonst ist, zur Verhinderung der Bildung von kolloidem Kupfer, Fällen in stark saurer Lösung zu empfehlen¹⁰⁾.

Vaillant¹¹⁾ 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 geeignet¹²⁾.

¹⁾ Kinzel, Ph. C.-H. **43**, 37 (1902).

²⁾ Kunz-Krause und Richter, Arch. **245**, 34 (1907).

³⁾ Werner, Diss. Leipzig (1908), 43, 45. — Ley und Werner, B. **46**, 4048 (1913).

⁴⁾ Dickmann und Stein, B. **37**, 3381 (1904). — Struensee, Diss. Berlin (1911), 24.

⁵⁾ Dubsky und Spritzmann, J. pr. (2) **96**, 117 (1917).

⁶⁾ Kircher, Diss. (1885), 35.

⁷⁾ Schulze und Winterstein, Z. physiol. **45**, 46, Anm. (1905).

⁸⁾ B. **39**, 3911 (1906). ⁹⁾ Zelinsky und Schlesinger, B. **40**, 2886 (1907).

¹⁰⁾ Skraup, A. **201**, 296, Anm. (1880). — Hans Meyer, M. **23**, 438, Anm. (1902).

¹¹⁾ Bull. (3) **15**, 518 (1896). — Über elektrolytische Kupferbestimmung siehe auch Makowka, B. **41**, 825 (1908). — Witt, B. **48**, 771 (1915).

¹²⁾ Liebermann, B. **41**, 839 (1908).

Der Kupferdibromacetessigester wurde¹⁾ mit Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze in Wasser gebracht, filtriert und das Kupferoxydhydrat gegläht. Im Filtrat konnte das Halogen bestimmt werden.

Zur Kupferbestimmung des Salzes der Thiopyrinphosphinsäure wurde nach Carius aufgeschlossen, dann nach dem Verdampfen der Salpetersäure in Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Rose als Sulfür gewogen²⁾.

Analyse des monophenylarsinsäuren Kupfers: La Coste und Michaelis, A. **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 ₂ S = 159.3	Cu ₂ = 127.2	0.79869	1.59739	2.39608	3.19478	3.99347
	6	7	8	9	log	
	4.79216	5.59086	6.38955	7.18825	0.90238 — 1	

20. Lanthan La = 139.0.

Der Lanthangehalt im Lanthannitrat-Antipyrin wird durch direktes Glühen ermittelt, wobei La₂O₃ erhalten wird³⁾.

Wenn das Lanthansalz des p-Toluolsulfonsäurenitrosohydroxylaminophenylesters gegläht wird, bildet sich Lanthansulfat, das sehr beständig ist. Um richtige Analysenzahlen zu erhalten, muß man den Glührückstand in verdünnter Säure auflösen und mit Ammoniak fällen⁴⁾.

21. Lithium Li = 7.

Über die Elementaranalyse lithiumhaltiger Verbindungen gelten die S. 338 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 über⁵⁾.

Das pikrinsaure Lithium explodiert beim Erhitzen sehr heftig⁶⁾.

¹⁾ Wedel, A. **219**, 100 (1883). — Siehe Duisberg, A. **213**, 141 (1882).

²⁾ Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915), 28. ³⁾ Kolb, Z. an. **83**, 144 (1913).

⁴⁾ Baudisch, Gurewitsch und Rothschild, B. **49**, 189 (1916).

⁵⁾ z. B. Flade, Diss. Leipzig (1909), 26. — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), 32.

⁶⁾ Beamer und Clarke, B. **12**, 1068 (1879). — Silberrad und Philips, Soc. **93**, 475 (1908).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Li}_2\text{CO}_3 = 74$	$\text{Li}_2 = 14$	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
$\text{Li}_2\text{SO}_4 = 110$	$\text{Li}_2 = 14$	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 $\text{Mg} = 24.4$.

Die Bestimmung des Magnesiums wird entweder durch direktes Glühen der, eventuell mit ein wenig Salpetersäure angefeuchteten, Substanz — wobei man anfangs nur sehr gelinde erwärmen darf — oder durch Abrauchen des Salzes mit Schwefelsäure und schwaches Glühen, als Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumsulfat ausgeführt, wenn man es nicht vorzieht, das Sulfat noch in das Pyrophosphat überzuführen¹⁾.

Magnesiumpikrat explodiert beim Erhitzen²⁾.

Magnesiumdiphenyl wurde durch Wasser von 0° zerlegt, das Magnesiumhydroxyd in Salzsäure gelöst, gefällt und als Pyrophosphat gewogen³⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MgO} = 40.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.60357	1.20714	1.81070	2.41427	3.01784
	6	7	8	9	log	
	3.62141	4.22498	4.82854	5.43211	0.78073 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{MgSO}_4 = 120.4$	$\text{Mg} = 24.4$	0.20229	0.40458	0.60688	0.80917	1.01146
	6	7	8	9	log	
	1.21375	1.41604	1.61834	1.82063	0.30598 — 1	

¹⁾ Willstätter und Fritzsche, A. **371**, 70 (1910).

²⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 479 (1908).

³⁾ Fleck, A. **276**, 139 (1893).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 222.8$	$\text{Mg}_2 = 48.8$	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 Substanz in der Regel durch starkes Glühen in Mangan-oxyduloxyd über¹⁾, seltener durch Ammoniak und Schwefelammonium in Mangansulfür²⁾. Oder man raucht mit Schwefelsäure im Platintiegel ab, erhitzt bis zur beginnenden Rotglut und wägt als Sulfat³⁾. — Bestimmung als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Weinland und Fischer, Z. an. **120**, 170 (1921).

Manganpikrat explodiert beim Erhitzen⁴⁾.

Zur Bestimmung von Mangan in tierischen Geweben⁵⁾ 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, kocht, bis die Reaktion beendet ist, läßt erkalten und titriert die erhaltene Übermangansäurelösung mit arseniger Säure.

Reiman und Minot⁶⁾ empfehlen folgendes Verfahren:

Es wird bei nicht zu hoher Temperatur (Verbleiben von etwas Kohle ist unschädlich) im Quarzbecher (auf Freiheit von Mangan zu prüfen) verascht, dann mit Kaliumpersulfat geschmolzen, das zweckmäßig im Becher selbst durch Behandlung eines Gemisches von 2—4 g Natrium- und Kaliumnitrat mit 10 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Salzsäure unter gelindem Erwärmen bereitet wird. Für die Oxydation der mit Wasser erhaltenen Lösung (50 ccm) wurde Ammoniumpersulfat, wenn frei von organischen Stoffen, dem Kaliumsalz gleichwertig gefunden; 0.5 g davon werden mit 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und 0.2—0.4 ccm 2.5 proz. Silbernitratlösung verwendet, unter gelindem Erwärmen auf dem Sandbad ohne oder nur mit kurzem Kochen.

Bestimmung kleiner Manganmengen in Pflanzenaschen usw.: Wester, Rec. **39**, 414 (1920). — Jones und Bullis, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 524 (1921).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Mn}_3\text{O}_4 = 229$	$\text{Mn}_3 = 165$	0.72052	1.44105	2.16157	2.88210	3.60262
	6	7	8	9	log	
	4.32314	5.04367	5.76419	6.48472	0.85765 — 1	

¹⁾ Ladenburg, Spl. **8**, 58 (1872). — Schück, Diss. Münster (1906), 36.

²⁾ Milone, G. **15**, 227 (1885). ³⁾ V. J. Meyer, Diss. Berlin (1905), 41.

⁴⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 487 (1908).

⁵⁾ Bradley, J. Biol. Chem. **8**, 237 (1910).

⁶⁾ J. Biol. Ch. **42**, 329 (1920). — C. 1920, IV, 241.

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 Molybdänacetylaceton¹⁾ ist schon wenig über 90° flüchtig. Das Molybdän wurde in dieser Substanz als MoO₃ bestimmt.

Zur Analyse der Molybdänsäurealkylarsinate²⁾ wird die 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. Das Arsen wird als Ammoniummagnesiumarseniat gefällt und in einem Teil des Filtrats die Molybdänsäure als MoO₃ 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. 338 gemachten Angaben. Die Bestimmung als Carbonat (Schiffchenrückstand) bei der Elementaranalyse gibt hier bessere Resultate als beim Kalium. Nur erhitzt man nach beendigter Verbrennung noch einmal mit ein wenig kohlensaurem Ammonium.

Sonst bestimmt man das Natrium als Sulfat³⁾.

Explosive Natriumverbindungen, wie das Natriumfulminat⁴⁾ oder das Natriumpikrat⁵⁾, werden in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure zersetzt, verdampft, getrocknet und geglüht.

¹⁾ Gach, M. **21**, 112 (1900). — Clinch, Diss. Göttingen (1904), 45.

²⁾ Rosenheim und Bilecki, B. **46**, 550 (1913).

³⁾ Bestimmung (im Blut) als Natriumcaesiumwismutnitrit; Doisy und Bell, J. Biol. Ch. **45**, 513 (1921).

⁴⁾ Carstanjen und Ehrenberg, J. pr. (2) **25**, 243 (1882). — Ehrenberg, J. pr. (2) **32**, 231 (1885).

⁵⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 476 (1908).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.1$	$\text{Na}_2 = 46.1$	0.43450	0.86899	1.30349	1.73798	2.17248
	6	7	8	9	log	
	2.60698	3.04147	3.47597	3.91046	0.63799 — 1	

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142.2$	$\text{Na}_2 = 46.1$	0.32428	0.64856	0.97285	1.29713	1.62141
	6	7	8	9	log	
	1.94569	2.26997	2.59426	2.91854	0.51092 — 1	

26. Nickel Ni = 58.7.

Für die Bestimmung dieses Metalls gelten dieselben Maßregeln wie für Kobalt. Siehe S. 340. 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 Sulfat¹⁾ durch mehrmaliges Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure [Schulze²⁾].

Es gibt auch flüchtige Nickelsalze, wie das Dimethylglyoximnickel³⁾, das von 250° an sublimiert.

Diese Verbindung, die bekanntlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit für die Analyse anorganischer Verbindungen Verwendung findet, hat man auch für die Nickelbestimmung in organischen Substanzen benutzt⁴⁾.

Nickelpikrat explodiert beim Erhitzen⁵⁾.

Bestimmung kleiner Nickelmenngen 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	

¹⁾ Reitzenstein, Z. an. **18**, 264 (1898).

²⁾ Diss. Kiel (1906), 104. — Schück, Diss. Münster (1906), 13.

³⁾ Tschugaeff, Z. an. **46**, 145 (1905).

⁴⁾ Bygdén, J. pr. (2) **96**, 97 (1917). — Ephraim, B. **54**, 403, 405 (1921).

⁵⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 489 (1908).

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 Maisch¹⁾ 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 bei 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 die Operation richtig geleitet worden, so bleibt blättchenförmiges, prachtvoll glänzendes Metall zurück, das man zur Entfernung des Kohlenstoffs im lebhaften Wasserstoffstrom kräftig und direkt erhitzt und schließlich unter sauerstofffreiem Kohlendioxyd der Abkühlung überläßt.

Der ganze Prozeß wird bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz wiederholt.

28. Palladium Pd = 106.

In Palladiumdoppelsalzen²⁾³⁾ wird das Metall durch Glühen, eventuell im Wasserstoffstrom, bestimmt. Siehe unter Platin S. 355.

Das Chlor bestimmt man in solchen Doppelsalzen nach dem Schmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter³⁾.

29. Phosphor P = 31.0.

Zur Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißverbindungen empfiehlt Dennstedt⁴⁾ unglasierte Porzellanschiffchen zu verwenden. Die Phosphorsäure wird von der porösen Masse des Schiffchens aufgesaugt, während die 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 pflegen⁵⁾.

¹⁾ B. **43**, 3235 (1910). — Gutbier und Mehler, Z. an. **89**, 315 (1914).

²⁾ Cohn, M. **17**, 670 (1896). — Rosenheim und Maaß, Z. an. **18**, 334 (1898), Anm. — Barbieri, Atti Linc. **23** (I), 880 (1914).

³⁾ Kurnakow und Gwodarew, Z. an. **22**, 385 (1900).

⁴⁾ Z. physiol. **52**, 181 (1907).

⁵⁾ Siehe z. B. Evans und Tilt, An. **44**, 364 (1910).

Zur quantitativen Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen dienen gewöhnlich die auf S. 284ff. 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 Stunden¹⁾]. 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. 288 beschriebenen) Methode erhalten.

So untersuchte beispielsweise Schaeuble²⁾ 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 der Mitte zu erhitzt und gleichzeitig erst 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.

Titration der Phosphorsäure siehe S. 310 und 352.

Methode von Messinger³⁾.

Die Substanz (0.3—0.4 g) wird in einem Röhrchen gewogen und mit 4—5 g Chromsäure zersetzt. Der Zersetzungskolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden. Man gießt 10 ccm Schwefelsäure (2 Teile konzentrierte Säure und 1 Teil Wasser) durch den Kühler und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 ccm Schwefelsäure zugefügt und die Erwärmung etwa eine Stunde fortgesetzt. Mit dem Erhitzen darf man in keinem Fall zu weit gehen. Die Flüssigkeit muß nach dem Erkalten vollständig klar sein. Der Kolbeninhalt wird nach zweistündiger Digestion in ein Becherglas geleert und auf dem Wasserbad erwärmt. Man versetzt mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 ccm Ammoniummolybdatlösung und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünliche 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.

¹⁾ Siehe z. B. Evans und Tilt, Am. **44**, 364 (1910).

²⁾ Diss. Rostock (1895), 9. — Siehe auch Michaëlis und Gentzken, A. **241**, 168 (1887). — Abel, Diss. Rostock (1909), 57.

³⁾ B. **21**, 2916 (1888).

Methode von Marie¹⁾.

Die 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 überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure verjagt und Molybdänsäurelösung, der erwarteten Phosphorsäuremenge entsprechend, zugesetzt. Die gefällte Phosphormolybdänsäure muß sehr sorgfältig ausgewaschen werden, wobei man untersucht, ob die Waschwässer beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd keine Permanganatfärbung mehr zeigen. — Nach der Fällung des Phosphors mit Magnesiasolution muß natürlich wieder alles Molybdän ausgewaschen werden. Um letzteres nachzuweisen, säuert man das ammoniakalische Waschwasser mit überschüssiger Salzsäure an und fügt ein paar Tropfen Rhodanammonium und etwas Zink hinzu. Das Molybdän verrät sich dann durch das Auftreten einer deutlichen, aber nach einiger Zeit verlassenden 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 Säure²⁾, zu ausgezeichneten Resultaten und vermeidet die Unbequemlichkeit des Arbeitens im Einschmelzrohr.

Zur Phosphorbestimmung bei physiologisch-chemischen Analysen bemerkt Rieger³⁾, daß man richtige Resultate nur dann zu erhalten hoffen darf, wenn man bei der üblichen Aufschließungsmethode⁴⁾ Asche herstellt, die, in Salpetersäure gelöst, keine Spur Kohle mehr enthält, die also rein weiß ist.

Rieger verfährt beispielsweise für die Phosphorsäurebestimmung in der Milch⁵⁾ folgendermaßen:

50 ccm Milch werden in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft, mit 3 Löffeln chemisch reiner, wasserfreier, fein gepulverter Soda verrührt und vorsichtig verbrannt, darauf $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht. Die vollkommene Veraschung wird zuletzt dadurch erreicht, daß man den in breiter, aber dünner Schicht befindlichen Schaleninhalt mit einer Mischung von 1 Teil Soda und 2 Teilen

¹⁾ C. r. **129**, 766 (1899). — Siehe hierzu auch Bordas, C. r. **134**, 1592 (1902). — Freundler, Bull. (4) **11**, 1041 (1912). — Steinkopf und Buchheim, B. **54**, 1032 (1921).

²⁾ H. v. Baeyer und Hofmann, B. **30**, 1973 (1897).

³⁾ Z. physiol. **34**, 109 (1901). ⁴⁾ Methode von Hoppe-Seyler.

⁵⁾ Siehe hierzu auch Miller, Analyst **36**, 579 (1911). — Taylor und Miller, J. Biol. Ch. **18**, 215 (1914).

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 andere Nahrungsmittel, ferner Kot usw. analysiert werden.

Neben dieser Veraschungsmethode leistet auch das Verfahren von Röhmann und Keller¹⁾ in der Riegerschen Modifikation gute Dienste.

In einen Kjeldahlkolben 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 vertrieben sind, läßt man abkühlen und fügt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu. 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, 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
$Mg_2P_2O_7 = 222.7$	$P_2 = 62$	0.27838	0.55675	0.83513	1.11351	1.39189
	$P_2O_5 = 142$	0.63757	1.27514	1.91272	2.55029	3.18786
	6	7	8	9	log	
	1.67026	1.94864	2.22702	2.50539	0.44463 — 1	
	3.82543	4.46300	5.10058	5.73815	0.80453 — 1	

¹⁾ Z. physiol. **29**, 151 (1900). — Siehe auch Marcuse, Pflüg. **67**, 363 (1897).

Alkalimetrische Bestimmung der Phosphorsäure unter Benutzung der Säuregemischveraschung nach Neumann¹⁾.

Erforderliche Lösungen:

1. 50 proz. Ammoniumnitratlösung,
2. 10 proz. Ammoniummolybdatlösung, kalt gelöst und filtriert,
3. $n/2$ -Natronlauge und $n/2$ -Schwefelsäure,
4. 1 proz. alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Ausführung der Phosphorsäurebestimmung:

Die Substanz wird nach den S. 388 gegebenen Vorschriften verascht, wobei sogleich 20 ccm Säuremischung zugesetzt werden. Während des weiteren 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 genügen für 60 mg Phosphorsäureanhydrid; zu Proben, die 10 bis 25 mg Phosphorperoxyd enthalten, verwendet man ca. 40 ccm, zu solchen, die mutmaßlich weniger als 10 mg enthalten, 20 ccm Molybdatlösung.

Man schüttelt den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium etwa $1/2$ Minute gründlich durch und läßt 15 Minuten stehen. Dann filtriert und wäscht man durch Dekantation, wobei man aschefreie Faltenfilter von 5–6 cm Radius benutzt. Vorher wird das Filter mit 15 proz. Ammoniumnitrat befeuchtet, um die Poren zu verengen.

Um bequem zu dekantieren, legt man die Rundkolben in einen Stativring, etwas höher als das Filter und läßt durch Neigen die klare Flüssigkeit ohne Unterbrechung durch das Filter fließen. Zu dem im Kolben zurückgebliebenen Niederschlag fügt man 150 ccm eiskaltes Wasser, schüttelt kräftig und läßt absitzen. Währenddessen wird auch das Filter 1–2 mal mit eiskaltem Wasser gefüllt. Man dekantiert und wäscht noch 3–4 mal 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 4 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, widrigen-

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). — Heubner, Bioch. **64**, 393 (1914). — Jodidi, Am. soc. **37**, 1708 (1915). — Zlataroff, Bioch. **76**, 221 (1916). — Kleinmann, Bioch. **99**, 95 (1919). — Iversen, Bioch. **104**, 15 (1920).

falls nochmals nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Lauge gekocht werden muß. Dann übersättigt man mit $\frac{1}{2}$ -l ccm Schwefelsäure, vertreibt durch Kochen die Kohlensäure und titriert zurück.

Da die Werte vielfach wegen eines Phosphorgehaltes der Reagenzien, 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.

Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$ -Lauge, mit 1.268 multipliziert, ergibt die Menge Phosphorsäureanhydrid in Milligrammen; Multiplikation mit 0.554 ergibt den Phosphor.

Zieht man vor, mit $\frac{n}{10}$ -Lauge zu arbeiten, so ist:

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{-Lauge} = 0.2536 \text{ P}_2\text{O}_5 = 0.11075 \text{ P.}$$

Mikro-Phosphorbestimmung nach dem Neumannschen Verfahren¹⁾.

Man verfährt im allgemeinen, wie weiter oben angegeben, nur benutzt man gehärtete Filter (Schleicher und Schüll, 9 cm R. F. P. 575); der Niederschlag kann dann nach dem Waschen durch die Spritzflasche vollkommen vom Filter abgespült werden. Das Waschen kann mit etwa 40 ccm kaltem Wasser geschehen. Der Niederschlag wird in den Kolben zurückgespült, in dem gefällt wurde, und es wird $\frac{n}{25}$ -Natronlauge zugesetzt, bis zu einem Überschuß von 1–2 ccm und außerdem 3–4 kleine Bimssteinstücke. Im Kolben müssen nun mindestens 50 ccm Flüssigkeit vorhanden sein. Das Ammoniak wird nun weggekocht, indem man über einem Drahtnetz bis auf etwa 20 ccm eindampft. Man setzt einen Tropfen 1 proz. alkoholischer Lösung von Phenolphthalein und so viel $\frac{n}{25}$ -Schwefelsäure zu, daß Entfärbung eintritt und weiter etwa 0.4 ccm. Zwecks Entfernen der Kohlensäure wird ein paar Minuten gekocht und nach dem Abkühlen mit $\frac{n}{25}$ -Natronlauge bis zur Rotfärbung zurücktitriert.

Man kann von 0.015–0.121 mg Phosphor mit einem absoluten Fehler von 0.003 mg bestimmen. Auch bei größeren Phosphormengen gibt die Methode dieselbe Genauigkeit. Bei Phosphormengen, die wesentlich größer sind als 0.2 mg, ist die Analyse jedoch etwas weniger bequem ausführbar, da das Waschen des Niederschlages hier mit etwas größerer Schwierigkeit verbunden ist und mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Bei Phosphorbestimmungen in Plasma und Blut verwendet Iversen bzw. 0.3 und 0.5 ccm und bei der Bestimmung des säurelöslichen Phosphors (nach Greenwald die Phosphormenge der Stoffe, die in Lösung treten, wenn Blut oder Plasma mit einer salzsauren Pikrinsäurelösung gefällt und extrahiert wird) 0.5 ccm Blut und 1.0 ccm Plasma. Es ist angenehm, mit den angegebenen Mengen zu arbeiten, doch kann man ohne Schwierigkeiten mit der halben Menge auskommen. Zum Fällen und Extrahieren wird eine Lösung benutzt, die 0.25% Salzsäure und 0.5% Pikrinsäure enthält.

Bei den Gesamtbestimmungen wird das Blut oder das Plasma in einem 100-ccm-Kjeldahlkolben mit kurzem Hals oder in einem 100-ccm-Kochkolben untergebracht, und es wird 0.7 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1 ccm Salpetersäure zugesetzt, worauf entweder in schräger Stellung auf dem Drahtnetz oder besser auf einem Argandbrenner erwärmt wird, indem man

¹⁾ Iversen, Bioch. **104**, 26 (1920).

mit kleiner Flamme beginnt. Ist die Salpetersäure weggekocht, wird wieder 1 ccm zugesetzt. Man fährt damit fort, bis die Aufschließung vollkommen ist, meist nach Anwendung von 3 ccm Salpetersäure. Wenn man bei den genannten Blut- oder Serumengen 0.7 ccm konzentrierte Schwefelsäure anwendet, wird die Flüssigkeit nach der Destruktion eine für die folgende Molybdatfällung angemessene Menge Säure enthalten. Soll die Phosphorbestimmung im Filtrat aus einer Pikrinsäurefällung ausgeführt werden, wird gleichfalls 0.7 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und eingedampft, bis das Verkohlen eingesetzt hat (braunschwarze Farbe); man setzt darauf 1 ccm Salpetersäure zu und verfährt wie oben, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos ist. Die Pikrinsäure muß ganz entfernt werden; eine geringe zurückgebliebene Spur davon wird sich dadurch zu erkennen geben, daß der Kolbeninhalt bei Verdünnung mit destilliertem Wasser gelb wird; in diesem Falle muß wieder eingedampft und noch 1 ccm Salpetersäure zugesetzt werden.

Nach der Aufschließung wird mit 10 ccm destilliertem Wasser verdünnt und bei kräftigem Schütteln des Kolbens ein paar Minuten lang gekocht. Dieses Kochen ist, wie bereits von Neumann dargetan, absolut notwendig. Nach dem Kochen, wobei etwa 4 ccm Wasser verdampfen, werden 3 ccm 50 proz. Ammoniumnitrat und nach wiederholtem Kochen 1 ccm 10 proz. Ammoniummolybdat zugesetzt, worauf die Analyse wie oben beschrieben vonstatten geht.

Mikrophosphorbestimmung nach Lieb¹⁾.

Reagenzien²⁾.

Molybdänsäurelösung. 50 g Ammoniumsulfat werden in einem Literkolben in 500 ccm Salpetersäure 1.36 gelöst. Man gießt dazu die Lösung von 150 g Ammoniummolybdat in 400 ccm Wasser in dünnem Strahl unter Umschwenken, füllt zum Liter auf und filtriert nach 2 Tagen in eine Flasche aus dunklem Glas, die verschlossen an einem kühlen, dunklen Ort aufbewahrt wird.

Salpeterschwefelsäure. 357 ccm Salpetersäure 1.4 werden mit 500 ccm Wasser verdünnt. Man gießt dazu 15 ccm Schwefelsäure 1.84.

Ammoniumnitrat. Die 2 proz. wäßrige Lösung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter schwach angesäuert.

Reiner 90—95 proz. Alkohol.

Reiner trockner Äther oder (besser)

Reines Aceton.

Reinstes Kaliumnitrat und reinste Soda, fein gepulvert 1 : 1.

Man erhitzt im Sauerstoffstrom in einem 15 cm langen Verbrennungsrohr, dessen eines Ende zu einer weiten Capillare ausgezogen und rechtwinklig aufwärts gebogen ist.

2—5 mg Substanz werden im Platinschiffchen mit überschüssigem Soda-Salpeter gemischt, der benutzte Platindraht ins Schiffchen gelegt und mit dem Oxydationsgemisch überschüttet.

Man erhitzt zunächst vorsichtig im langsamen Sauerstoffstrom, wobei der Brenner entgegen der Richtung des Gasstroms verschoben wird. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird das Schiffchen einige Minuten stark erhitzt. Man läßt im Sauerstoffstrom erkalten.

Das Schiffchen wird in einer Eprouvette mit verdünnter Salpetersäure

¹⁾ Siehe Pregl, Mikroanalyse, (1917) 133.

²⁾ Lorenz, Z. anal. 51, 168 (1912).

ausgekocht, in das mit Schwefelsäure-Chromsäure gereinigte Fällungsgefäß filtriert, wie bei der Mikrohalogenbestimmung, evtl. auch das Verbrennungsrohr mit der Salpetersäure ausgespült und durch die Capillare abtropfen gelassen.

Das Filtrat wird mit 2 ccm Salpeterschwefelsäure versetzt, evtl. auf etwa 15 ccm ergänzt und auf das siedende Wasserbad gebracht. In die Mitte der heißen Lösung gießt man unter kräftigem Umschwenken 15 ccm Molybdänreagens, läßt 3 Minuten stehen, schwenkt wieder $\frac{1}{2}$ Minute um und läßt dann mindestens eine Stunde absitzen.

Das Filterröhrchen wird gewogen, wobei die Zeit von seiner Entnahme aus dem Exsiccator bis zur Beendigung der Wägung (etwa 5 Minuten) notiert wird.

Man wäscht nach dem Dekantieren den Niederschlag mit der Ammoniumnitratlösung, filtriert zu Ende, spült abwechselnd mit Alkohol und Ammoniumnitratlösung nach und füllt das Röhrchen einmal mit Alkohol, dann zweimal mit Äther oder besser¹⁾ Aceton.

Das Filterröhrchen wird mit feuchtem Flanell, dann trockenem Rehleder abgewischt, in den leeren Exsiccator gebracht und $\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuum stehen gelassen, dann in derselben Zeit gewogen wie vorher.

Als Phosphorsäurefaktor wird 0.03326, als Phosphorfaktor 0.014524 angenommen.

Weiteres über Mikro-Phosphorsäurebestimmung: Embden, Z. physiol. **113**, 138 (1921).

30. Platin Pt = 194.8²⁾.

Im allgemeinen wird das Platin in den organischen Doppelsalzen durch Glühen der Substanz als Metall erhalten.

Das Chloroplateat, $[\text{CrCl}(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)_5]\text{PtCl}_6 + 1 \text{H}_2\text{O}$, wurde im Trockenschrank einige Stunden bis 160°, dann über freier Flamme, jedoch nicht zum Glühen, erhitzt; schließlich wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und geglüht³⁾.

Bei direktem Glühen der kohlenstoffhaltigen Masse geht leicht Platin, mutmaßlich als Kohlenoxydverbindung, verloren.

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 bestimmt⁴⁾.

Zur Analyse des explosiven Diazobenzoldoppelsalzes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ und anderer derartiger Salze, die beim Erhitzen verpuffen, vermischte Grieß die Substanz mit Soda und erhitzte dann zum Glühen⁵⁾.

Das sehr explosive Platindoppelsalz des Tetraäthyltetrazons $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ löste E. Fischer zunächst in Wasser, zersetzte durch gelindes Erwärmen und glühte den Rückstand⁶⁾.

Trimethylplatiniumjodid und -sulfat werden durch vorsichtiges Erhitzen mit Jod und Chloroform, Trimethylplatiniumhydroxyd mit Jodwasserstoffsäure zersetzt⁷⁾.

¹⁾ Neubauer und Lücker, Z. anal **51**, 164 (1912).

²⁾ Siehe auch S. 962. — Iridiumbestimmung: Ottenstein, Z. an. **89**, 345 (1914). — Ruthenium: Gutbier und Kraus, J. pr. (2) **91**, 107 (1915).

³⁾ Mandal, B. **53**, 336 (1920).

⁴⁾ Tschugaeff und Chlopin, Z. an. **86**, 245 (1914).

⁵⁾ A. **137**, 52, 63 (1866). ⁶⁾ A. **199**, 320 (1879).

⁷⁾ Pope und Peachey, Soc. **95**, 572, 574, 575 (1909).

Platindoppelsalze von Arsoniumbasen¹⁾ werden nach La Coste und Michaëlis folgendermaßen analysiert:

Die in einem Porzellanschiffchen abgewogene, lufttrockne Substanz wird in einer Verbrennungsröhre im schwachen Luftstrom zuerst sehr gelinde, dann allmählich bis zum schwachen Rotglühen erhitzt; die noch vorhandenen Reste von Kohle werden hierauf durch längeres Überleiten von Sauerstoff völlig verbrannt und das Platin durch darauffolgendes heftiges Glühen im Wasserstoffstrom von den letzten Spuren Arsen befreit.

Über die Analyse von Chloroplatinaten nach Edinger siehe S. 266.

Über die Scheiblersche Methode siehe unter Gold S. 337.

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.

Wallach²⁾ empfiehlt deshalb nachfolgendes, namentlich für die Chlorbestimmung sehr genaues Verfahren:

Die Substanz wird in einer Platinschale abgewogen und mit einer frisch bereiteten konzentrierten Lösung von $\frac{1}{2}$ —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. Alkohol und Alkoholat brennen ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen und Spritzen ab. War der Alkohol aber 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 Dorp³⁾ fügen zur wäßrigen Lösung des Chloroplatinats reines Natriumamalgame und bestimmen das Chlor nach der Fällung des Platins im Filtrat.

Zur Analyse des Platindoppelsalzes der Thiopyrinphosphinsäure wurde mit Soda und Salpeter geglüht, der Rückstand mit verdünnter Säure digeriert, abfiltriert und samt dem Filter verascht⁴⁾.

Trennung von Platin und Chrom: Mandal, B. 49, 1314 (1916).

31. Quecksilber Hg = 200.3.

Um das Quecksilber bei der Elementaranalyse zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, ziehen A. W. Hof-

¹⁾ A. 201, 214 (1880).

²⁾ B. 14, 753 (1881). — Gansser, Z. physiol. 61, 34 (1909). — Borsche und Gerhardt, B. 47, 2911 (1914). — Bredenber, Diss. Erlangen (1914), 31.

³⁾ Rec. 9, 55 (1890). ⁴⁾ Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915), 27.

mann¹⁾, Nicholson²⁾ sowie Frankland und Duppa³⁾ das vordere Ende des Verbrennungsrohrs zu einer 8—10 cm langen, engen Röhre aus, die mittels eines Kautschukschlauchs direkt mit dem Chlorcalciumröhrchen verbunden wird. 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 kühl⁴⁾.

Bei Beendigung der mit Kupferoxyd im offenen 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-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 äußeren 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-Röhre wird ihr zugeschmolzenes Ende am Gebläse erhitzt, während man von der anderen Seite trockne Luft hineinbläst. Es entsteht so ohne Glasverlust ein Loch, durch das das Quecksilber durch Hitze und einen Luftstrom ausgetrieben wird. Man kann auch nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefäße das U-Rohr 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 wird⁵⁾ (15 cm lange Schicht), oder läßt bloß das Verbrennungsrohr 15—20 cm aus dem Ofen herausragen⁶⁾.

Um Quecksilber mit Halogen gleichzeitig zu bestimmen, geht man ähnlich vor, indem man⁷⁾ das nach S. 253 mit Kalk (und Magnesit) beschickte Rohr an seinem offenen Ende U-förmig auszieht, nachdem man bei *A* (Fig. 217) 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.

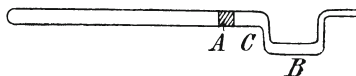


Fig. 217.
Quecksilberbestimmung.

¹⁾ A. 47, 63 (1843). ²⁾ A. 62, 79 (1847).

³⁾ A. 130, 107 (1864). — E. Fischer, B. 40, 387 (1907). — Anschütz, A. 359, 208 (1908). — Abelmann, B. 47, 2935 (1914). — Siehe auch Grignard und Abelmann, Bull. (4) 19, 25 (1916). — Steinkopf, A. 424, 34 (1921).

⁴⁾ Dimroth, B. 32, 759, Anm. (1899).

⁵⁾ Konek - Norwall, Ch. Ztg. 31, 1185 (1907).

⁶⁾ Goy, Diss. Marburg (1908), 37.

⁷⁾ Hofmann, A. 47, 63 (1843). — Anderson, A. 63, 380 (1847). — Siehe auch Bunsen, A. 37, 41 (1841).

Bei besonders genauen Analysen fängt man die letzten Spuren Quecksilber, die aus der U-Röhre entweichen könnten, in vorgelegten Goldblättchen auf, die sich mit dem Quecksilber amalgamieren¹⁾.

Bei der Verbrennung mit Ätzkalk bildet sich öfters auf dem Kalk ein Anflug von Kohle sowie ein Destillat von teerigen oder krystallinischen Stoffen, die die Reinigung des Quecksilbers erschweren. Um dies zu vermeiden, vermischen Marsh und Lye²⁾ die Substanz mit dem doppelten ihres Gewichts an trockenem Calciumsulfat und mit einem Überschuß von Calciumoxyd und verfahren weiter in üblicher Weise. Zum Vertreiben des im Rohr verbliebenen Quecksilberdampfes verwenden sie Kohlenoxyd, das aus dem im geschlossenen Ende des Verbrennungsrohrs befindlichem Calciumoxalat entwickelt wird.

Für schwefelhaltige Verbindungen ist das Verfahren nicht gut anwendbar.

Solche Substanzen, wie das phenylcarbithiosaure Quecksilber, schließt man mit Salpetersäure im Rohr auf und reduziert das Quecksilber, das schließlich als Chlorür bestimmt wird, mit phosphoriger Säure³⁾.

Biltz und Mum schließen im Rohr mit Salpetersäure auf⁴⁾ und fällen als Quecksilbersulfid⁵⁾.

Ebenso wurde⁶⁾ der Sulfidquecksilbersalicylsäureester im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure bei Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure aufgeschlossen und dann als Sulfid bestimmt. Beim kurzen Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme spaltet die Substanz ein Molekül Quecksilbersulfid ab; der Niederschlag enthält sodann also Schwefel und die Hälfte des Quecksilbers. Diese Reaktion ermöglicht eine einfache und genaue Schwefelbestimmung.

Zur Bestimmung des Quecksilbers im Quecksilberdisalicylsäureester wird etwa 0.2 g Ester in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nacheinander 5 Stückchen metallisches Natrium von Kirschkernegröße in die Lösung eingetragen: das Quecksilber verbleibt nach der Reduktion als kleine Kugel, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol leicht gereinigt werden kann.

Lajoux⁷⁾ führt die Analyse des basischen Mercurisalicylats folgendermaßen aus:

Man löst 0.25 g Substanz in 25 ccm einer 4–6 proz. Cyankaliumlösung, versetzt mit überschüssiger Salzsäure und ca. 150 ccm Wasser und fällt das Quecksilber in der Nähe des Kochpunktes der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff als Sulfid. Zur volumetrischen Bestimmung zersetzt man 1 g Substanz durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Königswasser, füllt nach dem Erkalten zu 100 ccm auf und titriert 20 ccm dieser Lösung nach Zusatz von 10 ccm Ammoniak, 10 ccm $\frac{n}{10}$ -Cyankaliumlösung, 1 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und 60 ccm Wasser mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur beständigen Opalescenz. Wenn man 0.2 g Salicylat ohne vorher-

¹⁾ Erdmann und Marchand, J. pr. (1) **31**, 393 (1844). — Vgl. auch König, J. pr. (1) **70**, 64 (1856). — Abelmann, B. **47**, 2936 (1914).

²⁾ Analyst **42**, 84 (1917). — C. **1917**, II, 247.

³⁾ Pohl, Diss. Berlin (1907), 21.

⁴⁾ Siehe dazu Hilpert und Grüttner, B. **48**, 911 (1915).

⁵⁾ B. **37**, 4420 (1904). — Siehe auch Stamm, Diss. Würzburg (1909), 25. — Thon, Diss. Rostock (1910), 49. — Brieger und Schulemann, J. pr. (2) **89**, 131 (1914).

⁶⁾ Schoeller, Schrauth und Hueter, B. **53**, 640 (1920).

⁷⁾ J. Pharm. Chim. (7) **15**, 241 (1917). — Siehe dazu J. Pharm. Chim. (7) **11**, 279 (1917). — Brieger, Arch. **250**, 62 (1912).

gehende Zersetzung in 30 ccm Wasser und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Cyankaliumlösung löst und nach Zusatz von Ammoniak, Jodkalium und Wasser mit $\frac{1}{10}$ -Silbernitrat bis zur beständigen Trübung titriert, findet man genau die Hälfte des Quecksilbers.

Oftmals ist ein eigentliches Aufschließen der Substanz nicht notwendig. Man kocht bloß einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein¹⁾. Die Substanz braucht dabei in der Regel nicht gelöst zu werden²⁾; für die Analyse der Oxymercabide³⁾ 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. 198 gegebenen Kautelen auszuführen.

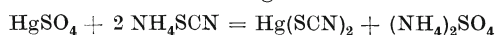
Quecksilberdibenzyl wird durch 2–3stündiges Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170° unter Abscheidung des Metalls zerlegt⁴⁾.

Die Quecksilberbestimmung in jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk im Kohlendioxidstrom 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 Niederschläge jodhaltig, und die Quecksilberzahl wird um 2–3% zu hoch gefunden [Sand⁵⁾].

Zur Bestimmung des Quecksilbers in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ist es nach Schiff⁶⁾ 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 nach Rupp und Nöll⁷⁾.

Wird die organische Substanz nach Kjeldahl oxydiert, so läßt sich nachher das Quecksilber nach der Gleichung:



titrimetrisch mit Rhodanammonium und Ferriammoniumsulfat⁸⁾ bestimmen.

0.3 g des Präparats werden mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem ca. 150 ccm fassenden Kochkölbehen zusammengebracht und dieses durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen, der ein 40–50 cm langes, am oberen 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 einlaufen, worauf das Steigrohr entfernt wird. Dann 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

¹⁾ Schenk und Michaëlis, B. **21**, 1501 (1888). — Kunz - Krause und Richter, Arch. **245**, 34 (1907). — Biß, Diss. Berlin (1911), 26.

²⁾ Pesci, G. **23** II, 533 (1893).

³⁾ K. A. Hofmann, B. **31**, 1905 (1898). ⁴⁾ Wolff, B. **46**, 65 (1913).

⁵⁾ B. **34**, 1388, Anm. (1901). — Siehe dazu auch Steinkopf, A. **424**, 36 (1921).

⁶⁾ A. **316**, 247 (1901).

⁷⁾ Arch. **243**, I, 244, 300, 536 (1905). — Rupp, B. **39**, 3702 (1906); **40**, 3276 (1907).

⁸⁾ Titration mit Cyankalium und Silbernitrat: Bauer, B. **54**, 2080 (1921).

Drahtnetz erhitzt, um die Permanganatfärbung zum Verschwinden zu bringen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser auf ca. 100 ccm, gibt ca. 2 ccm Eisenalaunlösung als Indicator hinzu und titriert unter fortgesetztem Schütteln mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung auf eintretende Braunrotfärbung.

Ein Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 0.010015 g Quecksilber.

Das Verfahren ist überall anwendbar, wo halogenfreie Quecksilberverbindungen vorliegen¹⁾, doch ist folgendes dazu zu bemerken:

Die Mineralisierung mit Schwefelsäure-Kaliumsulfat führt bei manchen Substanzen zu stark schäumender Kohleabscheidung. Solches wird vermieden, wenn man die Substanz (0.3 g) mit 5 ccm Schwefelsäure und 1 g Salpeter aufschließt. Die Erhitzung wird in einem schiefstehenden Reagensglas am Steigrohr vorgenommen. Nachdem bis zur Farblosigkeit gekocht wurde (10–30 Minuten), läßt man erkalten und gießt, Steigrohr wie Kork nachspülend, in einen Titrierbecher um. Hierauf versetzt man bis zu dauernder Rosafärbung mit Permanganatlösung, nimmt durch ein Tröpfchen Wasserstoffsperoxydlösung die Rötung wieder weg und titriert nach Zugabe von Eisenalaun mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung, 1 ccm = 0.01003 g Quecksilber; Abwesenheit jeglichen Halogengehalts in Substanz und Reagenzien unerlässlich²⁾.

Der Aufschluß mit Nitratschwefelsäure ist auch wohl geeignet zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Quecksilbers als Sulfid. Die vorbehandelte und stark verdünnte Sulfatlösung wird mit etwa 1 g Kochsalz versetzt, mit Natronlauge bis zu beginnender Trübung versetzt und mit Salzsäure wieder angesäuert. Man gelangt so oftmals rascher zum Ziel, als wenn man das Quecksilber durch direktes Erwärmen der Substanz mit Salzsäure ionisiert.

Zur Aufschließung der Quecksilberverbindungen auf nassem Wege gehen Rupp und Kropat³⁾ folgendermaßen vor:

Man löst 0.3 g Quecksilbersalicylat mit Hilfe von 1 g Soda in 9 g Wasser, gibt 1.5 g⁴⁾ sehr fein pulverisiertes Permanganat hinzu und mischt gleichmäßig durch. Nach 5 Minuten fügt man vorsichtig 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu, verdünnt nach weiteren 5 Minuten mit ca. 40 ccm Wasser und bringt dann den Braunsteinniederschlag durch allmählichen Zusatz von 4–8 ccm 3proz. chloridfreiem Wasserstoffsperoxyd ganz oder nahezu vollständig zum Verschwinden. Zur farblosen Lösung fügt man sodann tropfenweise bis zur ganz schwachen Rosafärbung 1proz. Permanganatlösung, nimmt die Farbe durch eine Spur Ferrosulfat wieder weg und titriert nach Zugabe von ca. 5 ccm Eisenalaunlösung mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung.

Quecksilberbestimmung in Sozjodolpräparaten⁵⁾.

Hydrargyrum sozjodolicum.

0.5 g des Präparats werden in einer 200 g-Glasstopfenflasche mit ca. 10 ccm Wasser übergossen und mit 2 g Jodkalium versetzt. Nachdem das ausgeschiedene Quecksilberjodid vollkommen in Lösung gegangen ist, versetzt man mit 10 ccm officineller Lauge (Meßglas), gibt ein Gemisch aus 3 ccm Formaldehydlösung und ca. 10 ccm Wasser hinzu und schwenkt etwa eine Minute lang gelinde um. Nun säuert man mit 25 ccm verdünnter Essigsäure (Meßglas)

¹⁾ Brieger und Schlemann, J. pr. (2) **89**, 132 (1914).

²⁾ Rupp, Arch. **255**, 196 (1917). — Siehe auch Westenson, Ap. Ztg. Nr. 20 (1917).

³⁾ Ap. Ztg. **27**, 377 (1912). — Aufschließen mit Schwefelsäure und Perhydrol: Wöber, Z. ang. **33**, 63 (1920). — Bauer, B. **54**, 2079 (1921).

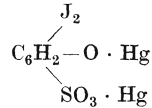
⁴⁾ Rupp, Arch. **255**, 197 (1917). — Siehe auch Gadamer, Arch. **256**, 265 (1918).

⁵⁾ Herrmann, Arch. **254**, 498 (1916).

an und läßt 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zufließen. Nachdem man sich überzeugt hat, daß alles Quecksilber in Lösung gegangen ist, wird der Jodüberschuß mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert.

Der $\frac{n}{10}$ -Jod-Sollverbrauch für 0.5 g Hydrargyrum sozodolicum = 16 ccm $\frac{n}{10}$ -Jod.

Noch einfacher läßt sich die Bestimmung des Anogons (sozodolosaures Quecksilberoxydul):



ausführen.

0.5 g Anogon versetzt man in einer 100-g-Glasstopfenflasche mit 2 g Jodkalium und 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung, spült nötigenfalls mit möglichst wenig Wasser nach, schüttelt um und läßt bis zur völligen Lösung stehen, oder führt alsbaldige Lösung durch 1–3 Minuten langes Schütteln herbei.

Der Jodüberschuß wird mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator zurücktitriert. Das Anogon löst sich um so schneller, je konzentrierter die Jodkaliumlösung ist. Bei etwas längerer Stehdauer ist auch 1 g Jodkalium ausreichend. Da 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung 0.041256 g Anogon entspricht, beträgt der berechnete Jodverbrauch 12.12 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Elektrolytische Bestimmung von Quecksilber in Quecksilberoleaten¹⁾. Als Kathode dient ein Quecksilber enthaltendes Becherglas von 50–75 ccm Fassungsvermögen, die Anode soll rotierend sein. Ca. 0.7–10 g Oleat werden mit 15–20 ccm 10 proz. Salzsäure und 15 ccm Toluol in den Kathodenbecher gegeben, der Becher in ein Wassergefäß eingesetzt und die Elektrolyse mit allmählich auf 3 Ampere und 8 Volt gesteigertem Strom ausgeführt. Dauer der Elektrolyse $\frac{1}{2}$ Stunde, Umdrehungszahl der Anode 800 in der Minute. Das Wasser des Gefäßes wird stets ungefähr auf dem Kochpunkt gehalten. Droht das Elektrolysendgemenge infolge Reaktionswärme überzuschäumen, so wird abgekühlt, jedoch nicht unter 60°. Nach Beendigung der Elektrolyse Dekantieren mit Wasser, Waschen mit Alkohol und Äther, Trocknen und Wägen.

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 entstehen, oder endlich elektrolytisch²⁾.

¹⁾ Murray, J. Ind. Eng. Ch. **8**, 257 (1916). — Quecksilbersalicylate: a. a. O. 258.

²⁾ Jänecke, Z. anal. **43**, 547 (1904). — Enoch, Z. öff. Ch. **13**, 307 (1907). — Palme, Z. physiol. **89**, 345 (1914). — Browning, Soc. **111**, 236 (1917). — Steinkopf, A. **424**, 34 (1921).

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 das von Lomholt und Christiansen, *Bioch.* 55, 216 (1913) erwähnt. — Siehe auch S. 302, Anm. 3.

Das von Werder verbesserte Schumacher-Jungsche Verfahren, das zum Teil in Anlehnung an die Methoden von Winternitz und Jolles ausgearbeitet ist, wird folgendermaßen ausgeführt.

1 l Harn¹⁾ 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 nascierenden Chlors wahrnehmbar macht. Dann bleibt der Kolben 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wird hierauf zur Vertreibung des überschüssigen Chlors wieder erwärmt, dann werden ungefähr 100 ccm klare Zinnchlorürlösung zugesetzt, mit kaltem Wasser gekühlt und durch ein Asbestfilter filtriert. Der Niederschlag, der neben wenig organischer Substanz das 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 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 bis 300 ccm fassenden Kolben abgesaugt, so wenig wie möglich nachgewaschen und die noch warme Lösung mit 10–20 ccm Zinnchlorür versetzt. Darauf

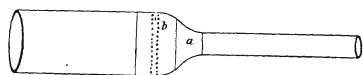


Fig. 218.

Filtrieramalgamierröhrchen.

wird sie durch ein Filtrieramalgamierröhrchen (Fig. 218) 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 Röhren

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.

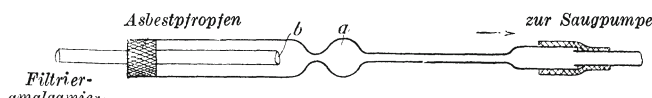
Der Goldasbest wird so hergestellt, daß man chemisch reines Gold in Königswasser löst, eindampft, bis nur noch wenig freie Säure vorhanden ist, und in diese Lösung gereinigte feine Asbestfäden bringt, die man, nachdem sie genügend mit der ziemlich konzentrierten Goldlösung durchtränkt sind, abtropfen 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

¹⁾ Für die Untersuchung anderer physiologischer Ausscheidungsprodukte, Leichenteile usw. sind entsprechende geringe Änderungen der Aufschließungsmethode notwendig. — Siehe auch Beckers, *Arch.* 251, 4 (1913).

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 Röhren 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 anderen zufälligen, in der Glühhitze gleichfalls flüchtigen Substanzen herrührt, schaltet Werner (a. a. O.) an



dem in Fig. 218 abgebildeten Apparat unmittelbar an den verjüngten Teil des Röhrchens eine Röhre von der abgebildeten Form (Fig. 219).

Die Dichtung wird durch eine Asbestumwicklung hergestellt. Den Quecksilberspiegel treibt man durch Erhitzen nach *a*, schneidet 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 Quecksilber befand, je nach seiner Menge mehr oder weniger deutlich die charakteristischen Anflüge von rotem Quecksilberjodid [Methode von Neubauer¹⁾].

Methode von François²⁾ für Quecksilberverbindungen der Fettreihe. Ca. 0.5 g fein gepulverte Substanz werden in einem Viertelliter-Erlenmeyerkolben in 30 ccm Äther, und 10 ccm 95proz. Alkohol ganz oder größtenteils gelöst, 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 1 g reine Zinkfeilspäne zugesetzt. Man schüttelt um, läßt eine halbe Stunde stehen, gibt wieder die gleichen Mengen Säure und Zink zu, wiederholt dies nach einer weiteren halben Stunde und läßt 24 Stunden stehen.

Das Zinkamalgam wird durch Dekantieren (ohne Filter) und viermaliges Waschen (zweimal mit einer Mischung von 100 Vol. Alkohol und 30 Vol. Wasser, dann zweimal mit Wasser) gereinigt. Diesmal dekantiert man über ein glattes Filter.

Man spült den Filtrerrückstand mit 5×5 ccm Salzsäure (1 : 1) in den Erlenmeyerkolben zurück. Nach 24 Stunden dekantiert man und löst durch 25 ccm rauchende Salzsäure das Zink im Verlaufe weiterer 24 Stunden auf. Es bleibt eine einzige Quecksilberkugel zurück. Man dekantiert, wäscht zweimal mit Wasser und trocknet.

Quecksilbersalze organischer Säuren sind noch viel einfacher analysierbar.

Man gibt ca. 0.5 g Substanz in einen Erlenmeyerkolben, füllt 0.5 g Kaliumjodid hinzu und hierauf 10 ccm 10proz. Natronlauge. Man löst durch Umschütteln das Jodkalium und trägt 1 g Zinkfeile, nach einer halben Stunde wieder die gleichen Mengen Lauge und Zink ein und ebenso ein drittes Mal nach einer weiteren halben Stunde. Nach 24 Stunden fügt man 50 ccm Wasser hinzu, dekantiert durch ein glattes Filter und wäscht viermal durch Dekantation mit Wasser. Dann wird, wie weiter oben angegeben, zu Ende verfahren.

¹⁾ Z. anal. **17**, 399 (1878). ²⁾ Bull. (4) **27**, 281, 568 (1920).

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 verascht¹⁾, seltener wird das Rubidium als Chlorid bestimmt²⁾.

Rubidiumpikrat explodiert beim Erhitzen³⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
Rb ₂ SO 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 Sm₂O₃ über⁴⁾.

34. Sauerstoff O = 16.

Der Sauerstoffgehalt organischer Substanzen wird ausschließlich indirekt bestimmt, was allerdings voraussetzt, daß man sich von der Abwesenheit anderer als der bestimmten Elemente vergewissert hat. Zu welchen Irrtümern das Unterlassen dieser Vorsichtsmaßregel Gelegenheit geben kann, ist in der Einleitung zu diesem Kapitel⁵⁾ betont worden. Die bis jetzt ausgearbeiteten Methoden zur Sauerstoffbestimmung sind überaus umständlich und nicht von allgemeiner Anwendbarkeit, so daß sie auch kaum jemals von anderen als ihren Erfindern benutzt worden sind.

Daß man übrigens „ohne eine solche Methode sehr wohl auskommen kann, lehrt die Entwicklungsgeschichte der organischen Chemie, man sieht keine Stelle, wo die fortschreitende Entwicklung durch das Fehlen einer solchen Methode gehemmt worden wäre“⁶⁾.

Im nachfolgenden sind kurz die wichtigsten auf die Sauerstoffbestimmung abzielenden Vorschläge zusammengestellt.

Methode von Baumhauer⁷⁾.

Die organische Substanz wird mit Kupferoxyd im Stickstoffstrom verbrannt, wobei schließlich der zur Beendigung der Oxydation notwendige Sauer-

¹⁾ Van der Velden, J. pr. (2) **15**, 154 (1877). — Salway, Diss. Leipzig (1906), 39. — Fladde, Diss. Leipzig **24**, 28, 32 (1909). — Heilbron, Diss. Leipzig (1910), 29, 30.

²⁾ Windaus, B. **41**, 617 (1908). — Als Rb₂PtCl₆: B. **41**, 2560 (1908). — Siehe S. 326.

³⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 476 (1908).

⁴⁾ Kolb, Z. an. **83**, 145 (1913). ⁵⁾ S. 178.

⁶⁾ Dennstedt, Entwicklung der organischen Elementaranalyse, S. 91.

⁷⁾ A. **90**, 228 (1854). — Z. anal. **5**, 141 (1866).

stoff 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 besonderen Schicht metallischen Kupfers aufgenommen. Letzteres wird dann mit reinem Wasserstoff reduziert und das dabei gebildete Wasser gewogen.

Methode von Ladenburg¹⁾.

Die Substanz wird in einem gewogenen Einschmelzrohr mit konzentrierter Schwefelsäure und überschüssigem gewogenen Silberjodat erhitzt, nach dem Erkalten vorsichtig geöffnet, der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung versetzt und das durch unverbrauchtes Silberjodat ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -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 Maumené²⁾.

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 Mitscherlich³⁾.

Die organische Substanz wird entweder mit Chlor (Kaliumplatinchlorid) zerlegt und der Sauerstoff durch Wägung des Kohlenoxyds und der Kohlensäure festgestellt — oder die Kohlenstoffverbindungen werden mit Quecksilberoxyd verbrannt. Durch Wägung des durch Reduktion entstandenen Quecksilbers wird der Sauerstoff, der zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen von der in den Verbrennungsprodukten befindlichen Menge wird der Sauerstoffgehalt der untersuchten Substanz gefunden. — Mitscherlich ermöglicht es durch die weitere Ausbildung seines Verfahrens, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel in einer Operation zu bestimmen „Daß diese schwierige Aufgabe tatsächlich lösbar ist“ — sagt Dennstedt⁴⁾ — „beweisen die Beleganalysen, aber niemand, auch nicht die tapfersten Chemiker, haben sich je an die Wiederholung dieses Verfahrens herangewagt.

Methode von Phelps⁵⁾.

Die Substanz wird in einer evakuierten Röhre mit einer gewogenen Menge Kaliumpyrochromat 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 letzteren wird mit Jodlösung zurücktitriert.

¹⁾ A. **135**, 1 (1865). ²⁾ J. pr. (1) **84**, 185 (1861). — C. r. **55**, 432 (1861).

³⁾ 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).

⁴⁾ Entwickl. d. Elem.-Anal. S. 93. ⁵⁾ Sill. (4) **4**, 372 (1897).

Methode von Boswell¹⁾.

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 übergehen, die gewogen werden. — Oder man erhitzt im Stickstoffstrom und leitet die Dämpfe über Kupferoxyd, dessen reduzierte Menge bestimmt wird²⁾.

Andere mehr oder weniger phantastische Vorschläge zur direkten Sauerstoffbestimmung stammen von Persoz³⁾, Strohmeyer⁴⁾, Wanklyn und Frank⁵⁾, Cretier⁶⁾ u. a.

35. Scandium Sc = 44.1.

Das Scandiumacetylacetonat ist schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur flüchtig und sublimiert leicht. Die Bestimmung des Metalls muß daher so erfolgen, daß man mit sehr verdünnter Schwefelsäure zersetzt, worauf man das nach dem Eindampfen zurückbleibende Sulfat zu Oxyd Sc_2O_3 verglüht⁷⁾.

36. Selen Se = 79.1.

Zur Elementaranalyse selenhaltiger Substanzen füllen Konek und Schleifer lange Verbrennungsröhren zur Hälfte mit Bleichromat⁸⁾, zur Hälfte mit Kupferoxyd. Am Kopfende bringt man eine Bleisuperoxydschicht von 12–15 cm Länge an, die während der Analyse auf 180–200° gehalten wird. Die im Sauerstoffstrom nach vorn dringenden und eventuell noch Selenioxyd enthaltenden Verbrennungsprodukte werden in Berührung mit der heißen Bleisuperoxydschicht geläutert, indem die Selenioxyddämpfe als Bleiselenit oder -seleniat quantitativ absorbiert und zurückgehalten werden. Bei solcher Anordnung kann die zu verbrennende Substanz auch stickstoff- und halogenhaltig sein; das Bleisuperoxyd hält bekanntlich auch diese Elemente quantitativ zurück.

Auf den Gang der Dumas'schen Stickstoffbestimmung ist der Selengehalt ohne Einfluß.

Eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selens dürfte es noch nicht geben⁹⁾; so konnten Hofmann¹⁰⁾ in den Selenazolverbindungen und Paal¹¹⁾ im Selenoxen das Selen „in Anbetracht des Mangels einer guten Methode“ nur qualitativ nachweisen.

Rathke¹²⁾ verbrennt im Sauerstoffstrom und leitet die Dämpfe über glühenden Kalk, aus dem dann durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefeliger Säure das Selen abgeschieden wird, oder oxydiert mit Chromsäure oder Salpetersäure (von 1.4 spez. Gew.) im Rohr bei 200° und fällt mit schwefeliger Säure.

Zur Selenbestimmung kann man auch nach der Dennstedtschen Methode (S. 204 ff.), analog der Schwefelbestimmung, verfahren. Meissner,

¹⁾ Am. soc. **35**, 284 (1913). ²⁾ Am. soc. **36**, 127 (1914).

³⁾ A. chim. phys. (2) **75**, 5 (1840). ⁴⁾ A. **117**, 243 (1851).

⁵⁾ Phil. Mag. (4) **26**, 554 (1863). ⁶⁾ Z. anal. **13**, 1 (1874).

⁷⁾ Meyer und Winter, Z. an. **67**, 415 (1910).

⁸⁾ B. **51**, 853 (1918). — Dieses dürfte dem von Rathke, A. **152**, 206 (1869), vorgeschlagenen Bleioxyd vorzuziehen sein.

⁹⁾ Siehe auch Bartal, Ch. Ztg. **30**, 810, 1044 (1906). — Lesser und Weiß, B. **46**, 2649 (1913).

¹⁰⁾ A. **250**, 297 (1889). ¹¹⁾ B. **18**, 2255 (1885). ¹²⁾ A. **152**, 206 (1869).

Diss. Freiburg i. Br. (1915), 23–27. — Strecker und Willing, B. 48, 202 (1915).

Im Falle der Antipyrinselenide lieferte¹⁾ folgendes Verfahren richtige Resultate: 0.2–0.3 g Substanz werden mit 10–12 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetz unter fortwährendem Umschwenken nur so lange erhitzt, bis die klare Lösung eine bräunlichgrüne Farbe annimmt oder eine schokoladenbraune Emulsion sich darin zu zeigen beginnt. Schwefelsäuredämpfe sollen sich dabei noch nicht entwickeln. Nach dem Abkühlen gießt man in ca. 200 ccm kaltes Wasser und sättigt unbekümmert um das ausfallende Selen mit Schwefligsäuregas. Nach dem Aufkochen und Zufügen von weiteren 100 ccm Wasser läßt man das Becherglas mindestens über Nacht stehen. Man sammelt das Selen auf gewogenem Filter und wäscht mit heißem Wasser, darauf mit Alkohol vollständig aus. In den Filtraten pflegen sich wägbare Selenmengen nicht mehr abzuscheiden. Der wunde Punkt des Verfahrens ist, daß weder Zeit noch Temperatur, wo die quantitative Herausnahme des Selen beendet ist, absolut sicher zu bestimmen sind; übertritt man diese Grenzen, so wird ein Teil des aufgelösten Selen durch die heiße, konzentrierte Schwefelsäure zu seleniger Säure oxydiert, deren Reduktion in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure Schwierigkeiten bereitet.

Über die Analyse des o-Cyanbenzylselenocyanids schreibt Drory²⁾: 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. Andererseits wurde die Substanz in ca. 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und 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 Selen 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 selensauren Alkalis mit Chlorbarium und Wägung des Selen als selensaures Barium kein ganz zuverlässiges Verfahren ist, wurde davon Abstand genommen, weitere Selenbestimmungen auszuführen.

Das Triäthylselenjodid wurde von Pieverling³⁾ 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 Röhrer⁴⁾ 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

¹⁾ Konek und Schleifer, B. 51, 852 (1918). ²⁾ Diss. Berlin (1892), 37.

³⁾ A. 185, 334 Anm. (1877). †

⁴⁾ B. 30, 2827 Anm. (1897). — Michaelis und Langenkamp, A. 404, 27 (1914).

schwefligsaurem Natrium erhitzt, das Selen abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Stolle dampft¹⁾ nach der Oxydation mit Salpetersäure unter Kochsalzzusatz ein und reduziert durch sechsständiges Kochen mit Hydroxylamin, nach der Methode von Jannasch und Müller²⁾; Edinger und Ritsema³⁾, die im übrigen ähnlich arbeiten, fällen mit Hydrazinsulfat, erhalten aber auch keine besonders guten Resultate. — Strecker und Grossmann⁴⁾ schließen nach Carius auf, entfernen die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure, neutralisieren mit Soda und fällen siedend heiß mit Hydrazinsulfat⁵⁾.

Godchaux⁶⁾ 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 erhalten⁷⁾ 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, 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 Bauer⁸⁾

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 $\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben gespült und mit 100 ccm Salzsäure (1.19) versetzt.

Nach Zugabe einiger Glasperlen, die Siedeverzug verhindern, wird der eingeschlossene Rückflußkühler aufgesetzt und etwa 3 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 $\frac{1}{2}$ 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 3 Stunden erreicht wird.

Falls die Salpetersäure nicht vollständig zerstört war, genügt die angegebene Sulfitmenge nicht zur Fällung des Selens. Man setzt dann noch so lange Sulfit zu, bis die Flüssigkeit dauernd nach Schwefeldioxyd riecht.

Das Selen wird schließlich in einen Goochtiiegel abfiltriert, mit heißem Wasser chlorfrei gewaschen und bei 110—120° getrocknet.

¹⁾ J. pr. (2) **69**, 510 (1904). ²⁾ B. **31**, 23, 88 (1898).

³⁾ J. pr. (2) **68**, 90 (1903). — Grossmann, Diss. Marburg (1915), 40.

⁴⁾ B. **49**, 77 (1916).

⁵⁾ Siehe ferner Strecker und Willing, B. **48**, 200, 203 (1915).

⁶⁾ Diss. Rostock (1891), 58.

⁷⁾ B. **46**, 92 (1913). — Dyckerhoff, Diss. Rostock (1915), 35.

⁸⁾ Privatmitteilung. — Siehe auch Bauer, B. **48**, 507 (1915). — Michaelis, B. **48**, 873 (1915). — Binz und Holzapfel, B. **53**, 2029 (1920).

Bestimmung des Selen in organischen Substanzen nach Frerichs¹⁾.

Etwas 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 30 proz. Salpetersäure und 80 ccm Wasser so lange gekocht, bis der Rückstand völlig in Lösung gegangen ist, was nach etwa 5 Minuten der Fall zu sein pflegt.

Nach Zusatz von etwa 100 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Eisenammoniumalaunlösung wird mit $\frac{1}{10}$ -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 selenigsaure Silber nach dem Trocknen direkt zu wägen²⁾.

Verfahren zur Selenbestimmung von Lyons und Shinn³⁾.

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 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.

¹⁾ Arch. **240**, 656 (1902). — Price und Jones, Soc. **95**, 1735 (1909). — Vanino und Schinner, J. pr. (2) **91**, 123 (1915).

²⁾ B. **37**, 2551 (1904).

³⁾ Am. soc. **24**, 1087 (1902). — Lyons und Bush, Am. soc. **30**, 832 (1908). Vanino und Schinner, J. pr. (2) **91**, 122 (1915).

Dann wird nach Norris und Fay¹⁾ titriert, indem man $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung in geringem Überschuß zufügt und unter Kühlung auf 0° eine Stunde stehen läßt. Schließlich wird mit Jodlösung zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-Lösung} = 0.001975 \text{ g Selen.}$$

Man kann auch das Selen gewichtsanalytisch bestimmen, indem man die filtrierte Salzsäurelösung mit Natriumbisulfid reduziert.

Die Selenbestimmungen in Selenosäuren sind folgendermaßen ausgeführt worden²⁾: Man mischt die Selenosäure in einem geräumigen Nickeltiegel mit dem Sechsfachen eines Gemisches von einem Teil Natriumperoxyd und vier Teilen Natriumcarbonat, überdeckt mit einer Schicht des Natriumperoxyd-Natriumcarbonat-Gemisches und erhitzt sehr vorsichtig bei bedecktem Tiegel mit kleiner Flamme, bis die Oxydation erfolgt ist. Dann schmilzt man, löst die erkaltete Schmelze in Wasser, filtriert, reduziert in dem auf ein Drittel konzentrierten Filtrat mit Salzsäure die Selensäure zu seleniger Säure, diese mit Schwefeldioxyd zu Selen, sammelt das Selen in einem Gooch tiegel, trocknet bei 105° und wägt.

Die Analysen der Alkalisalze der Säuren werden durch Erhitzen und Abrauchen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt. Aus den Lösungen der Barium-, Magnesium- und Silbersalze fällt man die Metalle wie gewöhnlich. Die Zink-, Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze zerstört man zunächst durch vorsichtiges Erhitzen, um dann im Rückstand die Metalle zu bestimmen. Da indessen manche dieser Salze, z. B. die Zink- und Kupfersalze, der p- und o-Xylolselensäure trotz aller Vorsicht beim Erhitzen für sich verpuffen, so mischt man sie besser mit dem vierfachen Gewicht trocknen Seesandes, wodurch ruhige Zersetzung gewährleistet wird.

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 fällen³⁾, oder man löst das selenhaltige Chlorsilber in Ammoniak und fällt nach Abdunsten der Hauptmenge des Ammoniaks mit Salpetersäure⁴⁾.

Mikro - Selenbestimmung.

Nach Wrede⁵⁾ wird wie bei der Schwefelbestimmung nach Pregl⁶⁾ verfahren.

Als Verbrennungsrohr wird ein „Perlenrohr“ nach Pregl, von etwa 7 mm lichter Weite benutzt. Die Perlen werden vor der Verbrennung mit Wasser benetzt und dienen zum Auffangen der selenigen Säure. Der leere Rohrteil wird wie bei der Schwefelbestimmung nach Pregl mit 1—2.5 cm langen Sternen aus dünnem Platinblech beschickt. In der Mitte zwischen den Sternen und der Öffnung des Rohrs liegt das Schiffchen mit der Substanz. Zur Kontrolle der Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms, der direkt aus dem Gasometer entnommen

¹⁾ Am. 18, 704 (1896); 23, 119 (1900). — Norton, Am. J. Sc. 157, 287 (1899).

²⁾ Anschütz, Kallen und Riepenkroger, B. 52, 1863 (1919).

³⁾ Jackson, A. 179, 8 (1875). — Derartige Salze können zudem explosiv sein. Stoeker und Krafft, B. 39, 2200 (1906).

⁴⁾ Grossmann, Diss. Marburg (1915), 40.

⁵⁾ Ch. Ztg. 44, 603 (1920). — Z. physiol. 109, 272 (1920). ⁶⁾ Siehe S. 274 ff.

werden kann, dient ein kleiner Blasenähler. Es sollen etwa 8—10 ccm Sauerstoff in der Minute eingeleitet werden.

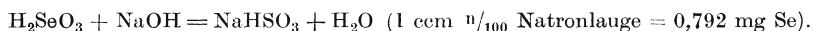
Das destillierte Wasser wird frisch ausgekocht und mit Methylorange kräftig angefärbt. Dann wird mit verdünnter Salzsäure oder Natronlauge ein Farbton erzeugt, der soeben nicht mehr rein gelb ist. (Es empfiehlt sich, zum Vergleich der Farben — auch bei der Titration selbst — ein Kölbchen von etwa gleicher Größe mit rein gelber, also alkalischer Lösung bereitzustellen.) Mit diesem neutralen Wasser wird eine Spritzflasche gefüllt.

Zur Bereitung der $\frac{n}{100}$ -Natronlauge verdünnt man $\frac{n}{10}$ -Lauge mit dem Methylorange-Wasser auf das 10 fache.

Vor dem ersten Gebrauch wird das Verbrennungsrohr mit Lauge und mit Säure behandelt, dann mit dem Methylorange-Wasser gut ausgespritzt. Das Rohr wird nicht weiter getrocknet, nachdem man überschüssiges Wasser durch Ausblasen entfernt hat. Über das capillare Ende stülpt man ein Erlensmeyerkölbchen. Nach Einführen der frisch ausgeglühten Platinsterne und des Schiffchens wird das Rohr über den Platinsternen zur hellen Rotglut erhitzt und die Substanz im Sauerstoffstrom recht langsam verbrannt. Die selenige Säure scheidet sich in glänzenden, weißen Krystallen am Anfang des Perlenrohrs ab. Das Auftreten von rotem Selen oder von Kohle ist ein Zeichen dafür, daß man zu schnell verbrannt hat. Wenn alles verbrannt ist, läßt man im Sauerstoffstrom erkalten. Nach Entfernen des Schiffchens und der Sterne spült man die selenige Säure durch Ausspritzen mit Methylorange-Wasser in das Erlensmeyerkölbchen, wobei zuletzt das Waschwasser seine Farbe behalten muß. Hierauf titriert man bis zur reinen Gelbfärbung mit $\frac{n}{100}$ -Natronlauge (Vergleich mit der alkalischen Methylorangelösung!).

Enthält die Substanz neben Selen Schwefel, so benetzt man durch Ansaugen das Perlenrohr mit neutralem 5proz. Wasserstoffsperoxyd (Schwefelbestimmung nach Pregl). Dann wird wie sonst verbrannt und titriert, danach die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt, nach einigen Stunden heiß in einen kleinen Goochiegel filtriert und gewogen.

Die Platinsterne sind nach jeder Verbrennung zu glühen, evtl. auch mit Königswasser anzuätzen, da sie durch das Selen oftmals einen leichten Beschlag erhalten, der offenbar ihre katalytische Wirkung verhindert. Entweicht aus der Capillare des Verbrennungsrohrs etwas weißer Rauch, so ist dies das Zeichen einer solchen „Vergiftung“.



Enthält die zu analysierende Substanz Stickstoff oder Halogene, so ist die Titration nicht ausführbar.

37. Silber Ag = 107.9.

Viele Silbersalze sind¹⁾ 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 Lutidoncarbonsäure²⁾, explosiv. Das chinolincarbonsäure Silber verbindet mit der unerfreulichen Eigenschaft, sich beim Erhitzen plötzlich zu zersetzen, eine sehr auffallende Neigung, Wasser anzuziehen³⁾. Trocknes Diazobenzolsilber

¹⁾ Namentlich wenn sie nicht ganz rein sind. Krause und Schmitz, B. **52**, 2159 (1919).

²⁾ Sedgwick und Collie, Soc. **67**, 407 (1895).

³⁾ Bernthsen und Bender, B. **16**, 1809 (1883).

explodiert beim Überleiten von Schwefelwasserstoff, kann aber in wäßriger Lösung als Sulfid gefällt werden¹⁾. Derartige Substanzen werden zur Silberbestimmung im Wasserstoffstrom geglüht, oder mit Salzsäure gekocht²⁾ bzw. mit Schwefelsäure zerstört³⁾ oder nach Carius aufgeschlossen⁴⁾, während man sonst gewöhnlich einfach im Porzellantiegel verascht. Oder man zersetzt sie in verdünnter Salpetersäure (eventuell im Rohr) und fällt [nach eventuellem Filtrieren⁵⁾] mit Salzsäure⁶⁾.

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, meist genügt aber Abrauchen mit Schwefelsäure.

Manche explosive Silbersalze lassen sich auch, wie das dithiolpyrondicarbonsaure Silber⁷⁾, nach dem Vermischen mit Ammoniumcarbonat durch vorsichtiges Erhitzen zersetzen.

Schwefelhaltige Silbersalze verlangen sehr intensives und anhaltendes Glühen⁸⁾. (Siehe S. 817, „Thiosemicarbazone“.) Besser ist es daher, sie 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 fällen⁹⁾. — Analyse selenhaltiger Silbersalze: S. 370.

Kemmerich¹⁰⁾ löst die Silbersalze von Oximidoketonen in verdünnter Salpetersäure, bringt eventuell ausgeschiedenes Oximidooxazon durch Alkohol in Lösung und titriert mit Rhodanammonium und Ferrisalz.

Silbersalze halogen-, eventuell auch noch schwefelhaltiger¹¹⁾ Substanzen¹²⁾ analysiert man nach der Methode von Vanino¹³⁾, 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.

¹⁾ Griess, A. **137**, 76 (1866).

²⁾ Gay-Lussac und Liebig, A. chim. phys. (2) **25**, 285 (1824).

³⁾ Dubsky und Spritzmann, J. pr. (2) **96**, 108 (1917).

⁴⁾ Krause und Schmitz, a. a. O. 2160. — Siehe dazu S. 258.

⁵⁾ Heilbron, Diss. Leipzig (1910), 35.

⁶⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. **8**, 173, Ann. (1899). — Dimroth, B. **39**, 3912 (1906). — Bülow und Hecking, B. **44**, 243 (1911).

⁷⁾ Blezinger, Diss. Erlangen (1908), 50.

⁸⁾ Salkowski, B. **26**, 2497 (1893). — Siehe auch Neuberg und Neimann, B. **35**, 2050 (1902).

⁹⁾ Keller, Diss. Heidelberg (1905), 24.

¹⁰⁾ Diss. Leipzig (1908), 30. ¹¹⁾ Rindl und Simonis, B. **41**, 840 (1908).

¹²⁾ Thiele, A. **308**, 343 (1899). — Blezinger, Diss. Erlangen (1908), 53.

¹³⁾ B. **31**, 1763, 3136 (1898).

Dupont und Freundler¹⁾ 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) erhitzt²⁾.

Die Halogenbestimmung mit der Silberbestimmung in der Weise zu verbinden, daß man nach Carius unter Zusatz bekannter Silbernitratmengen erhitzt und im Filtrat vom Halogensilber eine Restbestimmung des Silbers macht, wie empfohlen wird³⁾, ist, wie S. 259 gezeigt wurde, nicht statthaft.

Für die Gehaltsbestimmung organischer Silberpräparate hat Marschner⁴⁾ eine Methode ausgearbeitet, die nach Lehmann⁵⁾ allgemein (z. B. bei der Untersuchung von Argentum proteinicum, Argonin, Albargin, Hegonon, Novargan und Ichthargan) vorzügliche Resultate liefert.

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 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 stehen und verfährt dann wie folgt weiter:

a) Bei chlorfreien Präparaten: Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit 50 ccm Wasser, setzt zur Zerstörung der Permanganat- bzw. Mangan-superoxydreste Ferrosulfat in kleinen Portionen zu, bis klare, gelbliche Lösung resultiert, und titriert diese mit $\frac{n}{10}$ -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 mit 50 ccm Wasser, entfärbt mit Ferrosulfat und titriert mit $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung.

1 ccm $\frac{n}{10}$ -Rhodanlösung = 0.0108 g Silber.

Über Silberbestimmung in organischen Verbindungen siehe ferner: Lucas und Kemp, Am. soc. **39**, 2074 (1917).

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	

¹⁾ Manuel opératoire de chimie organique (1898), 80. — Rindl und Simonis a. a. O. — Lifschitz, B. **48**, 417 (1915).

²⁾ Orndorff und Black, Am. **41**, 386 (1909). ³⁾ B. **48**, 200, 203 (1915).

⁴⁾ Apoth.-Ztg. (1912), 887. — Arch. **252**, 9 (1914). — Kroeber, Apoth.-Ztg. (1913), 6; (1914), 713. — Stöcker, Apoth.-Ztg. (1914), 344. — Dankwort, Arch. **252**, 69, 497 (1914). — Korndörfer, Apoth.-Ztg. (1914), 901. — Herzog, Arch. **253**, 441 (1915).

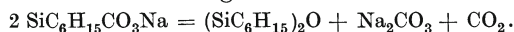
⁵⁾ Arch. **253**, 42 (1915).

38. Silicium Si = 28.4.

Die Elementaranalyse von Siliciumverbindungen kann Schwierigkeiten machen, die aber fast immer durch die Anwendung von Bleichromat überwunden werden ¹⁾. — Bygdén ²⁾ empfiehlt vorsichtige Anwendung der Dennstedtschen Methode.

Zur Analyse von Kieselsäureglykol- und Glycerinestern muß Cerdioxyd und feuchter Sauerstoff für die Kohlenstoffbestimmung verwendet und der Wasserstoff in einer eigenen Probe bestimmt werden ³⁾.

Die organischen Siliciumverbindungen der Fettreihe pflegt man mit Soda und Salpeter zu schmelzen und die Kieselsäure in üblicher Weise durch Salzsäure abzuscheiden ⁴⁾. Das silicoheptylkohlensäure Natrium ⁵⁾ zeigt die interessante Eigenschaft, beim Glühen im Platintiegel reine Soda zu hinterlassen, nach der Gleichung:



Für aromatische Siliciumverbindungen hat Polis ⁶⁾ auf Anregung von La Coste eine der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung nachgebildete Methode ausgearbeitet. Man löst die Substanz unter Erwärmen in ca. 20 ccm Schwefelsäure, der man je nach Bedürfnis eine entsprechende Menge rauchender Säure zufügt, und läßt dann 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 Manganosulfat. 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 entstehen, 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 Siliciumdioxyd aus. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, die Kieselsäure abfiltriert und geglüht.

Das Produkt enthält stets wägbare Mengen, bis zu 0.8%, Manganoxyduloxyd, zu dessen Entfernung mit Salzsäure schwach 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, nochmals mit Soda und einigen Körnchen Salpeter zu schmelzen.

Nach Bygdén ²⁾ ist die Anwendung von Quecksilber als Katalysator vorzuziehen.

Das Siliciumphenylchlorid ⁷⁾ ($\text{SiC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$) wurde in offenem Kügelchen gewogen, dann durch Erwärmen in ein etwas Wasser enthaltendes Stöpselglas getrieben, darin längere Zeit verschlossen stehen gelassen und die Zersetzung durch Schütteln und schwaches Erwärmen beschleunigt. Der Inhalt

¹⁾ Melzer, B. **41**, 3390 (1908). ²⁾ Diss. Upsala (1916), 72 ff.

³⁾ DRP. 285 285 (1915). ⁴⁾ Taurke, B. **38**, 1669 (1905).

⁵⁾ Ladenburg, A. **164**, 321 (1872).

⁶⁾ B. **19**, 1024 (1886). — Ladenburg, B. **40**, 2278 (1907).

⁷⁾ Ladenburg, A. **173**, 153 (1874). — Ähnliche Verfahren: Kipping, Soc. **91**, 217 (1907). — Robinson und Kipping, Soc. **93**, 442 (1908).

des Stöpselglases wurde dann in eine Platinschale gebracht, Ammoniak zugesetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Hierauf wurde nach Wasserzusatz filtriert und die 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.

Triphenylsilicol¹⁾ 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 Salz²⁾.

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	

40. Tellur Te = 127.

Elementaranalysen tellurhaltiger Substanzen müssen in einem Schiffchen mit Bleichromat untergroßer Vorsicht vorgenommen werden, weil sonst leicht Tellur bis in den Kaliapparat gelangen kann³⁾ und kleine Verpuffungen im Verbrennungsrohr selbst bei sehr langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden sind.

Tellurmethyljodid wird nach Wöhler und Dean⁴⁾ durch Kochen mit Königswasser zersetzt, bis fast zur Trockne eingedampft und das Tellur mit schwefligsaurem Ammonium gefällt.

¹⁾ Dilthey und Eduardoff, B. **37**, 1141 (1904).

²⁾ Großmann und Von der Forst, B. **37**, 4142 (1904).

³⁾ Köthner, A. **319**, 30 (1901). — Dasselbst auch sehr detaillierte Angaben über die Bestimmung von Tellur. — Siehe auch Lederer, B. **49**, 336, 341 (1916).

⁴⁾ A. **93**, 236 (1855).

Becker¹⁾ kochte Tellurtriäthyljodid andauernd mit konzentrierter Salpetersäure und fällte schließlich mit Schwefeldioxyd. Die Jodbestimmung erfolgte durch Glühen mit Natronkalk.

Nach Rohrbaech²⁾ muß man beim Fällen des Tellurs die wäßrige Auflösung der schwefligen Säure allmählich zusetzen und längere Zeit erwärmen, da die Tellurabscheidung meist erst nach längerem 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 Müller³⁾ reduzieren die tellurige Säure durch Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Hydroxylamin. Das Tellur wird auf einen Asbesttrichter gebracht und im Kohlendioxydstrom getrocknet.

Lyons und Bush⁴⁾ zersetzten das α -Dinaphthyltellur nach Carius mit roter rauchender Salpetersäure im Rohr, reduzierten die tellurige Säure in salzsaurer Lösung mit Natriumbisulfit, sammelten das Tellur auf einem Goochfilter und trockneten bei 105°.

Entschieden die beste Methode der Abscheidung des Tellurs ist die von Lenher und Homburger⁵⁾. Die konzentrierte Lösung der (evtl. aufgeschlossenen) Tellurverbindung in ungefähr 10 proz. Salzsäure wird bei Siedehitze mit 15 ccm gesättigter Schwefeldioxydlösung, dann mit 10 ccm 15 proz. 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 100–150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Platinbestimmung von Tellurplatinverbindungen führt man aus, indem man die Substanz im Porzellantiegel einige Zeit erwärmt, dann mittels des Gebläses stark glüht, aus dem Rückstand die tellurige Säure durch Salzsäure extrahiert und nochmals heftig glüht.

41. Thallium Tl = 204.1.

Die Substanz wird⁶⁾, evtl. im zugeschmolzenen 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 genügend Jodkaliumlösung, fügt noch $\frac{1}{3}$ 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 neben Thalliumjodür freies Jod aus, das dem an sich rotgelben Jod-

¹⁾ A. **180**, 266 (1875). ²⁾ Diss. Rostock (1900), 19.

³⁾ B. **31**, 2388 (1898). ⁴⁾ Am. soc. **30**, 833 (1908).

⁵⁾ Am. soc. **30**, 390 (1908). — Gutbier und Flury, J. pr. (2) **83**, 150 (1911).

⁶⁾ Hartwig, A. **176**, 262 (1875). — Ost, J. pr. (2) **19**, 203 (1879). — Vorländer und Nolte, B. **46**, 3227 (1913).

thallium 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 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.

Die Analyse von Thalliumsalzen erfolgt am besten nach der Methode von Baubigny¹⁾. So wird zur Thalliumbestimmung des harnsauren Thalliums mit 100 ccm 0.1 proz. Schwefelsäure kurz aufgeköcht. Am nächsten Tage wird von der Harnsäure abfiltriert, nachgewaschen, auf 10 ccm eingeeengt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und in der Wärme mit Kaliumjodid gefällt²⁾.

Ähnlich analysieren Wöhler und Martin das Thalliumfulminat³⁾.

Bei der Analyse halogen- und schwefelhaltiger Thalliumverbindungen kann man nach Löwenstamm⁴⁾ Schwierigkeiten finden.

Beim Erhitzen unter Silbernitratzusatz mit Salpetersäure im geschlossenen 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 nach dem Ausfällen des Silbers und Thalliums die Schwefelsäure mit Salzsäure, das Thallium in einer besonderen 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 anderen die übrigen Bestandteile.

Stuzzi⁵⁾ 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 Thalliumdialkylverbindungen⁶⁾.

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 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 nicht mehr als 0.2 g anwendet, in einer langen Schicht Bleichromat verteilt und die Verbrennung so langsam als möglich geleitet werden. Trotz aller Vor-

¹⁾ C. r. **113**, 544 (1891). — Long, Soc. **60**, 1295 (1891).

²⁾ Freudenberg und Uthemann, B. **52**, 1512 (1919).

³⁾ B. **50**, 590 (1917). — Siehe ferner Weinland und Heinzler, B. **53**, 1364 (1920).

⁴⁾ Diss. Berlin (1901), 32.

⁵⁾ Ph. C.-H. **38**, 167 (1896). ⁶⁾ Meyer und Bentheim, B. **37**, 2055 (1904).

sichtsmaßregeln ergibt aber das Resultat leicht ein geringes Defizit an Kohlenstoff und Wasserstoff. Siehe hierzu S. 207.

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 Urbain¹⁾ das Salz mit Salpetersäure und glüht das Thoriumnitrat, wobei Thorerde ThO₂ zurückbleibt.

Karl²⁾ erhitzt Thoriumpikrat, Thoriumhippurat und ähnliche Verbindungen mit konzentrierter Schwefelsäure, verdampft und glüht zu konstantem Gewicht und wägt als ThO₂. — Thornitrat - Antipyrin wird entweder direkt geblüht oder der Thorgehalt durch Fällen mit Ammoniak ermittelt³⁾.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
ThO ₂ = 264.5	Th = 232.5	0.87902	1.75803	2.63705	3.51607	4.39509
	6	7	8	9	log	
	5.27410	6.15312	7.03214	7.91115	0.94400 — 1	

43. Titan Ti = 48.1.

Durch Glühen geht Titanacetylaceton in TiO₂ über, das gewogen wird⁴⁾.

Zur Titanbestimmung in den Additionsprodukten von Titan-tetrachlorid 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 TiO₂ 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.

¹⁾ Bull. (3) **15**, 348 (1896).

²⁾ B. **43**, 2069 (1910). ³⁾ Kolb, Z. an. **83**, 144 (1913).

⁴⁾ Clinch, Diss. Göttingen (1904), 44.

Die Volhardsche Titrationsmethode kann hier nicht angewendet werden, weil die in der Lösung vorhandenen organischen Substanzen die Eisenrhodanreaktion beeinträchtigen.

Die Elementaranalyse macht zumeist unüberwindliche Schwierigkeiten, denn es bilden sich hierbei Titancarbid, die durch keine der bei der Verbrennung anwendbaren Reagenzien zerlegt werden können.

Schnabel¹⁾ hat alle Modifikationen der Verbrennung im geschlossenen und offenen Rohr, Beschickung mit Kupferoxyd, Bleichromat, Kaliumpyrochromat versucht und auch sonst nicht übliche Oxydationsmittel, z. B. ein Gemisch von Salpeter und Kaliumpyrochromat, 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 Vaillant²⁾ die organische Substanz durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure. In der Lösung läßt sich dann das Uran durch Glühen als Oxyduloxyd U₃O₈ bestimmen.

Es empfiehlt sich, das Oxyd durch Abrauchen mit Schwefelsäure nochmals sorgfältig von Kohlenstoffresten zu befreien³⁾.

Scholtz und Kipke⁴⁾ 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 ₂ O 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. Vanadium V = 51.2.

Merthes und Fleck⁵⁾ geben folgende Vorschrift:

Zur Bestimmung von Vanadium und Chlor in organischen Vanadiumchloridverbindungen werden 0.5—1 g der Verbindung mit fein gepulvertem, chlorfreiem Kalk 2—5 Stunden im Ofen erhitzt, das Reaktionsprodukt in 300 ccm Wasser unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und das Chlor heiß mit Silber-

¹⁾ Diss. Berlin (1906), 17.

²⁾ Bull. (3) **15**, 519 (1896). — Schück, Diss. Münster (1906), 42.

³⁾ Clinch, Diss. Göttingen (1904), 47. ⁴⁾ B. **37**, 1702 (1904).

⁵⁾ J. Ind. Eng. Chem. **7**, 1037 (1915). — C. **1916**, I, 528.

nitrat gefällt. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit Essigsäure angesäuert und das Vanadium durch Zusatz von Bleiacetat als Vanadat gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit warmem Wasser ausgewaschen, in warmer, verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis zur Bildung weißer Dämpfe eingengt. Abkühlen, mit Wasser verdünnen, Bleisulfat abfiltrieren, Filtrat auf 300 ccm verdünnen und mit Schwefeldioxyd sättigen. Überschüssiges Schwefeldioxyd wird durch Kochen verjagt und heiß mit $\frac{n}{20}$ -Permanganat bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Der Vanadinwert der Permanganatlösung wird gegen Ammoniumvanadat eingestellt.

46. Wismut Bi = 208.5.

Zur Verbrennung der Wismutalkyle wägt sie Marquardt¹⁾ in einem mit Stickstoff gefüllten Röhrchen; in ein Glaskügelchen einzuschmelzen ist nicht ratsam, da sich bei der Verbrennung die Öffnung des Kügelchens leicht durch Wismutoxyd verstopft, worauf bei weiterem Erhitzen Explosion eintritt.

Die Wismutbestimmung wird ausgeführt, indem die im Glaskügelchen abgewogene Substanz in zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure zersetzt wird.

Im Wismutthioharnstoffrhodanid bestimmt V. J. Meyer²⁾ das Metall durch Fällen mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung, Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, Alkohol und Äther und Trocknen bei ca. 105° als Bi₂S₃.

Meist wird indes das Sulfid in Oxyd übergeführt³⁾.

Dampft man Wismuttriphenyl wiederholt mit Eisessig ein, so läßt sich nach Classen⁴⁾ der Rückstand ohne Kohleabscheidung in Salpetersäure lösen und daraus in gewöhnlicher Weise Wismutoxyd gewinnen, das gewogen wird. Zur Analyse des Triphenyldinitrowismutdinitrats erhitzt Gilmeister⁵⁾ im Rohr mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden 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 gewogenem Filter bis zum konstanten Gewicht getrocknet wird.

Die meisten anderen aromatischen Wismutverbindungen können schon durch konzentrierte Salzsäure, evtl. 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.

¹⁾ B. **20**, 1518 (1887). ²⁾ Diss. Berlin (1905), 43.

³⁾ Mandal, B. **49**, 1318 (1916). ⁴⁾ B. **23**, 950 (1890).

⁵⁾ Diss. Rostock (1896), 29, 37, 44, 48.

Die Jodbestimmung im Dimethylchromonwismuttrijodid-jodhydrat 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 Entfernen des überschüssigen Silbers mit der eben erforderlichen Menge Chlorammonium das Wismut durch Ammoniumcarbonat gefällt, gegläht und als Bi_2O_3 gewogen¹⁾.

Wismutsalze (Phenolate) kann man oftmals direkt veraschen²⁾. Nach Gäbler³⁾ ist dies bei möglichst niedriger Temperatur⁴⁾ 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 bestimmt⁵⁾.

Halogenhaltige Wismutsalze können nicht direkt verascht werden, weil dabei ein Teil des Wismuts sich verflüchtigt.

Schlenk⁶⁾ behandelt derartige Substanzen, z. B. Xeroform, folgendermaßen:

1–2 g 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 wäscht und verascht oder trocknet bei 100° zur Gewichtskonstanz⁷⁾.

Bestimmung des Wismuts in aromatischen Derivaten des fünfwertigen Metalls⁸⁾.

0.2–0.3 g werden mit ca. 10 ccm ammoniakalischer Schwefelwasserstofflösung digeriert und bei 115 – 125° zur Trockne gedampft. Der Wismutsulfid und Schwefel enthaltende Rückstand wird mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure einige Minuten gekocht, nach dem Erkalten filtriert, mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Schwefelwismut auf einem Goochtiegel mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, getrocknet und gewogen.

Über die Halogenbestimmung in Verbindungen BiRX_2 und BiR_2X : Challenger und Allpress, Soc. **119**, 913 (1921).

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
$\text{Bi}_2\text{O}_3 = 465$	$\text{Bi}_2 = 417$	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	

¹⁾ Simonis und Elias, B. **48**, 1515 (1915).

²⁾ Telle, Arch. **246**, 489 (1908). ³⁾ Pharm. Ztg. **45**, 208, 567 (1900).

⁴⁾ Siehe dazu Salkowski, Bioch. **79**, 98, 99 (1917).

⁵⁾ Siehe auch Moser, Die chemische Analyse X, 117 (1909).

⁶⁾ Pharm. Ztg. **54**, 538 (1909). ⁷⁾ Kollo, Pharm. Post **43**, 41, 49 (1910).

⁸⁾ Challenger und Goddard, Soc. **117**, 773 (1920). — Challenger und Wilkinson, Soc. **121**, 103 (1922).

Faktorentabelle.

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 ₂ S 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	

47. Wolfram W = 184.

Zur Analyse der in der Eiweißchemie häufig verwendeten Phosphorwolframate kann man sich nach Barber¹⁾ nur der Sprengerschen Methode²⁾ in etwas modifizierter Form bedienen, da alle anderen 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 50 proz. Gerbsäure). 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 Salzsäure ein grünlicher und zu Klumpen geballter Niederschlag. Wird nun weiter genügend angesäuert, so fällt die Wolframsäure als brauner, feinkörniger Niederschlag aus, der eine Zeitlang gekocht wird, wodurch die Fällung vollständig wird. Man läßt absetzen und filtriert nach mindestens 6 Stunden, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, um noch evtl. neuerdings ausgeschiedenes Wolfram abzufiltrieren, trocknet und glüht die vereinigten Niederschläge im Porzellantiegel bis zur Gelbfärbung, die beim Erkalten in Blattgrün übergeht. Der Niederschlag wird als WO₃ in Rechnung gezogen. Das Filtrat wird 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 längerem Stehen abfiltrierte Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiainmixtur gefällt und als Mg₂P₂O₇ bestimmt.

Die Bestimmung aus dem Glührückstand, wie sie bei diesen Phosphorwolframaten manchmal gemacht wird³⁾, erwies sich als ungenau, da der Glührückstand immer geringer ist, als dem tatsächlichen Gehalt an anorganischer Substanz entspricht, was auf die nicht völlige Überführung in WO₃ zurückzuführen ist.

¹⁾ M. **27**, 379 (1906). ²⁾ J. pr. (2) **22**, 421 (1880).

³⁾ Gulewicz, Z. physiol. **27**, 192 (1899); dann auch Kehrman, Z. an. **6**, 388 (1894).

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	

48. 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 genau¹⁾.

Nach Huppert und von Ritter²⁾ 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 erhitzt³⁾ und schließlich glüht, bis er beim Erkalten vollständig weiß ist. Das Zink bleibt als Oxyd zurück. — Noch besser ist es nach Willstätter und Pfannenstiel⁴⁾, die Zersetzung im Glaskölbchen vorzunehmen.

Kauffer⁵⁾ 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 arbeitet weiter nach Huppert und von Ritter.

Ähnlich verfährt Pohl⁶⁾ zur Analyse des phenylcarbithiosäuren Zinks.

Elektrolytische Zinkbestimmung: Witt, B. 48, 770 (1915).

Zinkpikrat explodiert beim Erhitzen⁷⁾.

Zur Zinkbestimmung in Nahrungsmitteln, Harn usw. teilt Weitzel⁸⁾ zwei Verfahren mit.

Das erste beruht darauf, daß das auf nassem oder trockenem Wege veraschte Material in saure Lösung übergeführt, Kupfer usw. mit Schwefelwasserstoff abgetrennt und das Zink im Filtrat, das noch sauer reagieren muß, mittels Ferrocyanalkalium gefällt wird. Das Ferrocyanzink wird durch konzentrierte Schwefelsäure zerstört, das Zink mit Schwefelammonium gefällt, wieder in Salzsäure gelöst und nochmals aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Darauf wird das Sulfid in 1 proz. Salzsäure aufgenommen, mit Soda versetzt und das Zink als Oxyd bestimmt.

Bei dem zweiten Verfahren wird bis zur Abscheidung der Sulfide des Kupfers usw. in gleicher Weise wie beim ersten verfahren. Darauf werden die Eisenverbindungen mittels Salpetersäure in die Ferriform übergeführt, Natronlauge zugesetzt und durch Ansäuern mit Essigsäure der störende Einfluß der Phosphate beseitigt. Der Filtrerrückstand wird nach dem möglichst vollständigen

¹⁾ Siehe übrigens bei „Cadmium“, S. 324. — Kiliani, B. 41, 2656 (1908).

²⁾ Z. anal. 35, 311 (1896).

³⁾ Bequem in einem Muffelofen. ⁴⁾ A. 358, 250 (1908).

⁵⁾ Privatmitteilung. — Siehe auch Wilhelmi, Diss. Berlin (1908), 30.

⁶⁾ Diss. Berlin (1907), 20. ⁷⁾ Silberrad und Philips, Soc. 93, 482 (1908).

⁸⁾ Arb. Reichsges. Amt 51, 476 (1919).

Abtropfen der Flüssigkeit in verdünnter Salzsäure gelöst, wieder mit Natronlauge und Essigsäure behandelt usw. und nötigenfalls dieses Verfahren noch ein bis mehrere Male wiederholt, bis in dem essigsäuren Filtrat Zink mittels der Ferrocyanaliumprobe nicht mehr nachweisbar ist. Die vereinigten essigsäuren Filtrate werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Nach den beschriebenen Verfahren kann Zink, selbst wenn es in sehr kleinen Mengen vorhanden ist, im Harn und Kot, ebenso wie in tierischen Organen und Geweben und in Lebensmitteln als Oxyd genau und einwandfrei bestimmt werden. Während es hierbei gleichgültig ist, ob das organische Material auf nassem oder trockenem Wege oxydiert wird, verdient das zweite Verfahren den Vorzug, weil es Reagenzien nur in geringer Anzahl und geringen Mengen erfordert und in kürzerer Zeit ausführbar ist. Bei der Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise und unter Verwendung reiner, als zinkfrei erwiesener Reagenzien tritt Zink auch aus den stark zinkhaltigen Kolben aus Jenaer Glas höchstens in so geringen Mengen in das Untersuchungsmaterial über, daß sie selbst bei der genauesten Analyse nicht berücksichtigt zu werden brauchen.

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	

49. Zinn Sn = 118.5.

Die Zinnverbindungen müssen in inniger Mischung mit Kupferoxyd bei nicht zu niedriger Temperatur verbrannt werden, weil sie schwer vollständig verbrennen. Wahrscheinlich ist es die Zinnsäure, die Kohlenstoff hartnäckig zurückhält¹⁾.

Die Elementaranalyse der Zinntetrachloriddoppelverbindungen bietet nach Schnabel ähnliche Schwierigkeiten wie die der Titanchloridderivate²⁾.

Schwer flüchtige Zinnverbindungen werden nach Aronheim³⁾ mit Soda und Salpeter oder mit Ätzkali und Salpeter⁴⁾ geschmolzen. Man löst dann in Wasser und fällt das Zinnoxid durch genaues Neutralisieren mit Salpetersäure vollständig aus. Im Filtrat können evtl. die Halogenbestimmungen vorgenommen werden.

Flüchtigere Substanzen werden mit konzentrierter Salzsäure (auf 0.2—0.3 g genügen 5 ccm) im zugeschmolzenen 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

¹⁾ Krause und Schmitz, B. **52**, 2156 (1919). ²⁾ Siehe S. 379.

³⁾ A. **194**, 156 (1879). ⁴⁾ Straus und Ecker, B. **39**, 2993, Anm. (1906).

Siedehitze genau mit Salpetersäure neutralisiert und einige Zeit gekocht. Dann wird das Zinnoxid abfiltriert, gewaschen, gegläht und gewogen.

In Zinndoppelsalzen wird auch oftmals das Zinn als Sulfid abgeschieden und dann durch Glühen an der Luft in Oxyd übergeführt¹⁾.

Pfeiffer und Schnurmann²⁾ zersetzten das Tetraphenylzinn mit rauchender Salpetersäure im Rohr.

Zur Zerlegung des Diisoamylzinnoxchlorids erhitzte Truskier³⁾ 2 Tage lang auf 270°.

Reissert und Heller⁴⁾ erhitzen 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 gegläht.

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	

50. Zirkon Zr = 90.6.

Zirkonacetylaceton wurde direkt verascht und stark gegläht. Zirkonoxyd bleibt zurück.

Zur Elementaranalyse mischt man mit Kupferoxyd im Bajonettrohr, da das Zirkonoxyd außerordentlich leicht Kohlenstoff zurückhält⁵⁾.

Zirkonpikrat explodiert beim Erhitzen⁶⁾. Ebenso verpufft das Antipyrin-Zirkonnitrat⁷⁾. Man löst derartige Substanzen in Wasser, fällt mit Ammoniak und glüht den Filtrerrückstand.

Faktorentabelle.

Gefunden	Gesucht	Faktor	2	3	4	5
ZrO ₂ = 122.7	Zr = 90.7	0.73920	1.47840	2.21760	2.95680	3.69601
	6	7	8	9	log	
	4.43521	5.17441	5.91361	6.65281	0.86876 — 1	

¹⁾ Hofmann, B. **18**, 115 (1885).

²⁾ B. **37**, 321 (1904). — Dilthey, B. **36**, 930 (1893). — Pfeiffer, A. **412**, 332 (1916).

³⁾ Diss. Zürich (1907), 53.

⁴⁾ B. **37**, 4375 (1904). — Ähnlich verfährt Truskier, a. a. O.

⁵⁾ Clinch, Diss. (1904), 40. — Biltz und Clinch, Z. an. **40**, 218 (1904).

⁶⁾ Silberrad und Philips, Soc. **93**, 484 (1908).

⁷⁾ Kolb, Z. an. **83**, 143 (1913).

Sechster Abschnitt.

Aschenbestimmung¹⁾ 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 Sauerstoffstroms²⁾.

Zur Beschleunigung der Veraschung sowie zur Verhinderung des Überschäumens usw. ist das Beimengen gewogener Mengen von fein verteiltem Silber³⁾, Calciumacetat⁴⁾, Calciumphosphat⁵⁾, Calciumoxyd^{5) 6)}, Magnesia⁷⁾, Quarzsand⁸⁾, Eisenoxyd^{8) 9)} und Zinkoxyd¹⁰⁾ empfohlen worden.

Ebenso kann „Verdünnen“ der Substanz durch Oxalsäure¹¹⁾ oder Benzoesäure¹²⁾ gelegentlich von Vorteil sein.

Ein Verfahren und einen (Platin-)Apparat zur exakten Veraschung hat Wislicenus¹³⁾ angegeben.

Explosive Verbindungen müssen vorher in geeigneter Weise zersetzt werden¹⁴⁾.

Verfahren von Grussfeld¹⁵⁾.

Grussfeld hat die Methode von Klein⁷⁾ modifiziert, indem er bei Gegenwart von Magnesiumacetat, statt Magnesiumoxyd, verascht.

Herstellung der Magnesiumacetatlösung. Etwa 50 g reine Magnesia werden in etwas überschüssiger Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf 1 l gebracht, filtriert und in eine gut verschließbare Flasche übergeführt. Von der Lösung werden genau 20 ccm, entsprechend etwa 1 g der angewandten Magnesia, auspipettiert, in eine Platinschale übergeführt, getrocknet, verascht und gewogen.

Aschenbestimmung in schwer verbrennlichen Substanzen: 5 g der trocknen fein gepulverten Substanz werden mittels eines Glasstäbchens vermischt, das Glasstäbchen mit etwas destilliertem Wasser abgespült und der Schaleninhalt zunächst auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank bei 100 bis 120 °C völlig getrocknet. Dann wird das Gemisch, anfangs unter mäßigem Erhitzen, später, wenn nötig, unter stärkerem Glühen verascht. Die Verbrennung

¹⁾ Siehe auch S. 195 und 329.

²⁾ Minor, Ch. Ztg. **14**, 510 (1890). ³⁾ Kassner, Pharm. Ztg. **33**, 758 (1888).

⁴⁾ Shuttleworth und Tollens, J. Landw. **47**, 173 (1899).

⁵⁾ Ritthausen, Die Eiweißstoffe usw. Bonn (1872), 239. — Gutzeit, Ch. Ztg. **29**, 556 (1905). ⁶⁾ Wislicenus, Z. anal. **40**, 441 (1901).

⁷⁾ Klein, Ch. Ztg. **27**, 923 (1903). Siehe auch Cohn, Ch. Ztg. **44**, 384 (1920).

⁸⁾ Alberti und Hempel, Z. ang. **4**, 486 (1891). — Donath und Eichleiter, Ost.-Ung. Z. f. Rübenz. u. Landw. **21**, 281 (1892).

⁹⁾ Kassner, Pharm. Ztg. **34**, 266 (1889).

¹⁰⁾ Lucien, Bull. assoc. des chim. Belg. **1889**, 356.

¹¹⁾ Grobert, Neue Z. Rübenz.-Ind. **23**, 181 (1889). — Siehe S. 326.

¹²⁾ Boyer, C. r. **111**, 190 (1890).

¹³⁾ Z. anal. **40**, 441 (1901). — Siehe über Veraschung, speziell für Blutuntersuchung, auch Desgrez und Meunier, C. r. **171**, 179 (1917).

¹⁴⁾ Siehe S. 317, 339, 378. ¹⁵⁾ Ch. Ztg. **44**, 285 (1920).

geht in der Regel auch bei kaliumphosphatreichen Stoffen sehr glatt vor sich, und eine Auslaugung mit heißem Wasser ist meist überflüssig. Das Gewicht des Verbrennungsrückstandes wird, um das Gewicht der Reinasche zu ergeben, um den beim Verdampfen und Glühen der MagnesiaLösung erhaltenen Gewichtswert vermindert.

Zur Feststellung des Phosphor- bzw. Lecithingehaltes von eiweißhaltigen Stoffen bietet die MagnesiaVeraschung nicht unerhebliche Vorteile. Der durch Alkohol erhaltene lecithinhaltige Extrakt wird durch Destillation von der Hauptmenge des Alkohols befreit, quantitativ in eine Platinschale übergeführt, wobei man zunächst mit etwas Alkohol, dann mit etwas heißem Wasser nachwäscht. Der Inhalt der Platinschale wird hierauf mit 20 ccm Magnesiumacetatlösung versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft.

Der Verdampfungsrückstand wird bei 100–120° C getrocknet und hierauf bei Rotglut geglüht. Bei dieser Veraschung ist vor allem darauf zu achten, daß die ganze Asche gut durchgeglüht wird, während völliges Weißbrennen überflüssig erscheint. Nach dem Erkalten wird die Asche in 25 ccm Salzsäure (D 1, 125) gelöst. Es empfiehlt sich, eine geringe Menge (0.1–0.2 g) Citronensäure zuzumischen, wodurch Mitausfallen von geringen Mengen Eisen-, Aluminium- oder Calciumverbindungen vermieden wird. Dieser Zusatz hat noch den Vorteil, ein schönes krystallinisches Ausfallen des Magnesiumammoniumphosphates sehr zu begünstigen, ohne die Analysenergebnisse wesentlich zu beeinflussen. Es erscheint also ausreichend, die salzsaure Aschenlösung gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Citronensäure mit etwa 25 ccm Chlorammoniumlösung zu versetzen und darauf direkt die Fällung des Magnesiumammoniumphosphates vorzunehmen. Zusatz von Magnesiainmixtur ist nicht erforderlich, vielmehr genügt es, die Lösung vorsichtig mit so viel 10 proz. Ammoniaklösung zu versetzen, bis die Abscheidung des Niederschlages eintritt, sodann einige Minuten zu warten und schließlich so viel Ammoniaklösung zuzufügen, bis dieselbe etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Flüssigkeitsmenge entspricht. Hierauf wird die Fällung entweder in üblicher Weise ausgeführt oder besser unter Bedeckung mit einem Uhrglas bis zum folgenden Tage stehen gelassen, dann durch einen Gooch- oder NeubauerTiegel filtriert, geglüht und gewogen.

Mikro-Aschenbestimmung nach Pregl¹⁾.

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 weiß gebrannt.

2. Aufschließung organischer Substanzen auf nassem Weg²⁾.

An Stelle der Veraschung tritt die Zerstörung 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.

¹⁾ Siehe S. 213. ²⁾ Siehe auch S. 309 ff., 329 ff., 349 ff. und 359 ff.

Für diesen Zweck ist namentlich das Kjeldahlsche Verfahren (S. 240) wiederholt in Vorschlag gebracht worden, so von Ishewsky und Nikitin¹⁾, La Coste und Pohlis²⁾, Halenke³⁾, endlich von Gras und Gintl⁴⁾, Neumann⁵⁾ und Lockemann⁶⁾.

Zerstörung der organischen Substanz nach Gras und Gintl.

Diese Methode ist speziell für die Untersuchung von Teerfarbstoffen ausgearbeitet worden. Sie ist übrigens aber 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.

Man bringt je nach Umständen 10 g oder mehr (bei Farbstoffen en pâte oder Farbstofflösungen nach vorherigem Trocknen) in einen geräumigen langhalsigen Kolben. Dieser ist mit einem Pfropfen verschließbar, dessen Bohrung eine im spitzen Winkel abgebogene Glasröhre trägt, die andererseits in ein Kölbchen mit Kugelrohransatz, etwa nach Peligot⁷⁾, gasdicht eingepaßt werden kann. In diesem Kolben übergießt man die, wenn nötig vorher zerriebene, Substanz mit 60—80 ccm konzentrierter Schwefelsäure, der 10% gepulvertes Kaliumsulfat zugesetzt werden. Man erhitzt im schräg gestellten Kolben, den man vorher mit dem (mit ca. 20 ccm Wasser beschickten) Kölbchen verbunden hat, allmählich und, nach Aufhören des anfangs häufigen Schäumens, bis fast auf den Siedepunkt der Schwefelsäure. Nach 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 gewöhnlich binnen kurzer Zeit⁸⁾. 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 Stickoxyde zu entfernen. Hierauf vermischt man die im Vorlegekolben angesammelte Flüssigkeit, in der evtl. 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 noch warmen Hauptmenge der Lösung. Schließlich oxydiert man Reste des Schwefeldioxyds durch Einleiten von mit Luft gemengtem Bromdampf.

Die so vorbereitete und entsprechend verdünnte Lösung wird nun unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und durch längere Zeit im verschlossenen Kolben stehengelassen.

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 die Trennung der Metall-

¹⁾ Pharm. Ztg. f. Rußl. **34**, 580 (1895). — Nikitin und Scherbatscheff, Viertelj. f. ger. Med. **19**, 233 (1900).

²⁾ B. **19**, 1024 (1886); **20**, 718 (1887). ³⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. **2**, 128 (1898).

⁴⁾ Öst. Ch. Ztg. **2**, 308 (1899). — 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).

⁵⁾ Siehe S. 388. ⁶⁾ Z. ang. **18**, 421 (1905). ⁷⁾ Siehe S. 239.

⁸⁾ Bei schwer oxydierbaren Substanzen kann man den Zusatz von Kaliumnitrat auch schon früher vornehmen.

sulfide der fünften von jenen der sechsten Gruppe vorgenommen. Hierbei hat man es speziell zur Ermittlung des Arsens für zweckmäßig befunden, die Sulfide der sechsten Gruppe durch Kochen mit einer Lösung von Natrium-superoxyd zu oxydieren und die dabei leicht entstehende Arsensäure nachzuweisen bzw. quantitativ zu bestimmen.

Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag untersucht man nach Neutralisation mit Ammoniak auf Metalle der dritten resp. vierten Gruppe.

Blei- oder Bariumgehalt verrät sich durch das Auftreten eines Niederschlages in der ursprünglichen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure erhaltenen und verdünnten Lösung, die bei Abwesenheit bestimmbarer Mengen dieser Metalle, nach dem Verdünnen in der Regel vollkommen klar sein wird.

Aufschließungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) von Neumann¹⁾.

Das Prinzip des von Neumann 1897 zuerst veröffentlichten²⁾ und seither unter seinem Namen bekannten Veraschungsverfahrens organischer Substanzen mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure ist von Lapicque³⁾ schon 1889 für die Bestimmung des Eisens im Blut angegeben worden. Eine noch frühere Notiz über das gleiche Verfahren stammt von Millon aus dem Jahre 1864⁴⁾.

Die Aufschließung wird in einem schief liegenden Rundkolben aus Jenenser Glas, von ca. 10 cm Halslänge und $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ l Inhalt, vorgenommen. Über demselben befindet sich ein mit Tropfcapillare versehener Hahntrichter.

Das Säuregemisch wird durch vorsichtiges Eingießen von $\frac{1}{2}$ l konzentrierter Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ 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 größere 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 größere Mengen Urin (z. B. 500 ccm zur Eisenbestimmung) für die Aufschließung schnell und quantitativ zu konzentrieren, läßt man kontinuierlich kleine Anteile des mit $\frac{1}{10}$ Vol. konzentrierter Salpetersäure versetzten Harns zu konzentrierter siedender Salpetersäure fließen und reguliert das Zutropfen so, daß bei starkem Kochen der Flüssigkeit keine zu große Volumvermehrung (von 30 auf höchstens 100 ccm) eintritt. Kolben und Hahntrichter werden mit wenig verdünnter Salpetersäure nachgespült und schließlich die Lösung auf 50 ccm konzentriert.

¹⁾ Z. physiol. **37**, 115 (1902); **43**, 32 (1904).

²⁾ Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abt. (1897) 552; (1900) 159.

³⁾ Bull. (3) **2**, 296 (1889).

⁴⁾ Nach Lapicque, C. r. soc. de biol. **82**, 92 (1919).

Ausführung der „Säuregemischveraschung“.

Die — evtl. vorbehandelte — Substanz wird im Rundkolben mit 5–10 ccm Säuregemisch übergossen und, falls energische Reaktion eintritt (wobei man abzukühlen hat), nach deren teilweisem Ablauf mäßig erwärmt.

Überhaupt ist die Veraschung mit kleiner Flamme, so daß die Oxydation gerade ohne besondere Heftigkeit verläuft, durchzuführen. Erst am Schluß steigert man die Hitze; sonst braucht man, weil ein Teil der Salpetersäure unausgenutzt entweicht, viel mehr Säuregemisch.

Sobald die Entwicklung der braunen, nitrosen Dämpfe geringer wird, gibt man aus dem Hahntrichter der gezeichneten Form ¹⁾ (Fig. 220) tropfenweise weiteres Gemisch (annähernd gemessene Mengen) hinzu, bis man glaubt, daß die Substanzzerstörung beendet ist, was man daran erkennt, daß sich die hellgelbe oder farblose Flüssigkeit nach dem Abstellen des Zuflusses der Oxydationsflüssigkeit und dem Verjagen der braunen Dämpfe bei weiterem Erhitzen nicht dunkler färbt und auch keine Gasentwicklung mehr zeigt. — Will man eine Eisenbestimmung ausführen, so kocht man noch $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden weiter.

Nun fügt man noch dreimal so viel Wasser hinzu, als Säuregemisch verbraucht wurde, erhitzt und kocht etwa 5–10 Minuten. Dabei entweichen braune Dämpfe, die von der Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure herrühren.

In der so erhaltenen Lösung werden dann die Basen bestimmt; für Eisen, Phosphor und Salzsäure hat Neumann besondere Verfahren ausgearbeitet²⁾. Siehe S. 268, 330 und 352.

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 Kerbosch³⁾ vermieden.

Die Substanz wird, wenn nötig⁴⁾, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und in eine tubulierte Retorte aus resistantem 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 Züßgloch des Abzugs ausmünden.

Man erhitzt vorsichtig, um Übersäumen zu vermeiden. In die Retorte wird ein Scheidetrichter gebracht, dessen Rohrende ca. $\frac{1}{2}$ cm vom Boden

¹⁾ Über einen Meßhahntrichter: Lockemann, Z. physiol. **107**, 211 (1919).

²⁾ Über ein ähnliches Verfahren siehe Rothe, Mitt. Kgl. Mater.-Prüf.-Amt **25**, 105 (1907).

³⁾ Arch. **246**, 618 (1908). — J. Pharm. Chim. (7) **9**, 158 (1914). — Meillère, J. Pharm. Chim. (7) **7**, 425 (1913); **9**, 162 (1914).

⁴⁾ Das Anrühren mit Wasser ist dann (z. B. bei Mehl) notwendig, wenn das Säuregemisch auf die trockne Substanz zu heftig einwirkt.

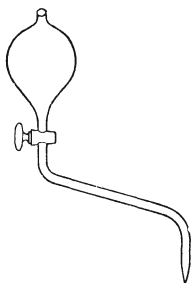


Fig. 220.
Hahntrichter von
Neumann.

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 6 Stunden.

Aufschließen mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd: Jannasch, B. 45, 605 (1912).

Aufschließen mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalzen¹⁾.

Reines Wasserstoffsuperoxyd (15 gewichtsproz.) 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.

Aufschließen mit Caroscher Säure²⁾.

Zur Darstellung der Säure gießt man zu einem Teil Perhydrol langsam drei bis vier Teile reine konzentrierte Schwefelsäure.

Man bringt die etwas zerkleinerte Probe in einen Kolben mit angeschmolzenem Kühler (siehe Abb.). In die konzentrierte Schwefelsäure taucht ein Tropftrichter ohne Hahn aus dickwandiger Capillarröhre.

Vor dem Einführen des Hydroperoxyds mittels des Druckballons erhitzt man den Kolbeninhalt auf etwa 100° C und stellt dann die Flamme ab. Nachdem die Färbung über tiefstes Schwarz in Rotgelb übergegangen ist, wird der Prozeß unterbrochen und der Inhalt langsam bei abgestelltem Kühler auf etwa 140° C erhitzt, um noch unzersetzte Substanz völlig zu zerstören, und nun nach der Abkühlung die Lösung durch Perhydrol und abermaliges Erhitzen ganz entfärbt. Der Prozeß kann auch bei größeren Substanzmengen innerhalb 30 Minuten zu Ende geführt werden. Auf 1 g Substanz benötigt man 2–4 ccm Perhydrol und 6–12 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Durch Zusatz von wenigen Zehntelgrammen Quecksilber wird der Verbrauch an Perhydrol und konzentrierter Schwefelsäure sehr beschränkt, gleichmäßigere

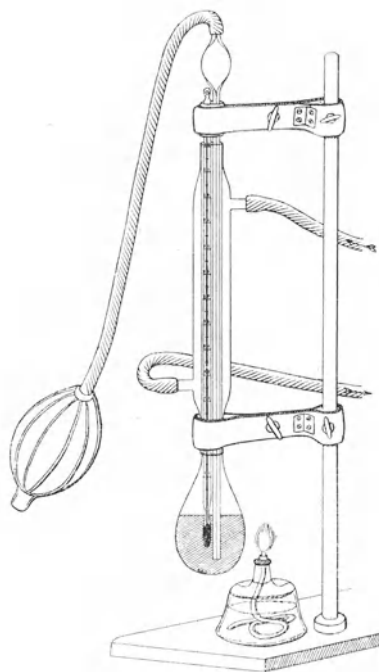


Fig. 221.

Methode von Migault.

¹⁾ Mandel und Neuberg, Bioch. 71, 196 (1915).

²⁾ Migault, Ch. Ztg. 34, 337 (1910). — Wiedererfunden von Kleemann, Ch. Ztg. 45, 1079 (1921).

Reaktion bei viel niedrigeren Temperaturen gewährleistet und Zerstörung der letzten Reste organischer Substanz ohne wiederholte Erhitzung erzielt. Die Zersetzung nimmt dann immer nur wenige Minuten in Anspruch.

Aufschließung durch Elektrolyse.

Gasparini¹⁾ 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 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. 302.

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:

$$\begin{array}{r}
 \text{C} = 68.0\% \\
 \text{H} = 10.7\% \\
 \text{N} = 10.1\% \\
 \text{Differenz f. O} = 11.2\%
 \end{array}$$

Die Divisionen $\frac{68}{12}$, $\frac{10.7}{1}$, $\frac{10.1}{14}$ und $\frac{11.2}{16}$ ergeben die Zahlen:

$$5.67 \quad 10.7 \quad 0.72 \quad 0.70.$$

Diese durch 0.7 dividiert:

$$8.1 \quad 15.3 \quad 1.0 \quad 1.0.$$

Dem entspricht die einfachste Formel: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$.

Äußerst zweckmäßig ist der Vorschlag Kauflers²⁾, die wahrscheinlichste Formel durch Entwicklung in Näherungsbrüche zu ermitteln.

Obiges Beispiel wäre danach folgendermaßen zu rechnen:

Zunächst das Verhältnis $\text{C} : \text{H} = 5.67 : 10.7$:

$$\begin{array}{r|l}
 5.67 & 10.7 \\
 64 & 503 \\
 55 & 9 \\
 1 & 1 \\
 \hline
 & 6 \\
 & 9
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 1 \\
 1 \\
 7 \\
 1 \\
 6 \\
 9
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{l}
 1 \quad 1 \quad 7 \quad 1 \quad 6 \quad 9 \\
 0 \left| \begin{array}{l} 1 \quad 1 \quad 8 \quad 9 \quad 62 \\ 1 \quad 2 \quad 15 \quad 17 \quad 117 \quad \dots \end{array} \right.
 \end{array}$$

¹⁾ Atti Linc. (5) **13** II, 94 (1904). — G. **35** I, 501 (1905). — Scurti und Gasparini, Staz. sperim. agrar. ital. **40**, 150 (1907). — Gasparini, G. **37**, II, 426 (1907). — Siehe auch Budde und Schou, Z. anal. **38**, 344 (1899). ²⁾ Privatmitteilung.

Dann das Verhältnis C : N = 5.67 : 0.72.

$$\begin{array}{r|l|l} 5.67 & 0.72 & 7 \\ 63 & 9 & 1 \\ & & 7 \end{array} \quad \begin{array}{l} 7 \quad 1 \quad 7 \\ \hline 0 \quad 1 \quad 1 \quad 8 \\ \hline 1 \quad 7 \quad 8 \quad 63 \end{array}$$

Endlich C : O = 5.67 : 0.70.

$$\begin{array}{r|l|l} 5.67 & 0.70 & 8 \\ 7 & & 10 \end{array} \quad \begin{array}{l} 8 \quad 10 \\ \hline 0 \quad 1 \quad 10 \\ \hline 1 \quad 8 \quad 81 \end{array}$$

oder H : N = 10.70 : 0.72.

$$\begin{array}{r|l|l} 10.70 & 0.72 & 14 \\ 62 & 10 & 1 \\ 2 & & 6 \\ & & 5 \end{array} \quad \begin{array}{l} 14 \quad 1 \quad 6 \quad 5 \\ \hline 0 \quad 1 \quad 1 \quad 7 \\ \hline 1 \quad 14 \quad 15 \quad 104 \end{array}$$

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 andere 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 errechnen¹⁾, muß vielmehr auf Grund von Umwandlungsreaktionen und nach Ermittlung der Molekulargröße bestimmt werden²⁾.

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); **49**, 1730 (1916).

Viertes Kapitel.

Ermittlung der Molekulargröße.

Die Ermittlung der Molekulargröße kann entweder nach chemischen oder physikalischen Methoden erfolgen.

Von letzteren kommen für die Laboratoriumspraxis eigentlich nur die Dampfdichtebestimmung nach dem Luftverdrängungsverfahren einerseits, die Bestimmung der Gefrierpunkts- und Siedepunktveränderung von Lösungen andererseits in Betracht. Andere 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 anderen Substanzen wird man je nach ihrem Charakter Acyl-, Alkylderivate usw. darstellen und die entsprechenden Gruppenbestimmungen vornehmen.

Kohlenwasserstoffe substituiert man durch Halogene oder untersucht (bei aromatischen Verbindungen) ihre Pikrate (Methode von Küster, siehe S. 46 und 957), an Doppelbindungen wird Chlorjod addiert usw.

Über die Bestimmung des Molekulargewichts von hochmolekularen Alkoholen siehe S. 604.

Ein schönes Beispiel dafür, wie durch geschicktes Gruppieren der Beobachtungen auch bei komplizierten Verbindungen ausschließlich durch chemische Untersuchung die richtige Molekulargröße einer Substanz ermittelt werden kann, bilden die Untersuchungen von Herzig¹⁾ über das Quercetin.

¹⁾ M. 9, 537 (1888); 12, 172 (1891).

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 mittels 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 Viktor Meyers¹⁾ — 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—3 mal so groß als das Dampfolum, 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 vorsehen.

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, daß dabei weder der Inhalt des Gefäßes, in dem die Verdampfung vorgenommen wird, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt.

Der Apparat (Fig. 222) 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 angesetzt, die sich am Ende erweitert. In ca. 500 mm Höhe ist ein Gasentbindungsrohr d von 1 mm lichter Weite und 140 mm Länge angeschmolzen.

Arbeitet man bei Temperaturen unter 300°, so kann man einen Heizmantel

¹⁾ 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). — Siehe ferner Weiser, J. Phys. chem. **20**, 532 (1916).

aus Glas¹⁾ 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. 223), das bei 100–500° zu arbeiten gestattet.

Zur Ausführung des Versuchs wird zuerst das Glasgefäß *b* (Fig. 222) auf genügend hohe Temperatur gebracht²⁾. 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°

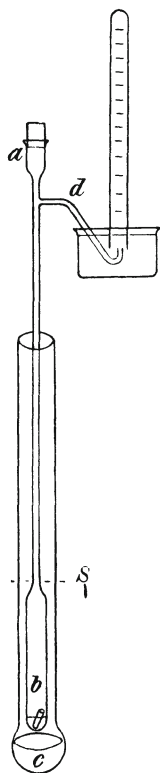


Fig. 222. Dampf-dichtebestimmung nach V. Meyer.

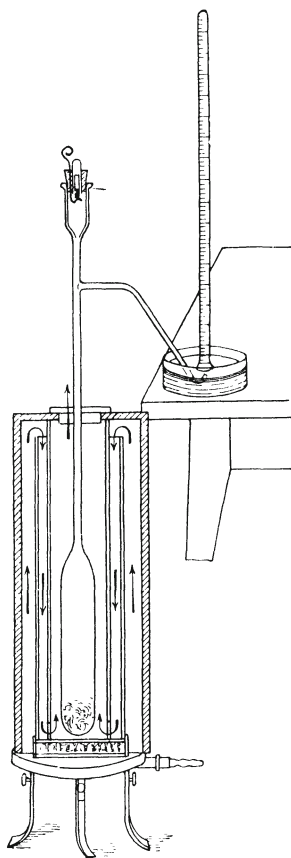


Fig. 223. Luftbad nach L. Meyer.

In Ermanglung einer passenden Heizflüssigkeit kann man auch ein Ölbad verwenden³⁾.

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.

Auf den Boden des Glasgefäßes bringt man etwas ausgeglühten Asbest oder, für nicht zu hoch siedende Substanzen, die das Metall nicht angreifen, etwas Quecksilber⁴⁾; die obere Öffnung des Glasapparates wird verschlossen⁵⁾.

Sobald die Temperatur konstant geworden ist, also aus der unter Wasser befindlichen Mündung des Gasentbindungsrohrs keine Luftblasen mehr ent-

¹⁾ Patterson wählt das Außenrohr aus Kupfer. Ch. News **121**, 307 (1920).

²⁾ 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. ³⁾ Eijkman, Rec. **4**, 38 (1885).

⁴⁾ M. u. J., 2. Aufl., **1**, 1, 48, Anm. (1907). — Blackman, B. **41**, 768 (1908).

⁵⁾ 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).

weichen¹⁾, setzt man das Meßrohr an seine Stelle und läßt die Substanz herabfallen.

Einige Formen²⁾ der häufigst verwendeten Fallvorrichtungen zeigen die Figuren 224, 224b und 226, von denen die in Fig. 224 abgebildete³⁾ die meist angewendete ist. Besonders erwähnt sei nur noch die Vorrichtung von Patterson⁴⁾ (Fig. 225).

Der in dem erweiterten Teil *E* des Halses unten fest-sitzende Kork *H* ist bei *F* (nicht in der Mitte) durchbohrt. Oben ist *F* durch einen Gummistopfen verschlossen, der ein schräg ge-bohrtes 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 Röhren *G* eingeführt und *A* sofort wieder

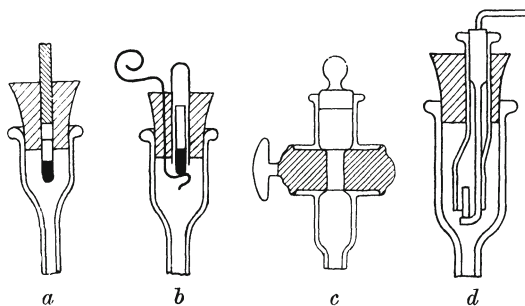


Fig. 224.

Fallvorrichtungen zur Dampfdichtebestimmung.

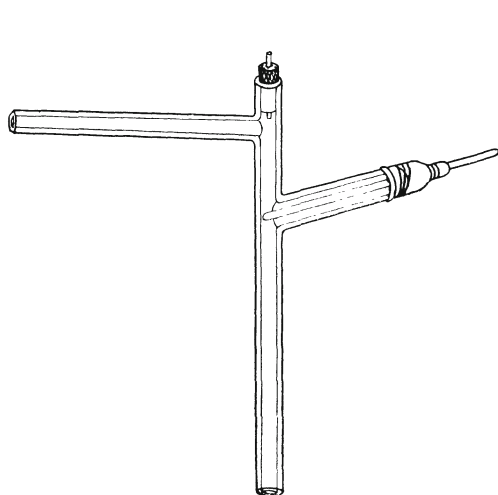


Fig. 224b. Fallvorrichtung nach Biltz und V. Meyer.

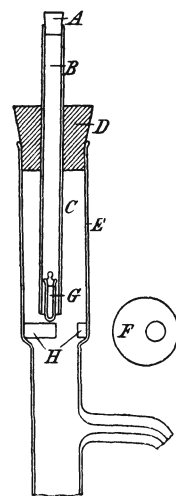


Fig. 225. Fallvorrichtung von Patterson.

verschlossen. Durch vorsichtiges Seitwärtsbiegen von *BC* läßt man nun *G* durch das Loch von *H* in den Kolben hinunterfallen.

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 das Gasvolumen zur Ablesung.

¹⁾ Der Siedering der Heizflüssigkeit muß sich oberhalb der Verengung der Glasbirne befinden (*S. . . S* Fig. 221).

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).

Feste Substanzen werden entweder in Pastillen¹⁾ gepreßt oder zu kleinen Stäbchen geschmolzen. Letztere fertigt man folgendermaßen an²⁾:

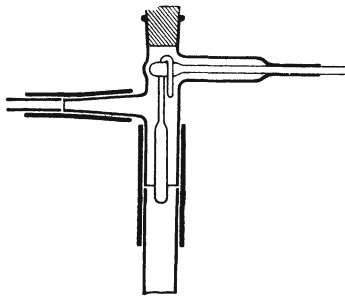


Fig. 226.

Fallvorrichtung.

Man bringt die Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daß sie zu $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einigen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme mit der Vorsicht hin und her, daß die Substanz nur an den Stellen, wo sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läßt sich mittels eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines kleinen Stäbchens aus der Röhre herausschieben.

Flüssigkeiten werden in einem kleinen Eimerchen³⁾ abgewogen, das sie möglichst vollständig ausfüllen sollen und das für flüchtige Substanzen mit Stopfen versehen sein muß⁴⁾.

Luftempfindliche Substanzen untersucht man in einem mit indifferentem Gas (Stickstoff) gefüllten Gefäß (Fig. 227).

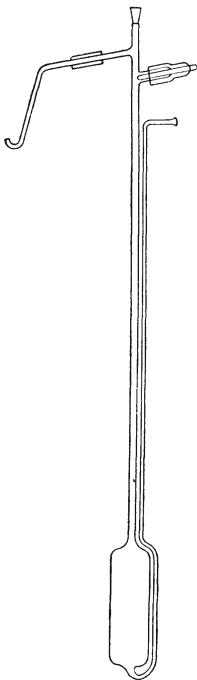


Fig. 227.

Dampfdichtebestimmung luftempfindlicher Substanzen.

Die Berechnung der Resultate geschieht in folgender Weise:

Bezeichnet S das Gewicht der Substanz,
 P den Dampfdruck,
 T die unbekannte Dampftemperatur,
 V das unbekannte wirkliche Dampfvolumen bei T° ,

$$\text{so ist die Dichte } D = \frac{S \cdot 760 (1 + \alpha T)}{P \cdot V \cdot 0.001293}.$$

P setzt sich zusammen aus dem Luftdruck B und dem Druck der Wassersäule s , die sich zwischen der Mündung des Gasentbindungsrohres und dem Niveau der Flüssigkeit befindet, daher ist:

$$P = B + \frac{s}{13.596}.$$

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.:

$$V = \frac{v \cdot (B - w) (1 + \alpha T)}{\left(B + \frac{s}{13.596}\right) (1 + \alpha t)},$$

¹⁾ Über eine geeignete Pastillenpresse: Gernhardt, Z. phys. **15**, 671 (1894) und Fritz Köhler, Hauptkatalog D (1905), 52.

²⁾ V. Meyer und Demuth, B. **23**, 313, Anm. (1890).

³⁾ Z. phys. **6**, 9, Anm. (1890).

⁴⁾ Über einen Kunstgriff, der das Öffnen dieser Eimerchen innerhalb des Apparates gestattet, siehe „Methode von Bleier und Kohn“, S. 404.

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
10° C	.92713 845.5	.92653 844.4	.92593 843.2	.92533 842.0	.92473 840.9	.92413 839.7	.92353 838.6	.92293 837.4	.92234 836.3	.92174 835.1
11°	.92914 849.5	.92854 848.3	.92794 847.1	.92734 845.9	.92674 844.8	.92614 843.6	.92554 842.4	.92494 841.3	.92434 840.1	.92375 839.0
12°	.93115 853.4	.93055 852.2	.92995 851.0	.92934 849.9	.92874 848.7	.92814 847.5	.92754 846.3	.92695 845.2	.92635 844.0	.92575 842.9
13°	.93316 857.3	.93255 856.2	.93195 855.0	.93135 853.8	.93074 852.6	.93014 851.4	.92954 850.2	.92894 849.1	.92835 847.9	.92775 846.7
14°	.93522 861.4	.93461 860.2	.93401 859.0	.93340 857.8	.93280 856.6	.93220 855.5	.93160 854.3	.93100 853.1	.93040 851.9	.92980 850.7
15°	.93727 865.5	.93666 864.3	.93605 863.1	.93546 861.9	.93485 860.7	.93425 859.5	.93365 858.3	.93305 857.1	.93245 855.9	.93185 854.8
16°	.93928 869.5	.93867 868.3	.93807 867.1	.93746 865.9	.93686 864.7	.93626 863.5	.93565 862.3	.93505 861.1	.93445 860.0	.93385 858.8
17°	.94149 874.0	.94088 872.7	.94027 871.5	.93967 870.3	.93906 869.1	.93846 867.9	.93786 866.7	.93725 865.5	.93665 864.3	.93605 863.1
18°	.94359 878.2	.94298 877.0	.94237 875.7	.94177 874.5	.94116 873.3	.94056 872.1	.93995 870.9	.93935 869.7	.93875 868.5	.93815 867.3
19°	.94575 882.6	.94514 881.3	.94453 880.1	.94392 878.9	.94332 877.6	.94271 876.4	.94211 875.2	.94150 874.0	.94096 872.9	.94034 871.7
20°	.94796 887.1	.94735 885.8	.94675 884.6	.94614 883.4	.94553 882.1	.94492 880.9	.94432 879.7	.94371 878.4	.94311 877.2	.94250 876.0
21°	.95018 891.6	.94957 890.4	.94896 889.1	.94835 887.9	.94774 886.6	.94713 885.4	.94652 884.1	.94592 882.9	.94537 881.8	.94477 880.6
22°	.95245 896.3	.95183 895.0	.95122 893.8	.95061 892.5	.95000 891.3	.94939 890.0	.94878 888.8	.94818 887.5	.94757 886.3	.94694 884.8
23°	.95477 901.1	.95416 899.8	.95355 898.6	.95294 897.3	.95232 896.0	.95171 894.8	.95110 893.5	.95050 892.3	.94989 891.0	.94928 889.8
24°	.95710 905.9	.95648 904.7	.95587 903.4	.95526 902.1	.95464 900.8	.95403 899.6	.95342 898.3	.95285 897.0	.95220 895.8	.95160 894.5
25°	.95948 910.9	.95886 909.6	.95825 908.3	.95763 907.1	.95702 905.8	.95641 904.5	.95580 903.2	.95519 902.0	.95458 900.7	.95397 899.4

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
10° C	.92115 834.0	.92055 832.8	.91996 831.7	.91937 830.6	.91888 829.6	.91818 828.3	.91759 827.2	.91701 826.0	.91642 824.9	.91583 823.8
11°	.92315 837.8	.92256 836.7	.92196 835.5	.92137 834.4	.92078 833.3	.92019 832.1	.91960 831.0	.91901 830.0	.91842 828.7	.91783 827.6
12°	.92515 841.7	.92456 840.5	.92396 839.4	.92337 838.2	.92284 837.2	.92219 836.0	.92159 834.8	.92100 833.7	.92041 832.6	.91983 831.4
13°	.92715 845.6	.92656 844.4	.92596 843.3	.92537 842.1	.92477 841.0	.92419 839.8	.92359 838.7	.92300 837.5	.92241 836.4	.92182 835.3
14°	.92920 849.6	.92861 848.4	.92801 847.2	.92742 846.1	.92682 844.9	.92623 843.8	.92564 842.6	.92504 841.5	.92445 840.3	.92386 839.4
15°	.93125 853.9	.93065 852.4	.93006 851.2	.92946 850.1	.92887 848.9	.92827 847.8	.92768 846.6	.92709 845.4	.92649 844.3	.92596 843.1
16°	.93331 857.7	.93271 856.5	.93212 855.3	.93152 854.1	.93092 853.0	.93033 851.8	.92973 850.6	.92914 849.5	.92855 848.3	.92796 847.1
17°	.93545 861.9	.93485 860.7	.93425 859.3	.93366 858.3	.93306 857.2	.93246 856.0	.93187 854.8	.93127 853.6	.93068 852.5	.93006 851.3
18°	.93754 866.1	.93694 864.9	.93635 863.7	.93575 862.5	.93515 861.3	.93455 860.1	.93396 858.9	.93336 857.8	.93283 856.7	.93223 855.5
19°	.93975 870.5	.93915 869.3	.93855 868.1	.93795 866.9	.93736 865.7	.93676 864.5	.93616 863.2	.93557 862.1	.93497 860.9	.93438 859.8
20°	.94190 874.8	.94130 873.6	.94070 872.4	.94010 871.2	.93950 869.6	.93890 868.8	.93830 867.6	.93770 866.4	.93711 865.2	.93651 864.0
21°	.94416 879.4	.94356 878.1	.94296 876.9	.94236 875.7	.94176 874.5	.94116 873.9	.94056 872.1	.93996 870.9	.93906 869.7	.93877 868.5
22°	.94636 883.8	.94576 882.6	.94515 881.4	.94461 880.3	.94401 879.0	.94341 877.8	.94281 876.6	.94221 875.4	.94161 874.0	.94101 873.0
23°	.94868 888.5	.94807 887.3	.94747 886.1	.94686 884.8	.94626 883.6	.94566 882.4	.94506 881.2	.94446 879.9	.94386 878.7	.94326 877.5
24°	.95099 893.3	.95038 892.0	.94978 890.8	.94917 889.6	.94857 888.3	.94797 887.1	.94736 885.9	.94676 884.6	.94622 883.5	.94562 882.3
25°	.95336 898.2	.95275 896.9	.95208 895.5	.95148 894.3	.95087 893.0	.95033 891.9	.94973 890.7	.94912 889.5	.94858 888.3	.94798 887.0

	751 mm	752 mm	753 mm	754 mm	755 mm	756 mm	757 mm	758 mm	759 mm	760 mm
10° C	.91524 822.7	.91466 821.6	.91407 820.5	.91355 819.5	.91296 818.4	.91228 817.3	.91180 816.2	.91121 815.1	.91063 814.0	.91005 812.9
11°	.91724 826.5	.91666 825.4	.91607 824.3	.91548 823.2	.91490 822.1	.91432 821.0	.91373 819.9	.91315 818.8	.91257 817.7	.91190 816.6
12°	.91924 830.3	.91865 829.2	.91806 828.1	.91748 827.0	.91689 825.8	.91631 824.7	.91573 823.6	.91514 822.5	.91456 821.4	.91398 820.3
13°	.92123 834.1	.92064 833.0	.92005 831.9	.91947 830.7	.91888 829.6	.91830 828.5	.91771 827.4	.91713 826.3	.91655 825.2	.91597 824.1
14°	.92327 838.1	.92268 836.9	.92210 835.8	.92151 834.7	.92092 833.5	.92034 832.4	.91975 831.3	.91917 830.2	.91859 829.1	.91800 827.9
15°	.92525 841.9	.92466 840.7	.92408 839.6	.92355 838.6	.92296 837.5	.92237 836.3	.92179 835.2	.92120 834.1	.92062 833.0	.92004 831.8
16°	.92737 846.0	.92678 844.8	.92619 843.7	.92561 842.6	.92501 841.4	.92442 840.3	.92384 839.1	.92325 838.0	.92267 836.9	.92208 835.8
17°	.92950 850.2	.92891 849.0	.92832 847.8	.92774 846.6	.92714 845.5	.92655 844.4	.92596 843.3	.92538 842.1	.92479 841.0	.92422 839.9
18°	.93164 854.4	.93105 853.2	.93046 852.0	.92987 850.9	.92928 849.7	.92863 848.5	.92804 847.3	.92746 846.2	.92687 845.0	.92629 843.9
19°	.93378 858.6	.93318 857.7	.93260 856.2	.93201 855.1	.93142 853.9	.93083 852.8	.93024 851.6	.92965 850.5	.92906 849.3	.92848 848.2
20°	.93592 862.8	.93533 861.6	.93473 860.5	.93420 859.4	.93361 858.2	.93302 857.1	.93243 855.9	.93184 854.8	.93125 853.6	.93066 852.4
21°	.93817 867.3	.93758 866.4	.93699 865.0	.93639 863.8	.93580 862.6	.93520 861.4	.93461 860.2	.93402 859.1	.93344 857.9	.93284 856.7
22°	.94042 871.8	.93982 870.6	.93923 869.4	.93863 868.2	.93804 867.0	.93745 865.9	.93686 864.7	.93626 863.5	.93567 862.3	.93509 861.2
23°	.94266 876.3	.94207 875.1	.94147 873.9	.94093 872.8	.94037 871.6	.93975 870.5	.93915 869.3	.93856 868.1	.93799 866.9	.93738 865.7
24°	.94502 881.1	.94442 879.9	.94383 878.7	.94323 877.5	.94264 876.3	.94204 875.1	.94145 873.9	.94085 872.7	.94026 871.5	.93967 870.3
25°	.94738 885.9	.94678 884.7	.94618 883.5	.94558 882.2	.94499 881.0	.94439 879.8	.94380 878.6	.94314 877.3	.94255 876.1	.94196 874.9

wenn t die Temperatur der Luft und w die Tension des Wasserdampfs bei dieser Temperatur bedeutet.

Setzt man die Werte von V und P 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 vorstehenden ist eine Tabelle mitgeteilt¹⁾, welche die Werte für:

$$\frac{(1 + \alpha t) 587780}{B - w}$$

für $t = 10^\circ$ bis 25° und $B = 730$ bis 760 mm enthält.

Man findet mittels derselben die Dampfdichte²⁾, 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 Druck³⁾.

Von den zahlreichen Methoden, die hierfür angegeben wurden, ist das

Verfahren von Bleier und Kohn⁴⁾

weitaus das einfachste, bequemste und von allgemeinsten Anwendbarkeit.

Beschreibung des Apparats (Fig. 228).

Die Birne A ist 28—30 cm lang und hat 43 mm unteren 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 eingeschlifften 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

¹⁾ Dieselbe ist ein Auszug der von 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 Wasserdampfes 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). — Eijkman, 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, 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).

irgendeinem 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 Hahnrohrsansätze trägt.

Das Differentialmanometer ist folgendermaßen konstruiert:

Die beiden Schenkel einer zweimal U-förmig gebogenen Glasröhre von 5 mm lichter Weite kommunizieren nicht nur oben und unten, 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 Überdruckes bis zum Ausmaß von 400 mm Paraffinöl (— ca. 24 mm Quecksilber) verwendet werden. Der rechte Schenkel ist dicht oberhalb des Nullpunktes der Teilung bis nahe zum Glashahn *b* verengt. Auch *m* ist nahezu capillar; nicht so sehr *n*.

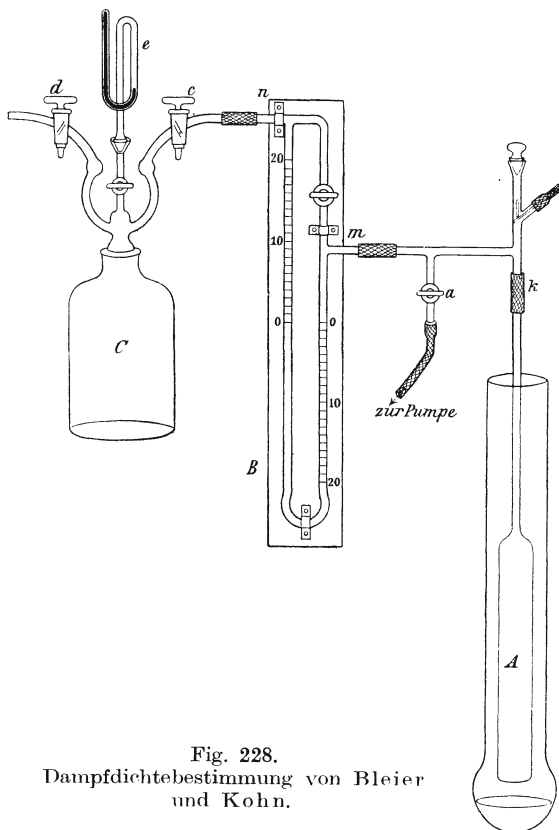


Fig. 228.
Dampfdichtebestimmung von Bleier und Kohn.

Wenn das Manometer bei geschlossenem Hahn zwischen zwei abgeschlossene 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 Niveauunterschied 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 Flüssigkeitsniveaus stattfindet; dementsprechend wird das durch Schließen des Hahnes 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 Flüssigkeit 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 verlorengeht. 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 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 Hahnes 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. Sobald Konstanz eingetreten ist (1–4 Minuten), liest man ab und hat die zur Berechnung notwendige Größe *p*. Das Manometer wird ausgeschaltet und während des Erhaltens 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 verwendeten Druck über 100° sieden, kurzer, offener 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 Glasstabes der Fallvorrichtung gelingt es nun leicht, den Kopf zurückzuhalten, 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 Substanz,

p die Druckerhöhung und

k die „Konstante“ des Apparates für die Versuchstemperatur bedeutet.

k entspricht der Druckveränderung, die das Milligramm - Molekulargewicht einer Substanz, bei bestimmter Temperatur, bei der Vergasung hervorbringt.

Die Konstante ist bei demselben Apparat nur eine Funktion des Siede-

punktes der Heizflüssigkeit, der Apparat hat also eine „Wasserkonstante“, „Amylbenzoatkonstante“ usw.

Die einmal ermittelten Konstanten haben daher für alle gleichdimensionierten 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 würden¹⁾.

Es genügt daher, die von Bleier und Kohn ermittelten Konstanten anzuführen und betreffs ihrer Bestimmungsmethoden auf die Literatur²⁾ 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 anderen Temperatur ausführen, so findet man die entsprechende Konstante C_x für die Temperatur T_x aus der zur nächstliegenden Temperatur T_1 gehörigen Konstante C_1 nach der Gleichung:

$$C_x = \frac{C_1 T_x}{T_1}.$$

Ist der Apparat um geringe Volumdifferenzen von 393 ccm Inhalt verschieden, so kann man zu den ersten Molekulargewichtsbestimmungen die obigen Konstanten benutzen 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 Benutzung 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 . Aus dieser korrigierten Konstante für die eine Temperatur können dann die Konstanten c_2^1 , c_3^1 . . . für die anderen Temperaturen entweder mittels der Temperaturen:

$$c_1^1 : c_2^1 = T_1 : T_2 \text{ usw.}$$

oder mittels der Bleier-Kohnschen Konstanten nach den Proportionen:

$$c_1^1 : c_1 = c_2^1 : c_2 = c_3^1 : c_3 \text{ usw.}$$

abgeleitet werden.

Weitere Apparate: Lumsden, Soc. **83**, 342 (1903). — Haupt, Z. phys. **48**, 713 (1904). — Menzies, Z. phys. **76**, 355 (1911).

¹⁾ Der Glasbläser P. Haack, Wien IX, Mariannengasse, liefert den Apparat unter Garantie des Volumens. ²⁾ M. **20**, 518 (1899).

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 Substanz erfahren, wird als Molekulardepression oder als Gefrierkonstante bezeichnet.

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 Beckmann¹⁾.

Diese, die genaueste, meist verbreitete und allgemein angewendete Methode sei vor allem dargelegt.

Der von Beckmann angegebene Apparat wird durch Fig. 229 veranschaulicht. In dem oberen, etwas erweiterten Ende des Gefrierrohrs *A* ist vermittels eines weichen Gummistöpsels

1. das Zentigrad-Thermometer *D*²⁾,
2. der vertikale Teil des Trockenrohrs *F*

befestigt.

Der durch *F* ziemlich anschließend geführte Rührer *E* läßt sich ohne merkliche Reibung auf und nieder bewegen und besteht aus einem dicken Platindraht oder aus einem Glasstab, an dessen unterem Ende mit rotem Einschmelzglas ein starker Platinring befestigt ist. Als Handhabe streift man über das obere Ende ein Kniestück von Gummischlauch.

Um bei einer längeren Unterbrechung des Versuches den Apparat verschließen zu können, braucht man nur den Gummischlauch über das obere Ende von *F* zu schieben.

Das Einwägen oder Einpipettieren des Lösungsmittels in das Gefrierrohr kann sowohl vor wie nach dem Anbringen der obigen Vorrichtungen geschehen, im letzteren 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 Metaldeckel des Kühlgefäßes *C* sind vier schwache Federn zum Niederhalten des Luftmantels *B* nach Entfernung des Gefriergefäßes und vier Metallringe festgenietet, um dessen Abnehmen und Wiederaufsetzen zu erleichtern. Durch den größeren seitlichen Ausschnitt im Deckel kann man Eis und Wasser

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 Molekulargewichtsbestimmung, Berlin (1898). — Beckmann, Arch. **245**, 213 (1907). — Modifikationen des Apparates, namentlich für die Anwendung kleiner Substanzmengen: Kinoshita, Bioch. **12**, 390 (1908). — Scheuer, J. Chim. phys. **6**, 620 (1908). — Burian und Drucker, Z. Physiol. **23**, 772 (1910). — (Siehe S. 413.) — Bestimmungen bei sehr tiefen Temperaturen: Beckmann und Waentig, Z. an. **67**, 17 (1910). — Unter Stickstoff: Schlenk und Meyer, B. **52**, 13 (1919).

²⁾ Über das Beckmannthermometer siehe Z. phys. **51**, 329 (1905) und Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen, 2. Aufl. (1902), 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).

nachfüllen, die kleinere seitliche Öffnung dient besonders zum Einsetzen eines Thermometers oder des weiter unten erwähnten Impfstifts. An dem mittleren, den Luftmantel aufnehmenden Ausschnitt sind die Kanten abgerundet, um Abspringen des Glasrandes zu vermeiden; denselben Schutz gewährt dem Luftmantel das Überstreifen eines Gummiringes. Ein Heber *H* ist zum Ablassen der Kühlflüssigkeit bestimmt, der Untersatz *G* zur Aufnahme des Überflusses derselben. Bei Anwendung niederer Temperaturen wird *C* mit einem schlechten Wärmeleiter, z. B. Filz, umgeben.

Für wäßrige Flüssigkeiten genügt als Gefriergefäß vielfach ein gewöhnliches, nicht tubuliertes, starkwandiges Proberohr.

Vor dem Eintragen von Substanz in das Gefrierrohr durch den seitlichen Stutzen dreht man vermittle des oberen 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. Man preßt die Substanz zu Pastillen. Bei Benutzung eines Thermometers mit kurzem Gefäß genügen 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 umgehen, es wird nur notwendig, wenn die Lösung so viel Substanz enthält, daß bei der Unterkühlung Abscheidung derselben stattfinden würde. Das Einimpfen ist indes so bequem ausführbar, daß man es in allen Fällen anwenden wird, wo sich eine unbecommene Verzögerung der Krystallisation bemerkbar macht.

Etwas abweichend von dem Vorschlag Klobukows, der das Gefrieren mit einer dünnwandigen Capillare einleitet, verfährt Beckmann in der folgenden Weise: In das Rohr *A* (Fig. 230) 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

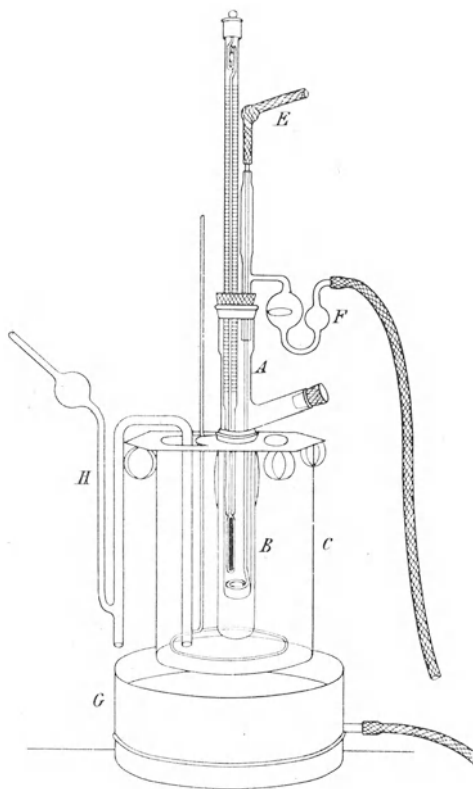


Fig. 229. Apparat von Beckmann.

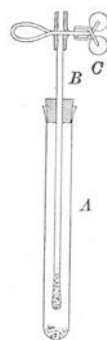


Fig. 230. Impfstift.

nach oben so weit erwärmt, daß der angefrorene Substanzzylinder sich löst, so kann man ihn, während der Quetschhahn vorübergehend geöffnet wird, leicht etwas aus der Röhre herauschieben. Zur Aufbewahrung wird das Ganze in *A* zurückgebracht, das beständig im Kühlwasser steht, wenn der Schmelzpunkt des „Impfstiftes“ unterhalb der Lufttemperatur liegt.

Beim Versuch führt man, sobald der Erstarrungspunkt erreicht ist, den Impfstift durch den Tubus des Gefrierrohres ein und berührt damit den Rührer am unteren Ende, während er mit der linken Hand in die Höhe gezogen wird. Da der Impfstift kompakt ist und unter dem Gefrierpunkt abgekühlt bleibt, läßt er sich auch bei niedrig schmelzenden Substanzen, wie Eis, bequem handhaben.

Von großer Wichtigkeit ist, namentlich bei der Benutzung von Eisessig und Phenol als Lösungsmittel, die Abhaltung von Luftfeuchtigkeit.

Auwers¹⁾ hat deshalb eine Verbindung von Kork und Rührer durch eine Kautschukmembran in Vorschlag gebracht; nach Beckmann²⁾ ist indes Gummi für Wasserdampf nicht undurchlässig.

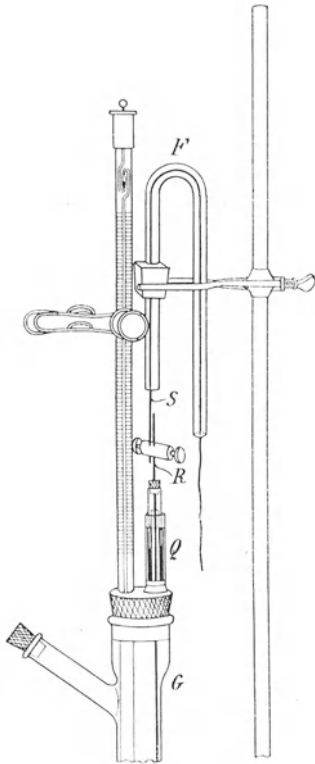


Fig. 231.
Rührwerk nach Beckmann.



Fig. 232.

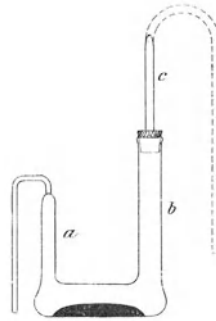


Fig. 233. Pipette
nach Beckmann.



Fig. 234. Rührer
von Kaiser.

Die von Beckmann a. a. O. beschriebene Schutzvorrichtung *F* (Fig. 229) wird derart benutzt, 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 späteren Publikation³⁾ empfiehlt Beckmann ein sehr bequemes, unter Quecksilberschluß luftdicht gehendes Rührwerk (Fig. 231, 232).

Den Beckmannschen Rührer kann man sich leicht selbst aus drei Glasröhren von verschiedener Weite darstellen. Zum Verschuß dienen Korke, die mit Kollodium überzogen und wieder völlig getrocknet sind. An der Stelle,

¹⁾ B. **21**, 536, 701 (1888).

²⁾ Z. phys. **2**, 642 (1888). — Im allgemeinen genügt aber die Anordnung von Auwers.

³⁾ Z. phys. **22**, 617 (1897).

wo der Platinrührer den oberen Kork passiert, läßt man evtl. etwas Siegelack auffließen. Zur Verbindung des Rührers *R* mit der Zugschnur *S* kann jede beliebige Klemmschraube Verwendung finden, die schwer genug ist, das Niederfallen des Platinrührers zu bewirken. Zum Einfüllen bzw. Entfernen des Quecksilbers dient die in Fig. 233 abgebildete Pipette, die man leicht aus einer sog. 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 früheren Versuchen her dem Quecksilber anhaften und leicht zu Fehlern führen, können in der Pipette durch Überleiten trockner Luft und evtl. Erwärmen leicht entfernt werden.

Beim Arbeiten hat man darauf zu achten, daß die Stöpsel besonders in den Bohrungen gut schließen und daß durch richtiges

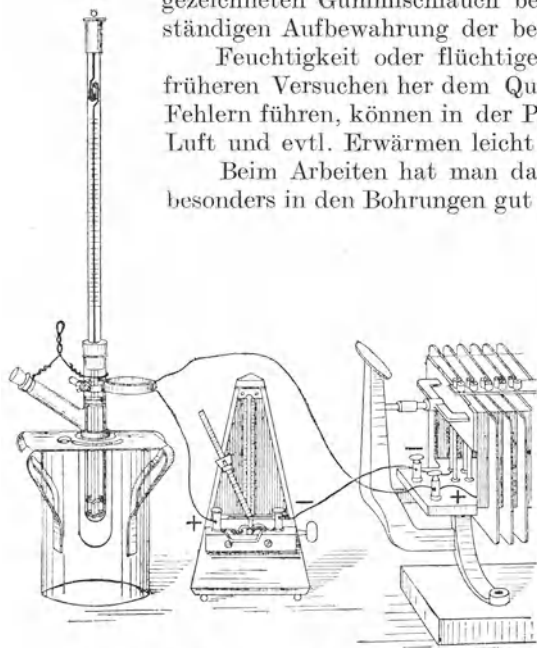


Fig. 235. Elektromagnetisches Rührwerk.

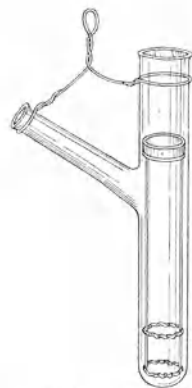


Fig. 236. Gefrierrohr nach Beckmann.

Einstellen von *F* (Fig. 231) Herausziehen des Rührers aus dem Quecksilber ausgeschlossen ist.

Einen ähnlichen Rührer (Fig. 234) hat gleichzeitig Kaiser¹⁾ 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 Apparat²⁾.

¹⁾ Z. phys. **22**, 618 (1897).

²⁾ Küster, Z. phys. **8**, 579 (1891). -- Helff, Z. phys. **12**, 217 (1893).

Elektromagnetisches Rührwerk von Beckmann¹⁾.

Den sichersten Abschluß von Luftfeuchtigkeit erzielt man, wenn man den Rührer bei geschlossenem Gefrierpunktsapparat mit einem Elektromagneten in Bewegung erhält. Der hierzu von Beckmann angewendete Apparat (Fig. 235) besteht aus:

- A. dem eigentlichen Gefrierpunktsapparat (links);
- B. der Stromquelle, die, in der Figur eine Gülchersche Thermosäule, zum Teil abgebildet ist (rechts);
- C. dem Stromunterbrecher (Mitte).

A. Gefrierapparat. Das in Fig. 236 noch besonders abgebildete Gefrierrohr ist so kurz zu wählen, daß die ganze Skala des Thermometers sich über dem Verschußstöpsel befinden kann.

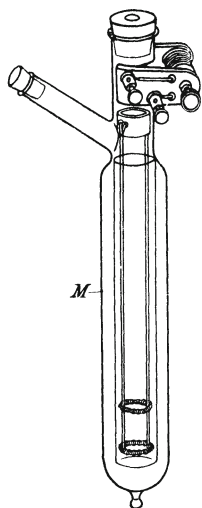


Fig. 237. Gefrierrohr nach Stobbe und Müller.

Für Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Chloroform haben Stobbe und Müller²⁾ dieses Gefrierrohr mit einem Mantel versehen, in dessen Hohlraum die Luft auf 400 mm Druck gebracht ist (Fig. 237).

Der Rührer besteht entweder aus einem oberen, schmiedeeisernen Ring, der ganz mit dünnem Platinblech bekleidet ist und an mittels Gold angelöteten Platindrähten die als eigentliche Rührer dienenden beiden unteren gewellten Platinblechringe trägt, oder noch zweckmäßiger nach Mofang³⁾ 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; darauf sind vier Lagen von mit Seide umsponnenem 0.8 mm dickem Kupferdraht gewickelt. Außen folgt noch eine schützende Umhüllung von Guttaperchapapier. Durch eine Messingstellschraube können die eisernen Polschuhe an Gefrierrohren von beliebiger Weite befestigt werden. Gesamtgewicht: 160–170 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 größerer Konstanz empfehlenswert.

C. Stromunterbrecher. Die Stromunterbrechung wird durch eine in Quecksilbernapfchen eintauchende Wippe erzielt, die an die verlängerte Achse des Pendels eines Mälzelschen Musikmetronoms angebracht wird. Man kann auch nach Ostwald und Luther⁴⁾ 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 machen⁵⁾.

¹⁾ Z. phys. **21**, 240 (1896); **44**, 161 (1904).

²⁾ A. **352**, 147 (1907).

³⁾ Preis-Arbeit der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (1901), 11.

⁴⁾ Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl. (1902), 295.

⁵⁾ Der Apparat wird von R. Götz in Leipzig geliefert.

Die Genauigkeit der Bestimmungen¹⁾ im Beckmannschen Apparat beträgt etwa $\pm 5\%$.

B. Apparat von Baumann und Fromm²⁾.

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 Apparates geht aus der Zeichnung (Fig. 238) hervor.

a ist ein starkwandiges zylindrisches Gefäß von 2 cm³) Durchmesser und 10 cm Länge, das sich bei *b* zu einem offenen Fortsatz von 5 cm Länge erweitert. Als Verschuß dient ein becherförmiger Einsatz *c*, der in die Erweiterung so hineinpaßt, daß er darin festsetzt; darin befinden sich zwei runde Öffnungen für Thermometer und Rührer; letztere sind durch Korkscheiben *d* und *e* in den Öffnungen frei aufgehängt.

Der Apparat wird bis an die unterhalb *b* gezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas gebracht, das erwärmt 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 Thermometer ist von 69—82° in $\frac{1}{20}$ Grade geteilt, so daß man mit ziemlicher Sicherheit noch $\frac{1}{100}$ Grade ablesen kann. Der Teilstrich 78° befindet sich ca. 15 cm über dem unteren Ende.

Man verwendet durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes Naphthalin, das zur Vertreibung der letzten Spuren Alkohol eine Zeitlang auf dem Wasserbad geschmolzen erhalten wird. Smp. ungefähr 79.5°.

Zu jedem Versuch dienen 10 g Naphthalin. Die molekulare Depression desselben wurde mit diesem Apparat zu 69.6 bestimmt.

Der Erstarrungspunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man, wenn das Thermometer auf 78.5—78.7° gesunken ist, rasch und energisch den Rührer bewegt, bis der Quecksilberfaden zu steigen aufhört. Man nimmt das Mittel aus mehreren Bestimmungen und wählt die Menge der nunmehr einzutragenden Substanz so groß, daß die Depression, wenn möglich, mehr als 0.2° beträgt.

Ein ähnlicher Apparat dient zu Bestimmungen mit Eisessig [Fromm⁴⁾].

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 $\frac{1}{20}$ ° geteilt), die andere für den Rührer bestimmt. Man ermittelt zunächst den Gefrierpunkt einer nicht gewogenen Menge Eisessig, indem man durch Eintauchen des Bechers in Eiswasser unter-

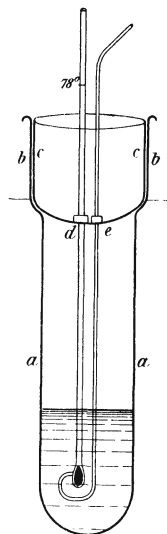


Fig. 238. Apparat von Baumann und Fromm.

¹⁾ Noch genauere Bestimmungen können unter Beachtung besonderer Kautelen ausgeführt werden. Siehe Nernst und Abegg, *Z. phys.* **15**, 681 (1894). — Loomis, *Wied.* **51**, 500 (1894). — Wildermann, *Z. phys.* **19**, 63 (1896). — Abegg, *Z. phys.* **20**, 207 (1898). Raoult, *Z. phys.* **27**, 617 (1898). — Kryoskopie, Coll. Scientia, Paris (1901).

²⁾ *B.* **24**, 1432 (1891).

³⁾ Miller und Kiliani, *Lehrb.*, 4. Aufl., 587. ⁴⁾ *A. a. O.* 584.

kühlt, dann außen abtrocknet und durch heftiges Rühren die Erstarrung hervorruft. Die Maximalhöhe des Thermometerstandes wird als Gefrierpunkt notiert. Hierauf wird der Apparat gereinigt und getrocknet. Nun wägt man die 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.

C. Depressimeter von Eijkmans¹⁾.

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 $\frac{1}{100}^{\circ}$ 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.

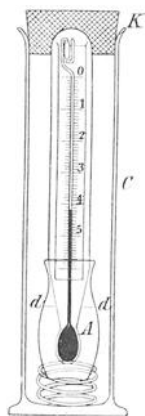


Fig. 239.
Eijkmanscher
Apparat.

Er besteht (Fig. 239) aus einem kleinen Korbchen A von ca. 10 ccm Inhalt, worin ein kleines Thermometer, über 6 Grade in $\frac{1}{20}^{\circ}$ 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 Korbchen 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:

¹⁾ Z. phys. 2, 964 (1888); 3, 113, 205 (1889); 4, 497 (1889).

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot S}{\Delta \cdot L}$$

Es bedeutet:

K die molekulare Depression (Gefrierpunktskonstante),
S das Gewicht der Substanz,
 Δ die Depression in Graden und
L das Gewicht des Lösungsmittels.

Die Gefrierpunktskonstante läßt sich nach van't Hoff¹⁾ 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:

$$K = \frac{\Delta \cdot L \cdot M}{100 S}$$

E. Mikrokryoskopische Methode von Drucker und Schreiner²⁾.

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 Barger³⁾ und zweitens die spezielle Form der Beckmannschen Gefrierpunktmessung, die von Guye und Bogdan⁴⁾ angegeben und von Burian und Drucker⁵⁾ 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.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Temperaturmessung außerhalb des Versuchsobjektes vorzunehmen. Dadurch bekommt die Arbeitsweise Ähnlichkeit mit der Schmelzpunktsbestimmung reiner Stoffe; sie unterscheidet sich von ihr durch größere Feinheit der Temperaturmessung, eine andere Indexerscheinung und andere Eigentümlichkeiten, die wesentlich dadurch verursacht sind, daß eine Lösung und nicht ein reiner Stoff⁶⁾ zu untersuchen ist.

Anordnung⁷⁾. 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 gebogenen Mäanderschlange, durch das man mittels einfacher Hilfsvorrichtungen eine Kühlflüssigkeit⁸⁾ strömen lassen kann. In

¹⁾ Z. phys. **1**, 496 (1887). ²⁾ Biol. C. **33**, 99 (1913).

³⁾ Soc. **85**, 286 (1904). — Siehe S. 456. ⁴⁾ J. chim. phys. **1**, 385 (1903).

⁵⁾ C. 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 unteren Endpunkt des Schmelztrajekts, anstatt den oberen, 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° . Das gewöhnliche rote Viehsalz ist verwendbar.

das Gefäß wird ein Beckmann-Thermometer mit $\frac{1}{10}^\circ$ -Teilung eingesenkt, und zwar so, daß sich dessen Kugel immer zentral in der unteren 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 verschiedenen Geschwindigkeiten mechanisch¹⁾ betrieben werden kann.

Das Versuchsröhrchen — von der Form der gewöhnlichen Schmelzpunktcapillaren — 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 untere 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 Lupe, ob etwa Eis an der Wand oberhalb des kleinen Eiszylinders sitzt, bringt solches 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; dies ist notwendig, weil anderenfalls die Temperaturidentität von Thermometer und Röhrchen nicht besteht, besonders dann, wenn das Schmelzen²⁾ beginnt. Dabei beobachtet man, evtl. mit Hilfe einer Lupe, das Röhrchen im Licht einer hinter dem Gefäß passend aufgestellten kleinen Glühlampe. Den Beginn des Schmelzens erkennt man bei engen Röhrchen an

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. Hierfür 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 größerer Oberfläche im Nachteil.) Man muß also mit möglichst geringer Eismenge arbeiten. — Andererseits 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 $(a + \text{Gefrierdepression})$. 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° entstehen würde. Diese 2% machen bei 5 ccm Gesamtmenge 0.1 ccm aus; sie schmelzen weg, während das Thermometer gerade auf den richtigen 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

einer plötzlichen Änderung der Eisoberfläche, indem sich der konkave Meniscus wiederherstellt, bei weiteren am Abschmelzen an der Wand, wobei in der Mitte ein kleiner Eisberg stehenbleibt¹⁾.

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. $\frac{1}{20}^\circ$ unter dem gefundenen, dem richtigen wahrscheinlich sehr nahe liegenden Punkt zeigt, den Rührer ganz ab²⁾. Das Thermometer steigt erst noch ein wenig, bleibt dann minutenlang $0.01-0.02^\circ$ höher stehen und steigt dann wieder langsam an. War der Schmelzpunkt vorher nahezu richtig gefunden worden, so erhält man ihn jetzt innerhalb 0.01° genau, anderenfalls 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 Punkt³⁾ abgekühlt; dann rührt man langsam, stellt den Rührer ab und bringt noch ca. 0.1° unterhalb des vermuteten Punktes 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 Zeit zum Abkühlen gelassen hat. Treten Kryställchen an der Wand⁴⁾ 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 größere Differenz als $0.02-0.03^\circ$ zwischen Beginn und Ende des Schmelzens finden.

Das Schmelzen des aus der Lösung abgeschiedenen Eises ist leichter zu beobachten als das Schmelzen des Eiszylinders. Man wird deshalb gut tun, anstatt des Eispunktes den Gefrierpunkt einer Lösung von bekannter Depression zu bestimmen und dann den Eispunkt des Thermometers durch Addieren dieser Depression zu berechnen⁵⁾. Z. B. kann man von einer 0.3-molaren Harnstofflösung ausgehen, 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

Beobachtungsmöglichkeit erlaubt; weil dann diese relativen Mengen ausgeschiedenen 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 stehenbleiben. Denn die langsame Temperatursteigerung, die ja durch Leitung von oben her erfolgt, könnte sonst beschleunigt werden. Deshalb soll der Rührer auch nicht aus Metall bestehen.

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 Krystalle entstehen. 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 unreinigenden Stoffe, und der Schmelzbeginn entspricht dann dem Gefrierpunkt einer wenn auch verdünnten Lösung.

halbe Stunde. Die für ein Röhrchen nötige Flüssigkeitsmenge beträgt ca. 0.005 ccm; begnügt man sich mit der Genauigkeit des vorläufigen Versuches, 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
Äthylbromid	8 °	125.0	Im Dunkeln aufzubewahren, sehr hygroskopisch.
Ameisensäure	8.5°	27.7	Unterkühlung um 0.5° erforderlich, hygroskopisch, daher Quecksilberverschluß notwendig ¹⁾ .
Anilin	— 6 °	58.7	
Anthrachinon	285 °	148.0	
Benzoessäure	122 °	78.5	
Benzol	5.4°	50.0	
Bromalhydrat	53.5°	110.4	Sorgfältig trocknen.
Bromoform	8 °	143.0	
Diphenyl	70 °	79.4	
Essigsäure	17 °	39.0	Hygroskopisch; um 0.5° unterkühlen.
Naphthalin	80 °	70.0	
Nitrobenzol	5.3°	80.0	Sorgfältigst trocknen.
Paraldehyd	10.5°	70.5	
Phenanthren	99 °	120.0	
Phenol	40 °	72.0	Hygroskopisch.
Stearinsäure	53 °	42.5	Um 0.5° unterkühlen.
p-Toluidin	42.5°	51.0	
Trimethylcarbinol	25 °	128.0	
Veratrol	22.5°	63.8	
Wasser	0 °	18.5	Um 0.5° unterkühlen.

F. 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.

Assoziation²⁾. Die sauerstofffreien Lösungsmittel, z. B. Benzol, Bromoform, Naphthalin und Phenanthren, wirken auf hydroxylhaltige und solche Substanzen, die durch Desmotropie leicht in hydroxylhaltige übergehen können (Säuren, Oxime, Alkohole, Phenole, Säureamide, Alkylammoniumverbindungen usw.), assoziierend; in konzentrierteren Lösungen wird ein höheres bis doppeltes Molekulargewicht gefunden. Die Assoziation steigt mit zunehmender Konzentration.

¹⁾ Dimroth, A. **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). — Wedekind und Paschke, B. **44**, 3072 (1911). — Steinkopf und Wolfram, B. **54**, 853 (1921). — Siehe auch noch über das Verhalten der einzelnen Substanzgruppen im Register.

Nicht assoziierend wirken die Lösungsmittel vom Wassertypus: Ameisensäure, Essigsäure, Phenol, Stearinsäure (und Anilin).

Depolymerisierung des Glyoxals in verschiedenen Lösungsmitteln: Hess und Uibrig, B. **50**, 365 (1917).

Homologe Stoffe können verschieden stark depolymerisierend wirken.

So ist Indigo nach Beckmann und Gabel¹⁾ in Anilin mono-, in Paratoluidin dimolekular, und Metacetaldehyd ist nach Hantzsch und Oechsli²⁾ 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 verschiedene 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 empfohlen³⁾.

Gefrierpunktsbestimmung in Chloroform: Stobbe und Müller, A. **352**, 147 (1907). — In Schwefelsäure: Hantzsch, Z. phys. **61**, 257 (1908); **62**, 178, 626 (1908).

Besonders hohe Konstanten besitzen Cyclohexan⁴⁾ $K = 203$, s-Tribromphenol⁵⁾ $K = 204$, Campher = 498⁶⁾ und Zinnbromid⁷⁾ $K = 280.0$.

3. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunktserhöhung⁸⁾.

A. Direkte Siedemethode.

Verfahren von Beckmann⁹⁾.

a) Älterer Apparat.

Einrichtung und Beschickung des Apparats (Fig. 240).

Als Siedefäß dient das separat abgebildete Kölbchen *A*, das am Boden zur Siederleichterung mit einem dicken, eingeschmolzenen Platindraht *s* versehen und dreifach tubuliert ist. Man gibt bis etwa zur halben Höhe das Füllmittel, z. B. Granaten¹⁰⁾, hinein, befestigt das Thermometer mit Kork oder Glasschliff in dem weiteren Röhrenansatz, so daß es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus *b* das Rückflußrohr *B* in der Weise, daß das Dampfloch *d*

¹⁾ B. **39**, 2611 (1906). ²⁾ B. **40**, 4342 (1907).

³⁾ Unter den seltener benutzten Lösungsmitteln wären noch zu nennen: p-Dibrombenzol Smp. = 87° , $K = 124$. — m-Dinitrobenzol Smp. = 91° , $K = 106^{\circ}$. — 2, 4, 6-Trinitrotoluol Smp. = 81° , $K = 115^{\circ}$. — 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).

⁴⁾ Mascarelli, Atti Linc. (5) **16**, I, 924 (1907).

⁵⁾ Bruni und Padoa, G. **33**, I, 78 (1903).

⁶⁾ Jouriaux, C. r. **154**, 1592 (1912).

⁷⁾ Garelli, Atti Linc. (5) **7**, II, 27 (1898).

⁸⁾ Über Acetylprodukte, die bei der Siedepunktsbestimmung Acetyl verlieren: Tutin und Naunton, Soc. **103**, 2053 (1913).

⁹⁾ Z. phys. **4**, 543 (1889); **6**, 437 (1890); **8**, 223 (1891); **15**, 661 (1894); **21**, 245 (1896); **40**, 130 (1902); **53**, 129 (1905). — Ost. Ch. Ztg. **1907**, 270 (Vortrag auf der 67. Vers. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte, Dresden).

¹⁰⁾ Raoult verwendet Quecksilber und darüber eine Schicht grobkantiger Glasstücke. Vgl. Lespieau, Bull. (3) **3**, 856 (1896).

als Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohrs noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später das Ausfließen von Flüssigkeit durch Aufsteigen 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 vorge richtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas

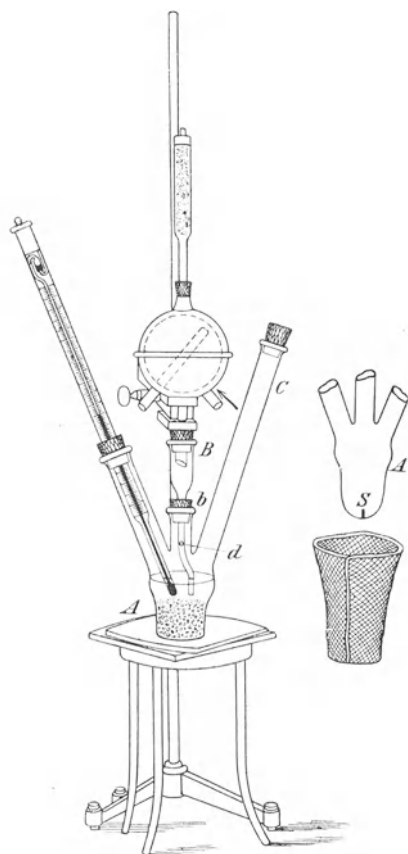


Fig. 240. Älterer Apparat zur Siedepunktbestimmung nach Beckmann.

gehängt, bis auf Dezigramme oder Zenti gramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, bis das Thermometergefäß ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Teil des Kölbchens stehen und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäßigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückflußrohrs bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe, 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 oberen 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.

Als Wärmequelle verwendet man für leichtflüchtige Flüssigkeiten, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die spitze, leuchtende Flamme, die ein Bunsenbrenner nach dem Entfernen seiner Brennröhre liefert; für höher siedende Substanzen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure, kommt die nichtleuchtende Bunsenflamme zur Anwendung. Besonders reichliche Wärmezufuhr verlangt Wasser. Behufs besseren Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Heizplatte durch eine flache Asbestschale, auf welche die Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

An der Erwärmung des 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 seltener ein Tropfen abfällt. Man wird finden, daß dann das Thermometer in 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 namentlich 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 Liebig'schen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionshahn sehr bequem. Er trägt eine gezahnte Kreisscheibe, die durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Der Brenner wird mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und größere 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 leichtsiedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorsichtsmaßregeln.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem 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 weiteren Sicherung der Ablesungen dient 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 verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, daß der ganze Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird.

Einbringen der Substanz. Die 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 Pipette¹⁾, 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 weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil von *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.

Vor Verwechslung schützt man sich durch Numerieren der Pastillen mit

¹⁾ Fig. 105 auf S. 158.

weichem Bleistift. Locker anhaftende Teilchen werden vor dem Wägen mit einem Pinsel abgestaubt.

Ermittlung der Siedepunkterhöhung. 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 verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugeführt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal 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 Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet allmähliche Wiederausscheidung statt. In solchem Fall wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäßes unterhalb des Füllmittels angesammelt finden.

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 durch 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 Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste von dem Füllmittel zu trennen, wird im Soxhletschen Apparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

b) Modifizierter Apparat (mit Luftmantel).

Der neuere Apparat von Beckmann¹⁾ gestattet die Menge des erforderlichen Lösungsmittels herabzumindern, der etwas sorgfältigere Behandlung erfordernde Platinstift ist vermieden, und der Durchsichtigkeit des Apparats wird Rechnung getragen.

Der Apparat (Fig. 241) 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 inneren Kühlers *K*. *A* setzt sich nach unten 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 mittels 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 oberen 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

¹⁾ Z. phys. **21**, 246 (1896); **40**, 130 (1902); **53**, 129 (1905).

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 Platintetraedern¹⁾ od. dgl. beseitigt. Die ersten 3–4 Tetraeder werden lebhaftes Aufsieden und starke Temperaturniedrigung hervorbringen. Fügt man in rascher Folge weitere Tetraeder hinzu, so sieht man, daß die Temperatur sich bald nur noch um ein geringes ändert. Wenn sie auf Zusatz einiger neuer Tetraeder nicht mehr als $\frac{1}{100}^\circ$ heruntergeht, so ist der richtige Siedepunkt erreicht. Das Thermometer wird, wenn nötig, in die Höhe gezogen, bis das untere Ende über dem Füllmaterial steht. Andrücken des Quecksilbergefäßes an das Füllmittel oder an die Wandung ändert sichtlich den Stand empfindlicher Thermometer.

Die weiteren Operationen bestehen 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 verschiedener Konzentration.

Man hat dafür zu sorgen, daß das Siederohr dem Ausschnitt der Asbestpappe angepaßt ist, damit nicht die Flammengase durch das Drahtnetz an dem 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 gehen, wird in der aus Fig. 242 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

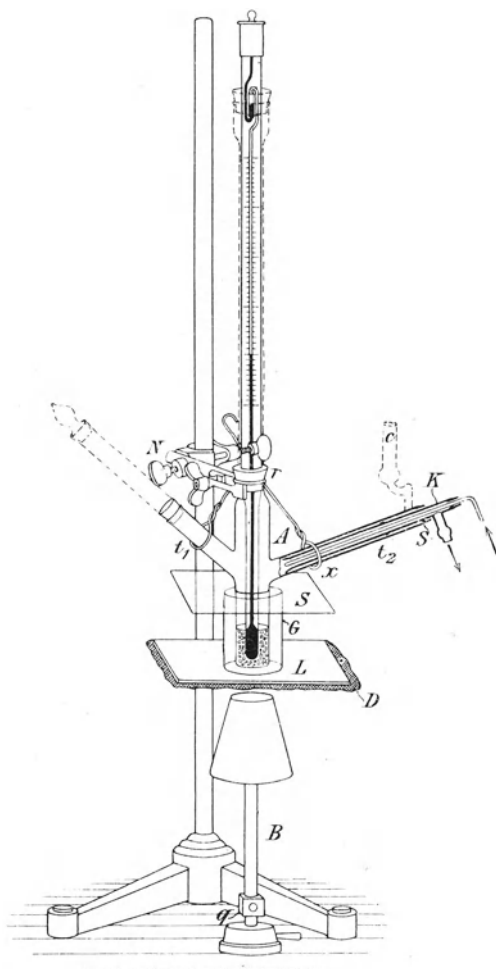


Fig. 241. Modifizierter Apparat zur Siedepunktbestimmung nach Beckmann.

¹⁾ Siehe S. 422. — Ferner: Kröner, Z. phys. **66**, 637 (1909).

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 äußeren Tubus, wie in Fig. 242, anliegt; denn dann muß die Flüssigkeit von dem Schnabel des inneren Rohrs kontinuierlich abfließen. Das innere Kühlrohr wird stets im äußeren Tubus mit Kork oder Gummi befestigt oder auch zur völligen Sicherung seines Anliegens mit demselben zusammengeschmolzen. Für den Luftausgleich dient der Ansatz *M*, in dessen erweitertem Teil (vgl. Fig. 241) evtl., bei hygroskopischen Substanzen, ein kleines Chlorcalciumrohr befestigt werden kann.

Was die Wahl des Füllmaterials anbelangt, so sind für seine Wirksamkeit und Zweckmäßigkeit maßgebend:

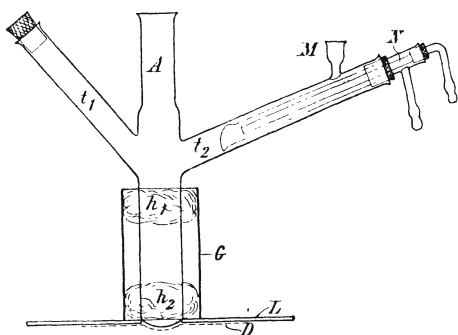


Fig. 242. Detail zum Siedeapparat Fig. 241.

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 bewerkstellende 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 Tetraeder¹⁾ hergestellt sind. 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 niedrigeren Schmelzpunkts nicht so stark geglüht werden kann, man beschränkt sich hier 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 weiteres daraus, daß weiterer Zusatz den Siedepunkt nicht mehr erheblich herabdrückt. Man wird sich begnügen, wenn die Temperatur innerhalb eines $\frac{1}{100}$ Grades 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 anderes körniges Material hinzu, das die weitere Temperaturregulierung bis zur erwähnten Konstanz besorgt. Als solches Füllmaterial haben sich Triergranaten besonders bewährt; man verwendet 10 bis 15 g davon.

¹⁾ Fertig zu beziehen von Heraeus in Hanau. — Das Gewicht jedes Tetraeders beträgt ca. $\frac{1}{4}$ g.

Bei Lösungsmitteln, die über 100° sieden oder leicht erstarren, wird der Innenkühler mit warmem oder heißem Wasser gespeist, bzw. entfernt.

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. 241 ersichtlichen Weise oder durch Anbringen von Schliffen nach Art der Fig. 258 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 Siedegeäßes bis nahe zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erwünscht sein. In diesem Fall lassen sich Dampfman­tel aus Glas (Fig. 243) und Porzellan (Fig. 244) und evtl. auch aus Metall verwenden. Wie aus Fig. 243 ersichtlich wird, befestigt man das Siederohr in dem inneren Tubus des Dampfman­tels mit Wülsten, h_1 und h_2 , von Asbestpapier, von denen

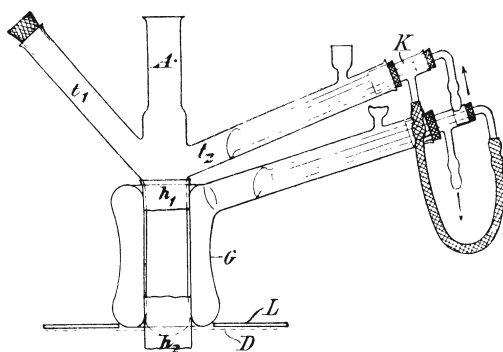


Fig. 243. Dampfman­tel aus Glas.

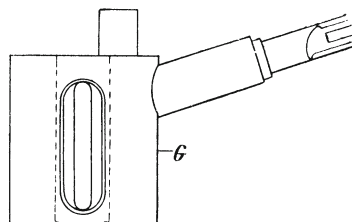


Fig. 244. Dampfman­tel aus Porzellan.

der untere etwas hervorragt. Die ganze Vorrichtung wird in den Ausschnitt einer Asbestpappe L eingepaßt und ruht auf einem Drahtnetz D , durch dessen mittleren Ausschnitt der untere 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 Lösungsmittel¹⁾ (Chinolin, Schwefelsäure) hat Beckmann²⁾ seinen Apparat ein wenig modifiziert (Fig. 245).

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.

¹⁾ Apparat von Hantzsch für den gleichen Zweck: Z. phys. **61**, 257 (1908).

²⁾ Z. phys. **53**, 129 (1905).

Aufdestillieren von Wasser und Zurücktropfen desselben in die siedende Schwefelsäure gefährdet das Siederohr. Um dieses unbedingt zu sichern, kann am Kühlrohr *T* (Fig. 245) 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 Röhrenchen *R*.

In neuerer Zeit¹⁾ befürwortet Beckmann die zuerst von Bigelow²⁾ angegebene 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'sches Gefäß (*a*) oder einen Dampfmantel (*M*, Fig. 246). Bei *d* (Fig. 247) wird Asbest zwischen den Mantel und das Siedegefäß *b* gebracht. Der Heizdraht *c* kann auch in Form eines horizontal gelegten Spiralarings angebracht werden (Fig. 247), oder man wickelt ihn um einen S-förmig gekrümmten Glasstab (Fig. 248).

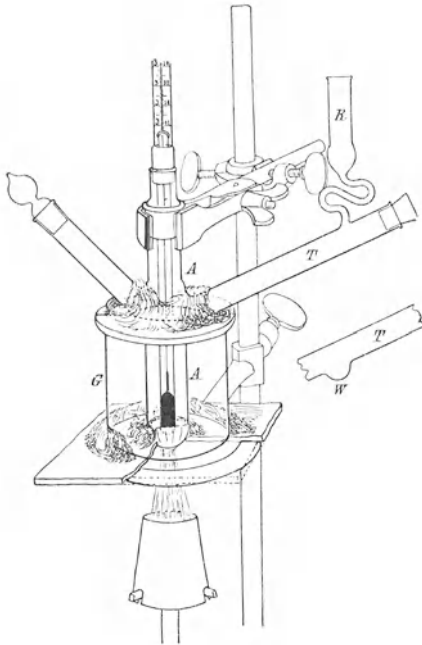


Fig. 245. Apparat für hochsiedende Lösungsmittel.

Beseitigung von Fraktioniererscheinungen³⁾.

Zur Erzielung genauere Resultate ist es sehr zu empfehlen, den Siedeapparat so zu modifizieren, daß man vor dem eigentlichen Versuch einen Teil des Lösungsmittels abdestillieren kann. Geschieht dieses so, daß gleichzeitig ein trockener Luftstrom die Kondensation von Wasser usw. in den oberen Teilen des Apparats verhindert, so erzielt man

ohne Zeitverlust sehr konstante Temperatureinstellungen.

Hierzu dient der in Fig. 249 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⁾ 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.

²⁾ Am. **22**, 280 (1899).

³⁾ Beckmann und Weber, Z. phys. **78**, 730 (1912).

des Kühlers gelegt, daß nur wenig Kondensat dorthin gelangt. Die Schliffstelle an *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. 250 ist der Apparat mit Siedemantel versehen neben einem gleichen Kontrollapparat aufgestellt, der Fehler durch Barometerschwankungen zu berücksichtigen gestattet

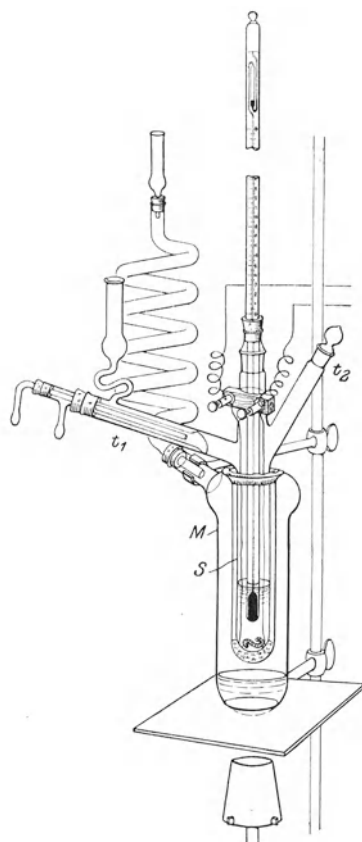


Fig. 246.

Apparat mit elektrischer Heizung.

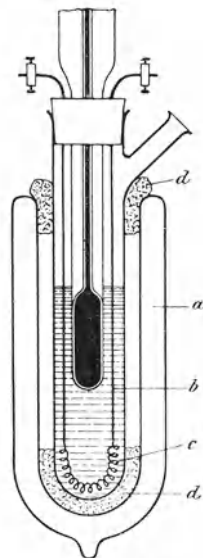


Fig. 247.



Fig. 248.

Man füllt in das Siederohr ca. $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ 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. 249 getrocknete Luft mittels eines T-Rohrs einerseits nach dem Chlorcalciumrohr *R* des Kühlers, andererseits nach dem Schliff-tubus des Siederohrs. Das Kühlerrohr *K* ist zunächst noch trocken und nicht mit fließendem Wasser gespeist. Mit den Dämpfen des Lösungsmittels gelangt die Luft in das vorgelegte, entsprechend gekühlte Reagenrohr, 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.

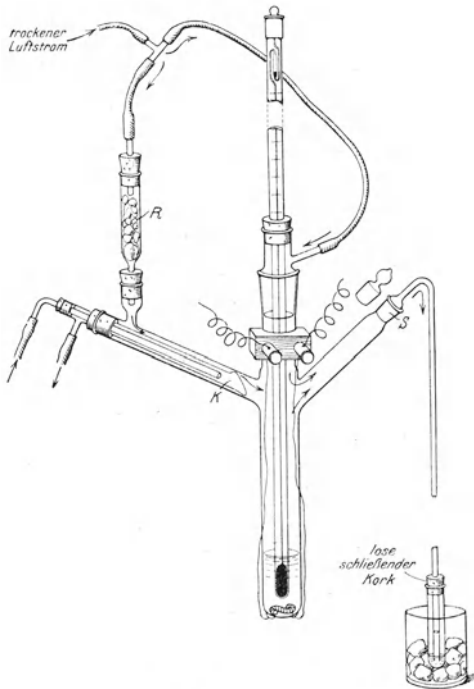


Fig. 249. Apparat zur Beseitigung von Fraktioniererscheinungen.

Hat man genügend Lösungsmittel abdestilliert, so wird der Verbindungsschlauch von *R* entfernt und abgeklemmt, sowie das Abflußrohr durch den Verschußstöpsel ersetzt. Wird nun *K* mit kaltem Wasser gespeist, so tritt Beschlag von Feuchtigkeit usw. nicht auf; evtl. kann langsam noch etwas trockne Luft vom Thermometertubus her durch Kühler und Chlorcalciumrohr nachgeleitet werden. Bei niedrig siedenden Lösungsmitteln dauert das Abdestillieren 15 Minuten. Bei Lösungsmitteln, die erheblich über 100° sieden, kann man vom Abdestillieren einer größeren Menge absehen; es genügt meist, während längeren Siedens trockne Luft durch den Apparat zu leiten.

Der Zweck ist erreicht, wenn das Thermometer völlig konstante, d. h. nur um $\pm 0.001^{\circ}$ schwankende Einstellung zeigt. Auf die Einstellung des Thermometers braucht man hier nicht lange zu warten, weil

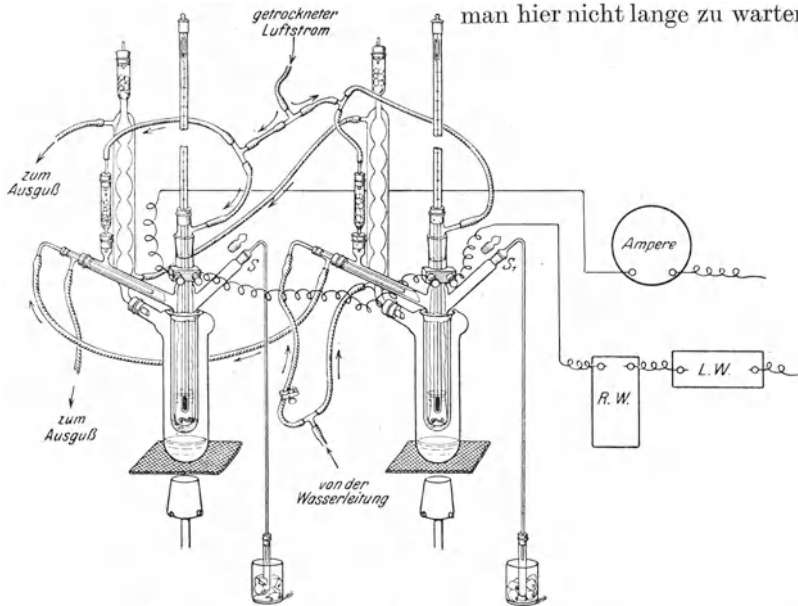


Fig. 250. Ausgleich der Barometerschwankungen.

die zum Destillieren verwendete Zeit dem Temperaturengleich des Thermometers zugute gekommen ist.

Das Lösungsmittel wird nach dem Erkalten des Apparats und Entfernen von Thermometer, Chlorecalciumrohr und Kühler durch Wägung ermittelt, wobei außer dem Leergewicht natürlich auch die gelöste Gesamtsubstanz in Abzug zu bringen ist.

Verwendet man einen Kontrollapparat (Fig. 250), 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 andere leicht abtrennbare Stoffe, wie Alkohol, Benzol usw., vom Umkrystallisieren her enthalten darf.

B. Indirekte Siedemethode.

1. Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode von Landsberger¹⁾.

Landsberger bringt die Lösung seiner Substanzen durch Einleiten des Dampfes des Lösungsmittels selbst zum Sieden. Kommt nämlich der Dampf

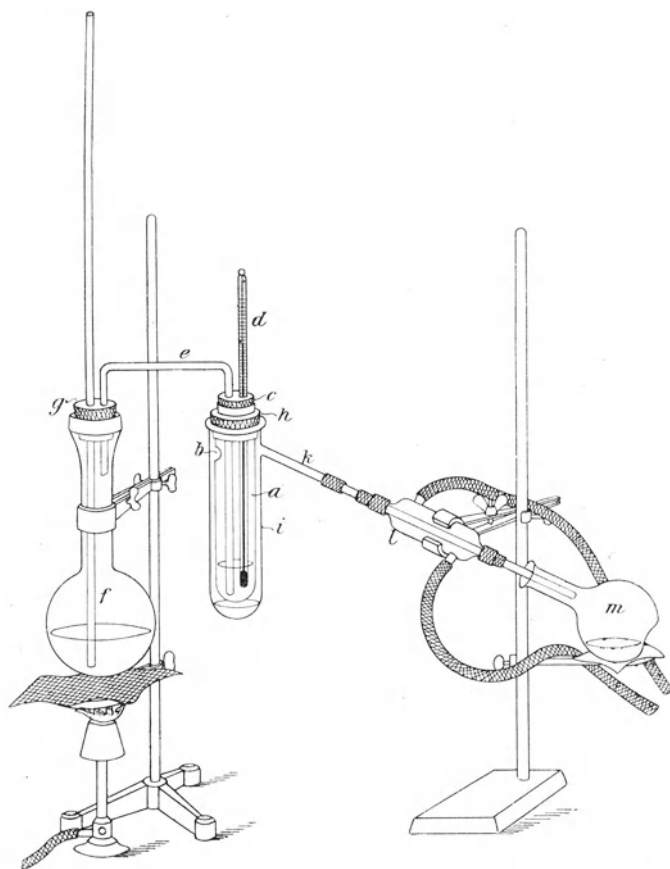


Fig. 251. Apparat von Landsberger.

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

¹⁾ B. **31**, 458 (1898). — Z. an. **17**, 424 (1898). — Vgl. auch Sakurai, Soc. **61**, 989 (1892).

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. Andererseits wird das Lösungsmittel nicht überhitzt werden können, da eine reine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur bis auf den Siedepunkt erwärmt werden kann¹⁾.

Beschreibung des Apparats.

Die Molekulargewichtsbestimmungen werden in dem in Fig. 251 abgebildeten Apparat²⁾ ausgeführt. Das Reagensglas *a* von 3 cm innerem Durchmesser und 16 cm Höhe, das in 2 cm Entfernung vom Rand eine Öffnung *b* besitzt, bildet das eigentliche Siedegefäß. Es wird durch einen zweifach durchbohrten Kork *c*, dessen eine Öffnung für ein in $\frac{1}{20}^\circ$ geteiltes Thermometer³⁾ *d* bestimmt ist, verschlossen, während durch die andere Durchbohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *e* geht. Der längere Schenkel von *e* ist sowohl nach der dem Beobachter zugekehrten als auch nach der ihm abgewendeten Seite schräg abgeschliffen, damit der Dampf möglichst ungehindert und nach allen Richtungen hin gleichmäßig austreten kann (Fig. 251). Durch dieses Glasrohr wird der Dampf, der in einem Rundkolben *f* von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ l Inhalt erzeugt wird, eingeleitet. Letzterer ist durch einen ebenfalls mit

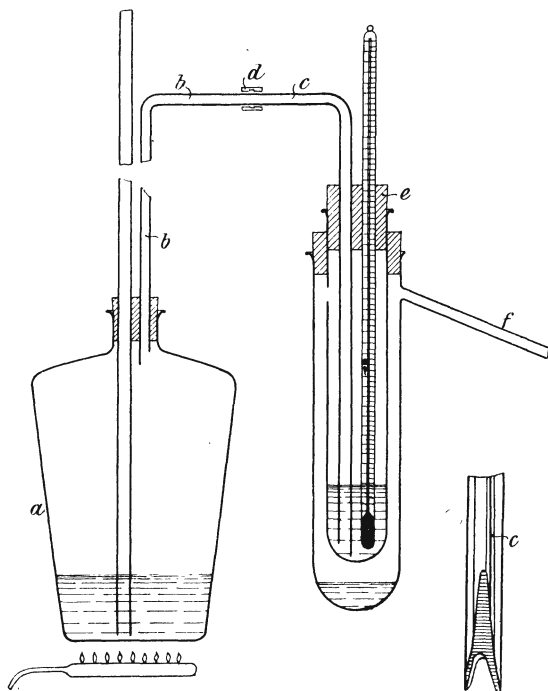


Fig. 252. Siedepunktbestimmung nach Landsberger mit Wasser als Lösungsmittel.

Fig. 253. Detail zum Apparat von Landsberger.

zwei Öffnungen versehenen Kork *g* verschließbar; durch die eine Durchbohrung geht eine Sicherheitsröhre, durch die andere die Röhre *e*. Mittels eines Korks *h* ist mit dem Siedegefäß ein zweites Reagensglas *i* von etwas größeren 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 Liebig'schen 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. 252) in das Zimmer strömen läßt.

¹⁾ Gay-Lussac, A. 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.

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 gebogenes Glasrohr *b* trägt, das mit dem einmal gebogenen Einleitungsrohr *c* durch einen Kautschukschlauch *d* verbunden ist. Als Verschuß für das Siedegefäß wird bei diesem Lösungsmittel ein Gummipfropfen *e* verwendet.

Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung.

Man bringt in das Siedegefäß *a* (Fig. 251) 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	„	3½—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* füllt man mit ungefähr ¼ l Lösungsmittel¹⁾ 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 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 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 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 Viertelminute 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 1½ Minuten kein Temperaturunterschied abgelesen wurde.

Es ist zu empfehlen, bei der Kürze der Zeit, die ein Versuch erheischt, ihn zur Kontrolle zu wiederholen, besonders wenn man nach dieser Methode

¹⁾ Will man nur wenige Bestimmungen ausführen und ist man nur im Besitz einer geringen Flüssigkeitsmenge, so genügen evtl. 100—125 ccm.

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 Tonstückchen zu erneuern. Bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel wird der nicht über die Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllte Kupferkessel *a* der Fig. 252 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.

Ist 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. 251) die bereits vorher in einem Glasröhrchen auf Milligramme genau abgewogene Substanz schüttet und mit der betreffenden Menge Lösungsmittel die dem Röhrchen noch anhaftenden Substanzteilchen in das Siedegefäß hineinspült. Man beobachtet wieder die Temperaturen, womöglich jede $\frac{1}{4}$ Minute, und unterbricht den Versuch, sobald man dreimal nacheinander dieselbe Temperatur abgelesen hat, indem man die Verbindung mit dem Kühler löst, *e* aus *g* herauszieht und *i* nebst dem Pfropfen *h* entfernt. Mit zwei kleinen, bereitliegenden Gummipfropfen verschließt man die Öffnung *b*, sowie das freie Ende von *e* und wägt den äußerlich gesäuberten, an einer Drahtschlinge aufgehängten Apparat einschließlich Glasrohr und Thermometer auf einer Trierewage 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 berechneten Konstante multipliziert und durch die Siedepunktserhöhung dividiert, ergibt das gefundene Molekulargewicht.

Die Methode ist sehr rasch ausführbar, was die weiteren Vorteile hat, die Bestimmung von der Berücksichtigung einer Änderung des Barometerstands unabhängig zu machen und leicht zersetzliche Substanzen zu schonen.

Weiter ist der Apparat leicht und billig herstellbar und seine Handhabung die denkbar einfachste. Er gestattet bequeme und schnelle Reinigung.

Diesen Vorteilen des Verfahrens stehen nur wenige Nachteile gegenüber. Es erfordert eine größere Menge Lösungsmittel, wenn auch der Verbrauch kein wesentlich bedeutenderer ist als bei der Beckmannschen Methode. Hat man eine größere 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 ist¹⁾.

2. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von McCoy²⁾.

Schon Walker und Lumsden³⁾ haben vorgeschlagen, das Gefäß mit dem Lösungsmittel zu graduieren und das Volumen der Flüssigkeit zu messen statt zu wägen, ein Vorgang, der nach Beckmann⁴⁾ sehr wohl statthaft ist. Diese Abänderung wird auch von McCoy akzeptiert. Bei dem Landsbergerschen Apparat wirkt die durch Kondensation des eingeleiteten Dampfes immer mehr zunehmende Menge des Lösungsmittels oft störend, weil die Möglichkeit, die Bestimmungen hintereinander mehrmals zu wiederholen, dadurch beschränkt wird. Dies wird hier vermieden. Die beiden Gefäße *A* und *B* (Fig. 254) sind von Glas. *A*, in dem das Thermometer angebracht ist, ist 20 cm lang und 2.7 cm weit. Sein unterer Teil ist von 10–35 ccm graduirt. Es hat ein enges Rohr *a b*, das 7.5 cm vom offenen Ende entfernt nach außen mündet. Es ist an seinem unteren Ende *b* geschlossen und mit fünf kleinen Löchern durchbohrt. Ein zweites Rohr *c* ist 2.5 cm von der oberen Mündung von *A* entfernt angebracht und führt zum Kühler *C*. *B* ist 22 cm lang, 4 cm weit und am unteren Ende etwas ausgebaut. 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 *a b* nehmen und erhitzt die Flüssigkeit im inneren 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.

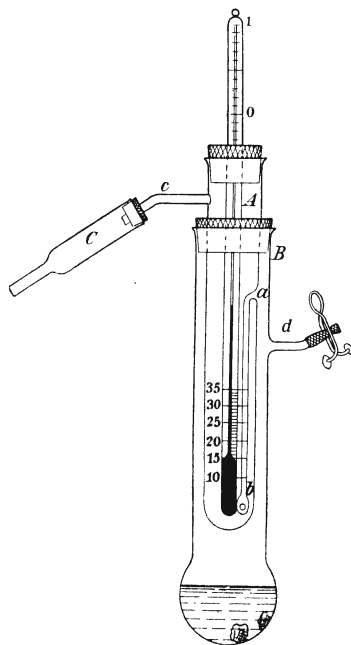


Fig. 254. Apparat von McCoy.

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).

Smits¹⁾ hat noch einen besonderen Apparat für wäßrige Lösungen konstruiert, und Riiber²⁾ hat den Apparat nach dem Rückflußsystem umgestaltet. Siehe auch Walther, B. 37, 78 (1904).

3. Modifikation des Landsbergerschen Verfahrens von Ludlam und Young³⁾.

Die nicht sehr bequeme Versuchsanordnung von Riiber haben Ludlam und Young in folgender Weise modifiziert.

Der Apparat (Fig. 255) 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- kugel mit angeschmolzenem und rechtwinklig umgebogenem Platindraht, geschlossen wird.

Am oberen weiteren 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 oberen 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 für sich 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.

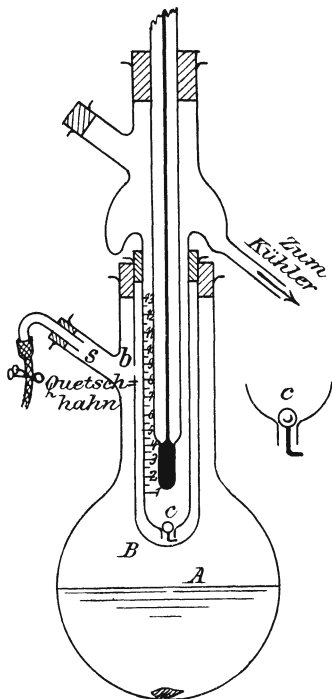


Fig. 255. Apparat von Ludlam und Young.

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 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 neue Substanz in *c* einbringen.

Die mit diesem Apparat ausgeführten Bestimmungen geben sehr gute Resultate (Fehlergrenze $\pm 7\%$).

¹⁾ Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam 3, 86 (1900). — Z. phys. 39, 415 (1902). — Ch. W. 1, 469 (1904); 13, 1296 (1916).

²⁾ B. 34, 1060 (1901).

³⁾ Soc. 81, 1193 (1902).

4. Apparat von Lehner¹⁾ (Fig. 256).

In ein äußeres zylindrisches Glasgefäß *A* (Dampfentwicklungsgefäß) ist ein zweites, engeres und kürzeres *B* (Siedegefäß) eingeschliffen, das durch eine im oberen Teil der Wandung eingesetzte und beinahe auf den Boden des Siedegefäßes reichende Röhre *C* mit *A* in Verbindung steht. Dieses Siedegefäß wird an seinem oberen Ende durch einen das Thermometer *D* tragenden Kork verschlossen.

Zwischen Kork und Schliff ist eine abwärts gebogene 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 unteren Teil der Wandung von *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 Kühlers ermöglichende Erweiterung *L*.

Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung.

Zunächst fraktioniert man das Lösungsmittel derart, daß man besonders auffängt, was innerhalb eines Vierzigstelgrades 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 *L* verbunden und bei Anwendung von nicht über 80° siedenden Lösungsmitteln senkrecht auf die Ringe eines Wasserbads gestellt.

Hierauf wägt man *B* mit *D* und zwei, die Öffnungen von *C* und *F* verschließende Zäpfchen auf Zentigramme ab.

Verwendet werden meist die von Landsberger empfohlenen, in Zehntelgrade geteilten Thermometer, die direkt mitgewogen werden können; sollten an ihrer Stelle solche gebraucht werden, die das 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 *A* einige Tonstückchen oder, wenn es angeht, Chlorcalcium- oder Kalkstückchen und ca. 30 ccm einer Fraktion des Lösungsmittels. In *B* gibt man von der gleichen

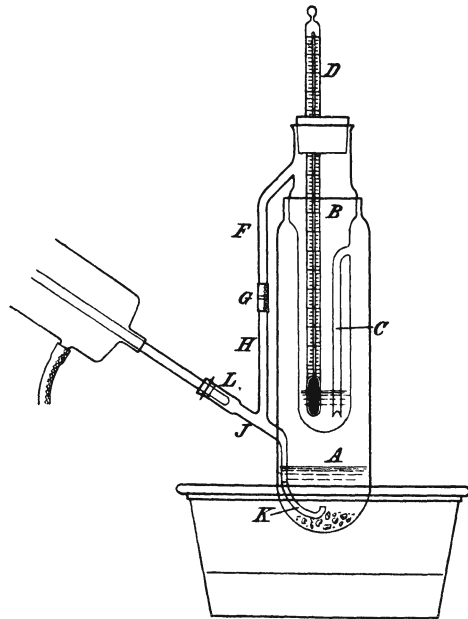


Fig. 256. Apparat von Lehner.

¹⁾ B. 36, 1105 (1903).

Fraktion so viel, 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 inneren 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 8 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 ca. eine halbe Minute erkalten, hebt Kork mit Thermometer heraus, schüttet vorsichtig aus dem abgewogenen Wägegöläschen 0.3 – 0.7 g Substanz in *B*, steckt Kork mit Thermometer wieder hinein, schiebt den Apparat aufs Wasserbad zurück und erhitzt wie früher. Es schadet nicht, wenn Substanz an der Wandung klebt, sie wird von selbst hinuntergespült.

Das Wägegöläschen läßt man noch einige Zeit im Exsiccator offen stehen und wägt es dann zurück.

Sobald das Sieden im inneren 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 früheren des leeren Gefäßes, abzüglich der Substanzmenge, ergibt das Gewicht des Lösungsmittels.

Da man 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 Dampfes 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 Kontrollbestimmung 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.

5. Apparat von Turner und Pollard¹⁾.

Das Molekulargewichtsbestimmungsrohr *AB* (Fig. 257) hat einen zweifach durchbohrten eingeschliffenen Glasstopfen mit zwei Ansätzen; durch zwei Löcher am Boden des Rohrs *EF* gelangt der Dampf in die Lösung. Das äußere Gefäß *CD* trägt das Bestimmungsröhrchen mit Hilfe des zweiten Schliffs *b*; es besitzt unten ein Sicherheitsrohr *GH* mit Hahn *T₁*. Während der Bestimmungen ist *T₁* 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 *T₁*, um von *G* aus vorgetrocknete Luft einzulassen. Durch das Rohr *K* entweichen die Dämpfe. Während des Wägens des Bestimmungsrohrs wird *T₂* geschlossen; bei *E* kann auch ein kleiner Kork aufgesetzt werden. Das Thermometer ist vom Beckmann-typ. Beim Erhitzen schützt man den zylindrischen Teil des äußeren Gefäßes durch einige Asbestscheiben vor zu großer Wärmeabgabe.

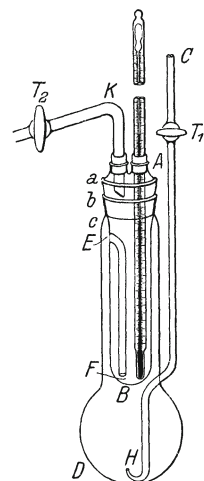


Fig. 257. Apparat von Turner u. Pollard.

6. Siedepapparat für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann²⁾.

Das von den vorgenannten Forschern angestrebte Ziel, durch Anwendung strömenden Dampfes genaue und bequeme Siedepunktbestimmungen auszuführen, kann auch in sehr einfacher Weise durch Modifizieren des Beckmannschen Apparats mit Dampfmantel (Fig. 243) erreicht werden. Im folgenden ist eine Beschreibung des Apparats (Fig. 258 und 259) gegeben.

Das Siederohr besteht, entsprechend dem früheren Apparat, aus dem Glasrohr *A* mit den seitlichen Tuben *t₁* zum Einführen der Substanz und *t₂* zur Aufnahme des Rückflußrohrs *K*. An das Siederohr ist der Siedemantel *G* angeschmolzen. Der entwickelte Dampf tritt durch das außen 7 mm weite, unten ausgefranzte 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 Flüssigkeit kann nun nach Belieben dem Siederohr oder dem Siedemantel zugeführt werden. In der Zeichnung Fig. 259 findet direktes Rückfließen in das Siederohr statt, in Fig. 258 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*.

¹⁾ Turner, Soc. **97**, 1184 (1910). — Turner und Pollard, Ch. Ztg. **38**, 451 (1914).

²⁾ 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 Hugerhoff, 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 Dampfleitungsrohr noch die äußere Wand berührt.

Um Zurücksteigen der Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Siedemantel unmöglich zu machen, ist durch *H* das Sicherheitsrohr *R* geführt, das am unteren Ende aufgebogen ist, damit nicht Dampfblasen hineingelangen. Wird es aus der in der Fig. 258 wiedergegebenen Lage um 180° gedreht, so tritt die äußere 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. *N* ist am unteren Ende mit einigen Glaswarzen versehen, um kontinuierliches

Rückfließen der Flüssigkeit herbeizuführen. *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* befestigt werden. Um dem Thermometer

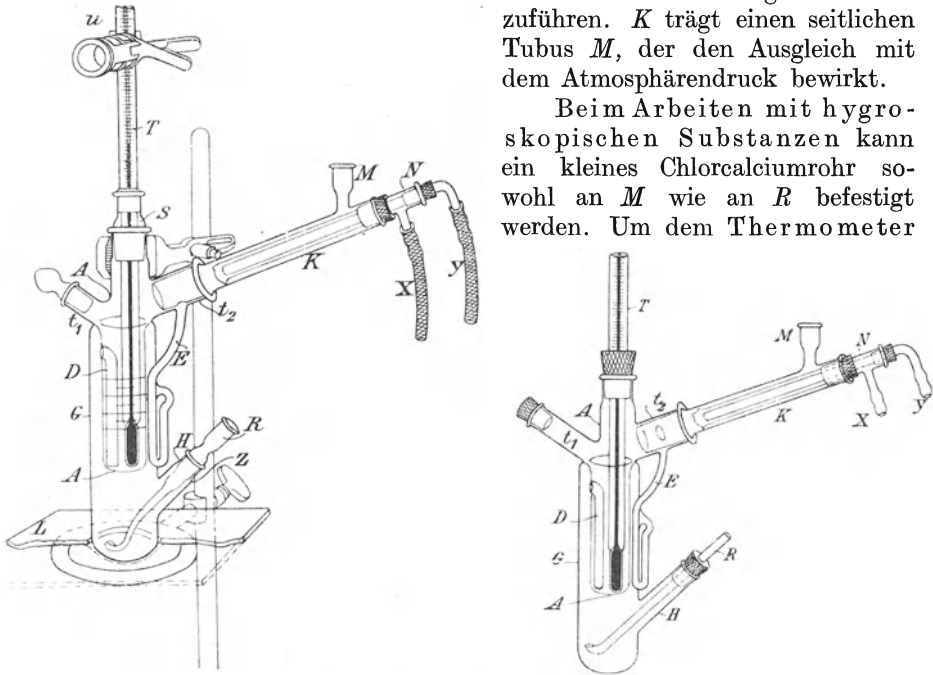


Fig. 258. Apparate für Heizung mit strömendem Dampf von Beckmann. Fig. 259.

stets dieselbe Stellung im Siederohr zu sichern, ist es (Fig. 258) in einem eingeschliffenen Hohlstöpsel *S* mit etwas Asbestpapier befestigt. Aufstehen des Thermometers auf dem Boden oder seitliches Andrücken an Glasteile ist zu vermeiden. Verschließt man auch noch den Tubus *t*₁ mit einem Glasstöpsel, so kommen Lösungsmittel und Dämpfe nur mit Glas in Berührung.

Der Siedemantel steht in dem Ausschnitt einer Asbestpappe *L* und ruht mit dem Boden auf einem Drahtnetz. Man schützt ihn vor direkter Berührung mit Drahtnetz und Flamme durch Aufkleben von etwas Asbestpapier mittels Wasserglas. Auf das enge Anpassen der Asbestpappe ist besonders zu achten, um intensivere Erhitzung vom oberen 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.

Will man nicht eine Serie von Bestimmungen der Substanz bei verschiedenen Konzentrationen hintereinander erledigen, so wird die Skala auf dem Siederohr entbehrlich. Kommen nur Substanzen in Betracht, die Korke nicht angreifen, so können *S*, *t*₁ und *H* wegfallen (Fig. 259). Als Sicherheits-

rohr 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 von t_1 ganz absehen, wenn man die Unbequemlichkeit nicht scheut, N wegzunehmen und die Substanz durch K in seiner Stellung von Fig. 258 einzuführen. Bei Substanzen, die über 100° sieden, wird N mit warmem Wasser gespeist oder fortgenommen. Um bei höher siedenden Substanzen, wie Phenol und Anilin, die Kondensation zu verringern, unwickelt man den oberen Teil des 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, ausreicht, um die untere Öffnung von R auch nach dem Abdestillieren in das Siederohr zu verschließen.

Die Regulierung des Quecksilbergehalts des Thermometers 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. 258.) Nachdem sich im Siederohr so viel Flüssigkeit kondensiert hat, daß das Quecksilbergefäß davon bedeckt ist, nimmt man die Regulierung 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. 259.) Wird nun R in der aus der Zeichnung (Fig. 258) ersichtlichen Stellung verschlossen, so tritt bei äußerer 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 von K Zusammenknicken der Kühlerschläuche zu vermeiden, werden unter Beibehaltung der Stellung des Rückflußrohrs, wie in Fig. 258, 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 von t_2 trifft (Fig. 259), 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 lange, 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 von K und damit verbundenes direktes Zurückleiten des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr bewerkstelligen.

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 z trifft und damit durch Zutritt der äußeren Luft Atmosphärendruck hergestellt wird.

Nachdem durch Zurückdrehen von K und R , sowie durch äußeres Abkühlen unter Daraufblasen von Luft bei gleichzeitigem Verschuß von R das Lösungsmittel in den Siedemantel zurückgeführt ist, bringt man die Substanz 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 Siedepunktbestimmung des Lösungsmittels.

Sobald das Lösungsmittel im Siederohr bis auf die gewünschte Höhe gelangt ist, kann 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 das Thermometer zum Anwärmen erfordert, ergibt sich gelegentlich der Siedepunktbestimmung 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.

Eine Serie von drei Versuchen ist gewöhnlich innerhalb 5–15 Minuten erledigt.

Beckmann hat übrigens¹⁾ den Apparat auch noch weiter vereinfacht und widerstandsfähiger gemacht (Fig. 260). 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 Kühler tubus führende Verbindungsrohr V gesorgt. K , das in 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 anderen Bohrungen in den Dampfmantel zurückfließen kann (Fig. 261). Durch Drehung des Kühlrohrs kann man auch unter Abschluß von V die Verbindung mit dem Ablaufrohr E herstellen (Fig. 262), und schließlich läßt sich durch Drehung des Kühlers ein Verschuß aller Bohrungen herbeiführen, wodurch direkter Rückfluß in das Siederohr veranlaßt wird (Fig. 263). 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 Schliffstößel Q niederdrückt. Um vollständiges Abfließen der kondensierten Flüssigkeit durch E zu sichern, sind auf dem Weg vom Kühler zu den oberen Bohrungen der Schlifffläche Führungsstäbchen aus Glas angeschmolzen und die Bohrungen nierenförmig gestaltet. Da bei hochsiedenden Flüssigkeiten leicht geringe Mengen Wasser vorwegdestillieren, ist die Wulst W angebracht, in der sich diese vor dem Zurückfließen mit heißem Lösungsmittel mischen

¹⁾ Z. phys. 53, 137 (1905).

müssen. Die Kühlerschläuche *X* und *Y* sind so befestigt, daß sie dem Drehen des Kühlers nicht im Wege sind und auch keinen Knick bekommen können,

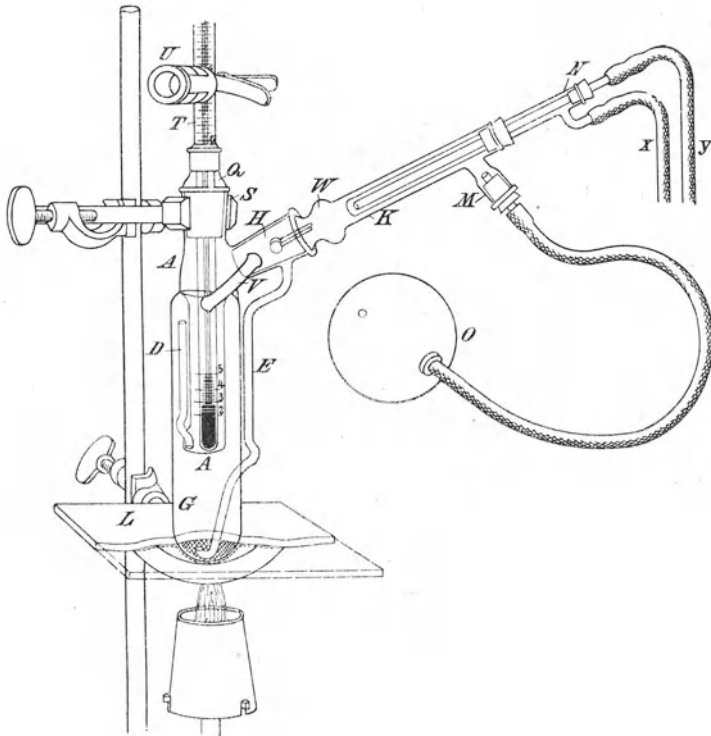


Fig. 260. Vereinfachter Apparat für strömenden Dampf von Beckmann.

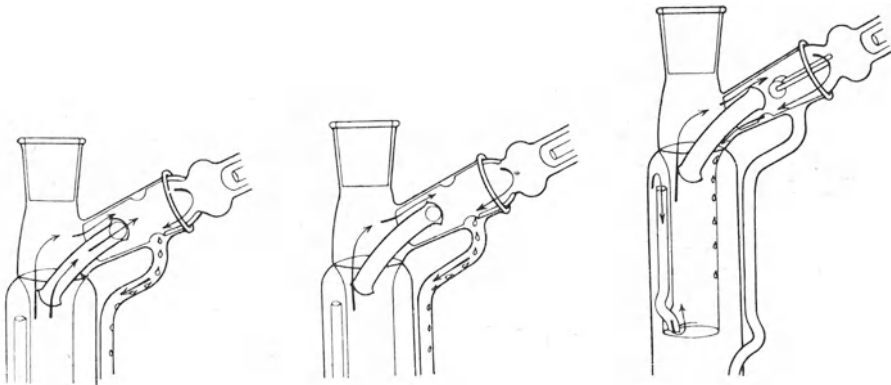


Fig. 261.

Fig. 262.
Details zu Fig. 260.

Fig. 263.

wenn sie nicht zu dünnwandig genommen werden. Alles übrige ist aus dem Vergleich mit dem früheren Apparat verständlich. Das Entleeren und Reinigen bietet keine Schwierigkeit, da der Dampfentwickler beim Ablassen der Flüssigkeit durch *V* eine Luftzufuhr durch *E* hat.

Das neueste¹⁾, von Beckmann in Hinblick auf einen von Eijkman konstruierten Apparat modifizierte Modell für die Dampfstrommethode unter Benutzung hochsiedender Lösungsmittel ist folgendermaßen eingerichtet (Fig. 264).

In den verkürzten, oben verschlossenen und mit seitlichem Kühltubus 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 unteren Teil des Dampfmantels Ösen angebracht sind, in welchen Schleifen aus langfaserigem Asbest befestigt werden. Dadurch ruht die Dampflocke nur

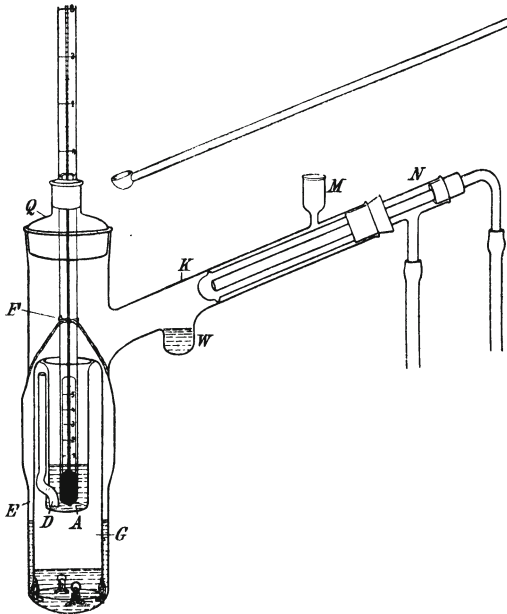


Fig. 264. Neuer Apparat für strömenden Dampf von Beckmann.

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 Dampflocke diese sofort nach außen abfällt. Um die am Thermometer kondensierte Flüssigkeit in den Dampfentwickler abzuleiten, bringt man über dem Siederohr bei *F* eine Schleife von langfaserigem Asbest an. Durch das Dampfrohr *D* und die im Siederohr vorhandene Flüssigkeit können Dämpfe aus der Dampflocke nur hindurchtreten, wenn in dieser genügend Druck vor-

handen, d. h. wenn genügend Flüssigkeit in den Dampfentwickler gelangt ist. Der Schließstößel *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.

Das Ablesen des Niveaus in Siederohr ermöglicht eine Millimeterskala aus Milchglas, die im unteren Teil des Thermometers eingeschlossen ist. Nach dem Wegziehen oder Kleindreuen 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 unteren Rand der Dampflocke herbeigeführt wird.

In den Dampfentwickler bringt man 40–50 ccm Lösungsmittel, auch das Siederohr wird mit ca. 5 ccm Lösungsmittel beschickt. Die geringe Flüssig-

¹⁾ Z. phys. 53, 143 (1905).

keitszunahme im Siederohr bietet eine Reihe von Vorteilen. Man kann den Temperatenausgleich 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 ruhigeres Beobachten der Temperatur möglich. Schließlich kann auch die Niveauablesung nicht so leicht durch nachlaufende Flüssigkeit fehlerhaft werden. Nach Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels wird die Substanz 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.

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 früheren Ablesungen einfließen. Die Ablesungen an der Bürette ergeben die in Anrechnung zu bringenden Kubikzentimeter. Als Siedepunktskonstanten werden in diesem Fall die auf S. 456 angegebenen benutzt, die durch Division der auf 100 g Lösungsmittel bezogenen Konstanten durch das beim Siedepunkt bestimmte spezifische Gewicht ermittelt sind.

Ist die auf 100 ccm bezogene Konstante des Lösungsmittels nicht bekannt, wohl aber die auf 100 g Lösungsmittel bezogene, so läßt sich die Umrechnung leicht bewerkstelligen, indem man das im Siederohr erhitzte Lösungsmittel nach Ablesung des Flüssigkeitsstands und Wegnahme des Thermometers mittels Pipette aufsaugt, in ein tariertes Kölbchen bringt und wägt. Das spezifische Gewicht beim Siedepunkt des Lösungsmittels, das sich durch Division von Gewicht durch Volumen 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 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 verdünnteren Lösungen, die nur geringe Siedepunktserhöhungen er-

geben, 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 Oddo¹⁾ beschrieben.

Siehe ferner Washburn und Read, Am. soc. **41**, 729 (1919). — Cottrell, Am. soc. **41**, 721 (1919).

7. Siedepunktsbestimmung bei Unterdruck.

Hierfür sind Apparate von Speyers²⁾, Innes³⁾, Drucker⁴⁾ und Beckmann⁵⁾ angegeben worden.

Apparat von Drucker (Fig. 265).

Der Hauptteil des Apparats ist ein Siedegefäß⁶⁾ mit elektrischer Innenheizung, wie bei den Beckmannschen Apparaten neuer Konstruktion. 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 ausgießt⁷⁾. 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 Nebenleitung⁸⁾. Der Regulator, dessen Konstruktion die Figur unmittelbar erkennen läßt, wird auf der einen Seite durch den Hahn *h* leer 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* gedrosselt⁹⁾. 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 stärker der Unterbrechungsfunke

¹⁾ G. **32**, (II), 123 (1902). ²⁾ J. phys. chem. **1**, 766 (1898).

³⁾ Soc. **81**, 682 (1902). ⁴⁾ Z. phys. **74**, 612 (1910). ⁵⁾ Siehe S. 444.

⁶⁾ Zweckmäßig mit einem Dampfmantel, wie er z. B. S. 423, Fig. 243 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 Siede-
rohr (Drucker, Privatmitteilung).

⁷⁾ Drucker, Privatmitteilung.

⁸⁾ Die Verbindungen sind in der Figur, unter Weglassung der an einzelnen Stellen eingeschalteten Glasfedern, starr gezeichnet.

⁹⁾ Das Mundstück soll nicht plan geschliffen, vielmehr zugeschärft sein: so schließt es bei Verwendung von weichem Kautschuk sicherer ab (Drucker, Privatmitteilung).

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 Zentrifugalpumpe¹⁾ 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

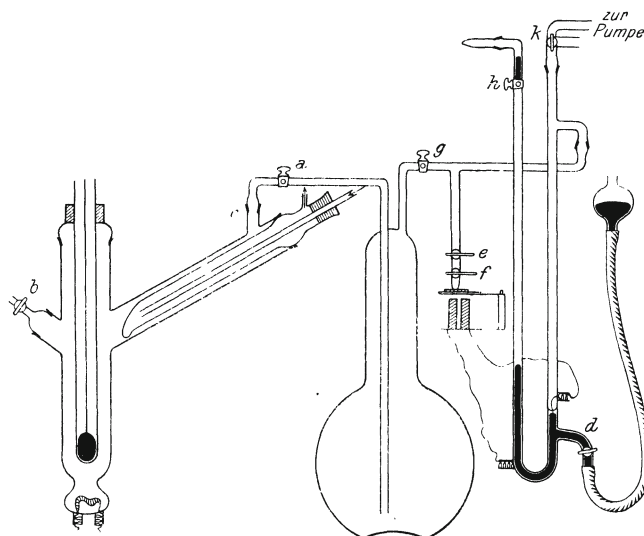


Fig. 265. Apparat von Drucker.

Mittelwert schwankt, das Siedefäß 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 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 füllt²⁾.

¹⁾ Ch. Ztg. **32**, 267 (1908).

²⁾ Der Apparat kann auch für Messungen bei Überdruck dienen und wird von R. Götze in Leipzig gebaut.

Druckregulator von Beckmann¹⁾.

Bei ebullioskopischen Bestimmungen hat man, was bei kryoskopischen nicht nötig ist, stets zu berücksichtigen, daß Änderung des Atmosphären-

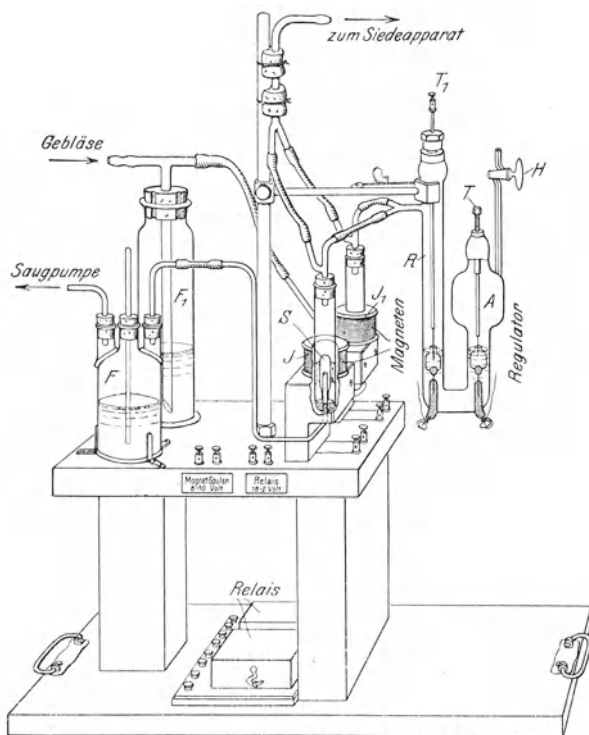


Fig. 266. Druckregulator (Manostat) nach Beckmann.

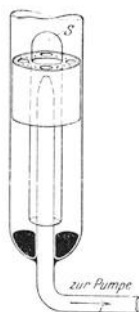


Fig. 267.

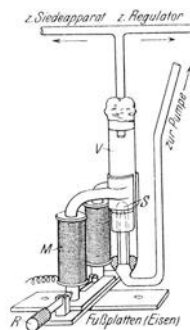


Fig. 268.

Details zu Fig. 266.

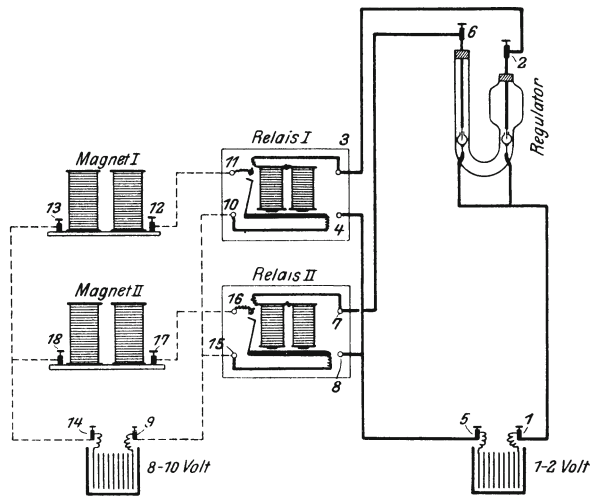
drucks die Resultate nachteilig beeinflussen kann. Bei Substanzen, die nicht zu langsam löslich sind und Erhöhungen von 0.2° und darüber geben, erscheinen die Fehler aus atmosphärischen Druckänderungen wenig bedenklich.

¹⁾ Z. phys. **79**, 565 (1912).

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 Beckmann¹⁾ 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. 266 ist ein solcher Manostat dargestellt, der den im Anfang herrschenden Atmosphärendruck während des ganzen Versuchs konstant er-



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. 269. Schaltschema zum Manostaten.

hält, gleichviel ob nachher äußerer Über- oder Unterdruck eintritt. In *A*, *B* 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 andererseits in Quecksilberröhrchen, in deren unteren Teilen Platindrähte eingeschmolzen und so befestigt sind, daß sie nicht abbrechen können. Für die Zuleitung sind Kupferdrähte angelötet.

¹⁾ Z. phys. **78**, 734 (1912).

Wird nun A durch Verschuß von H abgesperrt, sind weiterhin die mit T , T_1 verbundenen Platinkontaktspitzen bis nahe an die Oberfläche des Quecksilbers der Schwimmer gebracht und ist das Luftvolumen in R mit dem des Siedeapparats verbunden, so wird jede Druckänderung im Apparat Niveauänderungen in R und A veranlassen. Steigt der Druck, so hebt sich das Schwimmerchen in A und der Quecksilberkontakt wird geschlossen. Der Strom eines Trockenelements oder Akkumulators von 1–2 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 Quecksilber (vgl. Fig. 267), worin es bis dahin tauchte (vgl. Fig. 268), und stellt dadurch eine Kommunikation des Gasraums von R mit den unter S befindlichen eng ausgezogenen 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.

So holt sich der Siedeapparat abwechselnd selbsttätig Luft von geringerem oder höherem 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. 268 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. 269 ist das Schaltschema der größeren Deutlichkeit halber besonders wiedergegeben.

Der prompte Druckausgleich hängt von dem sicheren 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 Messungen¹⁾, beschrieben. Er besteht aus abwechselnden Lagen von Stanniol und Isoliermaterial. Als solches wird besser statt des empfohlenen heiß (bei 140°) paraffinierten Papiers Billroth-Batist der Apotheken verwendet, der sehr biegsam und haltbar ist. Die Größe der ca. 100 Stanniollagen betrage 20 × 30 cm.

An den käuflichen Relais werden meist die vorhandenen Kontakte durch bessere zu ersetzen sein. Bei solchen Vorsichtsmaßregeln gelingt es, dauernd sicheres Funktionieren des Regulators zu erzielen.

Bei den Ventilen ist dafür zu sorgen, daß sie locker gehen und keine

¹⁾ 3. Aufl. (R. Luther und K. Drucker), 495. Verlag W. Engelmann, Leipzig.

Neigung zum Klemmen besitzen. Wie Fig. 267 zeigt, besteht ein solches aus einem Glashütchen *S*, das hier aus dem Quecksilber gehoben ist und am oberen 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 Quecksilberober-

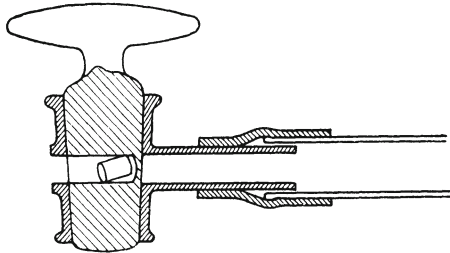


Fig. 270. Hahn zum Einfüllen der Substanz in den Manostaten.

fläche 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 er 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. Wenn es darauf ankommt, den anfänglichen Atmosphärendruck während der Versuchsdauer konstant zu erhalten, läßt man zunächst den Siedeapparat wie auch *A* mit der Atmosphäre kommunizieren. Um *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 die Außenluft abgesperrt, so muß bei jeder Druckänderung im Siedeapparat ein Spiel der Ventile beginnen. Die zum Druckausgleich notwendige Luft von etwas geringerem bzw. höherem 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 $\pm 0.001^\circ$ konstant ein. 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 Weg vom Siedeapparat zum Manostaten würde ein- oder austretende Luft das Druckgefälle wie das Gleichgewicht stören. Auch empfiehlt es sich, die Einführung der Substanz ohne Öffnung des Apparats mittels des in Fig. 270 abgebildeten Hahns¹⁾ 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.

Andererseits 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.

Manostat für Unterdrucke²⁾.

Der Apparat Fig. 271 besteht wieder aus Regulator mit Schwimmer, Relais, Elektromagnet und Kondensator. Dazu kommt ein Barometer *P*. Auf dem Weg zum Siedeapparat ist das Puffer-

volumen *F* zwischengeschaltet, durch Fig. 272 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 oberen Teil des Reserve-

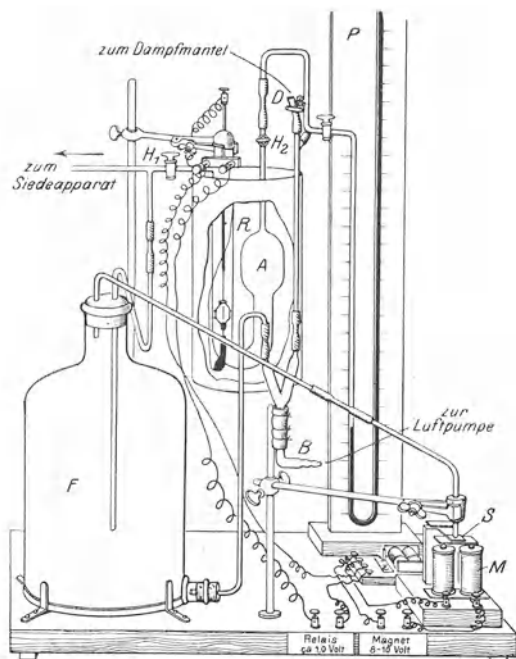


Fig. 271.

Manostat für Unterdrucke nach Beckmann.

¹⁾ Beckmann und Fuchs, Z. phys. 18, 494 (1895).

²⁾ Vgl. die früheren Versuche von Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Z. phys. 18, 492 (1895), sowie S. 442 (Apparat von Drucker).

gefäßes 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.

Um die Temperatur des Dampfmantels immer gleich der Temperatur des Siedegefäßes zu halten, wird auch dieser, und zwar bei *D* (Fig. 271), 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 *F*, den Siedeapparat, den Dampfmantel, *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 *A* durch Verschließen von H_2 abgesperrt und der Regulator durch gleichzeitiges Öffnen von H_1 mit dem Siedeapparat und seinen Anschlußteilen in Verbindung gebracht. Nimmt bei weiterem 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.

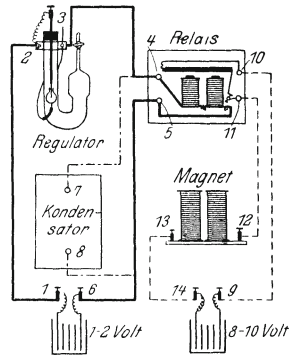


Fig. 272. Schaltschema zum Manostaten Fig. 271.

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 Durchmesser 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 Apparateile 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.

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.

Es empfiehlt sich nicht, unter 55 mm Druck zu gehen, weil sonst leicht Siedeverzüge eintreten, die eine konstante Einstellung erschweren.

Die Einführung der Substanz geschieht mittels des früher beschriebenen 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 S entsprechend weit¹⁾.

In sehr bequemer Weise kann die Vorrichtung auch dazu dienen, die Änderung der Siedetemperatur des Lösungsmittels mit dem Druck festzustellen und aus dp/dT nach der Formel von Clausius die Verdampfungswärme und aus dieser die Siedekonstante zu berechnen²⁾.

Neuer Druckregulator von Beckmann und Liesche³⁾.

Die Gesamtanordnung ist durch das beistehende Schema wiedergegeben (Fig. 273).

Statt eines großen Puffervolumens wurden deren zwei verwendet, F_1 und F_2 . Der Regulator $R-A$ zwischen F_1 und F_2 seitlich angeschaltet. Infolge-

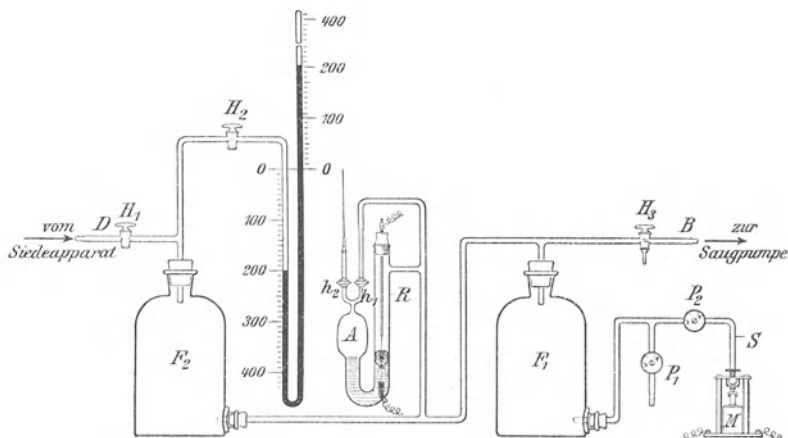


Fig. 273. Schema der Gesamtanordnung.

dessen mäßigt F_1 die auf den Regulator wirkenden Luftstöße, während F_2 einen weiteren Ausgleich gegen das Barometer und den Siedeapparat hin bewirkt. Barometer und Siedeapparat sind an gleicher Stelle mit F_2 verbunden, so daß F_2 sozusagen die „künstliche Atmosphäre“ darstellt, unter der das Sieden stattfindet.

¹⁾ Umgekehrt kann man auch den früher beschriebenen Apparat für größere Unterdrucke benutzen, wenn durch verschieden starkes Evakuieren auf beiden Seiten eine Druckdifferenz geschaffen wird, innerhalb deren die Einstellung zu erfolgen hat.

²⁾ Die beschriebenen Apparate können durch Vermittlung des Univ.-Mechanikers G. Hildebrandt, Leipzig, Brüderstraße 34, und von F. Köhler, Leipzig, Windscheidstr. 33, bezogen werden. ³⁾ 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.

Um zunächst die Wirkung der Saugpumpe dem gewünschten Unterdruck anpassen zu können, ist der nach der äußeren 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 mit einem Blättchen Goldschlägerhaut überzogen. Die Capillare hat bei 7 cm Länge 1.2 mm Lumen.

Veränderung des Drucks innerhalb kleiner Intervalle.

Neben dem auch in der früheren Ausführung vorhandenen Capillarhahn h_1 (Fig. 274), welcher die Verbindung zwischen dem Reguliervolumen A und dem übrigen Apparat gestattet, ist noch ein zweiter Capillarhahn h_2 angebracht, der durch die fein ausgezogene Capillare C eine Verbindung mit der äußeren Atmosphäre ermöglicht. Soll nun während eines Versuchs der Druck weiter herabgesetzt werden, so genügt zeitweiliges Öffnen von h_1 ; umgekehrt erhöht zeitweiliges Öffnen von h_2 den Druck in A und somit infolge der automatischen Selbstregulierung im ganzen Apparat. Wenn es sich bei diesen Druckänderungen um kleine Intervalle handelt, bedarf es keiner weiteren Nachregulierung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Luftzufuhr.

Der starke Draht q aus Kupfer mit dem Platinende Pt zur Herstellung des Stromkontakts wird durch ein Gewinde in einem Metallgehäuse befestigt. 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. Andererseits ist es in einen Glasschliff eingekittet, der in das Reguliergefäß eingesetzt wird. Pt wird etwa 1 mm dick genommen und unten abgerundet.

Der Schwimmer.

In den früher beschriebenen, oben offenen 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.

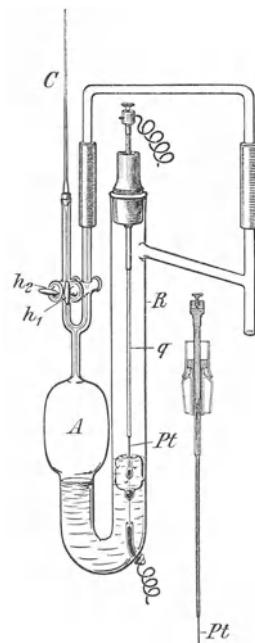


Fig. 274.
Flüssigkeitsregulator.

Daher erhielt der Schwimmer die untenstehende geschlossene Gestalt (Fig. 275). 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 Schwimmen in aufrechter Stellung erzielt wird.

Die Stromleitung durch den Schwimmer hindurch findet statt: von dem Quecksilber bei *a* durch den eingeschmolzenen Platindraht zum Quecksilber bei *b* und weiter durch den hier eingeschmolzenen Enddraht. Der Schwimmer kann 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 so weit mit Absperrflüssigkeit zu füllen, daß *Pt* (Fig. 274) bei der Gleichgewichtslage des Schwimmers, d. h. bei geöffnetem h_1 , 2–3 mm über dem Quecksilber bei *a* endet (Fig. 275). Mit Hilfe des oben erwähnten 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.

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 Isolierfähigkeit 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.

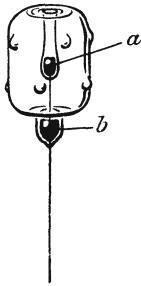


Fig. 275.
Schwimmer.

Die elektrische Einrichtung.

Die frühere Benutzung von zwei Stromkreisen mittels Relais machte von der Zuverlässigkeit des letzteren 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.

Hierzu kommt eine neue Konstruktion des Elektromagnets in Verwendung, bei der ein leichtbeweglicher Hebel *K* mit verschiebbarem Gegengewicht angebracht wird (Fig. 276). 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. 277).

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. 273).

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 Gang gesetzt und P_1 ganz allmählich unter Beobachtung des Barometers bei geöffnetem h_1 abgedrosselt. Wenn das gewünschte Vakuum annähernd erreicht ist, wird h_1 geschlossen und P_1 noch ein wenig weiter zuge dreht. Der Schwimmer beginnt sich zu heben und, sobald er den elektrischen Kontakt hergestellt hat, tritt M in Funktion und läßt durch P_2 Luft nachströmen. Durch Abdrosseln des letzteren schwächt man die Luftstöße

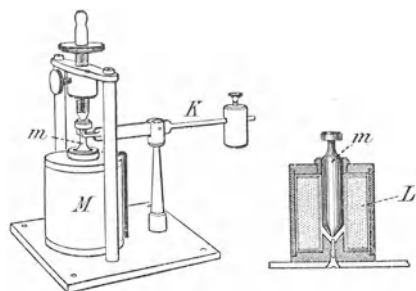


Fig. 276. Elektromagnet.

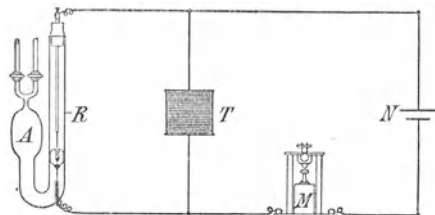


Fig. 277. Schema der elektrischen Leitung.

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 letzteren 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 von h_1 , um den Druck etwas zu reduzieren, oder von 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 eindringt.

Eine noch genauere Kontrolle kleiner Intervalle als mit dem Barometer ist mittels eines in $\frac{1}{100}^\circ$ 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 $\frac{1}{100}^{\circ}$ 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 niedrigeren 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 andere 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 andere, 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. 278).

Für Siedetemperaturen über 100° wird, soweit Luftkühlung nicht genügt, am besten ein Wasserkühler aus Quarzglas angewendet, der auch bei den schroffsten

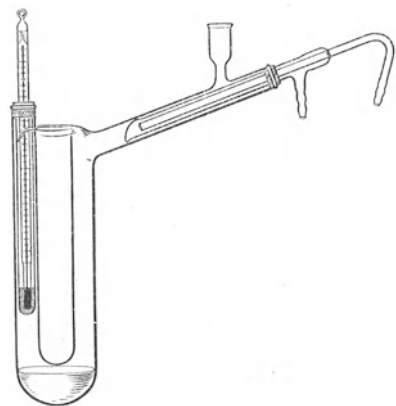


Fig. 278. Siedemantel.

Temperaturübergängen nicht springt.

Zur Kontrolle der Badtemperatur dient ein in dem Tubus befestigtes Thermometer. Um das Thermometer eventuell ohne Unterbrechung des Vakuums gegen ein anderes austauschen zu können, wird in dem Tubus ein dünnwandiges, unten geschlossenes und mit wenig Quecksilber beschicktes Glasrohr befestigt. Wenn man die Thermometerkugel in das Quecksilber eintaucht, nimmt es außerordentlich rasch die Badtemperatur an.

Der gesamte Manostat sowie die besonderen Teile, Flüssigkeitsregulator und Elektromagnet sind von der Firma Paul Altmann, Berlin NW 6, zu beziehen.

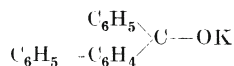
Mikromolekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode: Pregl, Mikroanalyse (1917), 167.

8. 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 gezeigt¹⁾.

Die Kaliumverbindung des Phenylbiphenylketons ist zwar nach ihrer Isolierung in festem Zustand unlöslich, erhitzt man aber eine Lösung des Phenylbiphenylketons in vollkommen trockenem Äther unter einer luftfreien Stickstoffatmosphäre zum Sieden und bringt dazu 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 gewogene Menge des Ketons in den Apparat gebracht. Es ergaben sich dann trotz der sehr raschen Bildung der Ketonkaliumverbindung Siedepunkterhöhungen, die ganz dem unveränderten Molekulargewicht des Ketons entsprachen.

C. Berechnung des Molekulargewichts²⁾.

Wird mit

M das gesuchte Molekulargewicht,

K die molekulare Siedepunkterhöhung für 100 g Lösungsmittel (Siedekonstante),

g das Gewicht der Substanz,

Δt die beobachtete Siedepunkterhöhung und

G das Gewicht des Lösungsmittels bezeichnet,

so ist:

$$M = K \cdot \frac{100 \cdot g}{G \cdot \Delta t}$$

K kann auf verschiedene Weise ermittelt werden³⁾, am einfachsten aus einer Siedepunktsbestimmung mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht.

Berechnen läßt es sich⁴⁾ 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⁾ Tsakalotas, C. r. **144**, 1104 (1907).

Tabelle einiger Siedekonstanten.

	Siede- punkt	Konstante (= mol. Siede- punktserhöhung 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 gereinigte²⁾ 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. 416 f. Mitgeteilte.

Man wählt womöglich Lösungsmittel mit hoher Konstante.

4. Mikro-Molekulargewichtsbestimmung aus dem osmotischen Druck.

Barger, Soc. **85**, 286 (1904); **87**, 1042 (1905). — B. **37**, 1754 (1904).

Barger und Ewins, Soc. **87**, 1756 (1905).

Pyman, Soc. **91**, 1230 (1907).

Rast, B. **54**, 1979 (1921); 55, 1054 (1922).

5. Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdruckerniedrigung.

Zur Messung der Dampfdruckerniedrigung kann man entweder³⁾ den Beckmannschen Siedeapparat mit einer Pumpe, einem Windkessel und Manometer verbinden und den Druckunterschied messen, der erforderlich 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.

¹⁾ Schon kleine Wassermengen drücken die molekulare Erhöhung stark herunter. Bei Verwendung von Eisessig zu Molekulargewichtsbestimmungen wird es sich empfehlen, vom eigenen Präparat zunächst die Konstante mit trockenem 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).

Nach Ostwald und Walker¹⁾ sowie Will und Bredig²⁾ 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, gewogenen Neunkugelapparat (ähnlich dem Liebigschen Kaliapparat), einen zweiten gewogenen, der reines Lösungsmittel (Wasser, Alkohol) enthält, ein kleines, leeres U-Röhrchen und eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet.

Der ganze Apparat wird 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 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**, 11, 232 (1902).

Biddle, *Am.* **29**, 341 (1903).

Mittler, *Diss.* Kiel (1903).

Rügheimer, *A.* **339**, 297 (1905).

Perman, *Soc.* **87**, 194 (1905).

Menzies, *Z. phys.* **76**, 231 (1911).

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung im Schmelzpunktsapparat: Rast, *B.* **55**, 1051 (1922).

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 andere 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 andererseits, 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 $C \dots C \dots C \dots$ 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 Sulfo-Gruppe 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). — Bach, B. **46**, 3864 (1913). — Bredig und Carter, B. **47**, 541 (1914). — Bredig, B. **47**, 546 (1914). — Wieland, B. **47**, 2085 (1914); **54**, 2353 (1921).

Erster Abschnitt.

Allgemeine Bemerkungen über Oxydationsmittel.

1. Übermangansäure.

Wenn Gefahr vorliegt, daß mit der Oxydation Umlagerungen einhergehen könnten, darf durchaus nicht in saurer Lösung oxydiert werden¹⁾.

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 statthaft²⁾.

Leider gewährt auch dieses Verfahren keine absolute Sicherheit gegen Umlagerungen³⁾. Namentlich Isomerisation der normalen in die Isopropylgruppe wird oft beobachtet⁴⁾.

Über Wanderung von Carboxylgruppen: Claus und Mann, B. **18**, 1123 (1885). — Claus, Pieszcek und Dyckerhoff, B. **19**, 3085 [1886⁵⁾].

Man verwendet gewöhnlich Kaliumpermanganat, seltener, wenn es darauf ankommt, keine anorganischen Salze ins Filtrat zu bekommen, Calcium-⁶⁾, Barium-⁷⁾, Magnesium-⁸⁾, Silber- oder Zinkpermanganat⁹⁾. Auch Natriumpermanganat ist schon benutzt worden¹⁰⁾.

Calciumpermanganat pflegt stürmischer, Magnesiumpermanganat milder zu wirken als das Kaliumsalz.

¹⁾ Beispiele von Umlagerungen durch Chromsäure: Demjanow und Dojarenko, B. **41**, 43 (1908). — Ch. Ztg. **32**, 460 (1908); durch Persulfat: Kumagai und Wolfenstein, B. **41**, 297 (1908). — Siehe auch S. 608.

²⁾ Tiemann und Semmler, B. **28**, 1345 (1895). — Semmler, B. **34**, 3122 (1901); **36**, 1033 (1903). — Windaus, B. **39**, 2008 (1906).

³⁾ Wallach, A. **353**, 293 (1907). — Siehe auch S. 494.

⁴⁾ R. Meyer, A. **220**, 6 (1883). — Widman, B. **19**, 2769 (1886). — Perl, Diss. München (1909), 26. — Przewalsky J. pr. (2) **88**, 501 (1913).

⁵⁾ Diese Angaben verdienen eine Überprüfung.

⁶⁾ 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.

⁷⁾ Littscheid, 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). — Schmidt, Arch. **258**, 247. (1920). ⁸⁾ Prileshajew, Russ. **39**, 769 (1907).

⁹⁾ Guareschi, A. **222**, 305 (1883). ¹⁰⁾ Grosse, Diss. Göttingen (1910), 37.

Das Kaliumpermanganat wird meist in wäßriger Lösung, in Konzentrationen von 1–5%, selten bis 10%, angewendet.

Komplizierte Moleküle werden in der Regel an mehreren Stellen angreifbar sein; benutzt man nun bei der Ausführung die zumeist übliche Vorschrift „Erhitzen auf dem Wasserbad“, so hat die Mischung bis zum gleichmäßigen Erreichen des Temperaturmaximums eine große Anzahl von Wärmegraden allmählich zu durchlaufen, was zu allerlei unter sich verschiedenartigen Reaktionen Veranlassung geben kann. Dies wird vermieden, wenn man die Lösung der Substanz mit vorher in kochendem Wasser angeheizter Permanganatlösung vermischt und dann sofort in kochendem Wasser weiter erhitzt¹⁾.

Allmähliche Steigerung der Alkalikonzentration des Oxydationsgemisches begünstigt die Oxydation des o- und p-Nitrotoluols bis zu einem gewissen Grad, während die Oxydation des m-Nitrotoluols am besten in einem neutralen Medium ausgeführt wird. Erhöhte Verdünnung begünstigt die Oxydation aller drei isomeren Nitrotoluole; p-Nitrotoluol wird am schnellsten oxydiert, es folgt die o-Verbindung und dann die m-Verbindung²⁾.

Nach Sachs³⁾ ist für viele Fälle Aceton als Lösungsmittel sehr zu empfehlen, das natürlich vorher zu reinigen ist⁴⁾.

Fournier⁵⁾ 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 entstehen.

Neben Aceton ist Essigsäure ein beliebtes Lösungsmittel, bedingt aber, wie noch viel mehr die seltener benutzte Salpetersäure⁶⁾, durch ihre Säurewirkung oftmals einen veränderten Reaktionsverlauf.

Gelegentlich wird auch Chloroform⁷⁾, Pyridin⁸⁾ oder Alkohol⁹⁾ angewendet.

Soll die Heftigkeit der Reaktion gemäßigt werden, so löst man die Substanz in einem Medium, das sich mit Permanganat nicht mischt, wie Äther, Benzol¹⁰⁾, Ligroin¹¹⁾; oder man trägt das Permanganat in kleinen Partien als festes Pulver ein¹²⁾.

Der bei der Oxydation in alkalischer Lösung entstehende Braunstein hält oftmals hartnäckig Substanz, namentlich Salze von Polycarbonsäuren (aber auch Kohlenwasserstoffe¹³⁾) zurück und muß daher öfters mit Wasser oder einem entsprechenden Lösungsmittel ausgekocht werden.

¹⁾ Kiliani, B. **53**, 201 (1920). ²⁾ Bigelow, Am. soc. **41**, 1559 (1919).

³⁾ B. **34**, 497 (1901). — Harries und Pappos, B. **34**, 2979 (1901). — Harries und Schauwecker, B. **34**, 2987 (1901). — Fr. P. 349 896 (1901). — DRP. 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), 16. — Loewen, Diss. Berlin (1909), 26. — Weißgerber und Herz, B. **46**, 656 (1913). — Brand und Matsui, B. **46**, 2946 (1913). — Semmler und Jakubowicz, B. **47**, 1145 (1914). — Paal, B. **49**, 1571 (1916). — Schroeter, A. **426**, 47 (1922).

⁴⁾ Siehe S. 25.

⁵⁾ Bull. (4), **3**, 259 (1908). — Witzemann, Am. soc. **39**, 2657 (1917).

⁶⁾ Rupp, B. **29**, 1625 (1896). ⁷⁾ Riiber, B. **37**, 3120 (1904); **41**, 2412, 2415 (1908).

⁸⁾ Brand und Matsui, B. **46**, 2947 (1913). ⁹⁾ Haarmann, B. **42**, 1062 (1909).

¹⁰⁾ Windaus, Arch. **246**, 131, 142 (1908). — Windaus und Resau, B. **47**, 1229 (1914).

¹¹⁾ Wienhaus, Diss. Göttingen (1907), 56. — Semmler, B. **33**, 3430 (1900).

¹²⁾ Semmler, B. **24**, 3821 (1891). — Knorr, A. **279**, 220 (1894). — Wolff, B. **28**, 71 (1895). — DRP. 102 893 (1899).

¹³⁾ Wienhaus, Diss. Göttingen (1907), 36.

Damit der Braunstein, der namentlich beim wiederholten Kochen Neigung hat, teilweise kolloid durchs Filter zu gehen, zurückgehalten werde, setzt man einen passenden Elektrolyten, meist Soda, zur Waschflüssigkeit¹⁾.

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 Schwefelsäure²⁾.

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 rationeller ist, der Lösung Magnesiumsulfat³⁾ zu, das sich mit dem entstehenden Alkali nach der Gleichung:



umsetzt. Das unlöslich ausfallende Magnesiumhydroxyd entfaltet dann keine Alkaliwirkungen.

Ähnlich wirkt Aluminiumsulfat⁴⁾.

Regelmäßigkeiten bei der Oxydation der normalen Fettsäuren durch alkalisches Permanganat: Przewalsky, J. pr. (2) 88, 501 (1913).

Einfluß von Katalysatoren: Doroschowski und Pawlow.

Die Reaktionsgleichung für Permanganat in saurer Lösung ist:



2 Mol. Permanganat (314 Teile) entsprechen also 5 At. Sauerstoff (80 Teilen).

Für neutrale resp. alkalische Lösungen gilt die Gleichung:



314 Teile Permanganat geben sonach 48 Teile Sauerstoff.

2. Chromsäure.

Man benutzt als Oxydationsmittel entweder Chromsäureanhydrid, das in Eisessig oder in verdünnter, seltener in konzentrierter⁵⁾ Schwefelsäure gelöst angewendet wird, oder man säuert die wäßrige Lösung eines chromsauren Alkalis mit Schwefelsäure⁶⁾, Salpetersäure⁷⁾ oder Essigsäure an.

Natriumpyrochromat 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 teureren) Kaliumsalz vorzuziehen.

Orthoverbindungen werden im allgemeinen von Chromsäure viel leichter verbrannt als ihre Isomeren, doch ist die früher von Fittig⁸⁾ aufgestellte These, daß mit diesem Oxydationsmittel Orthoverbindungen überhaupt nicht ohne tiefer gehende Zerstörung oxydierbar seien, nicht aufrechtzuerhalten⁹⁾.

¹⁾ Baeyer, A. 245, 139 (1888). ²⁾ Philipps, Diss. Göttingen (1901), 23.

³⁾ Thiele, B. 28, 2599 (1895). — DRP. 94629 (1897). — Lassar-Cohn, B. 32, 683 (1899).

⁴⁾ Siehe hierzu Baum, Bioch. 26, 329 (1910). ⁵⁾ DRP. 127325 (1902).

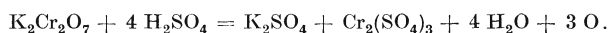
⁶⁾ Daß ein Schwefelsäurezusatz zur Essigsäure unter Umständen von ausschlaggebender Bedeutung sein kann, haben E. und O. Fischer, B. 37, 3356 (1904), gezeigt. Siehe ferner Eckert, M. 35, 294 (1914).

⁷⁾ DRP. 229394 (1910). — Bratz und Niementowski, B. 51, 366 (1918).

⁸⁾ Z. (2) 7, 179 (1871). ⁹⁾ Remsen, Am. 1, 36 (1879). — DRP. 109012 (1899).

Übergang des Tetra- in den Trimethylenring bei Chromsäureoxydationen: Demjanow und Dojarenko, B. **41**, 43 (1908).

Die Reaktionsgleichung für Kaliumpyrochromat ist:



Aus einem Molekül Pyrochromat (294 Teilen für $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 298 Teilen für $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) werden sonach 3 Atome (48 Teile) Sauerstoff disponibel.

Ebenso entsprechen 200 Teile Chromsäureanhydrid 48 Teilen Sauerstoff.

Oxydierende Acetylierung.

Das nachfolgende Verfahren hat zwar zu Konstitutionsbestimmungen¹⁾ 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 Chromsäureanhydrid oxydiert, so werden die als erstes Oxydationsprodukt entstehenden Aldehyde in Form ihrer Acetylderivate fixiert und vor weiterer Zerstörung durch das Oxydationsgemisch bewahrt²⁾.

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 ausgefallenen 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 Chinolin-carbonsäuren³⁾].

Da das voluminöse Chromoxydhydrat oftmals viel organische Substanz mitreißt, die nur durch wiederholtes Auskochen extrahiert werden kann, empfiehlt Pinner⁴⁾, vor der Fällung eine dem Chrom entsprechende Menge Phosphorsäure zuzusetzen, weil man dann beim Neutralisieren Chromphosphat

¹⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 75 (1911). — Eckert u. Alice Hofmann, M. **36**, 498 (1915).

²⁾ Thiele und Winter, A. **311**, 355 (1900). — Fr. P. 295 939 (1900). — DRP. 121 788 (1901). — Mesitylen: Bielecki, Anz. Ak. d. W. Krakau (1908), 29. — Anthranolacetat aus Anthracen: K. H. Meyer, A. **379**, 75 (1911).

³⁾ Siehe auch S. 466. ⁴⁾ B. **38**, 1519 (1905).

CrPO₄ 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 ist¹⁾. Man benutzt sie daher gelegentlich zur Oxydation von Polynitrokörpern²⁾, von Pyridinderivaten³⁾, Naphthenen⁴⁾ und deren Derivaten⁵⁾ 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.

Sehr resistente Stoffe können sogar mit Vorteil mit Salpeterschwefelsäure oxydiert werden⁶⁾, 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 Wege zu entfernen, setzt man nach Siegfried⁷⁾ 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 werden⁸⁾.

Über die Verwendung von Nitron siehe S. 957.

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 letzteren 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.

¹⁾ Als Nebenprodukte entstehende Nitrokörper werden durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Ammoniak und Schwefelammon usw. entfernt. — Warren de la Rue und Müller, A. **120**, 341 (1861). — Oxydationen mit Salpetersäure im Bombenrohr: Freund und Fleischer, A. **411**, 24–27, 33, 35 (1916). — Siehe auch Anm. 5.

²⁾ Tiemann und Judson, B. **3**, 224 (1870). — Haeussermann und Martz, B. **26**, 2982 (1893).

³⁾ Z. B. Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 155 (1907).

⁴⁾ Aschan, B. **32**, 1771 (1899).

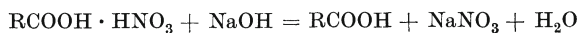
⁵⁾ Bouveault und Locquin, Bull. (4) **3**, 437 (1908).

⁶⁾ DRP. 77 559 (1899); 127 325 (1901).

⁷⁾ B. **24**, 421 (1891). ⁸⁾ Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. **3**, 444 (1873).

Letzterem Umstand hat Hans Meyer dadurch abgeholfen¹⁾, daß er die Fällung in salzsaurer Lösung vor sich gehen 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 Chloridrarstellung, vollkommen entsprechend.

Will man aber die freien Carbonsäuren darstellen, so kann man²⁾ der Gleichung:



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 gewogene Menge Chinaldinsäurechlorhydrat in möglichst wenig Wasser gelöst, die Hälfte der Flüssigkeit neutralisiert und die andere 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.

In dem relativ seltenen Fall, daß die organische Säure allzu leicht in Wasser löslich sein sollte, um sich durch Umkrystallisieren von dem mitentstandenen anorganischen Salz bequem abtrennen zu lassen (Picolinsäure, α' -Methylpicolinsäure), hat man es immer zugleich mit Substanzen zu tun, die in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Eisessig, Aceton usw.), worin die Mineralsäuresalze nicht löslich sind, 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 machen³⁾.

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 ungewogene 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 verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, lassen sich oftmals auch Zwischenprodukte fassen.

Unter den kohlenstofffreien Substitutionsprodukten sind einige geeignet, die Stabilität des Systems zu erhöhen, andere, es zu schwächen⁴⁾.

¹⁾ M. **23**, 438, Anm. (1902). — Vgl. Skraup, A. **201**, 296 (1880).

²⁾ Hans Meyer und Turnau, M. **28**, 156 (1907).

³⁾ Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), 475. — A. **351**, 275 (1907).

⁴⁾ 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 Hodsmann, Proc. **23**, 152 (1907). — Soc. **91**, 970 (1907). — Über die Wirkungsart der verschiedenen Oxydationsmittel: Law und Perkin, Soc. **91**, 258 (1907); **93**, 1633 (1908).

So vermindern Nitrogruppen die Oxydierbarkeit der Seitenketten (Nitroaldehyde, Trinitrotoluol), ebenso wie Halogene, namentlich in Orthostellung¹⁾, die Oxydierbarkeit verringern. Im allgemeinen verzögern Meta- und begünstigen Parasubstituenten die Reaktion.

Das Tetrabromxylyl z. B.²⁾ 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.

Man schützt Aminogruppen durch Acylierung, sekundäre auch durch Nitrosierung³⁾, Hydroxylgruppen durch Alkylierung⁴⁾ 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 gefunden⁵⁾, daß man manche Phenole mit Wasserstoffsperoxyd 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 angewendet⁶⁾, das auch sonst ein wertvolles Oxydationsmittel ist⁷⁾.

Als Beispiel für die Oxydation in saurer Lösung sei die Darstellung von Oxycodion angeführt⁸⁾.

50 g Thebain wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und der siedend heißen Flüssigkeit 25 ccm 30 proz. Wasserstoffsperoxyd zugefügt. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Reaktion ein, während die Lösung eine tiefbraune Farbe annahm. Nach 15 Minuten war die Reaktion meist beendet. Die Flüssigkeit wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und unter beständigem Umrühren mit starkem Ammoniak alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Oxycodion wurde abgesaugt, Ausbeute 25—28 g.

Dimroth und Weuringh⁹⁾ haben bei der Carminsäure und Dimroth und Goldschmidt¹⁰⁾ bei der Laccainsäure und dem Bromlaccain durch Oxydieren mit alkalischer Wasserstoffsperoxydlösung, die minimale Spuren katalysierend wirkender Metallsalze enthielt, vorzügliche Resultate erhalten. Am wirksamsten sind Kobaltsalze¹¹⁾, dann folgen Mangan-, schließlich Cero- und Ferrosalze. Zunehmende Alkalikonzentration erhöht die

¹⁾ Schöpff, B. 24, 3778 (1891). ²⁾ Rupp, B. 29, 1625 (1896).

³⁾ DRP. 121 287 (1901).

⁴⁾ Oppenheim und Pfaff, B. 8, 887 (1875). — Ach und Knorr, B. 36, 3067 (1903).

⁵⁾ Proc. 23, 166 (1907). — DRP. 81 068 (1897); 81 298 (1897).

⁶⁾ Henderson und Boyd, Soc. 97, 1659 (1910).

⁷⁾ Law und Perkin, Soc. 91, 258 (1907).

⁸⁾ Freund und Speyer, J. pr. (2) 94, 156 (1917). ⁹⁾ A. 399, 16 (1913).

¹⁰⁾ A. 399, 76 (1913).

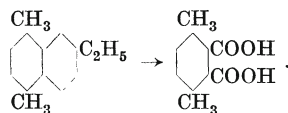
¹¹⁾ Auch die Oxydation alkalischer Lösungen durch den Luftsauerstoff wird durch Kobaltsalze sehr erleichtert.

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—4 Tropfen 10 proz. Kobaltsulfatlösung zugegeben. Man hält auf 25°, beendet die Reaktion im kochenden Wasserbad, kühlt dann auf 0° ab und scheidet das Reaktionsprodukt durch Ansäuern mit 80 proz. Essigsäure ab.

Über die Oxydation der homologen Phenole siehe auch unter „Alkalischnmelze“.

Auch in der Naphthalinreihe werden im allgemeinen die Alkylgruppen aboxydiert, ohne daß sich sonstige Veränderungen in dem System zeigen. Man kann z. B. aus Methylnaphthalin β -Naphthoesäure darstellen¹⁾. In manchen Fällen tritt aber auch Spaltung des einen Kerns ein; so liefert 1.4-Dimethyl-6-Äthyl-naphthalin 1.4-Dimethylphthalsäure²⁾:



Ist der Naphthalinring partiell hydriert, so wird stets die aliphatische Hälfte angegriffen.

In der Pyridinreihe liegen die Verhältnisse ganz ebenso wie in der Benzolreihe, dagegen sind in der Chinolinreihe, namentlich bei den eingehenden Untersuchungen von v. Miller³⁾, ziemlich verschiedenartige Reaktionsfolgen beobachtet worden.

Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten mit Chromsäure⁴⁾.

Alle im Pyridinkern durch Methyl oder Äthyl substituierten Chinolinderivate gehen in die betreffenden Chinolincarbonsäuren über. Auch längere Seitenketten werden in gleicher Weise abgebaut.

Von mehreren Methylen ist das α -ständige das resistanteste, dann folgt β , endlich γ , hierauf folgen die evtl. 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 α -Äthyl mit β -Methyl bei Anwesenheit eines Methyls in Parastellung konkurriert, dann zeigt das α -Äthyl dem β -Methyl gegenüber hervorragende Resistenz.

¹⁾ Ciamician, B. **11**, 272 (1878).

²⁾ Gucci und Grassi-Cristaldi, G. **22**, I, 44 (1892).

³⁾ B. **23**, 2252 (1890).

⁴⁾ 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**, 401₃ (1886). — Panajotow, B. **20**, 38 (1887). — Lellmann und Alt, A. **237**, 308 (1887). — Heymann und Königs, B. **21**, 2172 (1888). — Rohde, B. **22**, 267 (1889). — Kugler, Diss. (1889), 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).

Die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Alkylseitenketten wächst durch die gleichzeitige Anwesenheit von Carboxyl im anderen Kern derart, daß dadurch die 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. 1141), 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 Permanganat¹⁾.

Die Oxydation führt hier im Gegensatz zu den Oxydationen mit Chromsäure in ihrem weiteren 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 α -Oxychinolinsäure.

Über die Oxydation von Chinolin und Chinolinderivaten in konzentrierter Schwefelsäure: v. Georgievics, M. 12, 317 (1891).

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 γ -Stellung befindet. Ist jedoch Methyl in α -Stellung vorhanden, so bleibt der Benzolring erhalten und der Pyridinring wird zerstört. Dasselbe gilt für α -Phenyl- und Äthylchinolin, die allerdings nur in saurer Lösung relativ glatt oxydiert werden. Oxychinaldin gibt ebenfalls Benzolderivat (Acetantranilsäure). Auch Substitutionen im Benzolkern scheinen an diesen Verhältnissen nichts zu ändern.

β -Methylchinolin endlich wird von alkalischem Permanganat vollständig zu Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak verbrannt.

Ist neben Methyl in α -Stellung noch ein zweites Methyl vorhanden, so bleibt, wenn das zweite Methyl sich in β -Stellung befindet, der Benzolkern erhalten, wenn das Methyl sich aber in γ -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.

α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure (Atophan) liefert bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat sowohl Benzolderivate (Benzoesäure und Phenylbenzoxazol) als auch — als Hauptprodukt — Pyridinderivat (α -Phenylpyridin- α' -, β' -, γ -tricarbonsäure²⁾).

¹⁾ v. Miller, B. 24, 1900 (1891). — Hier auch alle einschlägigen älteren Literaturangaben. — Rhodius, Diss. Freiburg i. Br. (1901). — Monath, Diss. Freiburg i. Br. (1912), 37.

²⁾ Boehm und Bournot, B. 48, 1570 (1915).

Die beiden Naphthochinoline, die β -Naphthochinolinsulfosäure und alle anderen Derivate der Naphthochinoline werden zu Pyridinderivaten abgebaut. Das gleiche gilt für die Phenanthroline.

Oxydation der Pyrazole: Claisen und Roosen, A. **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). — Thiophenomologe: Damsky, B. **19**, 3284 (1886). — Furazane: Wolff, B. **28**, 69 (1895).

Dritter Abschnitt.

Überführung von Alkoholen in Aldehyde (Ketone) und Säuren.

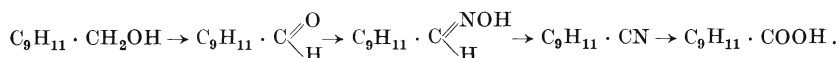
Nach Fournier¹⁾ empfiehlt sich zur Oxydation aliphatischer Alkohole zu den entsprechenden Säuren die Oxydation mit Permanganat.

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 cem 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 Bartelt²⁾ das Myrtenol mit Chromsäure in Eisessiglösung, fällten den entstandenen Aldehyd mit Semicarbacid, zersetzten das Semicarbazon mit Phthalsäureanhydrid und führten den freigmachten 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:



Chromsäure wird überhaupt, namentlich auch für die Darstellung der aliphatischen Aldehyde³⁾, 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.

¹⁾ C. r. **144**, 331 (1907). — Bull. (4) **5**, 920 (1909). ²⁾ B. **40**, 1363 (1907).

³⁾ Staedeler, J. pr. (1) **76**, 54 (1859) — Pfeiffer, B. **5**, 699 (1872). — Lipp, A. **205**, 2 (1880). — Fosseck, M. **2**, 614 (1881). — Lieben und Zeisel, M. **4**, 14 (1883). — Bouveault, Bull. (3) **31**, 1310 (1904). — Neustädter, M. **27**, 884 (1906).

Ein von Beckmann¹⁾ 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.

Beispiel²⁾:

Mit den angegebenen Mengen der Beckmannschen Mischung, die auf ca. 30° gebracht ist, werden 45 g Menthol versetzt, das sich, infolge Bildung einer Chromverbindung, momentan tiefschwarz färbt. Man schüttelt kräftig, wobei die Masse unter Selbsterwärmung heller wird. Bei 53° zerfällt die Chromverbindung, und es scheidet sich flüssiges Menthon ab. Evtl. ist durch Anwärmen oder Kühlen für Regulierung der Temperatur zu sorgen.

Gewisse Sesquiterpenalkohole (Maalialkohol) geben mit Chromtrioxyd 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 Kaliumbisulfat³⁾.

Auf 1 Teil Alkohol werden 25 Teile Eisessig und 5 Teile Kaliumbisulfat genommen.

Kilian⁴⁾ verwendet Natriumpyrochromat und größere Mengen Schwefelsäure (4 Mol.).

Leicht oxydable Aldehyde können natürlich auch nach diesem Verfahren nicht immer isoliert werden, fallen vielmehr der Weiteroxydation anheim⁵⁾.

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 stabil⁶⁾.

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. 603. — Über die Oxydation der Aldehyde mit alkalischer Silberlösung siehe S. 824.

p-Dimethylaminobenzaldehyd wird von Oxydationsmitteln (Permanganat, Kupfer- und Silberoxyd, Wasserstoffsperoxyd) entweder gar nicht angegriffen oder völlig zerstört⁷⁾.

Über die Bildung von Aldehyden aus Alkoholen mit Ozon: Harries, A. 343, 312, 325 (1905).

¹⁾ A. 250, 325 (1889). — Erlenbach, A. 269, 47 (1892). — Siehe auch Baeyer, B. 26, 822 (1893).

²⁾ Siehe auch E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 12. — Blumann und Zeitschel, B. 42, 2698 (1909). — Elze, Ch. Ztg. 34, 538 (1910).

³⁾ A. 378, 74, 104, 114 (1910).

⁴⁾ B. 34, 3564 (1901); 43, 3564 (1910). — Siehe auch Cohen, Rec. 28, 375 (1909). — An anderer Stelle — B. 46, 676 (1913) — Arch. 254, 285 (1916) — empfiehlt Kiliani ein Gemisch aus 400 g Wasser mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure und 53 g Chromtrioxyd.

⁵⁾ Z. B. Kirpal, B. 30, 1599 (1897). ⁶⁾ Siehe S. 468 und 513.

⁷⁾ Meisenheimer, Budkewicz und Kananow, A. 423, 81 (1921).

Vierter Abschnitt.

Oxydation der Ketone.

1. Chromsäure.

Durch stark wirkende Oxydationsmittel, namentlich durch Chromsäuregemisch, werden die Ketone derart gespalten, daß zwischen dem Carbonyl und einem der beiden benachbarten Kohlenstoffatome Trennung erfolgt.

Man hat lange Zeit geglaubt¹⁾, daß diese Spaltung so erfolge, daß sich das Carbonyl an dem kürzeren der beiden Spaltungsstücke erhalte (Popowsche Regel).

Es hat sich aber seither gezeigt²⁾, 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 zwischen Carbonyl und Alkoholrest

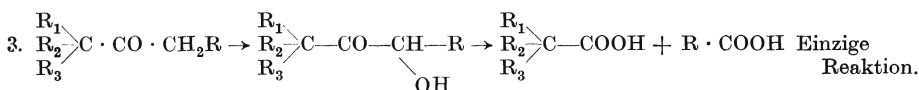
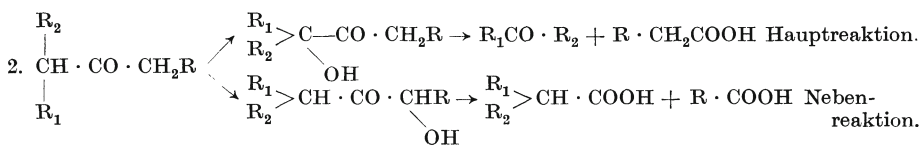
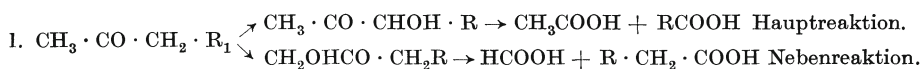
Da nun wasserstoffärmere Gruppen leichter hydroxyliert werden als wasserstoffreichere, erfolgt die Spaltung des Ketons, wenn nicht durch Temperatursteigerung auch die andere Gruppe reaktionsfähiger gemacht wird, hauptsächlich in der dadurch gegebenen Richtung.

So gibt z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ bei niedriger Temperatur $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ und $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, bei höherer Temperatur daneben auch etwas $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 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 Ketonebildung, tertiäre können nur nach einer Richtung zerfallen, weil ja das tertiäre Kohlenstoffatom nicht hydroxylierbar ist.

Folgende Beispiele werden das Gesagte erläutern:



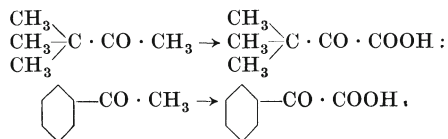
2. Kaliumpermanganat.

Dieses Reagens wirkt im allgemeinen ganz ebenso wie das Chromsäuregemisch, zumal in saurer Lösung. In alkalischer Lösung pfl egt die Reaktion

¹⁾ Popow, A. **161**, 285 (1872). — Herz, A. **186**, 257 (1877).

²⁾ Wagner, B. **15**, 1194 (1882); **17**, R. 315 (1884); **18**, 2267, R. 178 (1885). — J. pr. (2) **44**, 257 (1891).

nicht ganz so energisch zu sein, so daß als Reaktionsprodukt Ketonsäuren entstehen können¹⁾:



Reines, trocknes Aceton ist übrigens, wie schon angegeben²⁾, gegen neutrales Kaliumpermanganat nahezu unempfindlich.

3. Wasserstoffsperoxyd und Carosche Säure bilden explosive Ketonsperoxyde, die zum Teil in Lactone umgelagert werden: Wolfenstein, B. **28**, 2265 (1895). — DRP. 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). — A. **277**, 313 (1893). — Apetz und Hell, B. **27**, 933 (1894). — Behrend und Tryller, A. **283**, 209 (1894). — Steffers, A. **309**, 241 (1899).

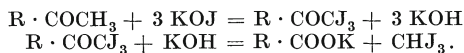
Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme: Chancel, C. r. **86**, 1405 (1878); **94**, 399 (1882); **99**, 1053 (1884). — Fileti und Ponzio, J. pr. (2) **50**, 370 (1894); **51**, 498 (1895); **55**, 186 (1897); **58**, 362 (1898).

Fünfter Abschnitt.

Abbau der Methylketone $R \cdot \text{COCH}_3$ zu Säuren $R \cdot \text{COOH}$.

1. Oxydationen mit Hypojodit (Liebens Jodoformreaktion).

Nach Lieben³⁾ werden Substanzen, welche die Gruppe CH_3CHOH — oder CH_3CO — enthalten, durch Jod in alkalischer Lösung⁴⁾ unter Jodoformabspaltung zersetzt:



Diese Reaktion, die vielfach zu diagnostischen Zwecken Verwendung gefunden hat⁵⁾, ist auch auf verschiedene Weise zu quantitativen Bestimmungsmethoden, so von Äthylalkohol und von Aceton, ausgebaut worden.

Zum Nachweis von Äthylalkohol erwärmt Lieben eine wäßrige 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 Kry-

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. 463.

³⁾ Spl. **7**, 218, 377 (1870) — Hager, Ph. C.-H. **1870**, 153. — Pieroni, G. **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, A. **275**, 145 (1893). — Windaus, B. **41**, 2563 (1908). — Sielisch, B. **45**, 2555 (1912).

stallen 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 Rotfärbung¹⁾, die auf Säurezusatz verschwindet.

Von physiologisch wichtigen Substanzen, die „Jodoformreaktion“ zeigen, seien außer Milchsäure (auch Fleischmilchsäure; Neuberg) Brenztraubensäure, Aldol, β -Oxybuttersäure, Quercit und Inosit angeführt.

Man erhält auf Zusatz von Jod und Lauge und evtl. nach gelindem Erwärmen einen gelben, charakteristisch riechenden Niederschlag. Es muß freilich dahingestellt bleiben, ob es sich stets um wirkliches Jodoform handelt oder um homologe Verbindungen bzw. um Substitutionsprodukte.

Besonders beachtenswert erscheint die Reaktion der cyclischen Substanzen Quercit und Inosit²⁾. Sie wird auch von Äpfelsäure³⁾ und Citronensäure⁴⁾ geliefert.

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.

Klarfeld⁵⁾ gibt hierzu nach Krämer⁶⁾ folgende Vorschrift:

Die Substanz wird in einem Eudiometerrohr, das mit eingeschliffenem 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 Stehen über Schwefelsäure gewogen.

b) Volumetrische Methode von Messinger⁷⁾.

Dieses Verfahren ist namentlich für die Acetonanalyse vielfach in Gebrauch. — Anwendung für Milchsäurebestimmung: Jerusalem a. a. O. Mikroacetonbestimmung: Ljungdahl, Bioch. **96**, 346 (1919). — Lax, Bioch. **125**, 262 (1921).

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 Kalium bzw. jodsaures Kalium und Jodkalium über. Säuert man nun an, so wird das Jod der letzteren Verbindung wieder frei und kann titrimetrisch bestimmt werden.

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⁾ Broeksmit, Ph. W. **41**, 401 (1904). ⁴⁾ Broeksmit, Ph. W. **52**, 1637 (1915).

⁵⁾ M. **26**, 87 (1905). — Siehe auch Hintz, Z. anal. **27**, 182 (1888). — Vignon, C. r. **110**, 534 (1890). ⁶⁾ B. **13**, 1000 (1880). — Ch. Ind. **15**, 79 (1896).

⁷⁾ 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, J. Biol. Ch. **16**, 281 (1913). — Goodwin, Am. soc. **42**, 39 (1920).

Zur Bestimmung des Gehalts an Aceton in einem Methylalkohol bringt man in eine Flasche von ca. 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 $\frac{1}{5}$ -Jodlösung — mindestens $\frac{1}{4}$ mehr als die berechnete Menge — zufließen, schüttelt noch etwa 1 Minute, läßt dann noch 5 Minuten stehen, säuert mit Salzsäure an, gibt $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung im Überschuß zu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück. 1 ccm dieser Jodlösung entspricht 0.19334 g Aceton.

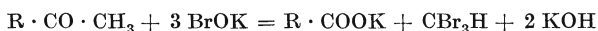
Wie zuerst Gunning¹⁾ gezeigt hat, liefert eine statt mit Kali- oder Natronlauge mit Ammoniak bereitete Jodlösung nur mit Ketonen, nicht aber mit Alkoholen oder Pinakonen Jodoform. Man kann dies Verhalten zur Bestimmung von Ketonen neben Äthylalkohol usw. verwenden.

2. Oxydationen mit Hypobromit²⁾.

Ähnlich wie nach Lieben mit Hypojodit kann man Methylketone und vor allem auch Methylketonsäuren mit Bromlauge oxydieren³⁾.

Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen erhält man aber dabei mehr oder weniger leicht auch Tetrabromkohlenstoff, der unter Umständen zum Hauptreaktionsprodukt werden kann⁴⁾.

Daher wird man seltener, namentlich für quantitative Bestimmungen — wie für das Auldsche Verfahren zur Acetonanalyse —, das abgeschiedene Bromoform in Betracht ziehen, als vielmehr die nach der Gleichung:



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 Ziel⁵⁾. Die Bildung von Bromoform und eines um ein Kohlenstoffatom ärmeren Produkts wird als sicherer Beweis für das Vorliegen einer die Gruppe $COCH_3$ enthaltenden Substanz angesehen, während die Bildung von Bromoform (oder Tetrabromkohlenstoff) allein⁶⁾ hierfür keinen Anhalt liefert, da auch viele anders konstituierte Körper, wie z. B. Iretol:

¹⁾ J. Pharm. Chim. **1881**, 30. — Le Nobel, Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde **1883**. — Arch. exp. Path. **18**, 6 (1884). — Freer, A. **278**, 129, Anm. (1894).

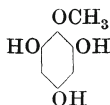
²⁾ Semmler, B. **25**, 3349 (1892). — Tiemann und Semmler, B. **29**, 539 (1896); **30**, 432, 434 (1897). — Tiemann, B. **30**, 254, 597 (1897); **31**, 860 (1898). — Tiemann und Schmidt, B. **31**, 883 (1898). — Semmler, B. **33**, 276 (1900). — Thoms, Ber. d. pharm. Ges. **11**, 5 (1901). — Kohn, M. **24**, 766 (1903). — Denigès, Bull. (3) **29**, 597 (1903). — Auld, Ch. Ind. **25**, 100 (1906). — Liechtenhan, Diss. Basel (1907), 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, A. **407**, 359 (1915). — Semmler und Lias, B. **50**, 1290 (1917).

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).

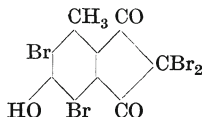
⁴⁾ Wallach, A. **275**, 147, 178 (1893); **277**, 120 (1893).

⁵⁾ Semmler und Risse, B. **46**, 600 (1913).

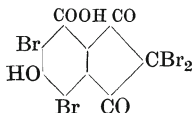
⁶⁾ Tiemann und De Laire, B. **26**, 2028 (1893).



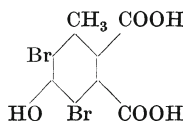
diese Reaktion zeigen. α -Bromcarmin:



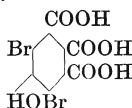
und α -Bromlaccain:



werden übrigens auch durch Hypobromit zu Bromoform und den um ein C-Atom ärmeren Säuren, Dibrommethoxyphthalsäure:



und Dibromphenoltricarbonsäure:



aufgespalten¹⁾).

Andererseits sind auch Fälle bekannt geworden²⁾, 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 abzubauen zu lassen.

3. Oxydationen mit Hypochlorit.

Hypochlorite scheinen besonders leicht mit ungesättigten Ketonen nach dem Schema:

$$3 \text{HClO} + \text{RCH} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH} = \text{CHCOOH} + \text{HCCl}_3$$

zu reagieren³⁾⁵⁾, es dürfte aber nichts im Weg stehen, dieses Reagens auch für gesättigte Verbindungen anzuwenden.

Einhorn und Gernsheim⁴⁾ erhielten allerdings bei der auf diese Art durchgeführten Oxydation der Nitrophenyl- β -Milchsäureketone um noch zwei Wasserstoffe ärmere, nitrierte Phenylglycidsäuren.

Daß andererseits die Reaktion mit ungesättigten Ketonen und Jod- oder Bromlauge normal verläuft, beweisen die Angaben eines Patents⁵⁾.

¹⁾ Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 67 (1913).

²⁾ Harries und Hübner, A. **296**, 301 (1897). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 78, 123 (1910). — Willstätter, Mayer und Schuppli, A. **418**, 144 (1919).

³⁾ Diehl und Einhorn, B. **18**, 2323, 2331 (1885). — Einhorn und Grabfield, A. **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). ⁴⁾ A. **284**, 132 (1895). ⁵⁾ DRP. 21 162 (1882).

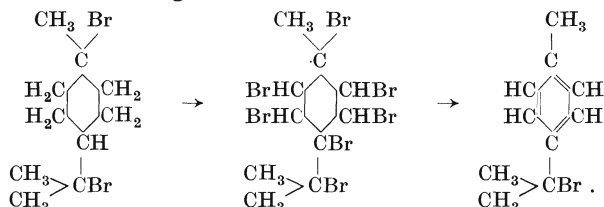
Sechster Abschnitt.

Dehydrierung cyclischer Verbindungen.

1. Methode der erschöpfenden Bromierung von Baeyer¹⁾.

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 andere 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.

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 Stehen noch 1.4 g Jod in kleinen Anteilen eingetragen wurde, trat bei jedem Zusatz verstärkte Gasentwicklung ein, die erst nach 3 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 abwechselnd mit Zinkstaub und frisch bereiteter alkoholischer Salzsäure — 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 größere Menge Zinkstaub und alkoholische Salzsäure

¹⁾ B. 31, 1401 (1898). — Goetz, Diss. Göttingen (1908), 27, und die Zitate auf S. 479.

zu und läßt noch eine Stunde im Kältegemisch stehen. Die Flüssigkeit wird darauf mit Wasser versetzt, mit Äther extrahiert, 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 10 proz.¹⁾ Permanganatlösung geschüttelt, bis eine isolierte Probe in alkoholischer Lösung die Farbe des Permanganats 2 Minuten lang unverändert läßt, dann mit Wasserdampf übergetrieben und über Natrium destilliert. Er erweist sich als ganz reines Metacymol, ohne Beimengung auch nur einer Spur von Paracymol. Die Ausbeute beträgt 1.6 g.

Mittels dieser Methode haben Baeyer und Villiger aus Limonen Paracymol²⁾, aus Silvestren (und, wie oben beschrieben, Carvestren) Metacymol³⁾, aus Euterpen Dimethyläthylbenzol⁴⁾, aus Isogeraniolen Hemellithol und Pseudocumol⁵⁾, aus Ionen Trimethylnaphthalin dargestellt⁵⁾.

Baeyer und Seuffert⁶⁾ unterwarfen dann auch noch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromierung, das Menthon, und konnten auch hier Überführung in Benzolderivate erzielen.

In Menthon⁷⁾, das in einer Kältemischung gut gekühlt ist, wird langsam Brom eingetropft. Man benutzt am besten eine mit eingeschlifftem Glasstopfen verschließbare Flasche mit seitlich angefügtem Rohr, zum Entweichen des Bromwasserstoffs, an das man ein Chlorcalciumrohr ansetzt. Den Bromwasserstoff leitet man zur Absorption in einen 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 bestehen und von da an kann die Zugabe des Broms rascher erfolgen.

Ist alles Brom eingetragen, so läßt man stehen, bis die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt ist: dies dauert bei Zimmertemperatur 8—10 Tage. Man kann diese Frist bedeutend abkürzen, wenn man die Flasche ständig in Eiswasser kühlt.

Der Krystallbrei wird in eine Schale gegeben und an der Luft stehen 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 erhaltenen Tetrabromdimethylcumaron) neben ca. 10—12% Tetrabrom-m-kresol erhalten werden.

Das Hydrobromid des Cyclooctadiens läßt sich nicht perbromieren⁸⁾.

¹⁾ Wallach, A. **414**, 225 (1917). ²⁾ B. **31**, 1401 (1898).

³⁾ B. **31**, 2067 (1898). ⁴⁾ B. **31**, 2076 (1898). ⁵⁾ B. **32**, 2429 (1899).

⁶⁾ B. **34**, 40 (1901). ⁷⁾ Seuffert, Diss. München (1900), 29.

⁸⁾ Willstätter und Veraguth, B. **40**, 957 (1907).

Dehydrogenisation hydrierter Benzolcarbonsäuren.

Nachdem schon Baeyer¹⁾ 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 Willstätter²⁾ 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 2 Stunden auf 200° erhitzt.

Zur genauen Wägung des Broms werden in Capillaren ausgezogene 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.

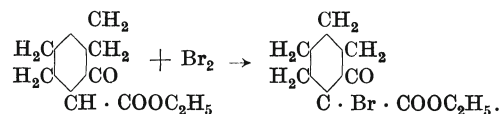
Nach Beendigung der Reaktion herrscht im Rohr starker Druck, und obwohl alles Brom verschwunden ist, haben sich als Nebenprodukte ungesättigte Säuren gebildet, die nach dem Aufnehmen des Rohprodukts in Soda durch Permanganatlösung zerstört werden müssen. Das so gereinigte Reaktionsprodukt muß noch von 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 Abdampfdruckstand 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.

Einen etwas anderen Weg gehen Kötz und Götz zur Gewinnung von Salicylsäure aus Hexahydrosalicylsäure³⁾.

Aus dem Hexahydrosalicylsäureester wurde zunächst Cyclohexanoncarbonsäureester dargestellt (durch Oxydation mit Chlor oder Brom). Der weitere Abbau erfolgt über mehrere isolierbare Zwischenstufen.

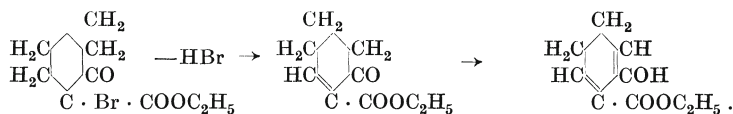
Brom-1-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1 aus Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester-1,



30 g Carbonester wurden mit 30 g Brom unter guter Eiskühlung langsam versetzt. Um den gelösten Bromwasserstoff zu entfernen, wurde ein trockner Kohlendioxydstrom etwa eine halbe Stunde hindurchgeleitet. Bei 144° ging im Vakuum von 13 mm ein hellgelbes Öl über von stechendem Geruch. Für den Fall, daß noch Bromwasserstoffdämpfe aufsteigen, muß nochmals destilliert werden. Mit Eisenchlorid trat keine Blaufärbung mehr auf.

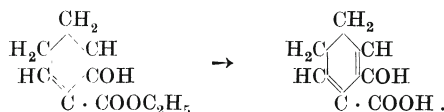
¹⁾ A. 269, 176 (1892). ²⁾ A. 280, 91 (1894). ³⁾ A. 358, 185 (1908).

Cyclohexadien - 2, 6 - ol — 2 - carbonsäureäthylester - 1 ($A^{2,6}$ - Dihydrosalicylsäureäthylester) aus Brom - 1 - cyclohexanon - 2 - carbonsäureester - 1,



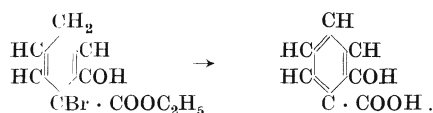
10 g Brom-1-hexanon-2-carbonester-1 wurden bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxidstrom destilliert, wobei lebhafte Bromwasserstoffabspaltung stattfand. Zwischen 185—190° ging eine helle Flüssigkeit über, die sich an der Luft bald rot färbte. Darauf wurde nochmals bei gewöhnlichem Druck destilliert und dann noch eine Vakuumdestillation vorgenommen, wobei unter 13 mm Druck zwischen 104—105° der ungesättigte Ester wasserhell überging.

Cyclohexadien - 2, 6 - ol—2 - carbonsäure-1 ($A^{2,6}$ - Dihydrosalicylsäure) aus $A^{2,6}$ - Dihydrosalicylsäureäthylester,



10 g ungesättigten Esters wurden mit 20 ccm 40 proz. Natronlauge versetzt und unter Rühren eine halbe Stunde auf 150—160° erhitzt, bis alles Öl verschwunden war. Die Lösung wurde abgekühlt, mit 50 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein gelbes Öl ausfiel, das beim Schütteln fest wurde. Der Rest krystallisierte beim Erkalten in schönen, weißen Blättchen aus.

Salicylsäure aus Brom-1-cyclohexadien-2,5-ol—2-carbonsäureäthylester-1,



5 g Ester wurden bei gewöhnlichem Drucke destilliert, wobei sich lebhaft Bromwasserstoff abspaltete. Beim Siedepunkt des Salicylsäureesters ging ein helles, angenehm riechendes Öl über, das leicht identifiziert werden konnte.

Dehydrierung hydroaromatischer Phenole: Kötze, A. 358, 185 (1908); Crossley und Renouf, Proc. 28, 332 (1912); 29, 369 (1913).

Als sehr bequemes Verfahren zum Abbau ungesättigter hexacyclischer Ringverbindungen zu Benzolkohlenwasserstoffen hat es sich erwiesen, die einfach ungesättigten Alkohole (die Terpeneole) in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom zu versetzen, die Lösung bis zum Aufhören der gewöhnlich sehr schnell einsetzenden Bromwasserstoffentwicklung zu kochen und den entstandenen Kohlenwasserstoff dann mit Dampf überzutreiben. Nach der Neutralisation des Destillats kann man den Kohlenwasserstoff zur Entfernung ungesättigter Anteile mit verdünntem Per-

manganat schütteln. Schließlich wird er durch Destillation über Natrium bei gewöhnlichem Druck gereinigt. Man kann auf diesem Wege zu Benzolhomologen gelangen, die sonst nicht leicht zu synthetisieren sind¹⁾.

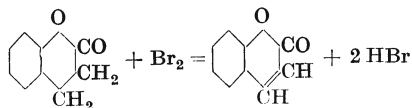
Heterocyclische Ringe.

Zur Dehydrogenierung von Piperidin und dessen Derivaten ist die Brommethode schon seit längerer Zeit in Gebrauch. So wurde sie von Schotten²⁾ und Hofmann³⁾ für Piperidin, von Hofmann und Königs für Tetrahydrochinolin, von Ladenburg⁴⁾ für Tropidin und überhaupt bei zahlreichten Alkaloiden angewendet.

Daß aber hier die Reaktion nur mit Vorsicht zu verwerthen ist, hat gerade der Fall des Tropidins gelehrt⁵⁾.

Melilotsäureanhydrid soll sich nach Hochstetter⁶⁾ durch Brom bei 170° glatt in Cumarin überführen lassen. Nach Grete Lasch⁷⁾ sowie Hans Meyer, Beer und Lasch⁸⁾ 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 gehen, so wird in guter Ausbeute nach der Gleichung:



Cumarin erhalten.

2. Chlor⁸⁾

wirkt sehr bemerkenswerterweise in gleichem Sinn, ebenso

3. Sauerstoff⁹⁾,

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 angegebenen Zeit, nicht in merklicher Menge.

Tetrahydroacridon wird durch einen trocknen Luftstrom bei 280° zu Acridon oxydiert¹⁰⁾.

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).

¹⁾ Hallstein, Diss. Göttingen (1913), 8. — Berthold, Diss. Göttingen (1914). — Wallach, A. **399**, 166 (1913); **414**, 209 (1917). ²⁾ B. **15**, 427 (1882).

³⁾ B. **16**, 586 (1883). ⁴⁾ A. **217**, 144 (1883).

⁵⁾ Willstätter, B. **30**, 2696 (1897). ⁶⁾ A. **226**, 355 (1884).

⁷⁾ M. **34**, 1660 (1913). ⁸⁾ M. **34**, 1665 (1913).

⁹⁾ Hans Meyer, Beer und Lasch, M. **34**, 1672 (1913).

¹⁰⁾ Tiedtke, Diss. Göttingen (1909), 54. — B. **42**, 623 (1909).

4. Jod

führt, ebenso wie Brom und Salpetersäure, Tetrahydroberberin in Berberin¹⁾, und das isomere Canadin¹⁾ ebenfalls in das um vier Wasserstoffe ärmere Alkaloid über. — Die Reaktion²⁾ 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 Canadin¹⁾, und Faltis³⁾ für Hydroberberin gezeigt haben. Analog verhalten sich Corydalin⁴⁾ und α -Coralysin⁵⁾.

Auch die Überführung von Pinen in Cymol⁶⁾ und von Campher in Carvacrol und aromatische Kohlenwasserstoffe⁷⁾ mittels Jod ist ausgeführt worden.

Ringsprengung beim Dehydrieren mit Jod: Dimroth und Heene, B. **54**, 2934 (1921); Emmert und Parr, B. **54**, 3168 (1921).

5. Ferricyankalium.

Dehydrieren von hydrierten aromatischen Säuren durch Ferricyankalium: Baeyer, A. **245**, 184 (1888). — Herb, A. **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 Nicotins zu Nicotyryl: Cahours und Etard, Bull. (2) **34**, 452 (1880).

Über die quantitative Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs bei Oxydationen mit Ferricyankalium macht Decker⁸⁾ folgende Angaben:

Die Methode beruht auf der Eigenschaft der Nitroisochinolinmethyliumsalze, mit den geringsten Mengen Alkali 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 $n/_{20}$ -Lösungen beider Reagenzien, die auf das leicht rein zu beschaffende feste Ferricyankalium eingestellt werden. Die Titration wird so ausgeführt, daß die zu oxydierende Substanz in 5–10 proz. Natronlauge gelöst, mit einem Überschuß des $n/_{20}$ -Ferricyankaliums oxydiert und mit der Nitroisochinolinjodmethylatlösung zurücktitriert wird. Der Umschlag ist sehr scharf. 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.

6. Schwefel

ist, im allgemeinen nicht mit besonderem Erfolg, als dehydrierendes Agens verwendet worden.

¹⁾ Schmidt, Arch. **232**, 149 (1894).

²⁾ Bulbocapnin, Corydin: Klee, Arch. **249**, 509, 678 (1911). — Norcoralydin: Pictet und Chou, B. **49**, 372 (1916).

³⁾ M. **31**, 568 (1910). — Siehe auch Gadamer, Arch. **253**, 275f. (1915).

⁴⁾ Ziegenbein, Arch. **234**, 505 (1896).

⁵⁾ Pictet und Malinowski, B. **46**, 2694 (1913).

⁶⁾ Kekulé, B. **6**, 437 (1873).

⁷⁾ Kekulé und Fleischer, B. **6**, 935 (1873). — Armstrong und Miller, B. **16**, 2259 (1883). — Dehydrofichtelit: Bamberger und Strasser, B. **22**, 3365 (1889).

⁸⁾ A. **362**, 316 (1908).

Zur Cumarindarstellung aus Dihydrocumarin (Melilotsäureanhydrid) ist er aber sehr zu empfehlen¹⁾.

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.

Dehydrieren von Tetralin und Bistetralin: v. Braun und Kirschbaum, B. **54**, 609 (1921).

Weitere Angaben über Dehydrierungen mit Schwefel:

Curie, Ch. News **30**, 189 (1874). — Kelbe, B. **11**, 2174 (1878). — A. **210**, 1 (1881). — DRP. **43 802** (1887). — Bruhn, Ch. Ztg. **22**, 300 (1898). — Dziejowski, B. **36**, 964 (1903). — Easterfield und Bagley, Soc. **85**, 1238 (1904). — Schultze, Diss. Straßburg (1905). — Endemann, Am. **33**, 523 (1905). — Tschirch, Die Harze (1906), 704. — Schultze, A. **359**, 140 (1908). — Levy, Z. an. **81**, 149 (1913). — Ruzicka und J. Meyer, Hel. **4**, 505 (1921).

7. Selen

haben zuerst Étard und Moissan²⁾ zur Abspaltung von Wasserstoff versucht.

Zur Verwandlung von Dihydrocumarin in Cumarin ist es auch verwendbar. (Hans Meyer.)

8. Quecksilberacetat

ist, wie Tafel³⁾ gefunden hat, für die Überführung von Piperidinderivaten und Tetrahydrochinolin in die entsprechenden Derivate des Pyridins und Chinolins recht gut geeignet. Gleich gut⁴⁾ waren die Resultate beim Tetrahydrochinaldin und bei der Tetrahydroorthochinolinbenzocarbonsäure. 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 essigsäurem Quecksilberoxyd in 25 ccm Wasser gegeben und im zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden 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 dunkle Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Es 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 längerem Stehen 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 durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther gelöst wurde. Die filtrierte und

¹⁾ Hans Meyer, Beer und Lasch, M. **34**, 1672 (1913).

²⁾ Bull. (2) **34**, 69 (1880).

³⁾ B. **25**, 1619 (1892). — Siehe auch Reissert, B. **27**, 2527 (1894).

⁴⁾ Vogel, Diss. Würzburg (1893), 19. — Gadamer, Arch. **253**, 274 (1915).

mit Kali getrocknete Lösung hinterließ beim Verdampfen des Äthers 2 g reines Chinaldin.

Gleich gute Resultate wie mit Quecksilberacetat wurden mit

9. Silberacetat

erhalten¹⁾.

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 auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entweicht Kohlendioxyd, an Stelle des Silberacetats ist 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 Conyryn gewonnen.

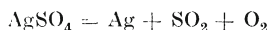
Beide Reagenzien wirken auch sehr leicht auf hydrierte Indole ein, aber die Reaktion verläuft nur zum geringen Teil in der gewünschten Richtung.

Hier ist

10. Silbersulfat²⁾

das geeignete Mittel, um die Dehydrogenation durchzuführen³⁾.

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:



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 Borsche⁴⁾ 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 ausgezogenes Verbrennungsrohr wird zunächst mit einer etwa 10 cm langen Schicht von erbsengroßen Bimssteinstücken, die mit einem Brei aus Bleioxyd und Wasser überzogen und sorgfältig getrocknet worden sind, 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 offenen Ende an frei bleiben. Dieses Stück ragt bei der Destillation aus dem Ofen heraus und wird durch einen darüber gestülpten, geräumigen Erlemeyerkolben verschlossen.

¹⁾ Tafel, B. **25**, 1620 (1892).

²⁾ Über die Anwendung von Silberoxyd: Königs, B. **12**, 2341 (1879). — Blau, B. **27**, 2537 (1894). ³⁾ Kann und Tafel, B. **27**, 826 (1894).

⁴⁾ A. **359**, 57, 74 (1908). — B. **41**, 2203 (1908). — In gleicher Weise gelingt die Verwandlung von Acenaphthen in Acenaphthylen: Blumenthal, B. **16**, 502 (1883).

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 ausgezogenen Röhrendende zu liegenden Flammen entzündet, in einem langsamen Luft- oder Kohlendioxydstrom darüber wegdestilliert.

Die Hauptmenge des Destillats setzt sich meist schon im freien Teil des Rohrs ab. Waren dem Destillat noch erhebliche Mengen Tetrahydroverbindung beigemischt, so wird es noch einmal in derselben Weise behandelt. Die rohen Reaktionsprodukte werden dann durch Überführung in die Pikrate gereinigt.

In einem anderen Fall¹⁾ erhitzen Dziewoński und Suknarowski im Einschlußrohr auf 300–380°.

12. Bleisuperoxyd

und Eisessig haben sich in der Puringruppe bewährt²⁾.

Wasserfreies

13. Kupfersulfat

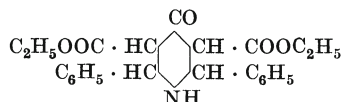
hat zuerst Brühl zur Überführung von Menthol³⁾ und Menthen⁴⁾ in Cymol verwendet. Ebenso konnte Markownikoff⁵⁾ mit diesem Oxydationsmittel Heptanaphthensäure in Benzoesäure überführen. Im allgemeinen sind bei diesem Verfahren die Ausbeuten schlecht⁶⁾ und infolge der hohen Reaktionstemperatur ist das Resultat nicht immer beweisend.

Von Wichtigkeit ist dagegen die Entdeckung Herzigs⁷⁾, daß sich im Hämatoxylin bzw. Brasilin vier Wasserstoffatome durch

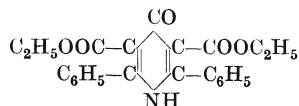
14. Chromsäure

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 Petrow⁸⁾, Diphenylpiperidondicarbonsäureester:



mit Chromsäure in Eisessiglösung zu dem um vier Wasserstoffatome ärmeren Pyridonderivat:



zu oxydieren.

¹⁾ B. **51**, 457 (1918).

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).

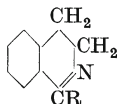
⁶⁾ Oder der Erfolg überhaupt negativ: Markownikoff, J. pr. (2) **49**, 71, 75 (1894).

⁷⁾ M. **16**, 906 (1895). ⁸⁾ B. **41**, 1692 (1908).

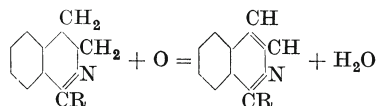
15. Übermangansäure.

Δ 2,5-Dihydroterephthalsäureester läßt sich leicht durch Permanganat dehydrieren¹⁾.

Die Oxydation von Dihydroisochinolinbasen der Formel:



nach der Gleichung:



bereitete Pictet und Kay²⁾ 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 Phenylldihydroisochinolin 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.

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 bekannt³⁾.

Man übergießt den Ester mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in das durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure (resp. nitrose Gase) ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Der entstandene Collidinsäureester wird durch Sodalösung zur Abscheidung gebracht.

17. Salpetersäure⁴⁾.

Auch mit Salpetersäure läßt sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester oxydieren, die Reaktion verläuft aber sehr stürmisch und wenig einheitlich.

Dagegen empfiehlt sich dieses Reagens nach A mos⁵⁾ für die Gewinnung des analog konstituierten Lutidindicarbonsäureesters, der früher auch mit Salpetrigsäuredämpfen aus dem Dihydroderivat dargestellt worden war⁶⁾.

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 einfacheren Hilfsmitteln durchführen läßt.

20 g pulverisierter Ester wurden mit einer Mischung von 25 g 20 proz. Salpetersäure und 7 g konzentrierter Schwefelsäure in einem mit Steigrohr

¹⁾ Baeyer, A. **251**, 292 (1889).

²⁾ B. **42**, 1975 (1909). ³⁾ Hantzsch, A. **215**, 21 (1882).

⁴⁾ Siehe auch S. 483 (Hydroberberin). ⁵⁾ Diss. Heidelberg (1902), 7.

⁶⁾ Engelmann, A. **231**, 50 (1885).

versehenen, langhalsigen $\frac{1}{2}$ -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 weitere Oxydation durch etwa überschüssige Salpetersäure vermieden wird.

Die Flüssigkeit beginnt zunächst stark zu schäumen, bei weiterem 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 Dihydrocollidindicarbonsäureester¹⁾ und den Dihydrolutidindicarbonsäureester²⁾ 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 Fuchs³⁾ aufgeklärt worden.

19. Zinkstaub

kann auch dehydrierend wirken. So hat Tiedke⁴⁾ bei der Zinkstaubdestillation des Tetrahydroacridons Acridin erhalten. Aus Coniin entsteht Conyryn⁵⁾, aus Piperazin Pyrazin⁶⁾, aus Dodekahydrophenylen Triphenylen⁷⁾.

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 Picen⁸⁾ durch Zinkstaubdestillation: Liebermann und Spiegel, B. **22**, 781 (1889). — Bamberger und Chatterway, A. **284**, 64 (1894). Die Reaktion ist reversibel.

Norhydrotropidin: Ladenburg, B. **20**, 1647 (1887). — Norgranatanin: Ciamician und Silber, B. **27**, 2850 (1894). — Siehe auch S. 529.

Verbindungen, die durch Hydrierung aus beständigen Ringen hervorgegangen sind, zeigen die Tendenz, unter Wasserstoffverlust wieder in letztere überzugehen. Fein verteilte Metalle, in erster Linie

20. Nickel,

lassen diese Reaktion mit Leichtigkeit eintreten⁹⁾.

So entstehen aus den Cyclohexanen und Hexenen¹⁰⁾ bei 250—280° die Benzolhomologen¹¹⁾, aus den Cyclohexanolen über 350° die Phenole¹²⁾. Cyclo-

¹⁾ Hantzsch, A. **215**, 37 (1882).

²⁾ Griess und Harrow, B. **21**, 2743 (1888). — Schiff und Prosio, G. **25**, II, 65 (1895). ³⁾ B. **35**, 1788 (1902).

⁴⁾ Diss. Göttingen (1909), 21, 37. — B. **42**, 623 (1909). — Hydroacridindione: Vorländer, A. **309**, 348, 356 (1899).

⁵⁾ Hofmann, B. **17**, 825 (1884). — γ -Dipyridyl aus Dibenzyltetrahydrodipyridyl: B. **52**, 1351 (1919).

⁶⁾ Stoehr, J. pr. (2) **47**, 439 (1893). ⁷⁾ Mannich, B. **40**, 159 (1907).

⁸⁾ Ebenso verhalten sich Phenanthrenperhydrür und Retendekahydrür. (Liebermann und Spiegel, a. a. O.)

⁹⁾ Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie (1914), 140.

¹⁰⁾ Padoa und Fabris, Atti Linc. **17** (I), 111, 125 (1908).

¹¹⁾ Ebenso, aber schwächer, wirkt Kupfer. Sabatier und Senderens, C. r. **133**, 568 (1901). — Sabatier und Mailhe, C. r. **137**, 240 (1903).

¹²⁾ Skita und Ritter, B. **44**, 968 (1911).

hexylamin gibt Anilin, Dicyclohexylamin Diphenylamin. Piperidin geht zwischen 180—250° vollkommen in Pyridin über, selbst bei Gegenwart von Wasserstoff¹⁾. Tetrahydrochinolin gibt²⁾ in Gegenwart von Nickel bei 180° eine gewisse Menge Chinolin, in der Hauptsache jedoch Skatol:

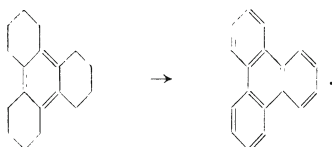


Sabatier und Senderens haben gezeigt³⁾, daß Alkohole beim Leiten über erhitztes

21. Kupfer

in Wasserstoff und Aldehyde bzw. Ketone zerlegt werden.

Mannich⁴⁾ hat daraufhin Dodekahydrotriphenylen mit diesem Reagens in Triphenylen überführen können, indem er folgendermaßen verfuhr:



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 reinen 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 bei 170—300° glatt in Wasserstoff und Benzol bzw. Toluol gespalten⁵⁾.

Ebenso verhält sich Tetrahydrobenzol, das glatt Benzol liefert⁶⁾. Hexahydrobenzoesäure gibt Benzoesäure⁷⁾.

Schon früher haben Knoevenagel und Fuchs angegeben⁸⁾, daß Dihydrolutidindicarbonsäureester in Gegenwart ganz geringer Mengen Palladiummohr bei 200—265° nahezu quantitativ zwei Wasserstoffatome abgibt.

Darstellung von Palladiumschwarz⁹⁾.

17 g Palladium werden in einem 2-l-Kjeldahlkolben in Königswasser aufgelöst und nach zweimaligem Abdampfen in wenig Salzsäure aufgenommen.

¹⁾ Ciamician, Atti Linc. **16**, 808 (1907).

²⁾ Padoa und Scagliarini, Atti Linc. **17** (I) 728 (1908).

³⁾ C. r. **136**, 921, 983 (1903). — Siehe auch S. 613.

⁴⁾ B. **40**, 160 (1907). ⁵⁾ Zelinsky, B. **44**, 3121 (1911).

⁶⁾ Zelinsky, Russ. **43**, 1222 (1911).

⁷⁾ Zelinsky und Uklonskaja, B. **45**, 3677 (1912).

⁸⁾ B. **35**, 1788 (1902). ⁹⁾ Taus und Putnoky, B. **52**, 1576 (1919).

Man gießt 1.5 l kochendes Wasser in den Kolben und setzt 5 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1.22 zu. Die Lösung wird mit Kalilauge eben nur alkalisch gemacht. Zu der Suspension des Hydroxyds läßt man unter kräftigem Schütteln aus einer Bürette so lange neue Ameisensäure zufließen, bis die Flüssigkeit durch das fein verteilte Palladium schwarz erscheint und einen kleinen Überschuß an Ameisensäure durch die kräftige Gasentwicklung anzeigt. Es ist ratsam, bei dieser Operation ein leeres Becherglas bereit zu halten, um im Falle des Übersäumens einen Teil der Lösung aufzunehmen. Nach dem Erkalten filtriert man das Palladium auf einer Nutsche ab. Zuweilen enthält das Filtrat noch kolloid gelöstes Palladium, das durch Zusatz von Ameisensäure gefällt wird. Das Palladium wird mit Wasser ausgewaschen, auf Uhrgläser ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

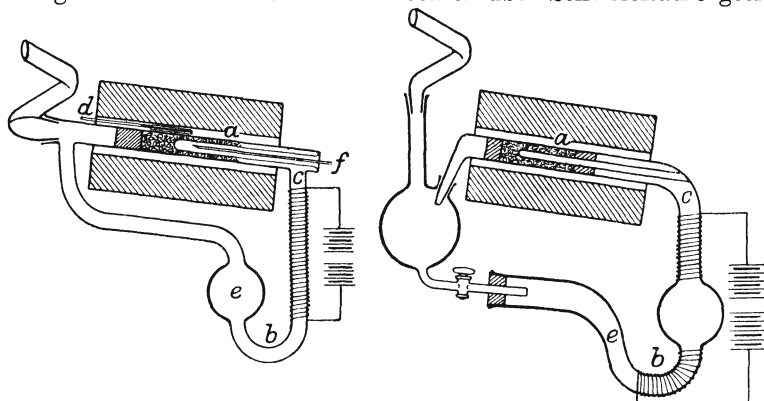


Fig. 279. (I.)

Fig. 280. (II.)

Apparat von Taus und Putnoky.

Mit Hilfe dieses sehr wirksamen Katalysators haben Taus und Putnoky verschiedene Cyclohexane quantitativ dehydriert.

Die benutzten Apparate (Fig. 279, 280) ermöglichen eine wiederholte Berührung der Kohlenwasserstoffdämpfe mit dem Katalysator. Dabei kann der Kohlenwasserstoff nicht in flüssiger Form mit dem Katalysator in Berührung kommen, wodurch Unwirksamwerden des Katalysators vermieden wird.

Der zu dehydrierende Kohlenwasserstoff wird in den heizbaren Schenkel *b* eingefüllt. Die nach links verlaufende Verlängerung des Schenkels *e* ist nicht geheizt und führt zum Ende des im elektrischen Ofen liegenden Heizrohrs und zu den Kühlern. Die Verlängerung rechts *c* führt wagerecht herauf zum Heizrohr am Anfang des elektrischen Ofens. *c* trägt eine Nickelheizspirale, die das Aufsteigen der Dämpfe in den Ofen ermöglicht. In dem Ofen passieren die Dämpfe die Palladiumschwarzschrift *a*, deren Temperatur durch das Thermoelement *f* und das Glasthermometer *d* gemessen wird. Die aus dem Ofen austretenden Dämpfe gelangen zusammen mit dem abgespaltenen Wasserstoff in die Kühler, werden dort kondensiert und fließen dann durch *e* nach *b* zurück, wo sie von neuem verdampft und dem elektrischen Ofen im Kreisprozeß zugeführt werden.

Die Heizung von *c* wird durch eine direkt auf dem Glase aufliegende Nickelspirale bewerkstelligt, die von *a* wird durch einen elektrischen Ofen besorgt, der besonders leicht gebaut sein muß. Der Ofen besteht aus einem mit einer dünnen Asbestschicht umklebten Messingrohr, das Wicklungen von Nickeldraht trägt. Diese sind mit Asbestpapier umgeben, dessen äußerste Lage

mit Wasserglas verklebt ist. Bei Apparat I wird die Nickelspirale bei 110 Volt mit 1—2 Ampere belastet. Als Vorschaltwiderstand werden Kohlenfadenglühlampen verwendet. Beim Arbeiten mit über 100° siedenden Flüssigkeiten ist es angebracht, die Drahtwicklungen und die außerhalb des Ofens liegenden Teile mit einer Lage von Baumwolle zu umgeben. Bei Apparat II kann die Heizung von *c* auch mit einem Wasser- bzw. Ölbad bewirkt werden.

I ist ausschließlich zur Dehydrierung verwendbar, II zur Hydrierung und Dehydrierung. Während bei I der Verlauf der Dehydrierung ein kontinuierlicher ist, ist diese bei II auch diskontinuierlich durchführbar.

Bei Verwendung von reinem Cyclohexan wurde der erste Kühler mit Wasser von + 6°, der zweite mit Kohlendioxydäthergemisch gefüllt. In allen übrigen Fällen wurde für den ersten Kühler eine Eiskochsalzmischung, für den zweiten eine feste Kohlendioxydäthermischung verwendet.

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 Wirkung¹⁾.

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 verschiedene 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 Kaliumpermanganatlösung²⁾ ganz allgemein in Dioxysäuren übergeführt³⁾. Die α - β -ungesättigten Säuren geben dabei Derivate, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht verändert werden, dagegen gehen die Dioxysäuren

¹⁾ Zelinsky, Russ. 43, 1920 (1911). — B. 45, 3678 (1912).

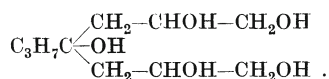
²⁾ Manchmal auch mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure: Albitzky, J. pr. (2) 67, 357 (1903), oder durch Hypobromit: DRP. 107 228 (1899).

³⁾ 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, A. 268, 4 (1892). — Semmler, B. 26, 2256 (1893). — Fittig und De Vos, A. 283, 291 (1894). — Shukowsky, J. pr. (2) 50, 70 (1894). — Fittig und Silberstein, A. 283, 269 (1894). — Einhorn und Sherman, A. 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).

aus $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren beim Erwärmen mit Salzsäure glatt in neutrale Oxy lactone über. Ebenso verhalten sich die $\gamma\delta$ -ungesättigten Säuren wie die Cinnamylpropionsäure¹). Säuren mit zwei Doppelbindungen geben Tetraoxysäuren²), solche mit drei Doppelbindungen Hexaoxysäuren³), oder aber die Kette wird gesprengt. So zerfällt Cinnamylakrylsäure 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 Oxyssäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt.

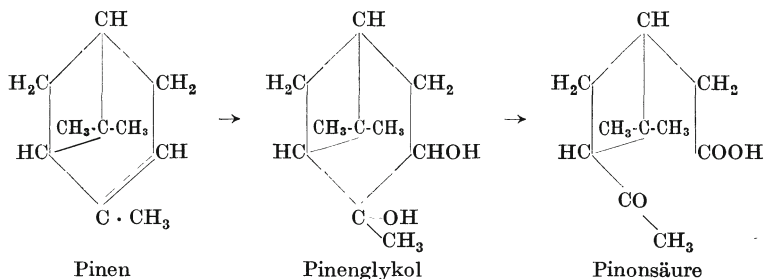
In gleicher Weise lassen sich auch ungesättigte Alkohole⁴) oxydieren. So verwandelte Marko⁵) das Diallylpropylcarbinol in den entsprechenden fünfwertigen Alkohol



Aus Terpeneol wird ein Glycerin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$, und analog verhält sich Dihydrocarveol. — Entsprechend liefern Geraniol und Linalool Pentite.

Ebenso reagieren auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe⁶). Namentlich für die cyclischen Verbindungen (Terpene) ist diese Reaktion von großer Wichtigkeit⁷).

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) Fittig, A. **268**, 5 (1892). — B. **27**, 2670 (1894). — Fittig und Penschuk, A. **283**, 109 (1894).

²) 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).

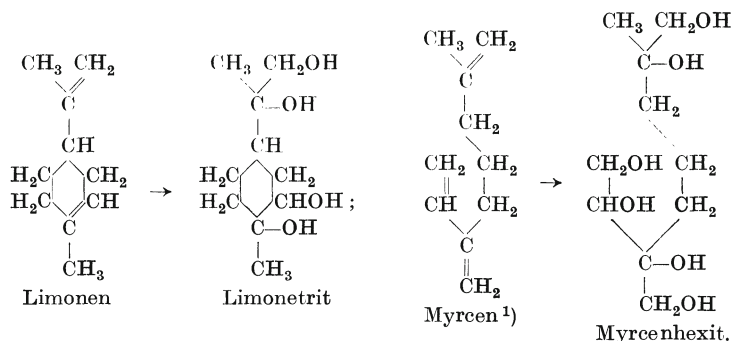
³) Hazura, M. **8**, 267 (1887); **9**, 181 (1888).

⁴) Wagner, B. **21**, 3347 (1888); **27**, 1644 (1894). — Primäre und sekundäre Alkohole können dabei als Nebenreaktion ungesättigte Aldehyde resp. Ketone geben.

⁵) J. pr. (2) **65**, 46 (1902).

⁶) Wagner, Russ. **1**, 72 (1887). — B. **21**, 1230, 3343, R. 182 (1888). — Lwoff, B. **23**, 2308 (1890).

⁷) Wagner, B. **23**, 2313, 2315 (1890). — Semmler, Die ätherischen Öle, Leipzig, Veit & Co., **1**, 107 (1905).



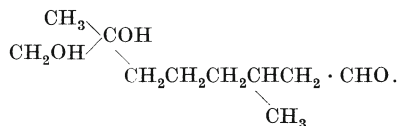
Wir haben demnach in der Wertigkeit des entstandenen Alkohols das sicherste Mittel, die Anzahl der doppelten Bindungen zu bestimmen.

Je nach der Natur der Hydroxylgruppen verhalten sich die Alkohole verschieden. Wenn z. B. ein Glykol vorliegt, kann bei der weiteren Oxydation unter Ringsprengung entweder eine Dicarbonsäure oder eine Keton-säure entstehen; wir erhalten auf diese Weise Einblick in die Natur der Doppelbindung, also eine Konstitutionsaufklärung. Diese Reaktion hat beim Terpeneol, 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 Pinen 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 Aldehyden²⁾ (Tetrahydroxygeraniumsäure aus Citral, Dioxycapronsäure aus Methyläthylacrolein) und noch leichter aus ungesättigten Ketonen³⁾ können derartige Polyhydroxylderivate erhalten werden.

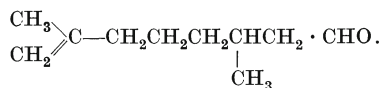
Die ungesättigten Aldehyde werden freilich meist primär zu den ungesättigten Säuren oxydiert⁴⁾.

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%⁵⁾.

Für das Citronellal folgt daraus die Struktur:



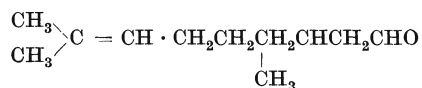
¹⁾ Semmler, B. **34**, 3122 (1901).

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), 43.

⁴⁾ Claus, Spl. **2**, 123 (1862). — Lieben und Zeisel, M. **4**, 52 (1883). — Solonina, Russ. **1**, 302 (1887). — Semmler, B. **24**, 208 (1891). — Charon, A. ch. phys. (7), **17**, 212 (1899). ⁵⁾ B. **34**, 1498, 2981 (1901).

Wenn man aber diesen Aldehyd in wässriger Lösung mit Permanganat oxydiert¹⁾, 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 darf²⁾, wenn es nicht gelingt, der Zwischenprodukte habhaft zu werden³⁾ und wenn man nicht bei labilen Substanzen Umlagerungen (wie hier durch Kalilauge) ausschließt⁴⁾.

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.

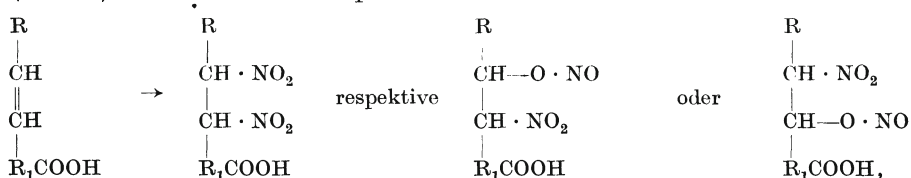
Im allgemeinen wird man am sichersten fahren, wenn man mit Permanganat weiter oxydiert, doch ist, nachdem die Doppelbindung verschwunden und damit die Hauptursache für Umlagerungen entfernt ist, auch oftmals Wechsel des Oxydationsmittels und etwa weiteres Arbeiten in saurer Lösung mit Chromsäure oder 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 verschiedenen Anwendungsformen des Oxydationsmittels haben Willstätter, Mayer und Hüni⁵⁾ namentlich zwei 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. 486.)

3. Methode von Jegorow⁶⁾.

Bei der Addition von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Verbindungen (Säuren) entstehen Additionsprodukte:



die beim Erhitzen mit 2–3 Volumen rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr nach dem Schema:

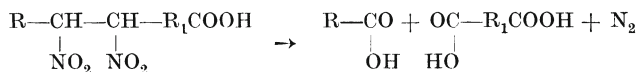
¹⁾ Tiemann und Schmidt, B. **29**, 903 (1896); **30**, 22, 33 (1897).

²⁾ Siehe außerdem Wallach, A. **353**, 293 (1907). — Perkin und Wallach, B. **42**, 145 (1909). — Ciamician und Silber, B. **42**, 1512 (1909).

³⁾ Harries, B. **35**, 1179 (1902).

⁴⁾ Siehe übrigens zur Erklärung dieses Falles auch Harries und Himmelmann, B. **41**, 2187 (1908). ⁵⁾ A. **378**, 74 (1910).

⁶⁾ J. pr. (2) **86**, 521 (1912). — Russ. **46**, 975 (1914). — Caminacci, Diss. Freiburg 1914, 20.

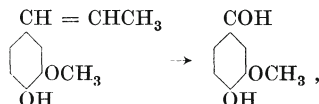


gespalten werden.

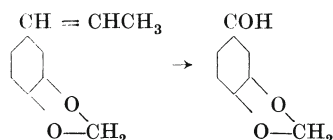
Diese Methode verdient nähere Prüfung.

4. Oxydation mit Ozon.

Wie Otto¹⁾ und Trillat²⁾ gezeigt haben, entstehen 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.

Harries³⁾ 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 dieses⁴⁾. Die so erhaltenen Körper wurden von Harries „Ozonide“ genannt, sie sind meist

¹⁾ A. chim. phys. (7) **13**, 120 (1898). — DRP. 97 620 (1898); 161 306 (1905).

²⁾ C. r. **113**, 823 (1901). — Mon. sc. **1898**, 351.

³⁾ 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, A. **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). — DRP. 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), 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), 10, 12. — Straus, B. **42**, 2866 (1909). — Harries und Koetschau, B. **42**, 3305 (1909). — Majima, B. **42**, 3664 (1909). — Dorée, Soc. **95**, 638 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 75, 123 (1910). — Harries, A. **374**, 288, 331 (1910); **390**, 235 (1912); **410**, 1 (1915). — Harries und Adam, B. **49**, 1030 (1916). — Herrmann und Wächter, B. **49**, 1555 (1916). — Norduyn, Rec. **38**, 317 (1919). — Scheiber und Hopfer, B. **53**, 898 (1920). — Majima, B. **55**, 172 (1922).

⁴⁾ Über diese Perozonide und über Oxozonide: Harries, B. **45**, 936 (1912). — A. **390**, 235 (1912). — Wagner, Diss. Kiel (1913). — Hagedorn, Diss. Kiel (1913).

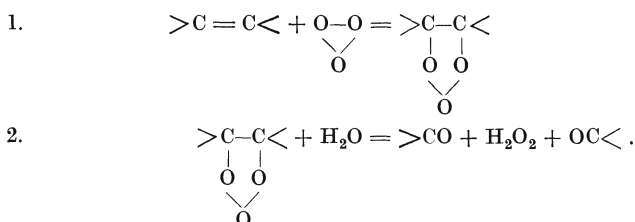
gelatinöse Substanzen von stechendem Geruch und mehr oder weniger explosiv.

Man muß unterscheiden:

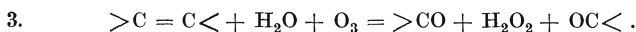
1. Einwirkung von trockenem Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel (oder in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln).

2. Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser.

Das erste Verfahren liefert die peroxyartigen Ozonide, das zweite bewirkt Spaltung derselben an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden oder Ketonen:

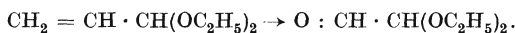


Behandelt man die Substanz gleich bei Gegenwart von Wasser mit Ozon, so kann man auch die Gleichung aufstellen:



Ungesättigte Aldehyde oder deren Acetale, Ketone sowie ungesättigte Säuren, Kohlenwasserstoffe, Phenoläther und Amine verhalten sich dem Ozon gegenüber völlig analog.

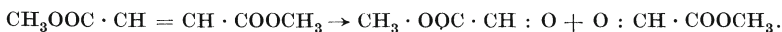
Acroleinacetal liefert ein Semiacetal des Glyoxals:



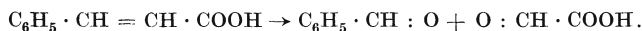
Maleinsäure wird zu Glyoxylsäure oxydiert:



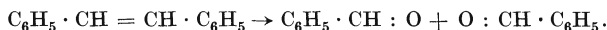
Aus Fumarsäuremethylester erhält man Glyoxylsäuremethylester:



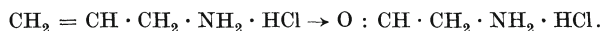
Zimtsäure wird zu Benzaldehyd und Glyoxylsäure oxydiert:



In Wasser suspendiertes Stilben liefert langsam Benzaldehyd:



Allylaminchlorhydrat wird oxydiert zu Aminoacetaldehydchlorhydrat:



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 finden¹⁾.

¹⁾ Konstitutionsbestimmungen von Enolen siehe S. 652.

Ausführung der Versuche mit Ozon.

Die beiden weiten Röhren *A* (Fig. 281), die durch paraffinierte Korkstopfen verschlossen und untereinander verbunden sind, werden in eine 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.

Wo Glashähne gebraucht werden, wird als Hahnschmiere zerflüssenes Phosphorpentoxyd [Metaphosphorsäure¹⁾] benutzt.

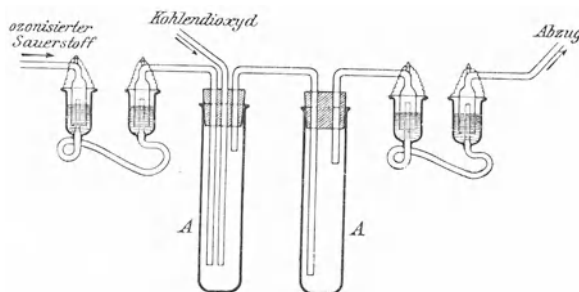


Fig. 281. Ozonisieren nach Harries.

Zur Darstellung der Ozonide arbeitet man²⁾ stets mit Lösungen, und zwar meist von trockenem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, seltener mit Hexan³⁾, Chlormethyl⁴⁾, Eisessig⁵⁾, Chloräthyl⁶⁾, Hexahydrotoluol⁷⁾, gesättigter Oxalsäurelösung⁸⁾, Paraldehyd⁹⁾, 15 proz. oder konzentrierter Salzsäure¹⁰⁾ und unter starker Kühlung, wodurch ebenfalls die Explosionsgefahr herabgesetzt wird. Immerhin ist 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 $\frac{3}{4}$ –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,

¹⁾ Travers, Exp. Unters. mit Gasen. Übers. v. Estreicher, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1905), 24. — Siehe Fischer und Massener, Z. an. **52**, 209 (1907).

²⁾ Verhalten der verschiedenen Lösungsmittel gegen Ozon: Harries, A. **374**, 307 (1910). — Smith, a. a. O. ³⁾ Smith, Diss. Kiel (1914), 13.

⁴⁾ Über die Reinigung des Chlormethyls siehe S. 29.

⁵⁾ Harries und Haarmann, B. **46**, 2595 (1913).

⁶⁾ Z. B. Willstätter, Schuppli und Mayer, A. **418**, 140 (1919).

⁷⁾ Erdmann, Bedford und Raspe, B. **42**, 1334 (1909).

⁸⁾ Smith, Diss. Kiel (1914), 13.

⁹⁾ DRP. 216 093 (1909). — Fraser, Ch. Ztg. R. **33**, 650 (1909).

¹⁰⁾ Lénart, B. **47**, 808 (1914). A. **410**, 96, 115 (1915).

bis sie verschwunden sind oder sich verändert haben. Resistenteren Ozonide werden in Eisessiglösung auf dem Wasserbad erhitzt (Bornylenozonid), bis die Gasentwicklung aufgehört hat, dann die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft und der Rückstand fraktioniert¹⁾.

Manchmal empfiehlt es sich, die öligen Ozonide direkt mit Wasserdampf zu behandeln, doch ist hierbei Vorsicht anzuwenden. Ungesättigte Säuren kann man in Wasser lösen²⁾ und dann Ozon einleiten.

Beispiele:

Spaltung des Pikrotoxinsäure-Ozonids in Pikrotoxinonsäure und Ameisensäure. (Herrmann und Wächter.)

5 g wasserfreie Pikrotoxinsäure werden in der vierfachen Menge Essigester ozonisiert. Der Essigester wird verdunstet und das Ozonid durch halbstündiges Kochen mit Wasser zerlegt. Hinter den Rückflußkühler wird eine gekühlte Vorlage geschaltet, daran anschließend ein Natronkalkturm. Während der Zerlegung wird durch den Apparat Luft geleitet. In der Vorlage ist kein Formaldehyd nachweisbar, wogegen der Natronkalkturm eine Zunahme von 0.2 g Kohlendioxyd ergibt. Nach beendeter Zerlegung wird ein Teil abdestilliert und im Destillat Ameisensäure nachgewiesen. Aus dem Destillationsrückstand werden 3.8 g reine Pikrotoxinonsäure gewonnen, ca. 80% der Theorie.

Untersuchung der Ölsäure.

5 g ölsaures Natrium werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung filtriert und 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 siedet unter 15 mm Druck bei 120—145° und besteht aus Pelargonsäure.

In der im Vakuum eingeeengten und danach ausgeätherten, wäßrigen Lösung befindet sich der andere Spaltungsanteil in Form des Natriumsalzes. Zu seiner Isolierung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des letzteren 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 beigemischt, wie aus ihrem Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat hervorgeht. Oxydiert man das Rohprodukt mit verdünnter Permanganatlösung, so erhält man reine Azelainsäure.

Die Ozonide hydroaromatischer Verbindungen sind, sofern sie durch Anlagerung von Ozon an eine im sechsgliedrigen Ring vorhandene Doppel-

¹⁾ Harries und Haarmann, B. **46**, 2595 (1913).

²⁾ Eventuell in Form ihrer Alkalisalze.

bindung entstanden sind, durch Wasser nur sehr schwer zerlegbar¹⁾. Sie lassen sich aber reduzieren, und hierbei bilden sich entweder dieselben Aldehyde bzw. Ketone, die bei der Spaltung mit Wasser entstehen sollten, oder bei weitergehender Einwirkung der reduzierenden Agenzien die zugehörigen Alkohole.

Die Reduktion wird mit Aluminiumamalga²⁾ 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, Kaliumpyrochromat 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.

Ozonentwickler³⁾.

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 kann⁴⁾ 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 $\frac{1}{2}$ l in der Minute enthält das austretende 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 Harries⁵⁾ 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 Schlange⁶⁾ geleitet, die den Wasserdampf sehr vollständig kondensiert.

Zur

Bestimmung des Ozongehalts

wird das Gas in neutrale Jodkaliumlösung geleitet, wo es nach der Gleichung:



Jod ausscheidet, das nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung titrimetrisch gemessen wird.

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: S. 111.

³⁾ Harries, B. **39**, 3667 (1906). — Z. Elektr. **18**, 130 (1912). — Einen anderen Apparat beschreibt Brach, Ch. Ztg. **36**, 1325 (1912). — Siehe auch Rothmund und Burgstaller, M. **34**, 665 (1913). — Scheiber, A. **405**, 314, 327 (1914).

⁴⁾ Erdmann, B. **42**, 1334, Anm. (1909).

⁵⁾ B. **45**, 936 (1912). — A. **390**, 235 (1912).

⁶⁾ Koetschau, B. **42**, 3305 (1909).

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.

$$1000 \text{ cm } \frac{n}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ entspr. } \frac{\text{O}_3}{20} = \frac{48}{20} = 2.4 \text{ g Ozon.}$$

Daraus ergeben sich, wenn

n die verbrauchten ccm $\frac{n}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung,

s das Gewicht des zu ozonisierenden Gases in Grammen

ist, die Gewichtsprocente 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 angegebenen Methoden auf die Lage ihrer dreifachen Bindung untersucht werden können²⁾.

Achter Abschnitt.

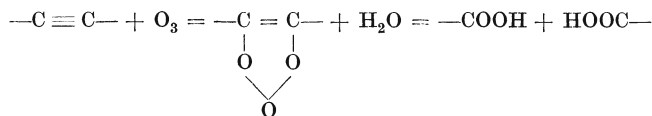
Abbau von Substanzen mit dreifacher Bindung.

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 Stearoxylsäure³⁾.

Ganz analog wirkt **Salpetersäure**⁴⁾: Behenolsäure wird in Behenoxylsäure übergeführt. Bei weitergehender Oxydation wird die Kette zwischen den beiden Carbonylgruppen gesprengt und aus den letzteren werden Carboxyle gebildet.

Ozon⁵⁾ reagiert nach dem Schema:



¹⁾ B. **34**, 1184 (1901).

²⁾ **Otto**, A. **135**, 227 (1865). — **Overbeck**, A. **140**, 42 (1866). — **Schröder**, A. **143**, 24 (1867). — **Hausknecht**, A. **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**, A. **140**, 42 (1866). — **Hausknecht**, A. **143**, 46 (1867). — **Spieckermann**, B. **28**, 276 (1895). — **Arnaud**, Bull. (3) **27**, 487 (1902).

⁵⁾ **Thieme**, Diss. Kiel (1906), 15. — **Harries**, B. **40**, 4905 (1907); **41**, 1227 (1908). — Siehe hierzu auch **Molinari**, B. **41**, 585, 2784 (1908).

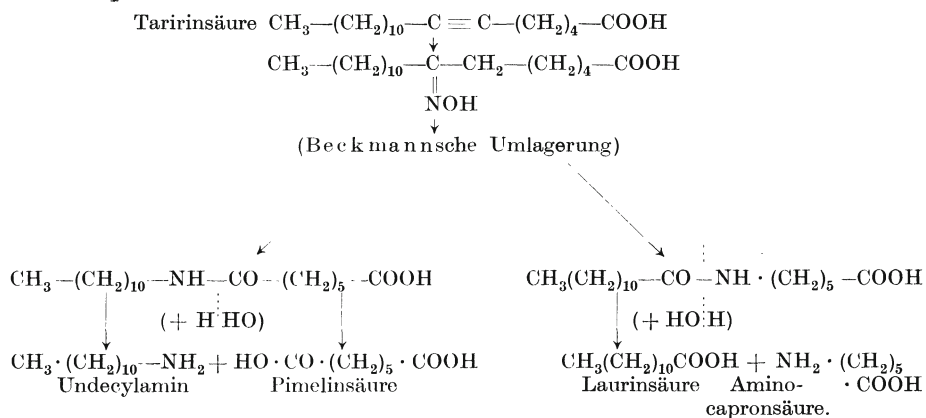
manchmal mit explosionsartiger Heftigkeit (Phenylpropionsäure), so daß meist starkes Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff notwendig ist.

2. Indirekte Oxydation.

Behandelt man Substanzen mit dreifacher Bindung bei niedriger Temperatur mit konzentrierter Schwefelsäure und zerlegt die Reaktionsprodukte mit Wasser, so erfolgt Hydratation und Bildung von gesättigten Ketonen resp. Ketonensäuren¹⁾.

Wenn man diese mit Hydroxylamin kondensiert, so entstehen Oxime, die durch Beckmannsche Umlagerung gespalten werden können.

Beispiel:



¹⁾ Béhal, A. 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 Bussy¹⁾, daß beim Glühen von Kohle mit Ätzkali neben Wasserstoff und Kohlenoxyd Kaliumcarbonat und Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Gay - Lussac²⁾ konstatierte dann, daß zahlreiche organische Verbindungen, wie Baumwolle, Zucker, Stärkemehl, Gummi, Weinsäure und andere, beim Schmelzen mit Ätzkali neben Wasserstoff reichliche Mengen von Oxalsäure liefern; eine Beobachtung; die sehr bald praktische Verwertung fand.

Possoz³⁾ hat denn auch gerade beim Bearbeiten dieses Problems als erster die verschiedenartige Wirkung von Kali und Natron eingehend studiert.

Wöhler und Liebig⁴⁾ 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 moléculaire“, 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 wird⁵⁾. Über die Zersetzung organischer Materien durch Baryt berichten Pelouze und Millon⁶⁾; sie leiteten u. a. Alkohol und Naphthalin über stark erhitzten Baryt und beobachteten im ersteren Fall das Auftreten eines dem Sumpfgas „isomeren“ Gases neben Carbonatbildung, im zweiten das Auftreten von freiem Wasserstoff.

Gleichzeitig teilt Dumas⁷⁾ 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⁾ A. chim. phys. **41**, 398 (1829).

³⁾ C. r. **47**, 207, 648 (1858). ⁴⁾ A. **3**, 253, 261 (1832). ⁵⁾ Rev. sc. **1**, 51.

⁶⁾ A. **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⁾ A. **33**, 179 (1840).

In ihrer Arbeit: „Über die chemischen Typen“ berichten dann Dumas und Stas¹⁾ über die Verwandlung von Alkohol in Essigsäure durch Erhitzen mit Kalikalk (chaux potassée) und über die Oxydation des Fuselöls zu Baldriansäure, sowie einige andere weniger durchsichtige Reaktionen²⁾. 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 Varrentrapp³⁾ 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-Lussac⁴⁾ an Seide, Leim und Harnsäure studiert. Es wurden dabei Wasserstoff und Ammoniak beobachtet. Faraday hatte ebenfalls⁵⁾ derartige Versuche angestellt. Berzelius schreibt dann⁶⁾ 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 Will⁷⁾ in Liebigs Laboratorium kurze Zeit darauf ihre auf den gleichen Prinzipien beruhende Methode zur quantitativen Stickstoffbestimmung publiziert, wozu sie durch Liebigs Vermittlung von Wöhler schon vor Anstellung der Berzelius'schen Versuche angeregt worden waren⁸⁾, der selbst schon den Stickstoff der Harnsäure in dieser Weise bestimmt hatte⁹⁾.

Das Wesen der Kalischmelze¹⁰⁾ besteht in einer durch die Zersetzung des Wassers bedingten gleichzeitigen Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung.

¹⁾ A. **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, A. **9**, 43 (1834). — Von Ätzkali auf Ameisensäure: Pelouze, A. **2**, 87 (1832). — Auf Elaidinsäure: Meyer, A. **35**, 183 (1840). — Auf Margarinsäure und Ölsäure: Bussy, A. **9**, 263 (1834). — Siehe ferner Peligot, A. **11**, 277 (1834); **12**, 39 (1839). — A. 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⁾ A. **35**, 210 (1840).

⁴⁾ A. 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⁾ A. **39**, 265 (1841). — Siehe S. 239.

⁸⁾ Wöhler, in Berzelius Jb. **21**, 159, Anm. (1842). — Siehe hierzu auch Nöllner, A. **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).

Während die Methode von Varrentrapp und Will die reduzierende Kraft der Schmelze ausnutzt, bestimmt man bei der Analyse der hochmolekularen Alkohole nach Dumas und Stas bzw. Hell sowohl den entwickelten Wasserstoff als auch die durch Oxydation gebildete Säure¹⁾.

Sonst pflegt aber fast ausschließlich²⁾ 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 zu³⁾ und Liebig benutzte zum gleichen Zweck Braunstein⁴⁾.

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 gilt⁵⁾.

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 organischen Substanz wird entweder nur einer dieser beiden Wirkungen oder werden beide in die Erscheinung treten.

2. Die einfache Hydroxylwirkung, welche als Ionenwirkung im Schmelzfluß anzusehen ist.

3. Die kondensierende und umlagernde 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 Kaliumhydroxyd, doch wird auch öfters Ätznatron und, oftmals mit besonderem 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 selten⁶⁾ Bedeutung.

Über die Anwendung von Kalikalk siehe S. 603ff.

Allgemeine Regeln für die Ausführung der Schmelze lassen sich kaum aufstellen, denn dieses Verfahren muß mehr als die meisten anderen der Natur der zu untersuchenden Substanz angepaßt werden: allgemein gilt nur, daß man trachten soll, die Schmelze bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen und daß man in geeigneter Art für möglichst gleichmäßige Erhitzung sorgt.

Letzterem Umstand wird durch Rühren, am besten mit einem mechanischen Rührer (Turbine), Rechnung getragen.

Liebermann hat⁷⁾ einen sehr brauchbaren Apparat zur Ausführung der Schmelze angegeben, dessen Konstruktion aus Fig. 282 ersichtlich ist.

¹⁾ Siehe S. 603.

²⁾ Reduzierende Schmelzen unter Zusatz von Eisenpulver, schwefligsauren Salzen oder Natriumäthylat: Baeyer und Emmerling, B. **2**, 679 (1869). — Fr. P. 322 387 (1902). — DRP. 152 683 (1904). ³⁾ A. **39**, 82 (1841). ⁴⁾ A. **39**, 92 (1841).

⁵⁾ Friedländer, **1**, 301 (1888). — Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, 4. Aufl. (1907), 82. ⁶⁾ Siehe S. 508. ⁷⁾ B. **21**, 2528 (1888).

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 Merzbacher¹⁾ verwenden einen Kupferkessel von $\frac{3}{4}$ l Inhalt mit aufschraubbarem Helm, der eine Öffnung für das Thermometer und eventuell für einen Tropftrichter (zum Eintragen der Substanz) besitzt.

Graebe und Kraft empfehlen²⁾ die Verwendung eines Nickeltiegels, der im Ölbad³⁾ 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 werden⁴⁾.

Statt mit geschmolzenem Ätzkali in offenen 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 Resultate erzielen, oder es ist das Arbeiten im geschlossenen Rohr (Autoklaven) überhaupt unnötig oder schädlich.

Es wird hierbei dann im wesentlichen nur die verseifende Wirkung des Alkalis ausgenutzt.

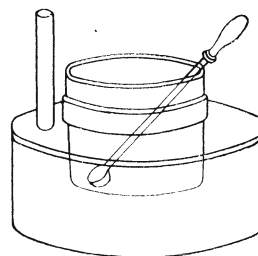


Fig. 282. Kalischmelze nach Liebermann.

¹⁾ B. 42, 3254, 3259 (1909). ²⁾ B. 39, 795 (1906).

³⁾ Man kann den Nickeltiegel auch im Zinnbad erhitzen: Schmidt, Retzlaff und Haid, A. 390, 221 (1912).

⁴⁾ Graebe und Kraft, B. 39, 2507 (1906).

Zuerst hat namentlich Piccard¹⁾ gezeigt, daß man oft bei Anwendung von verdünnten, wäßrigen oder alkoholischen Laugen bei niederer Temperatur die Spaltungsstücke leichter und in unversehrterem Zustand fassen kann.

Beispiel einer Schmelze mit alkoholischem Kali²⁾.

Dimethylpyranthren aus Tetramethyldianthrachinonyl.

3 g Substanz wurden mit 90 g einer genau bei 175° siedenden Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol (96proz.) 3 Stunden 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 Kalis³⁾ — vorhandene Farbstoff fiel dabei vollständig aus, die Lösung wurde farblos. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure wurde der Farbstoff abfiltriert, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

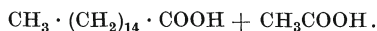
3. Kalischmelze der aliphatischen Säuren.

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 einleuchtend⁴⁾, daß die Ölsäure



zu formulieren sei, da sie in glatter Reaktion⁵⁾ in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten wird:



Es hat sich seither gezeigt, daß alle Fettsäuren mit normaler Kette derart gespalten werden, daß die Sprengung der Kette zwischen α - und β -Kohlenstoffatom stattfindet.

Nach Wagner⁶⁾ sind dabei als Zwischenprodukte β -Ketonsäuren anzunehmen, die der Säurespaltung unterliegen:



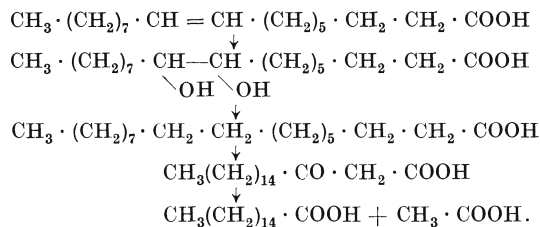
es entsteht also immer Essigsäure und eine Säure, die um zwei Kohlenstoffatome ärmer ist als die Stammsubstanz.

Ungesättigte Säuren werden, ganz gleich wo die Doppelbindung gelegen 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:

¹⁾ B. **7**, 888 (1874). — Herzig, M. **12**, 183 (1891). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), 65. ²⁾ Mansfeld, Diss. Zürich (1907), 45.

³⁾ Siehe auch Anm. 2 auf S. 504. — Kaliummethylat: Blau, M. **7**, 626 (1886), Brombenzol. ⁴⁾ Marasse, B. **2**, 359 (1869). ⁵⁾ Edmed, Soc. **73**, 632 (1898).

⁶⁾ B. **21**, 3353 (1888).



Die Kalischmelze ist somit zur Konstitutionsbestimmung ungesättigter Säuren nicht zu verwenden.

Nach Beobachtungen von Hans Meyer und Eckert¹⁾ ist die intermediäre Bildung der Dioxysäuren bei der Kalischmelze unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher wandert bei der üblichen Ausführungsform der Schmelze die Doppelbindung bis in die α, β -Stellung.

Wenn man das Erhitzen der Dioxysäuren mit wäßriger Lauge unter Druck vornimmt, erhält man Spaltung an der Stelle der ursprünglich vorhandenen Doppelbindung.

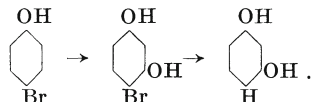
4. Ersatz von Halogen in aromatischen Verbindungen durch die Hydroxylgruppe.

Diese Reaktion, die mehrfach zum Stellungsnachweis von Halogen in cyclischen Verbindungen gedient hat²⁾, 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 Alizarin³⁾.

Salicylsäure entsteht beim Schmelzen von m-Brombenzoesäure mit Kali, während andererseits die Kalischmelze der o-Chlorbenzoesäure viel m-Oxybenzoesäure neben wenig Orthoderivat liefert.

1.3-Dioxybenzol (Resorcin) wird⁴⁾ sowohl aus m- als auch aus o- und p-Bromphenol beim Schmelzen mit Kali erhalten: dabei wird nur aus p-Bromphenol ausschließlich Resorcin gewonnen, während o- und m-Bromphenol daneben noch Brenzcatechin liefern. Ebenso entsteht Resorcin aus p-Chlorbenzolsulfosäure⁵⁾. Diese Umlagerungen lassen sich unschwer so deuten, daß nach stattgehabter Oxydation (Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe) durch Einwirkung des naszierenden Wasserstoffs Halogen gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:



Vielleicht wird auch noch die Beobachtung von Tijnstra von Wichtigkeit werden, daß o- und p-Chlor- und -Bromphenol mit Kaliumcarbonat erhitzt ohne Atomverschiebung in die Dioxyverbindungen übergehen⁶⁾.

1) Siehe 3. Auflage dieses Buches, S. 1016. — Eckert, M. **38**, 1 (1917). — Siehe auch Jegorow, Russ. **46**, 975 (1915). — Le Sueur und Wood, Soc. **119**, 1697 (1921).

2) Weidel und Blau, M. **6**, 664 (1885). — Kircher, A. **238**, 349 (1887).

3) Hammerschlag, B. **19**, 1109 (1886). — Grandmougin, C. r. **173**, 717 (1921).

4) Fittig und Mager, B. **7**, 1177 (1874); **8**, 362 (1875). — Siehe hierzu auch Blanksma, Ch. W. **5**, 93 (1908).

5) Oppenheim und Vogt, Spl. **6**, 376 (1868).
6) Ch. W. **5**, 96 (1908). — Siehe auch DRP. 197 649 (1908). — Anwendung von Erdalkalicarbonat: DRP. 195 874 (1908); 197 607 (1908).

Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung von Hans Meyer, Beer und Lasch¹⁾, 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 verschiedenen Halogenderivaten reagieren die Chlorderivate am schwersten, die Jodderivate am leichtesten.

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.

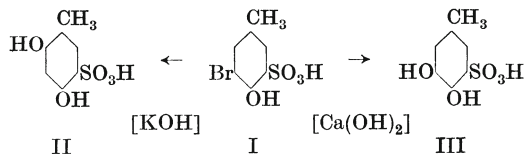
Nach einem Patent²⁾ erhält man Di- und Polyoxybenzolverbindungen aus den einfach oder mehrfach halogenierten Phenolen oder deren Substitutionsprodukten (ausgenommen die Monohalogen-substitutionsprodukte der Oxybenzaldehyde) durch Erhitzen mit Oxyden oder Hydroxyden der alkalischen Erden.

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.

Sulfosäuren der Dioxybenzole, ihre Homologen und o-Alkyläther lassen sich dadurch darstellen, daß man Monobromphenolsulfosäuren oder deren Derivate mit verdünnter Kalkmilch unter Druck bei Gegenwart von Kupferpulver erhitzt³⁾.

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 Sulfo-Gruppe.

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 empfohlen³⁾, ist aber durchaus nicht immer erfolgreich.

Im Gegensatz zu den obenstehenden Angaben läßt sich in der o-Chlorhydrozimtsäure das Halogen durch Erdalkalien, auch bei Gegenwart von Katalysatoren, nicht herausnehmen, oder es erfolgt eine abnormale Reaktion⁴⁾.

¹⁾ M. 34, 1669 (1913). ²⁾ DRP. 249 939 (1912). ³⁾ DPA. S 35 125 (1913).

⁴⁾ Lasch, M. 34, 1649 (1913).

Dagegen wird beim Erhitzen der Säure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd unter Druck bei 240—250° quantitative Umwandlung in Melilotsäure erzielt¹⁾.

Durch Erhitzen mit wäßriger Lauge auf hohe Temperatur (300—330°) kann man auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen (Chlorbenzol) glatten Ersatz von Halogen durch Hydroxyl erzielen. 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 Wurtz²⁾, Kekulé³⁾ und Dusart⁴⁾ aufgefunden wurde, ist nicht ohne weiteres 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 Resorcin⁵⁾.

In der Naphthalinreihe gilt die Regel, daß in α -Stellung befindliche Sulfogruppen viel leichter durch Hydroxyl ersetzbar sind als in β -Stellung befindliche. Doch gibt es auch Ausnahmen. So bildet α -Naphthylamin-disulfosäure 1·4·6 in der Kalischmelze 1-Amino-6-naphthol-4-sulfosäure und dann 1·6-Dioxy-naphthalin-4-sulfosäure⁶⁾.

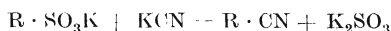
α_1 -Oxy- β_1 -naphthoe- $\alpha_2\beta_4$ -disulfosäure liefert $\alpha_1\beta_4$ -Dioxy-naphthalin- α_2 -sulfosäure⁷⁾ und 1-Oxy-2-naphthoe-4·7-disulfosäure gibt 1·7-Dioxy-2-naphthoe-4-sulfosäure⁸⁾.

Weiteres über das Verhalten von Sulfosäuren der Naphthalinreihe in der Kalischmelze: Winther, Patente der organ. Chemie I, 739 (1908). — Schroeter, A. 426, 141 (1922).

Während also die Kalischmelze⁹⁾ für die Ortsbestimmung der Sulfogruppe nicht immer verwertbar ist, sind hierfür zwei Methoden in vielen Fällen wohl geeignet, die den Ersatz der Sulfogruppe durch Carboxyl ermöglichen.

6. Ersatz der Sulfogruppe und von Halogen 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 Wits Vorschlag¹⁰⁾ mit entwässertem Ferrocyankalium der trocknen Destillation unterworfen, so findet nach der Gleichung:



Verwandlung des sulfosauren Salzes in Nitril statt¹¹⁾.

¹⁾ Hans Meyer, Beer und Lasch, M. 34, 1670 (1913).

²⁾ C. r. 64, 749 (1867). ³⁾ C. r. 64, 752 (1867).

⁴⁾ C. r. 64, 759 (1867). ⁵⁾ Kekulé, Z. 1867, 301.

⁶⁾ Friedländer und Lucht, B. 26, 3034 (1893). — DRP. 68 232 (1894); 104 902 (1899). ⁷⁾ DRP. 81 938 (1895). ⁸⁾ DRP. 84 653 (1895).

⁹⁾ Vielleicht wird das Schmelzen mit Erdalkalihydroxyden oder mit Carbonaten die Verlässlichkeit der Reaktion erhöhen. Siehe DRP. 195 874 (1908); 197 649 (1908). Auch hier wird neuerdings die Anwendung von wäßriger Alkalilauge unter Druck bei hohen Temperaturen (über 300°) empfohlen. DPA. A 24 627 (1914). — Willson und Kurt H. Meyer, B. 47, 3160 (1914). ¹⁰⁾ B. 6, 448 (1873).

¹¹⁾ Merz, Z. 1868, 33. — Irelan, Z. 1869, 164. — Garrick, Z. 1869, 551. — Merz und Mühlhäuser, B. 3, 709 (1870). — Fittig und Ramsay, A. 168, 246 (1873). — Döbner, A. 172, 111, 116 (1874). — Vieth, A. 180, 305 (1875). — Nöbling, 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).

Bei der Ausführung der Reaktion trachtet man, die Temperatur möglichst wenig hoch steigen zu lassen und das entstandene 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 Luftpumpe¹⁾.

In halogensubstituierten Sulfosäuren kann zugleich das Halogen durch die Cyangruppe ersetzt werden²⁾, eine Reaktion, die sonst in der aromatischen Reihe nicht so leicht verläuft³⁾.

Bei Gegenwart von Kupfer ist indes diese Reaktion auch bei nicht durch die Sulfogruppe substituierten Halogenderivaten möglich. So läßt sich in der Anthrachinonreihe die Substitution von Chlor durch den Nitrilrest unter Anwendung von Cyankupfer und Pyridin bewirken⁴⁾. Auf diese Weise kann man auch in der Benzol- und Naphthalinreihe Erfolge erzielen, die Nitrile scheinen indes bei dieser Reaktion nicht in freier Form, sondern als komplexe, pyridinhaltige Verbindungen erhalten zu werden, aus denen durch Verseifen mit starker Schwefelsäure leicht die entsprechenden Carbonsäuren entstehen. So gibt beispielsweise p-Dichlorbenzol in guter Ausbeute Terephthalsäure [Hans Meyer und Alice Hofmann⁵⁾].

Rosenmund und Struck⁶⁾ haben in wäßriger Lösung unter Druck gearbeitet.

Die Halogenverbindung wird mit Kaliumcyanid in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Lösung im geschlossenen Rohr auf ca. 200° erhitzt, unter Beifügung von Kupfercyanür, das sich leicht in kaliumcyanidhaltigem Wasser auflöst. Primär entsteht dann das der Halogenverbindung entsprechende Nitril, das sofort verseift wird, so daß nach Beendigung des Erhitzens gleich die fertige Säure vorliegt.

Es wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen:

Halogen-Benzol,
Halogen-Toluol,
Halogen-Anilin,
Dihalogen-Benzol,
Halogen-Nitrobenzol,
Halogen-Phenol,
Halogen-Carbonsäure,
Halogen-Naphthalin,
Halogen-Thiophen.

Man achte besonders darauf, daß man sehr widerstandsfähige Einschlußröhren verwendet, die bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht in Reaktion treten (gut geeignet sind die Röhren mit rotem Strich von Schott & Gen., Jena).

Die Methode, die CN-Gruppe an Stelle des Sulfosäurerests einzuführen, ist übrigens nicht auf die aromatische Reihe beschränkt, findet vielmehr

¹⁾ Lellmann und Reusch, B. **22**, 1391 (1889).

²⁾ Barth und Senhofer, A. **174**, 242 (1874). — Limpricht, A. **180**, 88, 92 (1875).

³⁾ Merz und Schelnberger, B. **8**, 918 (1875). — Merz und Weith, B. **10**, 746 (1877)

⁴⁾ DRP. 271 793 (1914); 275 517 (1914).

⁵⁾ Siehe 3. Auflage dieses Buches, S. 435 und DRP. 293 094 (1916).

⁶⁾ B. **52**, 1749 (1919).

auch in der Pyridin-¹⁾, Chinolin-²⁾³⁾ und Isochinolinreihe⁴⁾ 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 Metacyanochinolin.

Die Nitrile werden, meist ohne daß vorher besondere Reinigung nötig wäre (nach den Angaben auf S. 992), in die korrespondierenden Säuren verwandelt; will man die Rohprodukte reinigen, so wäscht man sie mit Natronlauge, destilliert im Wasserdampfstrom und fraktioniert nochmals, evtl. im Vakuum.

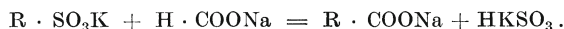
7. Direkte Überführung von Sulfosäuren in Carbonsäuren mit Natriumformiat.

Dieses von V. Meyer aufgefundene Verfahren⁵⁾ 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.

Bei der Benzolsulfosäure und p-Toluolsulfosäure sind die Ausbeuten sehr schlecht⁶⁾.

Gleiche Gewichtsteile von sulfosaurem Kalium und gut getrocknetem Ameisensäurem Natrium werden innig gemischt und in einer Porzellanschale über offenem 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:



Ersatz der Sulfogruppe durch den Aminrest: Jackson und Wing, B. **19**, 1902 (1886). — Am. **9**, 76 (1887). — DRP. 173 522 (1904). — Sachs, B. **39**, 3006 (1906) ist zu Konstitutionsbestimmungen nicht zu empfehlen, weil hierbei Umlagerungen eintreten können.

Austausch der Sulfogruppen gegen Chlor:

Die ersten Beobachtungen über den direkten Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor hat Carius⁷⁾ mitgeteilt.

Wie er fand, werden Methyl- und Äthylsulfochlorid durch Erhitzen mit

¹⁾ O. Fischer, B. **15**, 63 (1882).

²⁾ Lellmann und Reusch, B. **22**, 1391 (1889).

³⁾ 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).

⁴⁾ Jeiteles, M. **15**, 809 (1894).

⁵⁾ A. **156**, 273 (1870). — Ador und Oppenheim, B. **3**, 739 (1870). — Ador und V. Meyer, A. **159**, 16 (1871). — Barth und Senhofer, A. **159**, 228 (1871). — Remsen, B. **5**, 379 (1872). — Cöllen und Böttinger, B. **9**, 1249 (1876).

⁶⁾ Unveröffentlichte Versuche von Hans Meyer und Passer.

⁷⁾ A. **114**, 140 (1860).

Phosphorpentachlorid auf 150—160° in Chlormethyl resp. Chloräthyl, Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid umgewandelt:



Die gleiche Reaktion auf das im Laboratorium von Carius durch Kimberly dargestellte „Naphthylthionchlorür“ (Naphthalin- α -sulfochlorid) angewandt, führte unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu α -Chlornaphthalin.

Im Jahre 1872 hat dann Barbaglia¹⁾ beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium mit überschüssigem Phosphorpentachlorid Benzylchlorid und haben Barbaglia und Kekulé²⁾ beim Destillieren von benzolsulfosaurem Kalium mit Pentachlorid oder beim Erhitzen unter Druck auf 200° Chlorbenzol und aus p-Phenolsulfochlorid Dichlorbenzol erhalten.

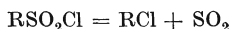
Rimarenko³⁾ und Cleve⁴⁾ haben β -Chlornaphthalin durch Destillation von Naphthalinsulfochlorid mit Phosphorpentachlorid dargestellt.

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—180° mehrere Stunden lang auf aromatische Sulfosäuren einwirken, so wird die Sulfogruppe glatt in Form von Schwefeldioxyd abgespalten und der zugehörige chlorierte Kohlenwasserstoff gebildet⁵⁾.

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



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 ausgehen; denn auch die hierbei als Neben- oder Hauptprodukt entstehenden Sulfosäureanhydride werden bei der weiteren 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—180° arbeiten; in der Anthrachinonreihe muß man manchmal auf 200—220° hinaufgehen.

Beispiele: 2 g Parachlorbenzolsulfosäure wurden mit 4 ccm Thionylchlorid 7 Stunden im Einschlußrohr auf 180° erhitzt.

¹⁾ B. 5, 272 (1872). ²⁾ B. 5, 876 (1872). ³⁾ B. 9, 665 (1876).

⁴⁾ B. 10, 1723 (1877).

⁵⁾ Hans Meyer und Schlegl, M. 34, 565 (1913). — Hans Meyer, M. 36, 719 (1915). — DRP. 267 544 (1913); 271 681 (1914); 284 976 (1915).

Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, 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—52°, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Äther und Abpressen Schmelzpunkt 52—53°. Der Mischungsschmelzpunkt mit reinem Paradichlorbenzol zeigte keine Depression. Die Ausbeute war quantitativ.

30 g benzolsulfosaures Natrium, in gleicher Weise behandelt, lieferten ausschließlich bei 123° siedendes Chlorbenzol. Dasselbe Resultat wurde mit Benzolsulfosäureanhydrid erhalten (Reaktionstemperatur 160—170°).

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 stehen, vielfach sehr wohl verwertbar, namentlich dort, wo es gilt, für eine Substanz von noch größtenteils 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 Harze¹⁾, ferner die Chemie der Pflanzenfarbstoffe²⁾, aber auch die Eiweißchemie³⁾ durch die Anwendung dieser Methode gefördert worden.

Spezielle Verwendung findet die Kalischmelze ferner:

1. Zur Oxydation von Kresolen und ähnlichen Oxyderivaten zu den entsprechenden Oxy Säuren.

Man geht nach dem von Graebe und Kraft angegebenen Verfahren vor, oder arbeitet nach Friedländer und Löw⁴⁾ mit Wasser, Ätznatron und Kupferoxyd im Autoklaven bei 260—270°.

Ähnlich lassen sich die Alkylpyrrole in Pyrrolcarbonsäuren verwandeln⁵⁾.

2. Zur Überführung von Naphthalinderivaten in Phthalsäure resp. substituierte Phthalsäuren: DRP. 138 790 (1903); 139 995 (1903); DRP. 140 999 (1903).

3. Zur Überführung von aromatischen Aldehydsäuren in Dicarbonsäuren und von Aldehyden in Monocarbonsäuren.

So schmelzen Tiemann und Reimer⁶⁾ 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-Oxymethoxybenzoesäure⁷⁾.

4. Zur Spaltung von Ketonen und Ketonsäuren, speziell auch von cyclischen Ketonen und Chinonen.

¹⁾ Literaturzusammenstellung bei Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Gebr. Bornträger, Leipzig (1906), 151. — Goldschmiedt und Senhofer, Nachruf für L. Barth, B. **24**, R. 1089 (1891).

²⁾ 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).

³⁾ Literatur: Cohnheim, Roscoe-Schorlemmers Chemie **9**, 44 (1901).

⁴⁾ DRP. 170 230 (1906). — Siehe hierzu auch Barth, A. **154**, 360 (1870).

⁵⁾ Ciamician, B. **14**, 1054 (1881). — Ciamician und Silber, B. **19**, 1959 (1886).

⁶⁾ B. **10**, 1568 (1877). ⁷⁾ Rupp und Linck, Arch. **253**, 39 (1915).

Pyrrylglyoxylsäure zu Pyrrolcarbonsäure, Carboxypyrrylglyoxylsäure zu Pyrroldicarbonensäure: Ciamician und Silber, B. **19**, 1958 (1886). — Benzophenon in Benzoesäure und Benzol: Chancet, A. **72**, 279 (1849). — Delange, Bull. (3) **29**, 1131 (1903). — Benzoylbenzoesäure in Benzoesäure (Hans Meyer und Alice Hofmann). — Diphenylenketon in Orthophenylbenzoesäure: Schmitz, A. **193**, 120 (1878). — Pictet und Ankersmit A. **266**, 143 (1891). — Siehe auch Weger und Döring, B. **36**, 878 (1903). — Fluorenon-1-carbonsäure in Isodiphensäure: Fittig und Gebhard, A. **193**, 155 (1878). — Von Fluorenon-3-carbonsäure in Isodiphensäure: Sieglitz und Schatzkes, B. **54**, 2071 (1921). — Chrysochinon zu Chrysensäure: Graebe und Hönigsberger, A. **311**, 269 (1900). — Anthrachinon zu Benzoesäure: Graebe und Liebermann, A. **160**, 129 (1871). — β -Methylantrachinon zu p-Toluylsäure: Hans Meyer und Alice Hofmann (unveröffentlichte Beobachtung).

5. Zur Verseifung von beständigen Acetylverbindungen. Siehe S. 672.

6. Zur Aufspaltung cyclischer Oxyde.

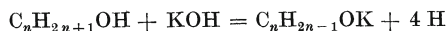
Euxanthon: Graebe, A. **254**, 265 (1889). — Siehe auch S. 913.

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:



quantitativ die korrespondierende Säure¹⁾.

Die sekundären Alkohole liefern unter den gleichen Umständen in der Hauptsache zwei- bis dreifach kondensierte Alkohole und nur wenig Säuren²⁾, 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 oxydiert³⁾.

9. Zur Verseifung resistenter Säurenitrile; siehe S. 993.

10. Zur Verseifung beständiger Urethane; siehe S. 1016.

¹⁾ 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. 603.

²⁾ Guerbet, C. r. **154**, 222 (1912). — Bull. (4) **11**, 276 (1912).

³⁾ 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 Ausnahmefällen¹⁾²⁾ Sprengung von Kohlenstoffbindungen erfolgt.

Doch sind, ebenso wie bei der Oxydation, in vielen Fällen Umlagerungen zu gewärtigen. Semmler²⁾, der als erster nachdrücklich hierauf aufmerksam gemacht hat, warnt namentlich vor den Reduktionen in saurer Lösung³⁾.

Aber auch in neutraler⁴⁾ und alkalischer Lösung sind Isomerisationen möglich. So tritt bei der Reduktion der Cumenylacrylsäuren mit Natriumamalgam Umwandlung der Iso- in die Normal-Propylgruppe ein⁵⁾.

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 andere Elemente, wie Stickstoff, Schwefel usw., vorhanden sind, auf den entsprechenden sauerstofffreien Stammkörper.
3. Umwandlung ungesättigter Substanzen in gesättigte [Hydrierung⁶⁾].
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 Semmler⁷⁾ namentlich die Reduktion nach Ladenburg⁸⁾ angebracht.

Diese beruht auf der Entwicklung von naszierendem Wasserstoff bei der Einwirkung von Natrium auf absoluten Äthylalkohol, in

¹⁾ So zerfällt Benzoylthiophen in Thiophen und Benzoesäure. Allendorf, Diss. Heidelberg (1898), 17. ²⁾ B. **34**, 3123 (1901); **36**, 1033 (1903).

³⁾ Siehe auch unter „Jodwasserstoffsäure“, S. 530 und 1108.

⁴⁾ Isomerisation bei der Reduktion nach Sabatier und Senderens; Willstätter und Kametaka, B. **41**, 1480 (1908). ⁵⁾ Widman, B. **19**, 2769 (1886).

⁶⁾ Hierüber siehe S. 1106. ⁷⁾ B. **34**, 3123 (1901); **36**, 1033 (1903).

⁸⁾ A. **247**, 80 (1889); B. **27**, 78, 1465 (1894); B. **33**, 1074 (1900).

manchen Fällen, wo höhere Reaktionstemperatur notwendig ist, Amylalkohol¹⁾, worin die zu reduzierende Substanz gelöst ist.

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 Rhodius²⁾ zeigt Natriumamylat oftmals dieselben reduzierenden Eigenschaften wie Natrium und Amylalkohol. Nach diesen Autoren ist die Ursache der besonderen 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 zu beachten, daß der Amylalkohol selbst durch das Natrium zum Teil verändert wird. Die entstandenen Produkte³⁾ können zu Täuschungen Veranlassung geben.

Windaus und Uibrig fanden, daß sich Cholesterin bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol⁴⁾ 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 1108.

Nicht nur Ketone (und Aldehyde), sondern auch die Ester der meisten Carbonsäuren lassen sich nach diesem Verfahren in die zugehörigen Alkohole überführen⁵⁾.

Ausführliche Angaben über die Reduktion aromatischer und gemischt fettaromatischer Ketone mit Natrium und Alkohol haben Klages und Allendorff⁶⁾ 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 absolutem 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 Keton⁷⁾ und sein Homologes, das Tetraäthyldiaminobenzophenon⁸⁾.

Für die Reduktion der Ketone der Terpenreihe gibt Semmler⁹⁾ noch folgende Vorschriften: Man löst das Keton in absolutem Alkohol

¹⁾ 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 Turnbull, B. **31**, 897 (1898). — Verwendung von Caprylalkohol: Markownikoff, B. **25**, 3356 (1892). — Markownikoff und Zuboff, B. **34**, 3248 (1901). — Octylalkohol: Markownikoff, B. **22**, 1311 (1889). — Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs: Schroeter, A. **426**, 138 (1922).

²⁾ B. **42**, 1072 (1909). ³⁾ Guerbet, C. r. **128**, 511 (1899).

⁴⁾ Oder mit fertigem Natriumamylat.

⁵⁾ DRP. 148 207 (1904); 164 294 (1905). Dabei kann der ursprüngliche Alkohol zum Kohlenwasserstoff reduziert werden. Pommereau, C. r. **172**, 1503 (1921).

⁶⁾ B. **31**, 998 (1898). ⁷⁾ Siehe auch Möhlau und Klopfer, B. **32**, 2148 (1899).

⁸⁾ Allendorff, Diss. Heidelberg (1898), 35. ⁹⁾ Die ätherischen Öle **1**, 149 (1905).

und fügt allmählich ungefähr die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge metallisches Natrium zu der unter Rückfluß siedenden Lösung. Sollte sich Alkoholat ausscheiden, so setzt man noch etwas absoluten Alkohol zu, bis sämtliches Natrium verbraucht ist. Zur Gewinnung des entstandenen Alkohols destilliert man mit Wasserdampf. 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 den Alkohol durch Ausäthern (evtl. 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 mit Äther aus.

Es ist zu beachten, daß als Nebenprodukte der Reduktion auch noch andere Substanzen: Pinakone und sonstige Kondensationsprodukte, entstehen können.

Zur Trennung der Alkohole von unangegriffenem Keton eignen sich am besten Hydroxylamin, Semicarbazid, manchmal auch Bisulfidlösung.

Für die Reduktionen von Ketonen der Pyridinreihe¹⁾ hat Tschischibabin²⁾ 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, A. **184**, 175 (1876) und DRP. 27 032 (1883). (Amylalkohol.)

Über Reduktionen mit amalgamiertem Zink siehe S. 531.

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 Natriumamalgam³⁾, 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 Citronellol im Dampfstrom über. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

Citronellol ist durch Überführung in das entsprechende phthalestersaure Natriumsalz⁴⁾ 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).

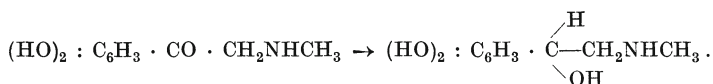
³⁾ Dodge, Am. **11**, 463 (1890). — Tiemann und Schmidt, B. **29**, 906 (1896). — Ähnlich wird die Reduktion des Dimethylgentisinaldehyds ausgeführt. Baumann und Fränkel, Z. physiol. **20**, 220 (1895). — Siehe auch Claus, A. **137**, 92 (1866).

⁴⁾ Siehe S. 603.

Die Reinigung der Alkohole kann im übrigen ebenso wie auf S. 517 beschrieben erfolgen.

Eine sehr vorsichtige Art des Reduzierens ist auch das Verfahren von Wislicenus¹⁾: Reduktion mit Aluminiumamalgam²⁾.

Beispiel³⁾: 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 abgeschiedene 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:



Zur Reduktion der Aldosen und Ketosen hat E. Fischer ebenfalls Natriumamalgam angewendet.

Nach Neuberg und Marx⁴⁾ 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 3 proz. 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 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 Erwärmung vermieden wird. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, die Lösung zu kühlen. Sobald das Reaktionsgemisch Fehlingsche Lösung nicht oder kaum

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. 1108. ³⁾ DRP. 157 300 (1904).

⁴⁾ Bioch. **3**, 539 (1907).

mehr reduziert, saugt man die evtl. 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 niedriger Temperatur eingedampft und der Lactobiotit aus dem restierenden Sirup durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther isoliert.

Nach Ekenstein und Blanksma¹⁾ 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 Eisenfeile²⁾, Zinkstaub oder Zinkgranalien und Essigsäure³⁾.

Auf diese Art, unter Anwendung verdünnter Säure, haben E. Fischer und Tafel das α -Acrosin in α -Acrose verwandelt⁴⁾.

Leicht esterifizierbare Alkohole können dabei acetyliert werden.

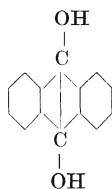
So geht Phenylacetaldehyd bei der Reduktion in Essigsäurephenyläthylester⁵⁾, Benzaldehyd in Essigsäurebenzylester über⁶⁾.

Während bei diesen Reduktionen die gleichzeitige Acetylierung eher als störende Nebenreaktion empfunden wird, kann diese Kombination zweier Operationen in anderen Fällen sehr verwertbar sein.

3. Reduzierende Acetylierung⁷⁾.

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 Liebermann⁸⁾ ermöglicht, die für sich schwer faßbaren unbeständigen Reduktionsprodukte:



¹⁾ Ch. W. **4**, 743 (1907). ²⁾ Rabe, B. **41**, 67 (1908).

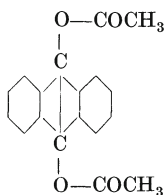
³⁾ Krafft, B. **16**, 1715 (1883). ⁴⁾ B. **22**, 99 (1889).

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), 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). — Hans Meyer und Alice Hofmann, M. **37**, 720 (1916). — Herzig, A. **421**, 247 (1920). — Tommasi, G. **50**, I, 263 (1920).

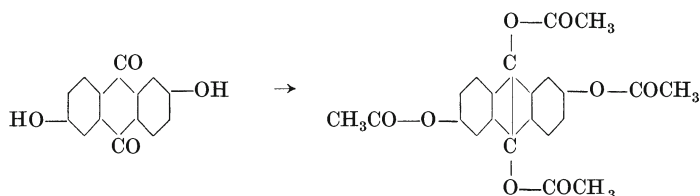
⁸⁾ B. **21**, 436, 442, 1172 (1888).

von Anthrachinonen in Form der Derivate:



festzuhalten.

Die Technik des Verfahrens wird durch folgendes Beispiel¹⁾ erläutert.
Reduktion der Anthraflavinsäure:

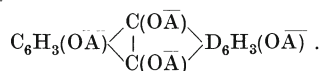


Je 1 Teil Anthraflavinsäure, 3 Teile entwässertes essigsäures Natrium, 2 Teile Zinkstaub und 20 Teile Essigsäureanhydrid werden in einem Kolben am Rückflußkühler so lange erhitzt, bis die ursprünglich grün gefärbte Lösung farblos geworden ist und sich die prachtvoll blaue Fluoreszenz der Acetylverbindungen zeigt. Die heiße Lösung wird von dem zusammengeballten Zinkstaub abgossen 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.

Es liegt ein Acetylprodukt des Oxanthranols der Anthraflavinsäure vor:

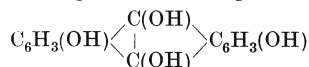


Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in Benzol. Diese Lösungen fluorescieren wie die aller in der Mittelgruppe acetylierten Anthranol- und Oxanthranolabkömmlinge schön bläulich. Gegen wäßrige Alkalien ist die Acetylverbindung ziemlich beständig. Konzentrierte 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

¹⁾ Lochner, Diss. Berlin (1889), 34.

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 dienen¹⁾.

Auch in anderen 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 Liebermann²⁾ dargestellt.

Das Acetylingweiß ist übrigens auch durch reduzierende Acetylierung in alkalischer Lösung zu erhalten.

Vorländer und Drescher³⁾ gehen hierzu 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.

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 12 proz. Natronlauge, 600 g konzentrierter Hydrosulfitlösung⁴⁾ und 200 ccm Wasser unter Leuchtgas bei 40—50° bereitet.

Beim Arbeiten nach Liebermann ist übrigens der Zusatz von Natriumacetat nicht notwendig⁵⁾. Außerdem ist es zweckmäßig, möglichst bald von den Zersetzungsprodukten zu trennen, die bei der Reduktion von Indigo in der Hitze entstehen und, da sie mit Wasser aus der Essigsäureanhydridlösung als braune amorphe Massen gefällt werden, dem Rohprodukt anhaften.

¹⁾ Siehe S. 678.

²⁾ B. **21**, 442, Anm. (1888); **24**, 4130 (1891). — Dickhuth, Diss. Jena (1893).

³⁾ B. **34**, 1858 (1901). — Drescher, Diss. Halle (1902), 70.

⁴⁾ 1 l käufliche, mit schwefliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfitlösung (1.37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reduziert, mit Wasser auf 1.9 l Gesamtvolumen verdünnt, mit 600 ccm 20 proz. Kalkmilch vermischt und nach 12stündigem Stehen vom Niederschlag abgehoben. Während des Prozesses darf die Temperatur nicht über 40° steigen.

⁵⁾ Drescher, a. a. O. S. 72.

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 Cohn¹⁾ das Methylene- und Äthylenblau reduzierend acetyliert.

Henrich und Schierenberg haben²⁾ in gleicher Weise einen Phenoxazinkörper charakterisiert.

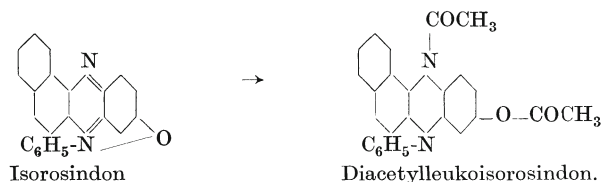
Isatin und 5-Bromisatin liefern bei der reduzierenden Acetylierung das entsprechende Tetraacetyl-1-Methylisatin, das Diacetylisatyd³⁾.

Besondere Wichtigkeit hat das Verfahren auch für die Chemie gewisser Pflanzenfarbstoffe, wie dies Herzog und Pollak wiederholt zeigen konnten⁴⁾.

Auch zum Beweis der Phenolbetainformel der Isorosindone und Rosindone wurde die Methode mit Erfolg verwertet⁵⁾.

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 Entfärbung eingetragen.

Dann wird noch 10 Minuten gekocht, heiß filtriert, mit etwas Eisessig nachgewaschen und 12 Stunden stehengelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, durch Waschen mit heißem Wasser vom Zinkacetat befreit und schließlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkristallisiert:



Reduzierende Acetylierung von Nitroverbindungen: Konstanze Bauer, Diss. Erlangen (1915), 37.

Eckert und Pollak haben⁶⁾ gefunden, daß die im DRP. 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. 748) 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 $\frac{1}{5}$ 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⁾ DRP. 103 147 (1898). — Arch. **237**, 387 (1899).

²⁾ J. pr. (2) **70**, 373 (1904).

³⁾ Kohn und Klein, M. **33**, 929 (1912). — Kohn und Ostersetzer, M. **34**, 788 (1913).

⁴⁾ M. **22**, 211 (1901); **23**, 168 (1902); **27**, 746 (1906). — Galitzenstein, M. **25**, 884 (1904).

⁵⁾ Kehrman und Stern, B. **41**, 13 (1908).

⁶⁾ M. **38**, 11 (1917).

4. Reduzierende Propionylierung und Benzoylierung

ist ebenfalls öfters mit Erfolg unternommen worden¹⁾.

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. 53 beschriebene Apparat von Steinkopf zur Verwendung.

5. Reduzierende Alkylierung.

Zur reduzierenden Alkylierung der Anthrachinone kann man nach Liebermann²⁾ etwa folgendermaßen verfahren.

In einem geräumigen Kolben werden 120 g alkoholflechtes Anthrachinon mit 180 g Kali, 150 g Zinkstaub, 5 l Wasser und 50 g Amylbromid mehrere 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. Baeyer³⁾, daß beim Überleiten der Dämpfe von Phenol und Oxindol über erhitzten Zinkstaub Benzol resp. Indol, also völlig sauerstofffreie Substanzen, gebildet werden.

Kurze Zeit darauf⁴⁾ haben Graebe und Liebermann in ihrer klassischen

¹⁾ Vorländer und Drescher, B. **34**, 1858 (1901). — Drescher, Diss. Halle (1902), 76.

²⁾ A. **212**, 73 (1882). ³⁾ A. **140**, 295 (1866).

⁴⁾ B. **1**, 49 (1868). — Spl. **7**, 297 (1869).

Arbeit über das Alizarin dieser Methode die bis jetzt übliche¹⁾ 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 vorderen (offenen) Rohrende nach rückwärts fortgeschritten. Man erwärmt bis zur schwachen Rotglut. Das 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 [Wasserstoff²⁾ oder Kohlendioxyd³⁾] arbeiten und den Zinkstaub mit Sand oder Bimsstein⁴⁾ vermengen. Der Zinkbimsstein wird zuerst im Wasserstoffstrom unter Evakuieren durchgeheizt, zur Entfernung von Verunreinigungen (Scholl).

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 wird⁵⁾.

Flavanthrin entsteht durch Erhitzen von Flavanthren mit der 8—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. 609 beschrieben.

Noch milder wirkt der Zinkstaub, wenn er durch ein indifferentes Medium verdünnt ist.

Als letzteres dient zweckmäßig ein hochsiedender Kohlenwasserstoff. So führte Binz⁶⁾ 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. gewaschen werden.

Verstärkt wird die Wirkung des Zinkstaubs durch Zusatz von Natronkalk⁷⁾.

¹⁾ 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). — Bell, B. 13, 877 (1880). — Elbs, J. pr. (2) 35, 495 (1887). — Gabriel und Leupoldt, B. 31, 1272 (1898).

²⁾ Ruhemann, Soc. 63, 874 (1893). — Pschorr, B. 39, 3128 (1906). — Salzmann und Wichelhaus, B. 10, 1397 (1877). — Le Blanc, B. 21, 2299 (1888). — Vorländer und Kalkow, A. 309, 356 (1899). — Evins, Soc. 103, 97 (1913).

³⁾ 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).

⁴⁾ Vongerichten, B. 34, 1162 (1901). — Pschorr, B. 39, 3128 (1906). — Scholl und Neumann, B. 55, 123 (1922).

⁵⁾ Scholl und Berblinger, B. 36, 3443 (1903). — Knorr, A. 236, 69 (1886). — Niementowski, B. 40, 4285 (1907). ⁶⁾ J. pr. (2) 63, 497 (1901).

⁷⁾ Emmerling und Engler, B. 3, 885 (1870). — R. Meyer und Saul, B. 25, 3588 (1892).

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. Dimroth¹⁾ folgendermaßen vor:

Die Substanz (reinste krystallisierte Carminsäure) wird in 2¹/₂ 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.

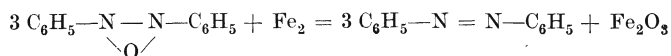
Man destilliert aus einem weiten Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrom, wobei man noch eine Schicht reinen Zinkstaub vorlegt und möglichst rasch zur Dunkelrotglut erhitzt.

Ähnlich wurde bei der Zinkstaubdestillation der Kermessäure vorgegangen²⁾.

Ersatz des Zinks durch andere Metalle

ist verschiedentlich versucht worden.

Schmidt und Schultz³⁾ erhielten nach der Gleichung:



bei der Destillation von Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile mit über 70% Ausbeute Azobenzol⁴⁾.

In anderen Fällen ist aber die Verwendung von Eisenstaub oder reduzierter Eisenfeile direkt schlechter befunden worden⁵⁾ als die von Zinkstaub, und ebensowenig konnten Irvine und Weir annehmbare Resultate mit Magnesium- oder Aluminiumpulver erzielen⁶⁾, weil sie allzu heftig einwirkten. Systematische von Hans Meyer und John angestellte Versuche⁷⁾ haben indessen ergeben, daß man in vielen Fällen (Anisol, Phenol, α - und β -Naphthol, Guajacol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Anthrachinon usw.) bei richtiger Wahl der Temperatur mit Aluminiumgriß und Magnesiumpulver (das evtl. mit Magnesiumoxyd verdünnt wird), oft auch mit Kupfer, Calcium und Eisen⁸⁾ gute Resultate erhält. Speziell mit Magnesium werden oft besonders reine Produkte erhalten.

Die Resultate der Zinkstaubdestillation 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. (Siehe weiter unten.)

Was das Verhalten der einzelnen Körperklassen gegen Zinkstaub anbelangt, so läßt sich das Folgende sagen:

¹⁾ A. **399**, 34 (1913).

²⁾ Dimroth und Scheurer, A. **399**, 58 (1913). ³⁾ A. **207**, 329 (1881).

⁴⁾ Siehe auch Rotarski, B. **41**, 865 (1908). Azoxyanisol.

⁵⁾ Z. B. Scholl und Berblinger, B. **36**, 3443 (1903).

⁶⁾ Soc. **91**, 1389 (1907). ⁷⁾ Unveröffentlicht.

⁸⁾ Verwandlung der Phenole in Kohlenwasserstoffe beim Leiten durch glühende verzinnte Eisenrohre im Wasserstoffstrom: F. Fischer und Schrader, Brennstoffchemie **1**, 4 (1920).

1. Aliphatische Verbindungen¹⁾.

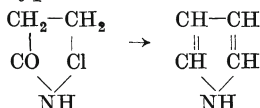
Methylalkohol ergab Kohlenoxyd, Wasserstoff und kleine Mengen Methan, Äthylalkohol: Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Die höheren Alkohole und Äther werden in Olefin und Wasserstoff gespalten.

Die einbasischen Fettsäuren werden in der Hauptsache in Kohlendioxyd, Wasserstoff und Äthylenkohlenwasserstoffe zerlegt. Letztere leiten sich in den niedrigeren Reihen von den betreffenden Säuren ab, bei den höheren Säuren entstehen dagegen durch Polymerisation und andere sekundäre Reaktionen Produkte, die mit dem Ausgangsmaterial in keinem einfachen Zusammenhang stehen. Analog verhalten sich die zweibasischen Fettsäuren.

Als Zwischenprodukte der Reaktion entstehen Ketone²⁾. An Stelle des Zinks kann — wenn auch fast immer mit schlechterem Erfolg — Natrium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Zinn und Kupfer verwendet werden (Hébert).

Stickstoffhaltige Substanzen liefern oftmals Zinkcyanid³⁾. Cyclische Säureimide vom Typus des Succinimids geben Pyrrolderivate⁴⁾:



Man kann hier auch, ohne Vorteil, Platinschwamm verwenden.

2. Aromatische Verbindungen.

Phenole und analoge hydroxylhaltige Verbindungen werden ihres Sauerstoffs beraubt.

Phenol, Oxindol: Baeyer, A. **140**, 295 (1866).

Kresol, Guajacol: Marasse, A. **152**, 64 (1869).

Alizarin: Graebe und Liebermann, B. **1**, 49 (1868).

Oxylepidin: Knorr, A. **236**, 69 (1886).

Diphenole: Barth und Schreder, B. **11**, 1332 (1878); Diresorcin: B. **12**, 503 (1879).

β -Dinaphtol: Julius, B. **19**, 2549 (1886).

β - γ -Dimethylcarbostyryl: Knorr, A. **245**, 357 (1888).

β -Methyl-, $\alpha\alpha$ -Dihydrooxypyridin: Ruhemann, Soc. **63**, 874 (1893).

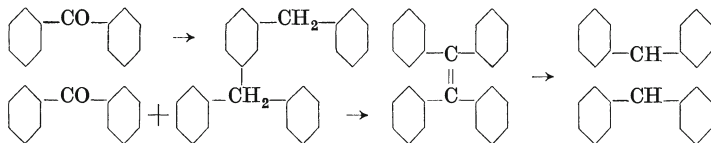
α - γ -Dioxychinolin-Anilid: Niementowski, B. **40**, 4289 (1907).

Carbinole verhalten sich analog.

Dinaphthylphenylcarbinol: Elbs und Steinike, B. **19**, 1965 (1886). — J. pr. (2) **35**, 507 (1887).

Methyl-9-Phenanthrylcarbinol: Pschorr, B. **39**, 3128 (1906).

Ketone liefern primär Äthanderivate, sekundär können Kondensationen eintreten etwa nach folgendem Schema:



¹⁾ Jahn, M. **1**, 378 (1880). — B. **13**, 2233 (1880). — Hébert, C. r. **32**, 633 (1901); **136**, 682. — Semmler, B. **27**, 2520 (1894). — Gandurin, B. **41**, 4359 (1908).

²⁾ Easterfield und Taylor, Soc. **99**, 2298 (1911). — DRP. 259 191 (1913).

³⁾ Aufschläger, M. **13**, 268 (1892). ⁴⁾ Bell, B. **13**, 877 (1880).

Benzophenon: Staedel, B. 6, 1387 (1873). — Siehe dazu Barbier, C. r. 79, 840 (1874).

Tolylphenylketon: Beber und van Dorp, B. 6, 753 (1873).

Naphthylphenyl- β -pinakolin: Elbs, J. pr. (2) 35, 508 (1887).

Cyclische Ketone und Chinone reagieren meist glatt unter Bildung des zugehörigen Kohlenwasserstoffs usw.

Diphenylketon: Fittig, B. 6, 187 (1873).

Retenchinon: Bamberger und Hooker, A. 229, 102 (1885).

Retenketon: Ebenda.

Picenchinon: Bamberger und Chattaway, A. 284, 52 (1895).

Acridon: Graebe und Lagodzinski, B. 25, 1733 (1892).

Phenanthridon: Graebe und Wander, A. 276, 245 (1893).

Phenonaphthacridon: Schöpff, B. 26, 2589 (1893).

Als sekundäres Reaktionsprodukt wird dabei das Dihydrophenonaphthacridin erhalten: Schöpff, B. 27, 2840 (1894).

Phenylmethylpyrazolon: Knorr, B. 21, 2299 (1888).

Antipyrin: Ebenda.

Homoorthophthalimid: Le Blanc, B. 21, 2299 (1888).

Anthrachinon: Graebe und Liebermann, Spl. 3, 257 (1869).

α -Methylanthrachinon: O. Fischer und Sapper, J. pr. (2) 83, 201 (1911).

Indanthren: Scholl und Berblinger, B. 36, 3427 (1903).

Flavanthren: Scholl, B. 41, 2304 (1908).

Sind im Molekül phenolische Hydroxylgruppen neben Ketongruppen vorhanden, so wird aller Sauerstoff eliminiert resp. durch Wasserstoff ersetzt. Sekundär kann noch weitere Hydrierung erfolgen.

Alizarin, Purpurin: Graebe und Liebermann, Spl. 3, 257 (1869).

Chrysophansäure: Liebermann, A. 183, 169 (1876).

Methylerythroxyanthrachinon: Birnkoff, B. 20, 2068, 2438 (1887).

Rufiopin: Liebermann und Chojnacki, A. 162, 321 (1862).

Isoäthindiphthalid: Gabriel und Leupoldt, B. 31, 1272 (1898).

1,4-Methyloxyanthrachinon: O. Fischer und Sapper, J. pr. (2) 83, 201 (1911).

Pyrengewinnung: Freund und Fleischer, A. 402, 77 (1913).

Brückensauerstoff wird im allgemeinen nicht angegriffen¹).

Xanthon: Graebe, A. 254, 265 (1889).

Euxanthon: Salzmann und Wichelhaus, B. 10, 1397 (1877).

Graebe und Ebrard, B. 15, 1675 (1882).

Carbonyldiphenylenoxyd: Richter, J. pr. (2) 28, 273 (1883).

Tri- und Tetraoxybrasan: Kostanecki und Lloyd, B. 36, 2193 (1903).

Leicht abspaltbare Gruppen werden eliminiert.

Carboxylgruppe:

l-Anthrachinoncarbonsäure: O. Fischer und Sapper, J. pr. (2) 83, 201 (1911).

Die ein- und zweibasischen einfachen aromatischen Säuren bilden Benzol, evtl. etwas Benzaldehyd. Sobald sich die Konstitution der Säuren

¹) Fluoran wird aber in Diphenylenphenylmethan übergeführt: R. Meyer und Saul, B. 25, 3586 (1892). — Auch Biphenyläther wird bei genügend hoher Temperatur sowohl durch Zinkstaub als auch (leichter) durch Aluminium zu Benzol (und Phenol) reduziert. Hans Meyer und John, unveröffentlichte Beobachtung.

auch nur wenig kompliziert, bildet sich eine große Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten¹⁾.

Über das Verhalten der Benzoylbenzoesäuren siehe weiter unten.

Halogen:

α -Chloranthrachinon, 1,4-Chlormethylantrachinon²⁾: O. Fischer und Sapper a. a. O.

An Stickstoff gebundenes Methyl:

Homoorthophthalmethylimid, Dimethylhomo-o-phthalimid: Le Blanc, B. **21**, 2299 (1888).

Auch an Kohlenstoff gebundenes Alkyl kann abgespalten werden, zumeist läßt sich dies aber durch vorsichtiges Arbeiten vermeiden.

Trimethylhomo-o-phthalimid: Le Blanc a. a. O.

Chrysophansäure: Graebe und Liebermann, Spl. **3**, 257 (1869).

Phenylacridin zu Acridin: Vorländer und Strauß, A. **309**, 375 (1899).

Hochmolekulare Substanzen werden oftmals stark abgebaut, so Metaoxyanthracumarin zu Anthracen: Kostanecki und Lloyd, B. **36**, 2193 (1903).

Abietinsäure: Ciamician, Anz. Wien. Ak. 1877, 174.

Carminsäure }
Kermessäure } Dimroth, A. **399**, 1 (1913).

Hydroacidindion: Vorländer und Kalkow, A. **309**, 356 (1899).

Diphenylenäthan zu Fluoren: Graebe und Mautz, A. **290**, 238 (1896).

Mesonaphthobianthron: Hans Meyer, Bondy und Eckert, M. **33**, 1447 (1912).

Morphin }
Thebain } Vongerichten, B. **34**, 767, 1162 (1901).

Antipyrin: Knorr, B. **21**, 2299 (1888).

Die Methoxylgruppe wird nur bei hoher Temperatur angegriffen und dann gegen Wasserstoff ausgetauscht³⁾.

Marasse, A. **152**, 95 (1869). — Nourisson, B. **19**, 2103 (1886). — Kostanecki und Lloyd, B. **36**, 2199 (1903). — Thoms, Arch. **242**, 95 (1904).

Natürlich können bei der Reaktion auch Umlagerungen eintreten.

Isoborneol in Dihydrocamphen: Semmler, B. **33**, 774 (1900).

Oxybenzimidazol zu o-Phenylharnstoff: Niementowski, B. **43**, 3012 (1910).

Formaldehydpyrrol zu α - und β -Pikolin und Pyridin: Kostanecki und Rost, B. **36**, 2202 (1903).

Orthodimethoxybenzoin liefert Paradimethyltolan: Irvine und Moodie, Proc. **23**, 62 (1907). — Soc. **91**, 536 (1907).

Es ist daher bei Schlüssen auf die Konstitution aus den Resultaten der Zinkstaubdestillation Vorsicht am Platz.

Ringschlüsse werden auch öfters beobachtet.

Phthaloylsäuren liefern ganz allgemein Anthracen resp. Anthracenderivate. Nourisson, B. **19**, 2103 (1886). — Gresly, A. **234**, 238 (1886).

Di-o-Diaminobenzophenon ergab Acridin: Städel, B. **27**, 3362 (1894).

Nitroacetophenon lieferte Indigo: Emmerling und Engler, B. **3**, 885 (1870).

¹⁾ Baeyer, A. **140**, 295 (1866). — Hébert, C. r. **136**, 682 (1903). — Bull. (4) **5**, 11 (1909).

²⁾ 1,4-Chlormethylantracen ging dagegen unzersetzt über.

³⁾ Eintritt von Methyl in den Kern: Irvine und Moodie, a. a. O.

Ringsprengungen.

Norhydrotropidin: Ladenburg, B. **20**, 1651 (1887).

Norgranatanin, Norgranatolin: Ciamician und Silber, B. **27**, 2850 (1894).

Substanzen vom Typus des Benzoin gehen in Stillbenderivate über, die dann weiter zu Äthanderivaten hydriert werden können.

Anisoin, Anisoinmethyläther: Irvine und Moodie, Soc. **91**, 536 (1907).
o-Dimethoxyhydrobenzoin,

Benzoin, Benzil: Irvine und Weis, Soc. **91**, 1385 (1907).

Über Dehydrierungen mittels Zinkstaubs siehe S. 488.

Dritter Abschnitt.

Reduktionen mit Jodwasserstoffsäure.

Ungefähr zur gleichen Zeit als die Reduktionsmethode mit Zinkstaub aufgefunden wurde, entdeckte Berthelot¹⁾ das zweite allgemein anwendbare Verfahren zur vollkommenen Desoxygenierung von organischen Verbindungen.

Berthelot schreibt über seine Methode: (Sie) gestattet, irgendeine 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.

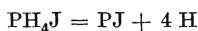
Je weniger reich die Verbindung an Wasserstoff ist, desto mehr Jodwasserstoffsäure wird verlangt: auf 1 Teil eines Alkohols oder einer aliphatischen Säure genügen 20—30 Teile, während aromatische Verbindungen 80—100 Teile erfordern, andere Substanzen, wie Indigo, noch mehr.

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.

Baeyer²⁾ betont, 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:

¹⁾ C. r. **64**, 710, 760, 786, 829 (1868). — Siehe auch Berthelot, A. chim. pharm. (3) **43**, 257 (1855); **51**, 54 (1857). — Chimie organique fondée sur la synthèse, **1**, 438 (1860). — Lautemann, A. **113**, 217 (1860). — Luynes, A. chim. pharm. (4) **2**, 389 (1864). — Bull. (2) **7**, 53 (1867); (2) **9**, 8 (1868). — Erlenmeyer und Wanklyn, A. **127**, 253 (1863); **135**, 129 (1865). — Hess, B. **51**, 1009 (1913).

²⁾ A. **155**, 267 (1870).



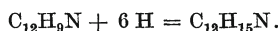
alles Jodphosphonium aufgebraucht ist.

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.

Graebe und Glaser¹⁾ haben dann die beiden Verfahren gewissermaßen kombiniert, indem sie zur Reduktion des Carbazols folgendermaßen vorgehen:

Je 6 g Carbazol, 2 g roter Phosphor und 7–8 g Jodwasserstoffsäure (1.72 = 127° Sdp.) — also nur so viel Säure, daß ihr Wassergehalt 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 jodwasserstoffsäure Carbazolin zu lösen, filtriert und fällt das Reduktionsprodukt mit Lauge. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50–60%:



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°) Temperatur²⁾.

Es empfiehlt sich, die Luft in den Einschmelzröhren durch Kohlendioxyd zu verdrängen³⁾.

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 umgekehrt⁴⁾.

So entsteht⁵⁾ aus Benzol Methylpentamethylen:



¹⁾ A. **163**, 353 (1872). — Die Anwendung des Phosphors hat zuerst Lautemann empfohlen: A. **125**, 12 (1863).

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, A. **360**, 265 (1908).

⁴⁾ Markownikoff, J. pr. (2) **46**, 104 (1892); **49**, 430 (1894). — B. **30**, 1214, 1225 (1897). — Siehe auch S. 1108.

⁵⁾ Kižner, Russ. **26**, 375 (1894). — Ch. Ztg. **21**, 954 (1897). — Sabatier, B. **44**, 1986 (1911).

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).

Reduktion der Carbonylgruppe zur Methylengruppe.

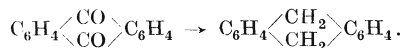
1. Methode von Clemmensen¹⁾.

Nach diesem Verfahren lassen sich Aldehyde, Ketone, Ketonsäuren und Chinone zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen resp. Carbonsäuren reduzieren, aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone in die entsprechenden Phenole verwandeln²⁾. Ungesättigte Ketone reagieren allerdings nur schwer³⁾, α -Diketone scheinen nur bis zu den Diolen reduziert zu werden⁴⁾.

Als Reduktionsmittel dient amalgamiertes Zink und rohe Salzsäure⁵⁾; infolgedessen findet die Anwendbarkeit der Methode ihre Grenze bei Substanzen, die von Salzsäure zersetzt werden; in allen anderen Fällen aber hat sie fast niemals⁶⁾ 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.

Man verwendet als „Zink“ am besten das im Handel erhältliche voluminöse, granuliertes Metall; um es zu amalgamieren, überläßt man es einige Stunden der Einwirkung 5proz. 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 so weit 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 Dihydroanthracen:



100 g amalgamiertes Zink wurden mit so viel roher Salzsäure übergossen, daß das Metall völlig von der Säure überdeckt war, und dann 10 g Anthra-

¹⁾ Orig. Comm. 8th Intern. Congr. Appl. Chem. **7**, 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). — Windaus, B. **50**, 137 (1917). — Le Sueur und Withers, Soc. **107**, 736 (1915). — Majima und Tahara, B. **48**, 1606 (1915). — Borsche, B. **52**, 342, 1356 (1919). — Fleischer und Wolff, B. **53**, 926 (1920). — Borsche und Roth, B. **54**, 174 (1921). — Sonn, B. **54**, 774 (1921). — Windaus und v. Staden, B. **54**, 1064 (1921). — Auwers und Kolligs, B. **55**, 29 (1922).

²⁾ Leicht reduzierbare Phenole werden noch weiter reduziert, so Alizarin zu Anthracenhexahydrid. ³⁾ Borsche, B. **52**, 2077 (1919).

⁴⁾ Störmer und Förster, B. **52**, 1269 (1919). Diphenyltruxone.

⁵⁾ Reduktion mit alkoholischer Salzsäure: Mosimann und Tambor, B. **49**, 1262 (1916). Veratrumaldehyd, Dimethoxyacetophenon, Dioxyacetophenon.

⁶⁾ Siehe aber Windaus, Z. physiol. **117**, 147 (1921).

chinon, mit Salzsäure zu einer dünnen Paste angerieben, hinzugegeben. Beim Erwärmen erschienen innerhalb weniger Minuten Öltropfen im Kühler, die anzeigen, daß die Reduktion begonnen hatte. In den oberen Teilen des Kühlers erstarrten die Tropfen zu einer weißen, krystallinischen Masse. Das Kochen wurde 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 Stehen 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 Anthracendihydrid den scharfen Smp. 106—107°.

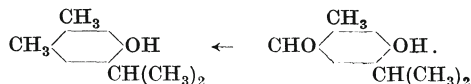
Die Mutterlaugen lieferten beim Einengen noch kleine Mengen des gleichen Kohlenwasserstoffs, enthielten daneben aber einen tiefer schmelzenden, in Alkohol leichter löslichen Körper, der wahrscheinlich mit Anthracenhexahydrid identisch war und wohl zweifellos infolge weitergehender Reduktion aus dem Anthracendihydrid entstanden sein dürfte.

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 gleichem Maß, wie es entsteht, abdestillieren kann. Erhitzt man nunmehr das Gemisch, so geht das Anthracendihydrid 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 Anthracendihydrid gewonnen, das bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den scharfen Schmelzpunkt 106—107° aufweist. Ausbeute ungefähr 81% der Theorie.

Darstellung von p-Kresol aus p-Oxybenzaldehyd.

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° übergangen 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.

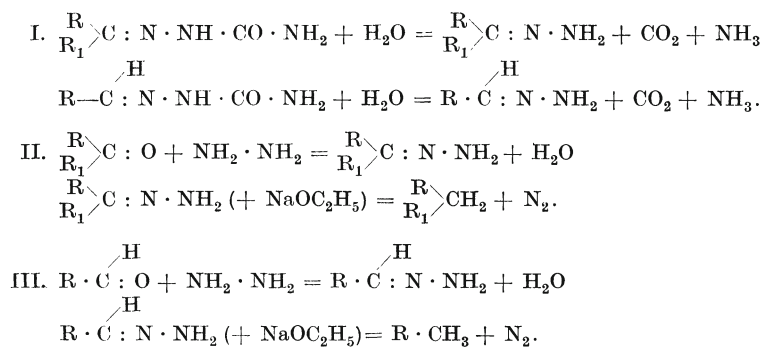


25 g bei 132° schmelzender Aldehyd, 150 g amalgamiertes Zink und 400 ccm verdünnte Salzsäure (1:1) wurden 3 Stunden unter häufigem Zufügen weiterer Mengen Säure derselben Stärke erhitzt. Innerhalb weniger Minuten bildete sich ein grünliches Öl, das jedoch bald hellfarbig wurde und zum Schluß nur noch 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 und Kishner¹⁾.

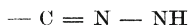
Aldehyde und Ketone (auch ungesättigte), sowie Aldehyd- und Keton-säuren in Form ihrer Hydrazone oder Semicarbazone mit Natriumäthylat erhitzt, gehen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe resp. Säuren usw. über. Es hat sich ergeben, daß sehr kleine Mengen Natriumäthylat zur Vollendung der Umsetzung genügen, daß demnach das Natriumäthylat bei dem Prozeß rein katalytisch wirkt.

Der Reaktionsverlauf ist folgender:



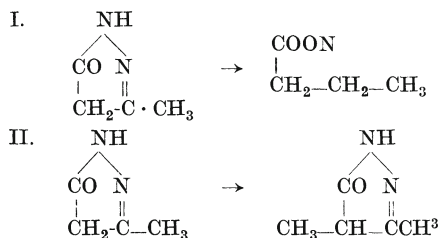
Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den bisher bekannten Reduktionsmethoden besteht darin, daß die Reaktion nahezu quantitativ verläuft und auf die Aldehyd- oder Ketongruppe beschränkt bleibt; evtl. vorhandene Doppelbindungen bleiben intakt.

Die Anwendung dieses Verfahrens auf Pyrazolone, deren Kern ja ebenfalls die Atomgruppe



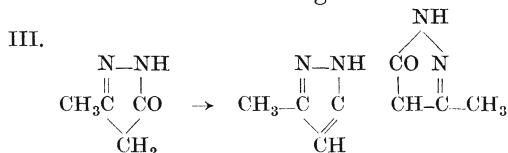
der Hydrazone enthält, ergibt neben der Stickstoffabspaltung unter Sprengung des Fünferings (I) Alkylierung der dem Carbonyl benachbarten Methylengruppe (II)

¹⁾ Grau, Diss. Jena (1905), 35. — Weiland, Diss. Jena (1911). — Knorr und Hess, B. **44**, 2765 (1911). — Mayer, Diss. Jena (1912). — Wolff, A. **394**, 86 (1912). — Thielepape, Diss. Jena (1913). — Semmler und Jakobowicz, B. **47**, 1148 (1914). — Hess und Eichel, B. **50**, 1197 (1917). — Stoermer und Foerster, B. **52**, 1271 (1919). — Truxone. — Siehe auch Staudinger, B. **44**, 2205 (1911) und Seite 535.



Durch Wahl der Temperatur hat man es in der Hand, Spaltung und Reduktion oder Alkylierung vorwiegen zu lassen.

Unter Umständen kann auch, wenn kein ganz wasserfreies Alkoholat verwendet wurde, eine dritte Reaktion Platz greifen:

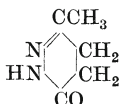


Siehe Wolff und Thielepape, A. 420, 276 (1920).

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 rein weiße 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 sich etwas 3-Methylpyridazinon 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 stehen und verdunstet den Äther. Es bleibt ein Öl zurück, aus dem sich etwas Azin abgeschieden hat, von dem abgesaugt wird.

17 g Furolyhydrizon 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 gut wirkender Rückflußkühler. Jeder einfallende Tropfen verursacht lebhaft 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 abgeschiedene Öl mit Kaliumcarbonat und destilliert. Es geht zum größten Teil zwischen 62.5 und 63° (745 mm) über. Die Ausbeute beträgt etwa 70%.

Kishner¹⁾ verwendet an Stelle des Natriumäthylats kleine Mengen gepulvertes Ätzkali. Nach Rabe und Jantzen²⁾ erhält man damit die besten Resultate. — Siehe auch Thielepape, B. 55, 136 (1922). Chinolone.

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 wird³⁾ die Abspaltung durch Einleiten von Wasserdampf in das auf geeignete Temperatur (110—220°) erhitzte Gemisch der Sulfosäure mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und evtl. Salzen dieser Säuren bewirkt.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung überhitzten Dampfes (Friedel und Crafts).

Durol- und Pentamethylbenzolsulfosäure werden schon beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure zerlegt⁴⁾. Offenbar wirken hier sterische Beeinflussungen.

Wenn man p-Toluolsulfchlorid, mit Kohle gemischt, unter Druck mit überhitztem Wasserdampf behandelt, so spaltet es sich in Salzsäure, Schwefelsäure und Toluol⁵⁾.

Die α -ständigen Sulfogruppen von Naphthalin-, Naphthol- und Naphthylaminsulfosäuren werden schon in kalter, verdünnter wäßriger Lösung durch Natriumamalga abgespalten, während die β -Sulfosäuren unter diesen Umständen unverändert bleiben⁶⁾.

Amalgame der Alkalien und der alkalischen Erden und ebenso elektrolytisch entwickelter Wasserstoff werden in Patenten⁷⁾ empfohlen.

p-Sulfozimtsäure geht in alkalischer Lösung beim Stehen mit Aluminiumamalga in Zimtsäure über⁸⁾.

¹⁾ C. 1912, I, 1622, 1713, 2025; II, 1925. — ²⁾ B. 54, 925 (1921).

³⁾ Freund, A. 120, 80 (1861). — Beilstein und Wahlforss, A. 133, 36, 40 (1864). — Armstrong und Miller, Soc. 45, 148 (1884). — Friedel und Crafts, Bull. (2) 42, 66 (1884). — C. r. 109, 95 (1889). — Kelbe, B. 19, 93 (1886). — Jacobsen, B. 19, 1210 (1886); 20, 900 (1887). — Fournier, Bull. (3), 7, 652 (1892). — DRP. 62 634 (1892). — Unter Druck: DRP. 80 817 (1893); 207 374 (1909). — Wasserdampf allein: DRP. 82 563 (1895). ⁴⁾ Jacobsen, a. a. O. ⁵⁾ DRP. 35 211 (1884).

⁶⁾ Claus, B. 10, 1303 (1877). — Friedländer und Lucht, B. 26, 3030 (1893). — Friedländer, Karamessinis und Schenk, B. 55, 51 (1922).

⁷⁾ DRP. 129 165 (1902). — Fr. P. 439 010 (1910). — DRP. 248 527 (1912).

⁸⁾ Moore, B. 33, 204 (1900).

Die Abspaltung der Sulfogruppen aus Hexaoxyanthrachinonmono- und disulfosäuren erfolgt sehr glatt in wäßriger, mineralsaurer Lösung bei Temperaturen, die 100° nicht überschreiten.

Als passende Reduktionsmittel können Zinkstaub, Aluminium oder Eisen dienen¹⁾.

Zu einer Hydroxylgruppe paraständige Sulfogruppen werden durch Kochen mit 20 proz. Salzsäure leicht abgespalten²⁾.

Ebenso wirkt Kochen mit verdünnten Säuren auf negativierenden Gruppen benachbarte Sulfogruppen³⁾. So wird aus der 1,5-Aminonaphthol-2,7-Disulfosäure die in o-Stellung befindliche Sulfogruppe glatt entfernt⁴⁾.

In gleicher Weise kann aber auch konzentrierte Schwefelsäure wirken⁵⁾.

Bei der trocknen Destillation der Ammoniumsalze⁶⁾ werden nach Stenhouse⁷⁾ und V. Meyer ebenfalls vielfach die Sulfogruppen abgespalten⁸⁾, doch scheint das Verfahren nur in der Benzol(Thiophen-)reihe ausführbar und ergibt zum Teil störende Nebenprodukte.

Die α -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 α_1 -Gruppe ab. DRP. 158 923 (1905). — DRP. 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 Thionylchlorid, zur Milderung der Reaktion meist in Lösungsmitteln, bewirkt. Als solche Lösungsmittel dienen Phosphoroxychlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Zum Entchloren dient dann entweder nach Königs⁹⁾ Eisenfeile in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, oder Zinkstaub und Salzsäure¹⁰⁾ oder

¹⁾ DRP. 103 898 (1899).

²⁾ Bucherer und Uhlmann, J. pr. (2) **80**, 201 (1909).

³⁾ Z. B. DRP. 57 525 (1891); 62 634 (1892); 73 076 (1893); 75 710 (1894); 77 596 (1894); 78 569 (1894); 78 603 (1894); 82 563 (1895); 83 146 (1895); 90 096 (1895); 89 539 (1896). — Dressel und Kothe, B. **27**, 1199 (1894). — Friedländer und Kielbasinski, B. **29**, 1983 (1896). — Friedländer und Taußig, B. **30**, 1460 (1897).

⁴⁾ DPA. C 13 536 (1905). — Wasserhaltige Schwefelsäure und Quecksilber: DRP. 160 104 (1905).

⁵⁾ DRP. 42 272 (1887); 42 273 (1887); 81 762 (1895); 90 849 (1897).

⁶⁾ Oder Natriumsalze: Stenhouse, A. **140**, 288 (1866). — Kekulé und Szuch, Z. **1867**, 195. — Kekulé beansprucht die Auffindung dieser Methode für sich. Chemie der Benzolderivate I, 434, 435 (1867).

⁷⁾ A. **140**, 293 (1866). — Infolge einer unrichtigen Angabe von V. Meyer, B. **16**, 1468 (1883), wird diese Methode in der Literatur [z. B. Egli, B. **18**, 575 (1885), Armstrong und Miller, Soc. **45**, 148 (1884), Kelbe, B. **19**, 93 (1886)] als von Caro herührend angesehen. ⁸⁾ B. **16**, 1468 (1883). — Egli, B. **18**, 575 (1885).

⁹⁾ B. **28**, 3145 (1895). — Busch und Rast, B. **30**, 521 (1897).

¹⁰⁾ E. Fischer und Seuffert, B. **34**, 797 (1901).

Lauge¹⁾, ferner Natriumamalgam in saurer und alkalischer Lösung, endlich Jodwasserstoffsäure, der roter Phosphor oder, nach E. Fischer²⁾, Phosphoniumjodid zugesetzt wird.

Vielfach leichter als Chlorverbindungen reagieren die entsprechenden Brom- oder Jodderivate, die man entweder direkt oder durch Umsetzung aus den Chlorverbindungen erhält³⁾.

Kekulé hat die leichte Resubstituierbarkeit von Brom und Jod durch aus Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff zu einer quantitativen Bestimmungsmethode für diese Halogene in aliphatischen Verbindungen ausgearbeitet⁴⁾.

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 α - und γ -ständiges Halogen, negativierende Gruppen in Ortho- oder Parastellung, wie die Nitro-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe bei Benzolderivaten.

Die alkylierten γ -Chlorchinoline halten ihr Cl-Atom viel fester als die α -Chlorchinoline, und zwar in einem mit dem Molekulargewicht der Alkylgruppe zunehmenden Maß, so daß bei den höher alkylierten γ -Chlorchinolinen die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (bei 10stündigem Erhitzen in Eisessig auf 270–300°) nicht mehr gelingt und zur Zinkstaubdestillation ge-griffen werden muß⁵⁾.

Sehr bemerkenswert ist andererseits, daß Spuren von Metallen, speziell Kupfer (und Eisen), in ähnlicher Weise das Halogen beweglich machen⁶⁾ 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. 1140ff.

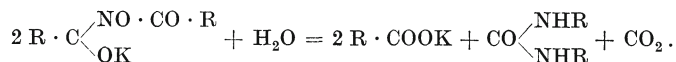
3. Abbau der Carbonsäuren.

Außer durch direkte Abspaltung von Kohlendioxyd (S. 726) oder Kohlenoxyd (S. 729) kann man Carbonsäuren noch in verschiedener Weise in kohlenstoffärmere Verbindungen verwandeln.

Die wichtigste einschlägige Methode, der Hofmannsche Abbau, wird S. 1013 besprochen.

Außer dem Hofmannschen Verfahren hat man noch mehrere Wege, die Carboxylgruppe abzubauen.

1. Die Lossensche Methode⁷⁾ der Umlagerung gewisser Hydroxylamin-derivate durch Kochen mit Wasser:



¹⁾ Ladenburg, A. **217**, 11 (1883), setzt auch hier noch Eisenfeile zu.

²⁾ B. **17**, 332 (1884); **32**, 692 (1899).

³⁾ Haitinger und Lieben, M. **8**, 319 (1885). — Byvanek, B. **31**, 2153 (1898). — Siehe auch S. 539, 540. ⁴⁾ Siehe S. 269.

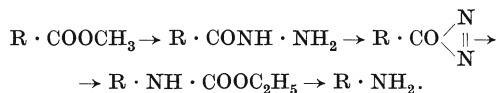
⁵⁾ Wohnlich, Arch. **251**, 526 (1913).

⁶⁾ Ullmann, B. **38**, 2211 (1905). — A. **355**, 312 (1907).

⁷⁾ A. **185**, 313 (1877).

Durch Hydrolyse des entstehenden Harnstoffs erhält man dann die Base RNH_2 . Diese Methode hat mehrfach Anwendung in der Technik gefunden. Siehe DRP. 130 680 (1902) und DRP. 130 681 (1902)¹⁾.

2. Die Reaktionsfolge von Curtius²⁾, die von den Säureestern ausgehend über die Säurehydrazide und Azide zu den Urethanen und weiterhin den primären Aminen führt:



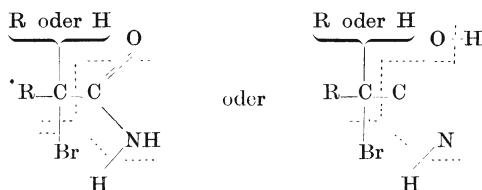
Dieses Verfahren hat die Darstellung des $\beta\beta'$ -Diaminolutidins³⁾ und der Diaminopyridine⁴⁾ ermöglicht.

3. Die Beckmannsche Methode⁵⁾, welche von der Säure über das Keton und Oxim zum substituierten Säureamid führt, das dann gespalten werden kann:



Das Beckmannsche Verfahren ist nur in Ausnahmefällen für präparative Zwecke anwendbar.

4. Die aus den primären und sekundären Säuren leicht erhältlichen α -Bromfettsäureamide werden unter dem Einfluß von Alkalilauge, besser Natriumäthylat⁶⁾ unter Bildung von Bromwasserstoff und Blausäure nach dem Schema:



abgebaut⁷⁾. Das Verfahren ist noch auf die Cetyloctylessigsäure anwendbar⁶⁾.

Über weitere Reduktions- und Abbaumethoden siehe bei den betr. Atomgruppen; speziell für den

Abbau von Säuren $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ und $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ zu $\text{R} \cdot \text{COOH}$

hat man folgende Verfahren:

1. Normale Fettsäuren und andere, eine längere aliphatische Seitenkette enthaltende Säuren $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ lassen sich nach der Methode von Hell-Volhard-Zelinski (S. 731) in α -bromierte Säuren überführen, die durch Kochen mit Alkalien (Barythydrat) oder manchmal bloß Wasser⁸⁾ in α -Oxysäuren übergehen.

Die α -Oxysäuren lassen sich in verschiedener Weise zu den um ein C-Atom ärmeren Säuren abbauen.

a) Durch Kochen mit Bleisuperoxyd, Braunstein oder Wasserstoffsuper-

¹⁾ Siehe auch Villiger, B. **42**, 3530 (1909).

²⁾ J. pr. (2) **50**, 275 (1894). — Siehe dazu Curtius, J. pr. (2) **94**, 273 (1917).

³⁾ Mohr, B. **33**, 1114 (1900). — Siehe dazu Curtius, J. pr. (2) **94**, 273 (1917).

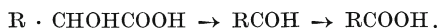
⁴⁾ Hans Meyer und Mally, M. **33**, 393 (1912). — Hans Meyer und Staffen, M. **34**, 517 (1913). — Hans Meyer und Tropsch, M. **35**, 189, 207 (1914).

⁵⁾ Siehe S. 1071. ⁶⁾ Brigl, Z. physiol. **95**, 178 (1915).

⁷⁾ 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).

⁸⁾ Thomsen, A. **200**, 81, 86 (1880).

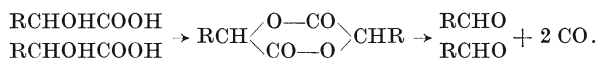
oxyd wird der entsprechende Aldehyd erhalten, der durch weitere Oxydation in die Säure übergeht:



(Näheres hierüber S. 770.)

b) Durch Erhitzen mit Chromsäure wird dieser Abbau in einem Zug durchgeführt¹⁾. Das erstere Verfahren pflegt bessere Resultate zu geben. Levene und West empfehlen²⁾, diese Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung auszuführen. Auf diese Weise wurde aus Cerebronsäure Lignocerinsäure, aus α -Oxystearinsäure Margarinsäure, aus Palmitinsäure Pentadecylsäure erhalten.

c) Durch Erhitzen geben die α -Oxysäuren Lactide, die bei der Destillation unter CO-Abspaltung in Aldehyde übergehen³⁾:



Diese Aldehyde werden dann z. B. mit Permanganat zur Säure oxydiert.

2. Verwandlung von Fettsäuren $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ in Säuren $\text{R} \cdot \text{COOH}$. Fettsäuren der Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ werden in α -Bromfettsäuren übergeführt. Die weitere Verarbeitung kann in folgender Weise geschehen.

a) Verfahren von Ponzio⁴⁾.

Die α -Bromfettsäure wird in wäßrig-alkoholischer Lösung in die Jodfettsäure, diese in alkoholischer oder acetonischer⁵⁾ Lösung mit Ätzkali in die ungesättigte Säure und letztere in die dihydroxylierte Säure verwandelt⁶⁾, die dann durch Oxydation mit Permanganat in Oxalsäure und die um 2 C-Atome ärmere Fettsäure gespalten wird⁷⁾.

Man kann auch die Oxydation der ungesättigten Säure mit Ozon ausführen⁸⁾.

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 ist⁹⁾.

Auch die Überführung der ungesättigten Säure in die Spaltsäuren bietet in den höheren Reihen Schwierigkeiten, da nebenher mehr oder weniger große Mengen neutraler Produkte entstehen, die schwierig abzutrennen sind.

Beispiel:

Abbau der Lignocerinsäure¹⁰⁾.

Für die Lignocerinsäure waren die nachfolgenden Zwischenstufen zu durchlaufen:

¹⁾ Dossios, Z. **1866**, 451 (Essigsäure aus Propionsäure). — Bae yer, B. **29**, 1908 (1896) Norpinsäure aus Pinsäure. ²⁾ J. Biol. Ch. **16**, 475 (1914).

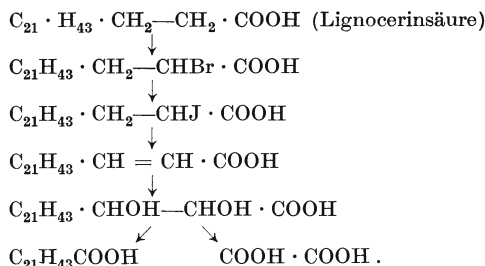
³⁾ Blaise, C. r. **138**, 697 (1904). — Le Sueur, Soc. **85**, 827 (1904).

⁴⁾ G. **34**, (2), 77 (1904); **35** (2), 132, 569 (1905).

⁵⁾ Finkelstein, B. **43**, 1528 (1910). ⁶⁾ Siehe S. 491. ⁷⁾ S. 494.

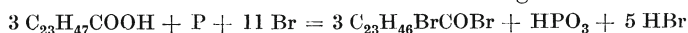
⁸⁾ S. 495 und Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1124 (1913).

⁹⁾ Hans Meyer, Brod und Soyka, M. **34**, 1122 (1913). — Eckert und Halla, M. **34**, 1818 (1913). ¹⁰⁾ Hans Meyer, Brod und Soyka, a. a. O.



Wenn die Lignocerinsäure normale Struktur hätte, so müßte die resultierende Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ mit Behensäure identisch sein, es wurde indessen eine isomere Säure erhalten.

Darstellung der α -Bromlignocerinsäure. Je 10 g trockne, feingepulverte Lignocerinsäure wurden mit der nach der Gleichung:



berechneten Menge trockenem, 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 sechsständigem 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 zusammenschmolzen 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.

Finkelstein¹⁾ 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 ein-

¹⁾ B. **43**, 1528 (1910).

gegossen 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 Rückstand wurde aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert, bis er den konstanten Schmelzpunkt 92° besaß.

In den niedrigsiedenden 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 Stehen in der Kälte wird 2 Stunden lang auf 80° erwärmt. Man läßt erkalten, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und löst den Braunstein durch Zusatz von Bisulfit.

Die abgeschiedenen, 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 allzu lange extrahieren, sondern muß, wenn der Extrakt merkliche Mengen Asche zu hinterlassen beginnt, aufhören und zur weiteren Reinigung das Lithiumsalz mit Thionylchlorid kochen. Dadurch wird die Säure als Chlorid in Lösung gebracht, während die noch vorhandenen Verunreinigungen verharzen und beim nachfolgenden Kochen mit Methylalkohol unlöslich zurückbleiben.

Der Ester wird wieder verseift und mit der abgeschiedenen 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 andere 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 1½ Stunden lang ozonhaltiger Sauerstoff hindurchgeleitet, bis beim Einleiten des Ozons keine weißen Nebel mehr auftraten.

Es wurde in Eiswasser gegossen und nach längerem Stehen 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 beschriebenen Weise mit 2proz. Permanganatlösung weiteroxydiert und lieferte nun leicht die Isobehensäure.

b) Verfahren von Crossley und Le Sueur¹⁾.

Die α -Bromfettsäureester werden mit Diäthylanilin oder Chinolin erhitzt. Dabei sollen Acrylsäureester entstehen, die in der beschriebenen Weise abgebaut werden könnten.

¹⁾ Soc. **75**, 162 (1899). — Siehe auch Volhard und Weinig, A. **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. 732.

Das Verfahren hat sich nicht allgemein bewährt¹⁾.

c) Reaktion von Krafft²⁾.

Durch Destillation einer Mischung des fettsauren und essigsuren 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 niedrigeren Homologen bis zur Caprinsäure herab erwiesen. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind sehr schlecht.

d) Reaktion von Dakin³⁾.

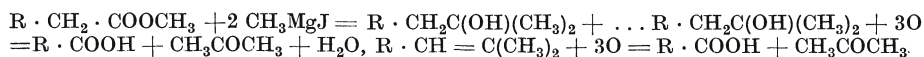
Bei der Destillation von fettsaurem Ammonium mit 3proz. Wasserstoff-superoxyd entstehen (neben niedrigeren Fettsäuren und Aldehyden) nach dem Schema:



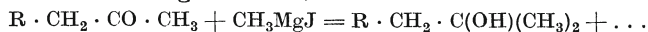
Ketone, die als Semicarbazone oder Paranitrophenylhydrazone isoliert und entsprechend weiter abgebaut werden können.

e) Abbau nach Barbier und Locquin⁴⁾.

Die Carboxylgruppe wird durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf den Methylester in eine tertiäre Alkoholgruppe verwandelt, die evtl. nach Umwandlung in den ungesättigten Kohlenwasserstoff oxydiert wird.



Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn man von den Ketonen ausgeht:



Die zweibasischen Säuren reagieren gleichzeitig an beiden Carboxylen.

4. Aldehyde der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CHO$ und $R \cdot R_1CHCHO$

lassen sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat enolisieren⁵⁾.

Die entstandenen Enolacetate $R \cdot CH : CHOCOCH_3$ resp. $R \cdot R_1C : CHOCOCH_3$ geben bei der Oxydation mit Ozon oder Permanganat im ersteren Fall eine Säure $RCOOH$, im letzteren ein Keton $RCOR_1$ ⁶⁾.

¹⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von Hans Meyer und Soyka. — Siehe auch Eckert und Halla, *M.* **34**, 1816 (1913). ²⁾ *B.* **12**, 1672 (1879); **15**, 1706 (1882).

³⁾ *J. Biol. Chem.* **4**, 221, 227, 235 (1908).

⁴⁾ *C. r.* **156**, 1443 (1913). — Bouvet, *Bull.* (4) **17**, 202 (1915). — Godchot, *C. r.* **171**, 797 (1920).

⁵⁾ Siehe S. 657. ⁶⁾ Semmler, *B.* **42**, 584, 962 (1909); **43**, 1890 (1910).

Dritter Teil

Qualitative und quantitative Bestimmung der wichtigsten Abbauprodukte

Im nachstehenden sind Angaben über den Nachweis und die Bestimmung folgender Substanzen gemacht:

Abbauprodukte der Eiweißkörper (S. 545).	Harnstoff (S. 585).
Äthylalkohol (S. 587).	Malonsäure (S. 587).
Ameisensäure (S. 567).	Methylalkohol (S. 587).
Anthracen (S. 577).	Monosaccharide (S. 588).
Benzoessäure (S. 578).	Oxalsäure (S. 593).
Benzol (S. 578).	Oxybenzoensäuren (S. 594).
Benzoldicarbonensäuren (S. 594).	Phthalsäuren (S. 594).
Benzoltricarbonsäuren (S. 579).	Protocatechusäure (S. 595).
Benzoltetracarbonsäuren (S. 580).	Pyridinmonocarbonensäuren (S. 595).
Bernsteinsäure (S. 580).	Pyridindicarbonensäuren (S. 596).
Blausäure (S. 581).	Pyridintricarbonsäuren (S. 597).
Buttersäuren (S. 582).	Pyridintetracarbonsäuren (S. 598).
Dioxybenzole (S. 583).	Toluylsäuren (S. 598).
Formaldehyd (S. 583).	Trioxybenzole (S. 598).

Abbauprodukte der Eiweißkörper.

Hydrolyse der Proteine durch Säuren
und Trennung der Aminosäuren durch die Estermethode¹⁾.

Für die praktische Hydrolyse kommen nur Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht. Letztere hat den Vorzug, daß sie nach beendigter Operation durch Bariumhydroxyd vollständig entfernt werden kann. Da aber diese Operation immerhin ziemlich unbequem ist, so wird man Schwefelsäure nur da anwenden, wo einzelne Produkte, wie besonders das Tyrosin und die Diaminotrioxydodekansäure, durch direkte Krystallisation aus wäßriger Lösung isoliert werden.

Nach E. Fischer wird die Spaltung am besten durch 12—15stündiges Kochen des Proteins mit der 5—6fachen Menge 25 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler bewerkstelligt. Die, wenn nötig, filtrierte, saure Flüssigkeit verdünnt man dann noch mit dem doppelten Volumen Wasser und fällt die Schwefelsäure durch Zusatz von Bariumcarbonat oder durch eine konzentrierte Lösung von Bariumhydroxyd. Schließlich muß der in Lösung gegangene Baryt durch Schwefelsäure genau gefällt werden. Damit Verluste an Aminosäuren ausgeschlossen werden, ist der massenhafte Niederschlag von Bariumsulfat stark abzunutschen und mehrmals mit Wasser auszukochen; dies ist besonders nötig, um das schwerlösliche Tyrosin völlig zu gewinnen.

¹⁾ Das Folgende hauptsächlich nach E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin, Springer (1906), 55ff.

Viel bequemer ist die Anwendung der Salzsäure: Man wird sie deshalb überall dort bevorzugen, wo es auf die Gewinnung von Tyrosin und ähnlichen Produkten nicht ankommt. Für die Ausführung der Hydrolyse wird der Proteinstoff mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) in einem Kolben übergossen, dann einige Zeit unter häufigem Umschwenken stehengelassen, wobei die meisten Proteine, u. a. auch die widerstandsfähigen Gerüstsubstanzen, wie Fibroin, Horn usw., schon zum großen Teil in Lösung gehen. Dann erwärmt man am Rückflußkühler bis zum Kochen und setzt diese Operation 5—6 Stunden fort. Dabei entweicht natürlich ein Teil der Salzsäure gasförmig, und schließlich bleibt eine Säure von ungefähr 25% zurück. In den meisten Fällen färbt sich die Lösung erst dunkelviolet und dann tief dunkelbraun. Häufig werden Huminsubstanzen oder fettsäureähnliche Massen ausgeschieden. Man filtriert deshalb die, wenn nötig, mit etwas Tierkohle aufgekochte Flüssigkeit nach dem Erkalten durch gehärtetes Papier oder Asbest und wäscht mit wenig Wasser nach. Die salzsaure Lösung wird entweder auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale oder besser unter vermindertem Druck in einem Kolben eingedampft. Enthält die Masse Glutaminsäure in größerer Menge, so empfiehlt es sich, sie direkt als Hydrochlorat abzuscheiden. Dazu sättigt man die sehr stark konzentrierte Lösung nochmals in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure und läßt einige Tage im Eisschrank stehen. Um den Krystallbrei filtrieren zu können, vermischt man ihn mit etwa dem gleichen Volumen eiskalten Alkohols, saugt ab und wäscht mit wenig eiskaltem Alkohol nach. Die salzsaure Glutaminsäure ist leicht durch Aufkochen der wäßrigen Lösung mit Tierkohle und abermalige Fällung mit gasförmiger Salzsäure zu reinigen.

Die salzsaure Mutterlauge, oder, bei Abwesenheit von größeren Mengen Glutaminsäure, die ursprüngliche salzsaure Lösung, dient für die Bereitung der Ester. Sie wird am besten unter geringem Druck möglichst stark eingedampft, dann der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen und gasförmige, trockne Salzsäure ohne Abkühlung, zuletzt sogar unter Erwärmen auf dem Wasserbad bis zur Sättigung eingeleitet. Auf 500 g Protein verwendet man $1\frac{1}{2}$ l Alkohol. Da bei der Veresterung ziemlich viel Wasser entsteht, das der Reaktion schädlich ist, so empfiehlt es sich, die salzsaure alkoholische Lösung unter stark vermindertem Druck (bei 15—30 mm) aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 50° geht, stark einzudampfen, den Rückstand wieder mit $1\frac{1}{2}$ l absolutem Alkohol zu übergießen und abermals mit Salzsäure zu sättigen. Eine zweite Wiederholung der ganzen Operation steigert noch die Ausbeute an Ester. Selbstverständlich kann man auch die Menge des Alkohols von vornherein größer wählen und kommt dann mit einmaliger Wiederholung der Veresterung aus. Wesentliche Zeitersparnis bedeutet dies aber nicht, weil das Sättigen der großen Flüssigkeitsmasse mit Salzsäure unbequem wird.

Enthält das Produkt größere Mengen von Glykokoll, so wird dieses jetzt am bequemsten als Esterchlorhydrat abgeschieden. Man läßt deshalb die mit Salzsäure gesättigte, alkoholische Lösung, am besten nach Einimpfen eines Kryställchens, 12 Stunden bei 0° stehen, wobei es vorteilhaft ist, die Krystallisation durch Umrühren oder durch Reiben der Glaswände zu befördern. Das salzsaure Salz wird in der Kälte abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt zur Reinigung. Das Präparat hat dann den Smp. 144° und kann durch die Analyse leicht identifiziert werden.

Um die Abscheidung zu vervollständigen, konzentriert man die Mutterlauge, sättigt wieder mit Salzsäure und läßt abermals nach Einimpfen unter häufigem Rühren mehrere Stunden in der Kältemischung stehen. Es gelingt so, den allergrößten Teil des Glykokolls zu entfernen, wodurch die spätere Fraktionierung der Ester sehr erleichtert wird. Bei kleinen Mengen von Glykokoll findet in dem komplizierten Gemisch keine Krystallisation statt; es läßt sich dann aber nach der Fraktionierung der Ester aus den ersten Destillaten als Esterchlorhydrat isolieren. Die vom Glykokollesterchlorhydrat abfiltrierte, salzsaure, alkoholische Lösung wird jetzt unter stark vermindertem Druck bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur aus dem Wasserbad möglichst stark verdampft; der Rückstand enthält die Hydrochlorate der übrigen Aminosäureester.

Nach Osborne und Jones¹⁾ läßt sich die Veresterung besser nach der Methode von Phelps und Tillotsohn²⁾ durchführen. Die konzentrierte Lösung der Aminosäurechloride wird in alkoholischer Salzsäure gelöst und Zinkchlorid als Katalysator zugesetzt. Die Lösung wird bei 100° gehalten und etwas salzsäurehaltige Dämpfe von absolutem Alkohol durch die Lösung geleitet. Das während des Prozesses entstehende Wasser wird sofort durch die Alkoholdämpfe entfernt, und die vollständige Veresterung erfolgt in kürzerer Zeit.

Foreman verwandelt die Aminosäuren zunächst in die Calciumsalze. Durch Zusatz von Alkohol zur konzentrierten wäßrigen Lösung werden Glutaminsäure und Asparaginsäure quantitativ ausgefällt³⁾.

Die gelöst gebliebenen Kalksalze werden in Bleisalze verwandelt, getrocknet, in absolutem Alkohol suspendiert und durch trockne Salzsäure verestert.

Man dampft im Vakuum von 15 mm bei 40° auf die Hälfte ein, versetzt mit gesättigtem, absolut-alkoholischem Ammoniak und verjagt den Alkohol bei 40° und 15 mm Druck.

Die Chlorhydrate der Ester werden in trockenem Chloroform aufgenommen, die Ester durch Schütteln mit trockenem Bariumoxyd in Freiheit gesetzt, das Chloroform bei 40° und 15 mm abgedampft, in absolutem Äther aufgenommen und nach E. Fischer fraktioniert⁴⁾.

Man kann die freien Ester nach E. Fischer entweder mit konzentriertem Alkali und Äther isolieren oder die Hydrochlorate in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumalkylat zersetzen.

1. Die erste Methode hat E. Fischer am häufigsten angewandt, weil dabei schon eine Entfernung des Tyrosins und der Diaminosäuren stattfindet. Man versetzt den dicken Sirup direkt in dem Destillationskolben, welcher der Bequemlichkeit halber nicht mehr als 250 g des ursprünglichen Proteins enthalten soll, mit dem halben Volumen Wasser und dem etwa 1½fachen Volumen Äther, kühlt in einer Mischung aus Eis und Kochsalz sorgfältig ab, fügt dann so viel starke Natronlauge hinzu, daß die freie Salzsäure neutralisiert ist, und endlich einen erheblichen Überschuß von fein gekörntem, festem Kaliumcarbonat.

Diese Operation hat den Zweck, die schwach basischen Ester der Asparagin- und Glutaminsäure, welche gegen freies Alkali besonders empfindlich sind, abzuscheiden. Nach gutem Durchschütteln wird der Äther abgegossen, durch neuen ersetzt und zu der wiederum sehr sorgfältig gekühlten Masse in

¹⁾ Am. J. Physiol. **26**, 212 (1910). ²⁾ Sill. (4) **24**, 194 (1907).

³⁾ Bioch. J. **9**, 463 (1914). ⁴⁾ Bioch. J. **13**, 378 (1919).

einzelnen Portionen 33 proz. Natronlauge und festes Kaliumcarbonat zugegeben. Nach jedesmaligem Zusatz wird kräftig umgeschüttelt, um das Alkali in der steifen Masse zu verteilen und den frei gewordenen Ester sofort in die ätherische Lösung überzuführen. Es ist vorteilhaft, den Äther mehrmals zu erneuern. Die Menge des Alkalis muß wenigstens so groß sein, daß sie zur Bindung sämtlicher Salzsäure ausreicht, und Kaliumcarbonat ist so viel zuzufügen, daß die Salzmasse einen dicken Brei bildet, denn nur dann werden die in Wasser äußerst leicht löslichen Ester der einfachen Aminosäuren ausgesalzen. Ganz besonders gilt das für die Fälle, wo Glykokoll, Alanin und Serin zu isolieren sind. Während der ganzen Operation soll die Temperatur des alkalischen Gemisches möglichst niedrig sein. Man erreicht das nur durch wiederholtes und kräftiges Schütteln in der Kältemischung.

Die vereinigten ätherischen Auszüge, welche braun gefärbt sind, werden etwa 15 Minuten mit Kaliumcarbonat geschüttelt, dann abgessen und einige Stunden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, da die übrigen Trockenmittel, wie Ätzkali, Kalium- und Bariumoxyd, oder selbst Kaliumcarbonat, bei längerer Einwirkung etwas Ester zersetzen.

Die Abscheidung der Ester aus dem rohen Gemisch der Hydrochlorate durch Alkali, Kaliumcarbonat und Äther hat, wie erwähnt, den Vorzug, daß dabei das Tyrosin, dessen Ester eine Alkaliverbindung bildet, und die Derivate der Diaminosäuren, die in Äther sehr schwer löslich sind, entfernt werden. Es hat aber andererseits den Nachteil, daß eine wechselnde Menge der gesuchten Ester durch das Alkali zerstört und deshalb der Extraktion durch Äther entzogen wird. Will man diesen Verlust wieder einbringen, so ist es nötig, die alkalische, mit großen Mengen Kaliumcarbonat durchsetzte Masse nach Abtrennung des Äthers mit Salzsäure zu übersättigen, dann einzudampfen, wobei man zeitweise das massenhaft auskrystallisierende Chlorkalium entfernt, schließlich den Rückstand mit Alkohol auszulaugen und die Veresterung sowie die Abscheidung der Ester durch Alkali zu wiederholen¹⁾. Auch hierbei tritt selbstverständlich wieder ein Verlust ein, der jetzt aber verhältnismäßig klein ist. Immerhin bringt diese Methode wegen der großen Masse von konzentrierten Salzlösungen viel lästige Arbeit mit sich.

2. In manchen Fällen, wo es auf die möglichst vollständige Gewinnung der Aminosäuren ankommt, scheint es deshalb bequemer zu sein, die Ester aus den Hydrochloraten nicht durch Alkali, sondern durch Natriumäthylat in Freiheit zu setzen. Man löst den durch starkes Verdampfen von überschüssiger Salzsäure möglichst befreiten dicken Sirup, der das Gemisch der salzsauren Ester enthält, etwa in der 5fachen Menge absolutem Alkohol, bestimmt in einer kleinen Quantität dieser Flüssigkeit den Chlorgehalt und fügt nun, ganz in der Kälte, eine ebenfalls gut gekühlte, etwa 3 proz. alkoholische Lösung von Natrium in berechneter Menge unter gutem Rühren zu. Dabei fällt eine erhebliche Menge Kochsalz aus, das abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen wird. Die alkoholische Lösung wird jetzt unter stark vermindertem Druck eingedampft. Da hierbei nicht unerhebliche Mengen von Aminosäureester in das Destillat gehen, so muß dieses für sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure verdampft werden, wobei die Hydrochlorate der Aminosäuren zurückbleiben. Die beim Verjagen des Alkohols

¹⁾ Einfacher ist es, den Carbonatbrei in absolutem Alkohol zu suspendieren und mit Chlorwasserstoffgas zu sättigen. Man filtriert und behandelt die alkoholische Lösung in der oben beschriebenen Weise.

hinterbleibenden Ester werden nun erst mit der Wasserstrahlpumpe und dann unter 0.5 mm Druck destilliert bis zu 160° Badtemperatur.

Der nicht destillierbare Rückstand ist hier viel reichlicher, weil er auch die Diaminosäuren, das Tyrosin und noch andere komplizierte Stoffe enthält, die bei der anderen Methode in der alkalisch-wäßrigen Flüssigkeit bleiben. Bei diesem Verfahren vermeidet man den Verlust von Estern durch Verseifung, aber es entstehen namentlich für die hochsiedenden Produkte größere Verluste bei der Destillation, weil das Estergemisch eine viel kompliziertere Zusammensetzung hat.

3. Methode von B. Pribram¹⁾. Nach diesem Verfahren werden die Ester mittels Ammoniak in Freiheit gesetzt.

Nach Abderhalden und Weil ist diese Methode den beiden von E. Fischer angegebenen gleichwertig²⁾.

Man geht folgendermaßen vor:

Das Filtrat vom Glykokollesterchlorhydrat wird nach abermaliger Veresterung unter vermindertem Druck eingeeengt, in einer starkwandigen Flasche mit getrocknetem Äther überschichtet und aus einer wäßrigen Ammoniaklösung unter gelindem Erwärmen mit der Luftpumpe scharf getrocknetes Ammoniakgas eingesaugt. Man trocknet in drei Türmen, die abwechselnd mit Calciumoxyd und Natronkalk gefüllt sind. Nach kurzer Zeit des Einleitens scheidet sich viel Salmiak ab und der Äther färbt sich bräunlich. Es wird ordentlich durchgeschüttelt, der Äther ab-, frischer Äther aufgegossen und wieder Ammoniak eingeleitet. Dies wird so lange durchgeführt, bis der Ammoniakgeruch auch nach dem Schütteln nicht mehr verschwindet und der Äther farblos bleibt.

Es empfiehlt sich, das Abdestillieren des Äthers bei etwas vermindertem Druck vorzunehmen, da dann die Hauptpartie des überschüssigen Ammoniaks gleich in die Pumpe geht. Aus dem Salmiakbrei lassen sich die übrigen Spaltungsprodukte leicht mit absolutem Alkohol herauslösen. Er wird zu diesem Zweck mit absolutem Alkohol gut durchgeschüttelt, wobei sich dieser dunkelbraun färbt und das Chlorammonium schließlich fast rein weiß zurückbleibt.

Bildung von Amidinen scheint so gut wie gar nicht vor sich zu gehen, soweit man aus den guten Esterausbeuten schließen kann.

Es ist praktisch, vor der eigentlichen Esterdestillation eine eigene Alkoholfraktion bis ca. 45° aufzufangen, die auch etwas Glykokollester enthalten kann.

Weitere Verfahren zur Isolierung der Ester haben Levene³⁾ (Bariumhydroxyd), sowie Zelinsky, Annenkoff und Kelikoff⁴⁾ (Bleioxyd) vorgeschlagen. Sie haben sich nicht allgemein einbürgern können.

Die Estermethode kann auch mit der Gewinnung des Tyrosins und der Diaminosäuren kombiniert werden. Man bewirkt dann die Hydrolyse mit Schwefelsäure, scheidet, wie oben beschrieben, das Tyrosin durch Krystallisation ab, fällt aus dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure, entfernt aus der abermals filtrierten Lösung den Überschuß der Phosphorwolframsäure mit Baryt, dann den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure und verarbeitet das letzte Filtrat nach der Estermethode.

¹⁾ M. **31**, 52 (1910). ²⁾ Z. physiol. **74**, 466 (1911).

³⁾ Levene und Alsberg, J. Biol. Ch. **2**, 128 (1906). — Levene und van Slyke, Bioch. **13**, 441 (1908). ⁴⁾ Z. physiol. **73**, 461 (1911).

Bei diesem komplizierten Verfahren ist aber darauf zu achten, daß dem Tyrosin außer Diaminotrioxydodekansäure auch wechselnde Mengen der schwer löslichen Monoaminosäuren, insbesondere Leucin, beigemischt sein können, ferner, daß durch Phosphorwolframsäure auch leicht ein Teil der Monoaminosäuren gefällt wird, wenn die Lösung nicht sehr verdünnt ist, und daß endlich das Absaugen und Auswaschen des Phosphorwolframat-Niederschlages mit besonderer Sorgfalt, am besten unter Anwendung von Pressen, geschehen muß, weil er leicht erhebliche Mengen von Mutterlauge in sich schließt.

Aus allen diesen Gründen wird man die kombinierte Methode nur dann anwenden, wenn Mangel an Untersuchungsmaterial zur Sparsamkeit zwingt. In allen anderen Fällen ist es ratsam, die Prüfung auf Tyrosin, Diamino- und Monoaminosäuren in drei getrennten Operationen vorzunehmen.

Fraktionierte Destillation der Aminosäureester.

Das durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Druck der Strahlpumpe vom Äther möglichst befreite Gemisch der Ester wird unter demselben Druck mit gleichzeitiger Erhitzung im Wasserbad weiter destilliert und in etwa drei Fraktionen (bis 60°, bis 80° und bis 100° Badtemperatur) geteilt. Die Destillation wird jetzt unter etwa 0.5 mm Druck fortgesetzt¹⁾, bis bei der Temperatur des siedenden Wassers nichts mehr übergeht. Man ersetzt dann das Wasserbad durch ein Ölbad und destilliert in 2—3 Fraktionen, bis die Temperatur des Bades auf 160° gestiegen ist. Es ist jetzt vorteilhaft, die Gesamtmenge der Ester, die bis 100° destilliert sind, unter etwa 10 mm Druck über freier Flamme nochmals zu fraktionieren und dabei die Temperatur der Dämpfe als Maßstab für die Scheidung zu benutzen. Die Zahl der Fraktionen und die Temperaturintervalle hängen selbstverständlich von der Zusammensetzung des Gemisches ab. Im allgemeinen wird man mit 4 Fraktionen zwischen 40° und 100° auskommen. Sie enthalten außer kleinen Mengen von Glykokollester das Alanin, das Prolin, die α -Aminovaleriansäure, den allergrößten Teil des Leucins und das Isoleucin. In dem Teil, der unter 0.5 mm Druck über 100° siedet, sind hauptsächlich enthalten: die Ester der Asparaginsäure und Glutaminsäure, fast die gesamte Menge des Phenylalanins, ferner des Serins, zuweilen der Pyrrolidincarbonsäure als Zersetzungsprodukt des Glutaminsäureesters und Produkte unbekannter Zusammensetzung.

In dem Destillationsrückstand, der ein dunkles, zähes, in der Kälte meist glasartig erstarrendes Öl ist, finden sich neben unbekanntem Stoffen wechselnde Mengen von Diketopiperazinen, z. B. Leucinimid.

Nochmalige Fraktionierung der bei 0.5 mm über 100° siedenden Ester hat keinen besonderen Wert. Sehr vorteilhaft ist dagegen die Abscheidung des Phenylalaninesters. Man versetzt das Gemisch der Ester (Sdp. 100 bis 130°) mit der 4—5fachen Menge Wasser; ist wenig Phenylalanin vorhanden, so findet fast klare Lösung statt, da die Ester der Asparagin- und Glutaminsäure und des Serins, sowie anderer Oxyaminosäuren in Wasser leicht löslich sind. Ist die Menge des Phenylalanins größer, so bleibt der Ester zum Teil ölig in der wäßrigen Lösung suspendiert. Unter allen Umständen schüttelt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Äther, trennt die ätherische Schicht ab und schüttelt sie dreimal hintereinander mit dem gleichen Volumen Wasser. Dadurch werden die Ester von Asparagin- und Glutaminsäure, die

¹⁾ Siehe S. 84f.

von dem Äther aufgenommen wurden, wieder entfernt und beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt jetzt der Phenylalaninester schon ziemlich rein zurück.

Ein anderes wertvolles Trennungsverfahren beruht auf der Unlöslichkeit des Serinesters in Petroläther. Versetzt man also die Fraktion, die ihn enthält, mit einigen Prozenten Wasser und dann mit dem 5–8fachen Volumen Petroläther, so scheidet er sich als Öl ab, während Leucin, Phenylalanin und der größte Teil des Asparagin- und Glutaminsäureesters in Lösung bleiben. Man kann den ausgeschiedenen Serinester noch mehrmals mit Petroläther durchschütteln, um die obenerwähnten Beimengungen möglichst zu entfernen, und benutzt schließlich das Präparat zur Gewinnung von Serin.

Nachdem die Trennung der Ester bis zu diesem Punkte durchgeführt ist, müssen sie in die Aminosäuren zurückverwandelt werden. Das geschieht für die Fraktionen, die unter 100° sieden, durch mehrstündiges Kochen mit der 5fachen Menge Wasser am Rückflußkühler. Das Ende der Verseifung erkennt man an dem Verschwinden der alkalischen Reaktion. Bei der Fraktion, die große Mengen Leucin enthält, findet während der Operation die Abscheidung der schwer löslichen Aminosäure statt.

Die Verseifung derjenigen Fraktion, die Glutamin- und Asparaginsäure enthält, geschieht durch Bariumhydroxyd, weil beim Kochen mit Wasser die Reaktion bei der Bildung von sauren Estern stehenbleibt, deren Anwesenheit die Erkennung der Aminosäuren erschwert. Man versetzt also die wäßrige Lösung der betreffenden Ester, die nach der Abtrennung des Phenylalaninesters resultiert, mit einem Überschuß einer ziemlich konzentrierten Lösung von Bariumhydroxyd und erhitzt 1–1½ Stunden auf dem Wasserbad. Sind größere Mengen von Asparaginsäure vorhanden, so fällt bei dieser Operation asparaginsaures Barium aus, das in der Regel zum großen Teil aus Racemkörper besteht. Man kann diesen Niederschlag filtrieren und daraus direkt die Asparaginsäure in bekannter Weise isolieren. Die wäßrige Lösung wird mit Schwefelsäure genau vom Baryt befreit und am besten unter vermindertem Druck eingedampft.

Die Verseifung des Phenylalaninesters geschieht endlich durch ein- bis zweimaliges Abrauchen mit starker Salzsäure. Man erhält dabei das salzsaure Salz, das leicht durch Krystallisation aus starker Salzsäure gereinigt werden kann.

Trennung und Erkennung der einzelnen Monoaminosäuren¹⁾.

Glykokoll. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Für seine Erkennung ist die Abscheidung als Esterchlorhydrat bei weitem das beste Mittel. Größere Mengen können so direkt aus dem Gemisch der rohen Ester, wie oben beschrieben, krystallisiert werden. Kleinere Mengen findet man erst nach der Fraktionierung der Ester in dem ersten Anteil oder auch in den Partien der Ester, die beim Abdampfen des Äthers und Alkohols mit übergehen. Auch die kleinen Mengen von Glykokoll, die noch dem Alanin anhaften können, wenn es aus dem Ester regeneriert ist, werden immer am besten

¹⁾ Nachweis und Bestimmung der Aminosäuren durch Überführung in die Betaine mit Dimethylsulfat: Engeland, B. **42**, 2962 (1909). — Z. f. Biol. **63**, 470 (1914). — Extraktion der Aminosäuren mit Butylalkohol: Dakin, Bioch. J. **12**, 290 (1918). — B. und O. Johns, J. Biol. Ch. **40**, 435 (1919).

in Form des Esterchlorhydrats abgeschieden. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren des Salzes aus heißem, absolutem Alkohol liefert ein reines Präparat, das durch den Schmelzpunkt 144° (korrigiert 145°) und die Analyse leicht identifiziert werden kann.

Das Verfahren gestattet auch eine annähernde quantitative Bestimmung der Aminosäure, das um so bessere Resultate liefert, je größer die Menge des Glykokolls ist. Nach besonderen Kontrollversuchen¹⁾ gelingt es, bei Anwesenheit von 20% Glykokoll im Protein etwa $\frac{4}{5}$ desselben als Esterchlorhydrat aus dem Gemisch der salzsauren Ester abzuscheiden, und von dem Reste findet man dann noch eine nicht unerhebliche Menge bei der späteren Fraktionierung der freien Ester. Das Esterchlorhydrat hat die Formel $C_4H_{10}O_2NCl$ und enthält 53.8% Glykokoll.

Man kann das Glykokoll auch als Pikrat bestimmen²⁾, etwa in Mischung mit Alanin.

Man löst in wenig heißem Wasser und fügt das gleiche Volum alkoholischer Pikrinsäure zu. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Verbindung wird aus Wasser in schwach gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 190° erhalten.

Alanin. CH_3CHNH_2COOH .

Es findet sich vorzugsweise in der Fraktion der Ester, die bei 10 mm Druck von $40-60^{\circ}$ siedet, und kann nach der Verseifung mit Wasser in der Regel durch fraktionierte Krystallisation rein gewonnen werden, besonders, wenn seine Menge relativ bedeutend ist. Manchmal enthalten die ersten Krystallisationen noch etwas Leucin oder Aminovaleriansäure. Aus den späteren Fraktionen pflegt aber das Alanin ziemlich rein herauszukommen, vorausgesetzt, daß vorher das Glykokoll sorgfältig abgeschieden war. Ist das nicht der Fall, so empfiehlt es sich, hier nochmals zu verestern und die Abscheidung des Glykokolls als Esterchlorhydrat zu wiederholen. Die salzsaure Mutterlauge wird dann mit Wasser verdampft, aus dem Hydrochlorat die freie Aminosäure durch Kochen mit Bleioxyd in Freiheit gesetzt und durch Krystallisation gereinigt. In den Mutterlaugen kann auch Prolin enthalten sein, das die Gewinnung der letzten Anteile von Alanin erschwert. Es ist dann am besten, die wäßrige Lösung ganz zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit der 5—10fachen Menge absolutem Alkohol sorgfältig auszukochen. Selbstverständlich kann man diese Operation auch von vornherein vornehmen, ohne sich erst mit der fraktionierten Krystallisation zu bemühen. Ob die eine oder andere Modifikation ratsam ist, hängt von den Mengenverhältnissen der Aminosäuren ab und muß in jedem einzelnen Falle geprüft werden. Das Alanin wird am besten durch die Analyse identifiziert, nachdem eine vorläufige Kontrolle durch den Schmelzpunkt stattgefunden hat.

Die rohe Aminosäure ist stets ein Gemisch von optisch-aktiver und racemischer Form. Bei der optischen Prüfung in salzsaurer Lösung findet man deshalb in der Regel eine geringere Drehung, als dem reinen salzsauren d-Alanin ($[\alpha]_D^{200} = +10.3^{\circ}$) entspricht. Nur wenn die Menge der aktiven Aminosäure recht groß ist, wie bei der Seide, gelingt es, sie durch Krystallisation aus Wasser

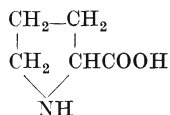
¹⁾ E. Fischer, Z. physiol. **35**, 229 (1902).

²⁾ Levene, J. Biol. Ch. **1**, 413 (1906). — Zur Identifizierung des Glykokolls ist auch seine Überführung in Hippursäure (Smp. 188°) sehr geeignet. Siehe Kossel und Edlbacher, Z. physiol. **107**, 49, 51 (1919).

³⁾ E. Fischer, B. **39**, 464 (1906).

rein abzuscheiden. Will man noch weitere Beweise für das Vorliegen von Alanin haben, so empfiehlt sich die Darstellung der Benzoylverbindung mit Bicarbonat und Benzoylchlorid und deren Analyse. Dabei ist aber zu beachten, daß der Schmelzpunkt des Präparates unscharf sein kann, da es ein Gemisch von optisch-aktiver und racemischer Form zu sein pflegt.

Prolin (Pyrrolidin- α -Carbonsäure).



Es ist im Wasser sehr leicht löslich und findet sich hauptsächlich in der Fraktion, die Leucin und Aminovaleriansäure enthält, ist aber in kleiner Menge auch dem Alanin beigemischt. Man erhält es, indem man die wäßrigen Lösungen der Fraktionen eindampft, eventuell unter Abfiltrieren der auskristallisierenden Partien, und dann den trocknen Rückstand in zerkleinertem Zustand mehrmals mit der 5fachen Menge absolutem Alkohol sorgfältig auskocht. Die alkoholischen Auszüge von den verschiedenen Fraktionen werden vereinigt, zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand abermals mit der 5fachen Menge absolutem Alkohol gekocht. Dabei bleibt in der Regel wieder eine kleine Menge von gewöhnlichen Aminosäuren zurück. Das Eindampfen der alkoholischen Lösung und die Wiederaufnahme mit Alkohol muß eventuell nochmals wiederholt werden. Man erhält jetzt ein Präparat, das zum größten Teil aus Prolin besteht, aber wieder ein Gemisch von aktiver und racemischer Form ist. Um diese zu trennen, löst man die Masse in Wasser und kocht bis zur Sättigung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit überschüssigem, gefällttem Kupferoxyd. Das tiefblaue Filtrat wird auf dem Wasserbad verdampft und der zerkleinerte Rückstand zweimal mit der 5fachen Menge heißem, absolutem Alkohol sorgfältig ausgelaugt. Dabei bleibt der größte Teil des racemischen Prolinkupfers ungelöst, und aus dem heißen Filtrat scheidet sich häufig noch eine kleine Menge des Salzes ab. Dieses Kupfersalz kann jetzt in der Regel durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser völlig gereinigt und durch die Analyse (Gehalt an Krystallwasser und Kupfer) identifiziert werden. Qualitativ erkennt man schon längst vorher das Prolin an dem charakteristischen Geruch von Pyrrolidin, der sich beim Eindampfen des Kupfersalzes kundgibt. In der alkoholischen Mutterlauge ist das Kupfersalz des aktiven Prolins. Es wird nach dem Verdampfen des Alkohols in Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Das Prolin muß sich jetzt in absolutem Alkohol klar lösen; ist das nicht der Fall, so enthält es noch gewöhnliche Aminosäuren. Man kann das Prolin aus der alkoholischen Lösung oder durch Pyridin aus der konzentrierten, wäßrigen Lösung krystallinisch abscheiden und den Schmelzpunkt bestimmen. Bequemer aber als die Isolierung der reinen Verbindung ist die Darstellung ihres Phenylhydantoin¹⁾, das einen konstanten Schmelzpunkt (144° korrigiert) besitzt und deshalb leicht zu identifizieren ist.

Die quantitative Bestimmung des Prolins ist ziemlich roh; sie gibt aber trotzdem vergleichbare Zahlen, wenn man das in Alkohol völlig lösliche Produkt nach sorgfältigem Trocknen wägt; denn der kleine Fehler, den man infolge der Verunreinigungen nach oben macht, dürfte ungefähr kompensiert

¹⁾ Z. physiol. **33**, 168 (1901).

sein durch die Verluste, die bei der Isolierung und Fraktionierung der Ester entstehen. Genauer ist natürlich die Wägung des racemischen Prolinkupfers, aber sie hat keine Bedeutung, da das Verhältnis von Racemkörper und aktiver Aminosäure wechselt und es nur auf die Gesamtausbeute an Prolin ankommt. Diese wird deshalb in der Regel nach dem Gewicht des in Alkohol völlig löslichen rohen Präparates angegeben.

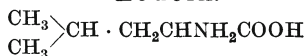
Valin. (α -Aminovaleriansäure.)



Sie findet sich zusammen mit dem Leucin in den Fraktionen der Ester, die bei 60—90° sieden, und ihre Abscheidung ist so schwierig, daß sie meist mißlingt, wenn nur kleinere Mengen vorhanden sind. Für ihre Isolierung hat E. Fischer die fraktionierte Krystallisation der freien Aminosäuren und des Kupfersalzes in wechselnder Reihenfolge benutzt. Eine Vorschrift zu geben, die für alle Fälle paßt, ist nicht möglich, da die Verhältnisse mit den Mengen zu sehr wechseln. Für die Identifizierung kommt in erster Linie die Elementaranalyse, dann aber auch das Drehungsvermögen in salzsaurer Lösung in Betracht. Am leichtesten ist die Abscheidung bei der Hydrolyse des Horns gelungen¹⁾. Aber selbst in diesem Falle war es sehr schwer zu sagen, daß das Produkt absolut rein sei. Die Aminosäure hat in salzsaurer Lösung ein wesentlich stärkeres Drehungsvermögen als das Leucin. Ihre Trennung von dem Leucin wird besonders durch den Umstand erschwert, daß sie mit jenem Mischkrystalle bildet und daß solche Mischkrystalle auch bei den Kupfersalzen der beiden Aminosäuren existieren²⁾. Die Aminovaleriansäure ist in kleinerer Menge auch in der Fraktion des Alanins enthalten und sie geht endlich beim Auskochen des Prolins mit Alkohol in kleiner Menge in Lösung. Leichter wird die Isolierung der α -Amino-isovaleriansäure, wenn man das Gemisch mit Leucin zuvor racemisiert, wie es Seite 555 beschrieben wird, und in diesem Fall empfiehlt es sich, die durch Krystallisation möglichst gereinigte Aminosäure noch in das Phenylhydantoin umzuwandeln³⁾.

Leichter als bei den gewöhnlichen Proteinen ist nach den Beobachtungen von Kossel und Dakin⁴⁾ die Isolierung der Aminovaleriansäure bei einzelnen Protaminen, wie dem Salmin, weil hier das Leucin fehlt.

Leucin.



Es findet sich hauptsächlich in den Fraktionen der Ester, die bei 10 mm Druck von 70—90° sieden. Da die Menge des Leucins bei den meisten Proteinen verhältnismäßig groß ist, so gelingt es in der Regel leicht, durch Krystallisation der aus den Estern regenerierten Aminosäuren Präparate in erheblicher Menge zu gewinnen, welche die Zusammensetzung des Leucins haben; es handelt sich dabei immer um das l-Leucin, das in salzsaurer Lösung nach rechts dreht. Sobald man aber die Präparate optisch untersucht, findet man, daß sie keineswegs einheitlich sind. Bei den schwer-

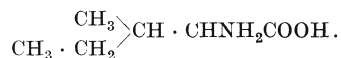
¹⁾ E. Fischer und Dörpinghaus, Z. physiol. **36**, 469 (1902).

²⁾ Z. physiol. **33**, 162 (1901).

³⁾ E. Fischer, Z. physiol. **33**, 160 (1901); **36**, 470 (1902).

⁴⁾ Z. physiol. **40**, 565 (1903).

löslichen Fraktionen ist häufig das Drehungsvermögen zu gering, weil relativ viel Racemkörper vorhanden ist, und bei den leichter löslichen wird das Drehungsvermögen häufig zu hoch gefunden infolge eines Gehaltes an d-Isoleucin



Erheblich leichter wird die Gewinnung von reinem Leucin aus Proteinen, wenn man auf die Isolierung der aktiven Substanzen verzichtet und das zu trennende Gemisch der Aminosäuren zuvor vollständig racemisiert. Das geschieht in der von E. Schulze vorgeschlagenen Weise durch Erhitzen mit Baryt auf 160—180°. Bei größerer Menge wird diese Operation im Autoklaven ausgeführt und als Gefäß ein Porzellanbecher benutzt, der von dem Baryt bei der hohen Temperatur viel weniger als Glas angegriffen wird. Da das Leucin auch bei Gegenwart von Baryt in Wasser nicht leicht löslich ist, werden in der Regel auf 1 Teil der rohen Aminosäure 20 Teile Wasser und 2—3 Teile krystallisiertes Barythydrat verwendet. Beim 24stündigen Erhitzen auf 170—175° ist die Racemisierung sicher vollständig. Der Baryt wird aus der wäßrigen Lösung am bequemsten durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt; dabei ist aber zu beachten, daß das racemische Leucin selbst in heißem Wasser keineswegs leicht löslich ist. Die Ausfällung des Baryts geschieht deshalb am besten in recht verdünnter und heißer Lösung. Beim Eindampfen der vom Bariumcarbonat filtrierten Flüssigkeit krystallisiert zuerst das schwerlösliche, racemische Leucin, das durch die Überführung in das Phenylhydantoin bzw. die Benzoyl- oder die Benzolsulfosäureverbindung sicher identifiziert werden kann, da alle diese Derivate bestimmte Schmelzpunkte haben. Die dem ursprünglichen Produkt beigemengte Aminovaleriansäure ist in der racemischen Form in Wasser viel leichter löslich und findet sich deshalb in den Mutterlaugen. Das gleiche scheint für das Isoleucin zuzutreffen.

Aus der eben geschilderten Schwierigkeit, reines Leucin (besonders in der aktiven Form) aus dem Gemisch der Aminosäuren abzuscheiden, ergibt sich schon, daß von einer genauen quantitativen Bestimmung dieser Aminosäure nicht die Rede sein kann.

Trennung der Leucinfraction nach Levene und Van Slyke¹⁾.

Diese Methode beruht auf der Ausfällung des Leucins und Isoleucins als Bleiverbindung aus ihrer ammoniakalischen Lösung und der nachfolgenden Trennung dieser beiden Aminosäuren mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer Kupfersalze in Methylalkohol.

Die Mischung wird sorgfältig analysiert und die Menge von Leucin + Isoleucin aus dem Gehalt an Kohlenstoff berechnet:

Leucin und Isoleucin enthalten	54.92% C	Differenz = 3.68%
Valin enthält	51.24% C	
Prozent Kohlenstoff — 51.24		
3.68		= Prozent der Leucinisomeren in der Mischung.

Die Mischung wird pulverisiert, in sieben Teilen Wasser suspendiert und das Wasser bis zum Siedepunkt erhitzt; pro Gramm der Substanz werden 1.5 ccm konzentrierter Ammoniaklösung zugesetzt. Der Kolben wird nun

¹⁾ J. Biol. Ch. **6**, 391, 419 (1909). — Plimmer - Matula, Eiweißkörper, Steinkopf (1914), 26.

verschlossen und geschüttelt, so daß die Aminosäuren in Lösung gehen; wenn nötig, kann die Lösung nochmals erhitzt werden. Man setzt nun 4 ccm einer 1.1 M. Bleiacetatlösung (spez. Gewicht = 1.254 bei 20° C) pro Gramm Leucin und Isoleucin langsam unter gründlichem Umrühren zur Lösung zu. Die Lösung wird dann in Eiswasser gekühlt und nach 1—2 Stunden, je nach der Menge des Niederschlages, durch einen Buchnertrichter oder einen Goochtiegel filtriert. Die feste Masse wird niedergepreßt, um die Mutterlauge möglichst vollständig zu entfernen, und nun zunächst mit 90proz. Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Merkwürdig ist, daß die Anwesenheit von Valin die Trennung der Bleisalze der Isomeren des Leucins begünstigt.

Wenn das Verhältnis der Isomeren : Valin kleiner als 2 : 1 ist, erfolgt die Fällung nicht so vollständig. In diesen Fällen soll weniger von der Bleiacetatlösung verwendet (3.7 ccm) und das Filtrat im Vakuum eingengt werden, bis der Prozentgehalt des Valins 10% erreicht. Es wird nun wieder Ammoniak zugesetzt und der Niederschlag wie zuvor behandelt. Es ist empfehlenswert, das Filtrat nach Abscheidung des Valins nochmals in obiger Weise zu behandeln.

Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung bis zur Trockne eingedampft.

Der Trockenrückstand wird zur Extraktion der Essigsäure und des Ammoniumacetats mit einer Alkohol-Äthermischung (3 : 1) behandelt. Die kleine, in Lösung gehende Menge von Valin wird durch abermaliges Eindampfen und Extraktion des Trockenrückstandes mit Alkohol und Äther wiedergewonnen.

Im allgemeinen bleibt reines Valin zurück.

Zeigt die Analyse die Gegenwart von Leucin an, so muß die obige Behandlung wiederholt werden.

Die Reinheit der Bleisalze von Leucin und Isoleucin wird durch Analyse geprüft. Dies geschieht durch Auflösen von ungefähr 0.3 g der Substanz in 5 ccm Normalsalpetersäure in einem 100 ccm fassenden Becherglas und Ausfällung des Bleis durch 5 ccm Normalschwefelsäure und nachfolgenden Zusatz von 50 ccm absolutem Alkohol. Das rasch in körniger Form fallende Bleisulfat wird nach ungefähr 15 Minuten in einem Goochtiegel gesammelt und mit 95proz., mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol gewaschen. Der Tiegel wird in einen anderen gesetzt und, behufs Vertreibung des Alkohols, zunächst schwach, dann aber unter der vollen Flamme des Bunsenbrenners 10 Minuten lang stark erhitzt.

Ist der Bleigehalt infolge Verunreinigung mit dem Bleisalz des Valins zu hoch, so reinigt man die Mischung, indem man sie nach gründlichem Zerpulvern in 5 Teilen heißen Wassers + $\frac{1}{4}$ Teil Eisessig löst und durch Zusatz von 0.5 ccm konzentriertem Ammoniak pro Gramm des Salzes wieder ausfällt. Der Niederschlag wird gesammelt und in der oben für den Fall, daß wenig Valin vorhanden ist, angegebenen Weise behandelt.

Die letzten Anteile der gemischten Leucine werden durch Wiederholung des ganzen Prozesses wiedergewonnen.

Trennung von Leucin und Isoleucin.

Die gemischten Bleisalze werden in 15—20 Teilen heißen Wassers + $\frac{1}{4}$ Teil Eisessig gelöst und Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet. Das nach

Abfiltrieren des Bleisulfids erhaltene Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und Äther zum Zweck der Entfernung der Essigsäure gewaschen.

Da gezeigt worden ist, daß diese Mischungen beim Erhitzen mit Essigsäure keinerlei Racemisierung unterliegen, kann die Zusammensetzung der Mischung durch Bestimmung der Drehung in 20 proz. Salzsäure ermittelt werden:

$$\begin{array}{l} \text{d-Isoleucin hat eine Drehung von } (\alpha)_{20}^D = + 37.4^\circ \\ \text{l-Leucin hat eine Drehung von } (\alpha)_{20}^D = + 15.6^\circ \end{array} \quad \text{Differenz} = 21.8^\circ$$

$$\text{Daher ist der Prozentsatz von d-Isoleucin} = 100 \times \frac{\alpha - 15.6}{21.8}$$

$$\text{der Prozentsatz von l-Leucin} = 100 \times \frac{37.4 - \alpha}{21.8}$$

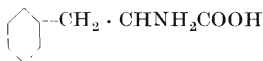
Aus dem Gewichte des Aminosäuregemisches und diesen Angaben kann die Menge jeder einzelnen Isomere berechnet werden.

Die gemischten Isomeren werden durch Kochen mit überschüssigem Kupferoxyd in ihre Kupfersalze verwandelt; man kocht gründlich mit Wasser, um die letzten Spuren des Kupfersalzes des Leucins zu entfernen, das blaßblau gefärbt und sehr unlöslich ist

Die Lösung der Kupfersalze wird im Vakuum zur Trockne gedampft. Die trocknen und pulverisierten Kupfersalze werden im Schüttelapparat mit 94 proz. Methylalkohol geschüttelt. Das unlösliche Kupfersalz des Leucins wird abfiltriert und mit dem Lösungsmittel gewaschen. Das lösliche Kupfersalz des Isoleucins kann noch mit etwas Kupfersalz des Leucins verunreinigt sein. Es wird daher mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wieder in das Kupfersalz umgewandelt und nochmals mit Methylalkohol extrahiert. Sowohl Leucin als Isoleucin werden in der gewöhnlichen Weise aus ihren Kupfersalzen hergestellt und aus Wasser umkrystallisiert.

Ihre Identifizierung geschieht durch Elementaranalyse, Bestimmung der Drehung und Bestimmung des Kupfers in ihren Kupfersalzen.

Phenylalanin.



Die beschriebene Abtrennung seines Esters ist so vollständig, daß die Reinigung keine Schwierigkeiten bietet. Es genügt, das durch Verseifung mit Salzsäure erhaltene Hydrochlorat einmal aus starker Salzsäure umzukrystallisieren, dann mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak zu verdampfen, aus dem Rückstand das Chlorammonium mit wenig eiskaltem Wasser wegzulaugen und die Aminosäure aus der heißen, wäßrigen Lösung durch Alkohol zu fällen. Dieses Präparat gibt in der Regel bei der Elementaranalyse scharf stimmende Werte; es ist aber gleichfalls ein Gemisch von aktiver und racemischer Form. Eine sehr scharfe qualitative Probe auf Phenylalanin beruht auf der Umwandlung in Phenylacetaldehyd¹⁾. Man löst die Aminosäure in verdünnter Schwefelsäure, fügt einen Überschuß von Kaliumpyrochromat zu und kocht, wobei der sehr charakteristische Geruch des Aldehyds sich bald bemerkbar macht. Die Probe kann auch mit recht kleinen Mengen ausgeführt werden.

¹⁾ E. Fischer, Z. physiol. **33**, 174 (1901).

Für die quantitative Bestimmung des Phenylalanins wird direkt das beim Verdampfen des Esters mit Salzsäure hinterbleibende Rohprodukt gewogen, da bei sorgfältiger Ausführung der Estertrennung keine anderen Aminosäuren zugegen sind. Selbstverständlich haftet der Bestimmung der Fehler an, der durch Verluste bei der Isolierung und Fraktionierung der Ester entsteht. Will man der Sicherheit halber noch ein Derivat des Phenylalanins von festem Schmelzpunkt darstellen, so empfiehlt es sich, die Aminosäure zu racemisieren und in die Phenylisocyanatverbindung bzw. deren Hydantoin umzuwandeln¹⁾.

Asparaginsäure. $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Bei der Trennung der Ester bleibt sie schließlich gemischt mit Glutaminsäure und Serin, und bei der oben geschilderten Verseifung dieser Ester mit Barythydrat scheidet sich häufig ein Teil der Asparaginsäure als schwer lösliches Bariumsalz aus. Seine Umwandlung in die freie Säure und deren völlige Reinigung durch Krystallisation bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Wie schon erwähnt, ist die aus dem Bariumsalz gewonnene Säure hauptsächlich Racemkörper. Um den in Lösung gebliebenen Teil der Asparaginsäure zu gewinnen, fällt man den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und verdampft dann die Flüssigkeit. Ist verhältnismäßig viel Asparaginsäure zugegen, so scheidet sie sich langsam krystallinisch ab und kann dann durch Umlösen aus heißem Wasser gereinigt werden. Häufig ist sie durch Glutaminsäure verunreinigt, von der man sie durch starke Salzsäure, in der das Glutaminsäurechlorhydrat schwer löslich ist, trennen muß. Auch Serin kann die Isolierung der Asparaginsäure erschweren; es ist dann vorteilhaft, die Trennung von Asparaginsäure und Serin schon bei den Estern mit Petroläther vorzunehmen. Charakteristisch ist für die Asparaginsäure einerseits das ziemlich schwer lösliche Kupfersalz und andererseits der ausgesprochen saure Geschmack, wodurch sie sich namentlich von der Glutaminsäure und selbstverständlich auch von den einfachen Aminosäuren unterscheidet.

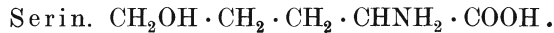
Glutaminsäure. $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Bei größerer Menge ist es durchaus ratsam, sie direkt nach der Hydrolyse des Proteins mit Salzsäure als schwer lösliches Hydrochlorat abzuscheiden, wie zuvor ausführlich beschrieben wurde. Der Rest der Säure findet sich nach der Trennung durch die Ester bei der Asparaginsäure, und es ist in den meisten Fällen angezeigt, hier die Abscheidung durch starke Salzsäure zu wiederholen. Man löst das rohe Gemisch der beiden Säuren in wenig starker Salzsäure, läßt erkalten, sättigt, wenn nötig, noch mit gasförmiger Salzsäure und läßt dann in Eis oder auch in einer Kältemischung 1—2 Stunden stehen. Ist auch nur wenig Glutaminsäure zugegen, so fällt sie als Hydrochlorat aus, das auf Asbest abgesogen und durch Umkrystallisieren aus sehr starker Salzsäure gereinigt wird. Um daraus die freie Glutaminsäure zu gewinnen, löst man in wenig Wasser und fügt die zur Bindung der Salzsäure gerade ausreichende Menge titrierter Alkalilauge zu. Die in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Glutaminsäure scheidet sich dann bei genügender Konzentration krystallinisch ab. Um aus dem Filtrat von der salzsauren Glutaminsäure die Asparaginsäure und andere Aminosäuren zu gewinnen, verdampft man dasselbe, löst den Rück-

¹⁾ E. Fischer, Z. physiol. **33**, 173 (1901).

stand in Wasser und entfernt durch Kochen mit Bleioxyd in der bekannten Weise das Chlor. Die Reinigung der Glutaminsäure als Hydrochlorat setzt natürlich voraus, daß das Phenylalanin, dessen salzsaures Salz in überschüssiger Salzsäure schwer löslich ist, zuvor als Ester sorgfältig abgetrennt wurde. Ein bequemes Erkennungsmittel für Glutaminsäure ist ihr eigenartig fader und sehr schwach saurer Geschmack; der sichere Nachweis muß selbstverständlich durch die Elementaranalyse der freien Säure oder des Hydrochlorats geführt werden. Bei größeren Mengen ist die quantitative Bestimmung der Glutaminsäure verhältnismäßig genau, da ihre Abscheidung als Hydrochlorat aus dem ursprünglichen Gemisch der Spaltungsprodukte gute Resultate liefert.

Dagegen ist die Gewinnung aus dem Ester in quantitativer Beziehung recht unvollkommen. Erheblich besser wird übrigens die Ausbeute, wenn man den bei der Destillation der Ester bleibenden Rückstand mehrere Stunden mit Barytwasser kocht und in dem Filtrat nach Entfernung des Baryts die Glutaminsäure als Hydrochlorat abscheidet.



Sein Ester findet sich vorzugsweise in den Fraktionen, die unter 0.5 mm Druck bei einer Temperatur des Bades von 100—130° übergehen. Seine Abscheidung mit Petroläther aus dem Estergemisch ist S. 551 erwähnt. Der rohe Ester enthält außer Serin auch wechselnde Mengen Asparagin- oder Glutaminsäureester und außerdem noch Produkte unbekannter Zusammensetzung. Er wird durch 1½ständiges Erhitzen mit überschüssigem, konzentriertem Barytwasser auf dem Wasserbad verseift, dann der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft. Beim Auskochen des Rückstands mit absolutem Alkohol geht ein Teil der Verunreinigungen in Lösung, während das Serin im Rückstand bleibt. Man löst in wenig Wasser, filtriert evtl. von dem schwer löslichen Rückstand, behandelt mit Tierkohle und überläßt dann die geklärte und eingedampfte Flüssigkeit der Krystallisation¹⁾. Das Präparat wird durch den Schmelz- und Zersetzungspunkt (gegen 245°) und die Elementaranalyse identifiziert.

Will man noch ein Derivat darstellen, so empfiehlt es sich, die β -Naphthalinsulfoverbindung²⁾ zu wählen. Das so gewonnene Serin ist optisch-inaktiv und identisch mit dem synthetischen Racemkörper. Wahrscheinlich ist aber, daß die Aminosäure in den Proteinen ursprünglich auch in der optisch-aktiven Form enthalten ist, und daß erst bei der Hydrolyse die Racemisierung eintritt. Vielleicht ist auch noch eine optisch-aktive Form unter den Spaltprodukten vorhanden, aber nicht so leicht zu krystallisieren, so daß sie sich bisher der Beobachtung hat entziehen können.

Ist die Menge des Serins verhältnismäßig klein, so können die beigemengten anderen Aminosäuren, insbesondere Asparagin und Glutaminsäure, die Krystallisation verhindern. Dann wird die Abtrennung dieser Produkte durch das Kupfersalz und das Hydrochlorat notwendig, wie es bei der Isolierung des Serins aus dem Casein geschah³⁾.

¹⁾ Z. physiol. **36**, 472, 473 (1902).

²⁾ B. **35**, 3784 (1902). — Siehe S. 930.

³⁾ Z. physiol. **39**, 156 (1903).

Diaminosäuren¹⁾.

(Histidin, Lysin und Arginin.)

Aus dem mit Schwefelsäure hydrolysierten Eiweiß werden mit siedender Bariumhydroxydlösung die Huminsubstanzen und die Hauptmenge der Schwefelsäure gefällt.

In dem schwach sauren Filtrat werden nun zunächst

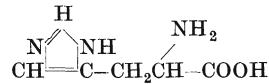
Histidin und Arginin

als Silberverbindungen gefällt.

Die Lösung wird in einem Fünfliterkolben mit heißgesättigter Silber-sulfatlösung²⁾ versetzt. Das Zufügen geschieht langsam und unter Umschwenken, so lange, bis ein Tropfen in Barytwasser einen braungelben Niederschlag erzeugt.

Eventuell ausgeschiedenes Silbersulfat wird durch Wasserzusatz in Lösung gebracht.

Ist alles Arginin und Histidin an Silber gebunden (Tüpfelprobe), so läßt man auf 40° abkühlen und übersättigt mit fein gepulvertem Baryt. Man saugt ab, verreibt Niederschlag und Filter mit Seesand und Barytwasser, saugt nochmals ab und wäscht gründlich mit barythaltigem Wasser.

Abscheidung und Bestimmung des Histidins³⁾.

a) Den größeren Anteil des Histidins entfernt man durch Fällung mit Quecksilbersulfat. Die Lösung wird auf 250 ccm eingengt und so viel Schwefelsäure zugesetzt, bis die Konzentration derselben 5% beträgt; dann wird die Lösung mit einem kleinen Überschuß von Quecksilbersulfat behandelt. Nach 12—24stündigem Stehen wird der Niederschlag von Histidin-Quecksilbersulfat abfiltriert, mit 5proz. Schwefelsäure gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Quecksilbersulfid abfiltrierte Lösung sowie die Waschflüssigkeit, die also das Histidin enthalten, werden mit Baryt neutralisiert und nun weiter Bariumnitrat zugesetzt, bis nichts mehr ausfällt. Das Bariumsulfat wird abfiltriert und gründlich gewaschen. Das Histidin wird dann als Silberverbindung gefällt. Seine quantitative Bestimmung geschieht in der unten beschriebenen Weise.

b) Die von Histidin-Quecksilbersulfat abfiltrierte Lösung wird durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, gegen Lackmus mit Baryt neutralisiert und so lange Bariumnitrat zugesetzt, als sich ein Niederschlag bildet. Beide Niederschläge werden abfiltriert und gewaschen.

Die Lösung wird auf 300 ccm eingengt, wenn nötig mit Salpetersäure angesäuert und wie oben mit Silbernitrat behandelt, bis ein als Probe verwendeter Tropfen mit Baryt Gelbfärbung gibt; ist dies eingetreten, so neutrali-

¹⁾ Kossel, Z. physiol. **25**, 177 (1898); **26**, 586 (1898). — Kossel und Kutscher, Z. physiol. **31**, 165 (1900). — Kossel und Pringle, Z. physiol. **49**, 318 (1906). — Steudel, Z. physiol. **37**, 219 (1903); **44**, 157 (1905). — Weiss, Z. physiol. **52**, 108 (1907).

²⁾ Besser noch frisch bereitetes Silberoxyd, da dieses sich zu sehr fein verteiltem Sulfat umsetzt, das den Endpunkt der Sättigung leichter und besser erkennen läßt. Türk, Z. physiol. **111**, 74 (1920).

³⁾ Plimmer - Matula, Eiweißkörper (1914), 34.

siert man genau mit Baryt gegen Lackmus und setzt 5 ccm einer kaltgesättigten Barytlösung zu. Wenn 10 ccm der filtrierten Lösung bei Zusatz eines Tropfens Barytlösung noch einen Niederschlag geben, so zeigt dies an, daß noch nicht alles Silbersalz des Histidins ausgefällt wurde. Man muß dann 2 ccm der gesättigten Lösung zur Hauptmasse hinzusetzen und diese Probe nochmals wiederholen, bis die geprüfte Lösung klar bleibt. Der Niederschlag der Silbersalze des Histidins wird abfiltriert und zum Hauptteil hinzugefügt, der in der gleichen Weise behandelt worden war.

Anstatt Baryt im Überschuß zuzusetzen, empfiehlt Steudel, Bariumcarbonat in der neutralen Lösung zu suspendieren, auf dem Wasserbad zu erwärmen und schließlich zu kochen. Nach Abkühlung werden die Silbersalze abfiltriert und mit Barytwasser bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure gewaschen. Die Filtrate und Waschwässer behandelt man in der für das Arginin beschriebenen Weise.

Die zwei Niederschläge des Silbersalzes vom Histidin werden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser suspendiert, erhitzt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Schwefelwasserstoffüberschuß wird durch Kochen entfernt, das Silbersulfid abfiltriert und gewaschen. Die Lösung und die Waschwässer werden eingengt und auf 250 ccm aufgefüllt. Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in 20—25 ccm gibt die Histidinmenge an.

Aus dem Rest der Lösung kann das Histidin als Chlorid oder als Pikrolonat isoliert werden.

1. Als Chlorid. Die Lösung wird mit Baryt alkalisch gemacht, das gebildete Bariumsulfat abfiltriert, der Überschuß von Baryt mit Kohlensäure entfernt und das Ganze zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kochendem Wasser extrahiert und zu der vom Bariumcarbonat abfiltrierten Lösung Salzsäure zugesetzt. Man erhält beim Eindampfen Histidinchlorid, $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2HCl$. Die mittels einer Kjeldahlbestimmung ermittelte Ausbeute beträgt 75—80 %.

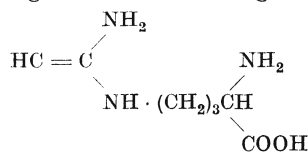
2. Als Pikrolonat. Der Schwefelsäureüberschuß wird durch Behandlung der heißen Lösung mit überschüssigem Baryt und der Überschuß von Baryt mit Kohlensäure beseitigt; die Lösung wird eingengt, vom Bariumsulfat und Bariumcarbonat abfiltriert und der Filtrerrückstand gründlich ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden auf ungefähr 10 ccm eingedampft, nachdem nötigenfalls vorher zur Beseitigung der letzten Spuren von Barium ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden war. Es wird nun die nötige (aus der Kjeldahlbestimmung berechnete und in ein wenig Alkohol gelöste) Menge von Pikrolonsäure zugesetzt, der Niederschlag von Histidinpikrolonat nach drei Tagen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und gewogen. Die Histidinmenge kann aus der Formel $C_6H_9N_3O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ berechnet werden.

Weiteres über die Darstellung von Histidin: Jones, *J. Biol. Ch.* **33**, 429 (1918).

Farbenreaktion für Histidin: Pauly, *Z. physiol.* **42**, 508 (1904). — Inouye, *Z. physiol.* **83**, 79 (1913).

Colorimetrische Bestimmung: Hanke und Koessler, *J. Biol. Ch.* **43**, 521, 527 (1921).

Bestimmung und Isolierung des Arginins.



Das Arginin enthaltende Filtrat wird mit Baryt gesättigt, der so erhaltene Niederschlag des Silbersalzes des Arginins abfiltriert und samt dem Filterpapier in einem Mörser mit Baryt verrührt, abfiltriert und der Vorgang bis zum Verschwinden der freien Salpetersäure wiederholt. Der Niederschlag wird dann in einem kleinen Überschuß von schwefelsäurehaltigem Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat sowie die Spülflüssigkeiten des Silbersulfid- und Bariumsulfatniederschlags werden eingedampft und auf 500 ccm oder 1 l aufgefüllt. Aus der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in 25–50 ccm dieser Lösung kann die Menge des Arginins ermittelt werden.

Aus der übrigbleibenden Lösung kann das Arginin als Nitrat, als Kupfernitratdoppelsalz und als Pikrolonat isoliert werden.

1. Als Nitrat. Die Lösung wird mit Baryt von der Schwefelsäure befreit, der Überschuß mit Kohlensäure entfernt und eingedampft. Die letzten Barytspuren entfernt man mit einem Tropfen Schwefelsäure, neutralisiert die Lösung mit Salpetersäure und dampft zur Trockne ein. Man erhält dann das Argininnitrat, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ als trockne, weiße, krystallinische Masse; aus dem Nitrat kann dann das Doppelsalz des Kupfers dargestellt werden; die Ausbeute beträgt 85–90%.

2. Als Pikrolonat. Die Lösung wird, wie oben beschrieben, von der Schwefelsäure befreit und auf ca. 10 ccm eingedampft. Hierauf wird die (aus dem Stickstoffgehalt berechnete und in ein wenig heißem Alkohol gelöste) nötige Menge von Pikrolonsäure zugesetzt; nach einigen Tagen kann man die gelben Pikrolonatkrystalle abfiltrieren, die mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet werden. Die erhaltene Ausbeute des Pikrolonats, $C_6H_{14}N_4O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, das bei 110° sein Molekül Krystallwasser verliert, ist nahezu quantitativ, da das Pikrolonat nur sehr geringe Wasserlöslichkeit besitzt (ein Teil in 1124 Teilen Wasser).

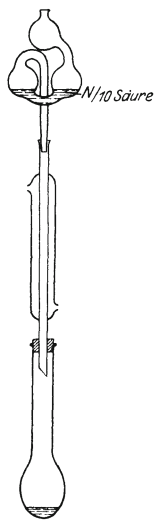


Fig. 283.
Apparat von
van Slyke.

Bestimmung des Arginins nach Van Slyke¹⁾.

Man kann das Arginin in der Phosphorwolframsäurefällung neben Histidin, Lysin und Cystin durch 6stündiges Kochen mit 20 proz.²⁾ Kalilauge, wobei die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak abgespalten wird, bestimmen. Das Arginin zerfällt dabei nach Osborne, Leavenworth und Brantle³⁾ sowie Winterstein⁴⁾ in je ein Molekül Ornithin und Harnstoff. — Siehe dazu auch Felix, Z. physiol. **110**, 222 (1920).

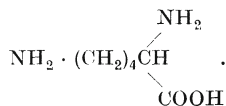
Man kocht 6 Stunden in einem aufrechtstehenden Kjel-dahlkolben mit Kühler, der oben einen eingeschliffenen Aufsatz mit $N/_{10}$ -Säure trägt, setzt dann 100 ccm Wasser zu und destilliert schließlich den Rest des Ammoniaks ab, wobei nicht mehr als 100 ccm Flüssigkeit übergetrieben werden dürfen.

Bestimmung des Arginins mittels Arginase: Jansen, Ch. W. **14**, 125 (1917).

¹⁾ B. **43**, 3170 (1910). — J. Biol. Ch. **10**, 15 (1911).

²⁾ Plimmer, Bioch. J. **10**, 115 (1916). ³⁾ Am. J. Physiol. **23**, 180 (1908).

⁴⁾ Z. physiol. **34**, 135 (1901).

Bestimmung und Isolierung des Lysins¹⁾

Das Lysin ist in der von den Silbersalzen des Arginins und Histidins abfiltrierten Lösung enthalten.

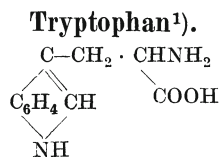
Die Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff vom Silber befreit; die von den in gewöhnlicher Weise behandelten Silbersulfid- und Bariumsulfatniederschlägen abfiltrierte Lösung wird auf 500 ccm eingedampft. Es wird nun Schwefelsäure zugesetzt, bis ihre Menge in der Lösung 5% beträgt, und hierauf das Lysin durch Phosphorwolframsäure in nicht zu großem Überschuß gefällt. Man setzt dann noch so lange Phosphorwolframsäure zu, bis ein Teil der klaren Flüssigkeit bei weiterem Zusatz des Reagens 10 Minuten ungetrübt bleibt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag durch Dekantation abgetrennt und durch Verrühren mit 5 proz. Schwefelsäure gewaschen. Nachdem Filtrat und Spülflüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht wurden, kann eine Bestimmung der nicht gefällten Substanzen mit Hilfe einer Kjeldahlbestimmung in einem aliquoten Teile durchgeführt werden.

Das Lysinphosphorwolframat wird mit Wasser zu einer gleichförmigen Suspension aufgeschüttelt und diese in kochendes Wasser gegossen. Man setzt heiß gesättigte Barytlösung zu, bis die Lösung stark alkalisch reagiert und einen Überschuß von Baryt enthält, der gebildete Niederschlag von Bariumphosphorwolframat wird abfiltriert und einige Zeit mit Baryt, dann mit Wasser gekocht. Die alkalische Lösung wird von Baryt mittels Kohlensäure befreit, eingengt, filtriert und am Wasserbad bis nahe zur Trockne eingedampft. Dann wird Wasser zugesetzt, Bariumcarbonat abfiltriert, gewaschen, die Lösung nochmals eingedampft, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und das Lysin in einem aliquoten Teil mittels der Kjeldahlmethode bestimmt.

Das Lysin wird von der übrigen Lösung als Pikrat getrennt. Die Lösung wird in einer Porzellanschale eingedampft und dem breiigen Niederschlag eine geringe Menge Alkohol zugesetzt, hierauf mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinlösung behandelt, bis keine weitere Ausfällung von Pikrat erfolgt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltriert, mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols gewaschen und umkrystallisiert, indem man ihn zunächst in kochendem Wasser löst, wenn nötig filtriert und dann auf ein kleines Volum eindampft, wobei sich beim Abkühlen das Lysinpikrat ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$) in nadelförmigen Krystallen ausscheidet; diese werden abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

Die letzten Anteile von Lysin, die in der Mutterlauge enthalten sind, können durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Extraktion der Pikrinsäure mit Äther, Ausfällung als Phosphorwolframat und Wiederholung des für die Darstellung des Lysinpikrats angegebenen Vorganges erhalten werden.

¹⁾ Plimmer-Matula, Eiweißkörper (1914), 37.



1. Gravimetrische Bestimmung²⁾ (Hopkins und Cole).

Das Eiweiß wird in alkalischer Lösung so lange mit Trypsin verdaut, bis es bei Prüfung mit Bromwasser eine maximale Färbung gibt; die Lösung wird dann angesäuert, gekocht und filtriert. Die klare Lösung säuert man (am besten nach Einengung der Lösung im Vakuum und Abfiltrieren der Tyrosinkristalle) mit Schwefelsäure bis zu 5% an und setzt nun in 5proz. Schwefelsäure gelöstes Mercurisulfat hinzu, bis ein Niederschlag entsteht, der Tryptophan, Cystin und Tyrosin enthält. Der Niederschlag wird vom Tyrosin durch Waschen mit 5proz. Schwefelsäure, in welcher die Tyrosinverbindung löslich ist, befreit; man wäscht, bis die Spülflüssigkeit keine Millonsche Reaktion mehr zeigt. Es wird dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Cystin und Tryptophan enthaltende Lösung wieder mit Schwefelsäure bis auf 5% angesäuert und mit Quecksilbersulfat fraktioniert gefällt. Das Cystin fällt zuerst aus, wird abfiltriert und dann das Tryptophan gefällt. Der Niederschlag wird nun wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die von der Schwefelsäure befreite Lösung eingedampft, wobei zur Beschleunigung der Verdampfung und Verhinderung einer Zersetzung des Tryptophans beständig Alkohol zugesetzt wird³⁾. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Wägung des Tryptophans.

2. Colorimetrische Bestimmung.

Nachdem schon verschiedene Methoden zur colorimetrischen Tryptophanbestimmung vorgeschlagen worden waren⁴⁾, hat Fürth⁵⁾ eine anscheinend in jeder Beziehung entsprechende Modifikation der Reaktion von Voisenet⁶⁾ ausgearbeitet.

2 ccm der Flüssigkeit werden mit einem Tropfen 2proz. Formaldehydlösung und mit ca. 15 ccm möglichst konzentrierter, reiner Salzsäure gemischt.

Nach ca. 10 Minuten fügt man 10—12 Tropfen (eventuell auch mehr, siehe unten) einer 0.05proz. Natriumnitritlösung hinzu, mischt und füllt mit konzentrierter Salzsäure auf 20 ccm auf.

Schon nach kurzer Zeit kann die Intensität der eingetretenen Violettfärbung mit der einer in analoger Weise aus einer 0.1proz. Standardlösung (Tryptophan „Merck“) colorimetrisch mit Hilfe z. B. eines Dubosqcolorimeters verglichen werden.

Hierzu bemerken Fürth und Nobel⁷⁾:

¹⁾ Siehe auch über Bestimmungsmethoden des Tryptophans Thomas, A. Inst. Pasteur **34**, 701 (1920).

²⁾ Hopkins und Cole, J. of physiol. **27**, 418 (1901); **29**, 451 (1903) — Abderhalden und Kempe, Z. physiol. **52**, 207 (1907). — Abderhalden, B. **42**, 2331 (1909). — Neuberg und Popowsky, Bioch. **2**, 357 (1907). — Plimmer - Matula, Eiweißkörper (1914), 15. — Siehe dazu Plimmer und Eaves, Bioch. J. **7**, 311 (1913).

³⁾ Einfacher ist es, den Quecksilbersulfatniederschlag mit feingepulvertem Bariumsulfid zu digerieren. (Abderhalden, a. a. O.)

⁴⁾ Levene und Rouiller, J. Biol. Ch. **2**, 43 (1906). — Fasal, Bioch. **44**, 392 (1912); **55**, 88 (1913). — Herzfeld, Bioch. **56**, 256 (1913). — Kurchin, Bioch. **65**, 451 (1914). — Casparis, Diss. Zürich (1914). — Sanders und May, Bioch. Bull. **2**, 373 (1913).

⁵⁾ Fürth und Nobel, Bioch. **109**, 103 (1920). — Fürth und Lieben, Bioch. **109**, 124, 153 (1920).

⁶⁾ Bull. (3) **33**, 1198 (1905). — Siehe auch S. 583. ⁷⁾ A. a. O. S. 111.

10 Tropfen 0.05 proz. Natriumnitritlösung auf 2 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit entsprechen eben dem Optimum für eine 0.1 proz. Tryptophanlösung bzw. für eine Eiweißlösung von entsprechendem Tryptophangehalt. Ein Minus von Tryptophan aber erfordert weniger, ein Plus mehr Nitrit. Da man aber den Tryptophangehalt der zu prüfenden Lösung im allgemeinen ja nicht kennt, muß man vorsichtig tastend vorgehen und durch allmählichen tropfenweisen Zusatz der Nitritlösung das Optimum praktisch ermitteln. Es gelingt dies im allgemeinen ohne Schwierigkeiten. War das Optimum der Reaktion noch nicht erreicht, so sieht man, wenn man die mehr oder weniger intensiv violette Flüssigkeit, ohne umzuschütteln, mit 2 Tropfen der Nitritlösung überschichtet, alsbald einen intensiver gefärbten Ring entstehen, der die Zunahme der Reaktion ausreichend verrät. Man mischt dann durch und fährt mit dem Nitritzusatz fort, bis die Färbung sich nicht mehr steigert, was auch sehr bequem durch eine Parallelprobe mit um 2 Tropfen gesteigertem Nitritzusatz kontrolliert werden kann. Eine Nichtbeachtung dieser Vorschriften kann zu ganz verfehlten Resultaten Anlaß geben. So kann es geschehen, daß eine konzentriertere Lösung eines sehr tryptophanreichen Eiweißkörpers bei Zusatz von 10 Tropfen der Nitritlösung überhaupt noch keine Violett färbung gibt, die erst bei einem Mehrzusatz von Reagens mit großer Intensität eintritt.

Sobald die optimale Reaktion nach Schätzung mit freiem Auge eingetreten ist, bringt man die Standardlösung einerseits, das Reaktionsgemisch andererseits in die beiden Tröge des Dubosq colorimeters¹⁾.

Zur Bestimmung stellt man den Standard auf eine Schichtdicke von 10 mm oder aber, wenn es sich um geringe Farbenintensitäten handelt, auf 5 mm ein und nimmt die Bestimmung in üblicher Weise vor. Entspricht der Farbenton der Lösung annähernd dem Farbentone der Standardlösung, so wird man ohne Blauglas einstellen. Sehr häufig (z. B. bei Lösungen von Organeiweißkörpern oder Verdauungsgemischen) nimmt die Probe einen mehr rötlichen Ton an, der die Anwendung des Blauglases erfordert.

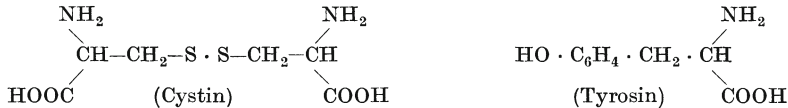
Man unterlasse es niemals, nachdem man eine Bestimmung ausgeführt und das Mittel aus mehreren Ablesungen registriert hat, die beiden Tröge (rechts und links) zu vertauschen und die Ablesungen zu wiederholen. Man ziehe das Mittel aus einer gleichen Zahl von Ablesungen, wobei die Standardlösung rechts, und solcher, wobei sie links zu stehen kam. Nur so kann man aus Ungleichmäßigkeiten der Beleuchtung und des optischen Apparates sich ergebende Fehler ausreichend einschränken. Auch soll man nach Beendigung der Bestimmung nie unterlassen, in den Trog mit der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen 0.05 proz. Nitritlösung zufließen zu lassen, mit einem Glasstäbchen umzurühren und die Bestimmung zu wiederholen, um festzustellen, ob die Reaktion wirklich bereits die maximale sei.

Eventuelle Fällungen oder Trübungen müssen vor dem Colorimetrieren durch ein gehärtetes Filter entfernt werden, da selbst geringfügige Trübungen die Resultate in weitgehendem Maße zu fälschen geeignet sind. Der Tryptophangehalt der Flüssigkeit wird am besten 0.05—0.20% betragen, und man wird gut tun, durch Einengen oder Verdünnen nach Möglichkeit diesen Konzentrationsbereich anzustreben, falls man auf einen höheren Grad von Genauigkeit Wert legt.

¹⁾ Die angewandten Tröge müssen ganz aus Glas angefertigt sein.

Oxy-Prolin (Oxy-Pyrrolidin- α -Carbonsäure). $C_5H_9NO_3$.

Seine Abscheidung ist besonders mühsam und wurde deshalb bisher nur in wenigen Fällen (Gelatine, Casein, Oxyhämoglobin, Edestin) durchgeführt. Sie beruht darauf, alle anderen Aminosäuren teils durch Krystallisation, teils durch die Estermethode, teils durch Fällung mit Phosphorwolframsäure zu entfernen. Aus den letzten Mutterlaugen kann dann das Oxyprolin durch Krystallisation abgeschieden werden¹⁾. Zur Identifizierung empfiehlt sich die β -Naphthalinsulfoverbindung²⁾.

Cystin und Tyrosin.

Diese beiden Aminosäuren werden nach der Hydrolyse (am besten mit Salzsäure) durch Einengen der neutralisierten Lösung erhalten³⁾.

Gewöhnlich trennt man die beiden Substanzen nach Moerner folgendermaßen:

Das Eiweiß (Haare, Keratin aus Horn, Eischalen usw.) wird mit der fünf-fachen Menge von 13proz. Salzsäure bei Verwendung eines Rückflußkühlers und Wasserbades 6—7 Tage hindurch gekocht. Die Lösung wird dann mit Holzkohle entfärbt, im Vakuum eingedampft und der Rückstand in 60-bis 70proz. Alkohol gelöst. Die beiden Säuren krystallisieren bei der Neutralisation mit Natron aus und können durch fraktionierte Krystallisation aus Ammoniak⁴⁾ voneinander getrennt werden. Ist viel Tyrosin vorhanden, so scheidet sich dieses zuerst ab; überwiegt aber die Menge des Cystins, so krystallisiert diese Verbindung zuerst aus; der Rest kann nach Winterstein (siehe unten) getrennt werden.

Nach Plimmer⁵⁾ können Cystin und Tyrosin am besten⁶⁾ mittels Phosphorwolframsäure getrennt werden, die nur mit der ersteren Substanz eine Fällung gibt (Methode von Winterstein).

Behufs Abscheidung von organischen Basen aus den schwerlöslichen phosphorwolframsauren Salzen zerlegt man die letzteren in der Regel mit Bariumhydroxyd in der Kälte, die vom Bariumphosphorwolframat getrennte Lösung enthält dann neben überschüssigem Bariumhydroxyd die freien Basen. Man kann aber auch die Trennung der Basen von der Phosphorwolframsäure in der Weise erzielen, daß man die Phosphorwolframsäurefällung mit verdünnten Säuren und Äther zusammenbringt. Werden die Phosphorwolframate mit verdünnten Säuren und Äther gemischt und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, so erhält man drei Schichten: obenauf befindet sich wasserhaltiger Äther, darunter eine wäßrige Lösung der Basen in der angewendeten Säure, zu unterst eine sirupöse, durchsichtige, ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure in

¹⁾ E. Fischer, B. **35**, 2660 (1902).

²⁾ E. Fischer und Bergell, B. **35**, 3785 (1902).

³⁾ Moerner, Z. physiol. **28**, 595 (1899); **34**, 207 (1901). — Friedmann, Hofmeisters Beiträge **3**, 1 (1902). — Abderhalden, Z. physiol. **37**, 484 (1903). — Abderhalden und Teruuchi, Z. physiol. **48**, 528 (1906). — Folin, J. Biol. Ch. **8**, 9 (1910). — Plimmer, Bioch. J. **7**, 311 (1913). — Plimmer-Matula, Eiweißkörper (1914), 13.

⁴⁾ Plimmer-Matula, Eiweißkörper (1914), 14.

⁵⁾ Z. physiol. **34**, 153 (1901). — Siehe auch S. 963.

⁶⁾ Nach Embden und Ducechi besser mit sehr verdünnter Salpetersäure, in der das Cystin sehr schwer, das Tyrosin sehr leicht löslich ist. Z. physiol. **32**, 96 (1900).

Äther. Über die Einzelheiten des Verfahrens ist folgendes anzugeben: Die Phosphorwolframsäureniederschläge werden mit Wasser fein zerrieben, der dünnflüssige Brei in einem Scheidetrichter mit kleinen Mengen konzentrierter Salzsäure versetzt. Als dann fügt man Äther hinzu und schüttelt gut durch; hierbei bildet sich zunächst eine Emulsion, durch Zusatz weiterer Mengen Salzsäure und Äther erhält man nach fortgesetztem Schütteln eine in Form öligler Tropfen rasch absitzende ätherische Lösung der Phosphorwolframsäure; ist die Zersetzung des Phosphorwolframsäureniederschlags nicht vollständig erfolgt, so schließt die ätherische Lösung zuweilen einen Teil des Niederschlags ein, in diesem Falle bildet sich zu unterst eine undurchsichtige Schicht. Durch erneuten Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und wiederholtes Schütteln gelingt es aber fast in allen Fällen, eine durchsichtige ätherische Phosphorwolframsäurelösung zu erhalten. Man trennt nun die mittlere salzsaure Basenlösung mit Hilfe eines Hebers, der Rückstand wird im Scheidetrichter nochmals in gleicher Weise behandelt und die vereinigten Lösungen nach dem Filtrieren eingedunstet. Sollte diese Basenlösung getrübt sein, so erwärmt man sie auf dem Wasserbad bis zur Vertreibung des Äthers, schüttelt im Scheidetrichter nochmals durch und trennt die klare Lösung von den minimalen Tropfen ätherischer Phosphorwolframsäure durch Filtrieren.

Ein Vorteil des Verfahrens liegt auch darin, daß man die Phosphorwolframsäure leicht regenerieren kann, indem man die ätherische Lösung verdunstet und den Rückstand aus Wasser umkrystallisiert.

Weiteres über Trennung von Cystin und Tyrosin: Embden und Ducechi, Z. physiol. **32**, 98 (1900) (Kupfersalz).

Folin, J. Biol. Ch. **8**, 9 (1910) (Abscheidung mit Natriumacetat).

Plimmer: Bioch. J. **7**, 311 (1913) (Veresterung des Tyrosins).

Ist nur Tyrosin vorhanden, so kann es nach dem Verfahren von Millar¹⁾ mittels Brom bestimmt werden.

Die Reaktion erfolgt unter Bildung von Dibromtyrosin. Man bromiert mit einer $\frac{1}{5}$ -Natriumbromatlösung, die im Überschuß zugegeben wird, und titriert mit Thiosulfatlösung zurück, unter Benutzung von Jodkalium und Stärke als Indicator. In Gegenwart von Proteinen und ihren Zersetzungsprodukten kann das Tyrosin nicht direkt bestimmt werden, da Histidin und Tryptophan gleichfalls Brom absorbieren. Man kann jedoch das Histidin mit Phosphorwolframsäure ausfällen. Bei den Säurehydrolysaten von tryptophanhaltigen Proteinen läßt sich dagegen der Fehler nicht vermeiden. Die Werte für den Tyrosingehalt, die man gewichtsanalytisch in tryptischen Verdauungsprodukten erhält, stehen in guter Übereinstimmung mit den durch Bromierung gefundenen, wenn man das Brom 6 Stunden einwirken läßt.

Zur Entfernung des öfters dem Rohtyrosin beigemengten Leucins kocht man letzteres mit Eisessig; dabei werden noch andere Verunreinigungen entfernt²⁾.

Ameisensäure.

Qualitativer Nachweis³⁾.

1. Silbernitrat erzeugt in der konzentrierten wäßrigen Lösung eines ameisen-sauren Alkalis einen weißen, krystallinischen Niederschlag von Silber-

¹⁾ Trans. Guinness Res. Lab. (1903), I, 1. — Brown und Millar, Proc. **21**, 286 (1.905) — Soc. **89**, 145 (1906). — Plimmer und Eaves, Bioch. J. **7**, 311 (1913). — Fürth und Fleischmann, Bioch. **127**, 137 (1922).

²⁾ Habermann und Ehrenfeld, Z. physiol. **37**, 18 (1902).

³⁾ Siehe dazu Vortmann, Ch. Anal. org. Stoffe (1891), 277.

formiat. Verdünnte Lösungen, ferner solche, die freie Säuren enthalten, geben mit Silbernitrat keinen Niederschlag; bei längerem Stehen reduziert die Ameisensäure das Silbersalz unter Abscheidung des Metalls. Beim Erwärmen findet die Reduktion sofort statt; auch der in konzentrierten Lösungen entstandene Niederschlag schwärzt sich beim Kochen mit Wasser durch Abscheidung von Silber. Ammoniakalische Silberlösung wird durch ameisen-saure Salze auch beim Erwärmen nicht reduziert.

2. Versetzt man die neutrale Lösung eines ameisen-sauren Salzes mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so entsteht ein weißer, schwer löslicher Niederschlag von ameisen-saurem Quecksilberoxydul, der sich beim Kochen der Flüssigkeit durch Abscheidung von metallischem Quecksilber schwärzt:



Eine wäßrige Lösung freier Ameisensäure gibt auf Zusatz von Quecksilberoxydulnitrat keinen Niederschlag; beim Kochen damit schwärzt sie sich aber unter Abscheidung von Quecksilber.

3. Versetzt man die wäßrige Lösung von Ameisensäure oder einem ameisen-sauren Salze mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich beim Erwärmen Quecksilberchlorür ab. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von größeren Mengen freier Salzsäure beeinträchtigt.

4. Verbindungen der Ameisensäure, die sich durch Schwerlöslichkeit beträchtlich von denen der anderen flüchtigen Säuren unterscheiden, sind nicht bekannt. Wenn auch vielleicht in einem einzelnen Fall, z. B. bei der Analyse chemischer Reaktionsprodukte, die Schwerlöslichkeit einzelner ameisen-saurer Salze ein Mittel zur Trennung abgeben kann, so kommen doch solche Verfahren im allgemeinen, vor allem bei der Untersuchung pflanzlicher und tierischer Objekte, nicht in Betracht¹⁾.

Für den mikrochemischen Nachweis der Ameisensäure wird außer Quecksilberchlorid und Silbernitrat noch Ceronitrat verwendet²⁾. 100 g gesättigter wäßriger Lösung enthalten bei 13° 0.398 g Cerformiat, bei 73° 0.374 g³⁾. Noch schwerer löslich ist Lanthanformiat⁴⁾.

Nach Hofmann werden die flüchtigen Säuren mit Calciumoxyd neutralisiert und die Kalksalze mit Alkohol ausgezogen. Durch Erwärmen einer Probe mit Cernitrat auf 40—50° und Zugabe von Calciumacetat wird Ameisensäure angezeigt.

Am Rande des Probetropfens entstehen bisweilen scheibenförmige, radial-faserige Aggregate (80—120 μ), mit schönem, negativem Polarisationskreuz. Vorherrschend sind vollkommen ausgebildete Krystalle, klare, farblose Pentagondodekaeder (50—70 μ), die in einem folgenden Wachstumsstadium weiß und trübe werden können, durch Anwachsen kleiner Kryställchen auf den Pyritoederflächen. Zu dieser selten vorkommenden Form des regulären Systems gesellt sich ein ganz ungewöhnliches optisches Verhalten. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die pyritoedriscen Krystalle, auch die vollkommen klaren Individuen, dasselbe Polarisationskreuz wie die weiter oben erwähnten radial-faserigen Aggregate⁵⁾.

Über die Isolierung der Ameisensäure als Bleisalz siehe V. Meyer und Jacobson, Lehrb. I, S. 515 (1907) und Shannon, J. Ind. Eng. Ch. 4, 526 (1913). — Z. Unt. Nahr. Gen. 26, 222 (1913).

¹⁾ Fincke, Bioch. 51, 256 (1913).

²⁾ Schimmel & Co., Ber. 1919, 17. — Hofman, Diss. Leiden (1919).

³⁾ Wolff, Z. an. 45, 106 (1905). ⁴⁾ Cleve, Bull. 21, 199, 249 (1874).

⁵⁾ Behrens, Mikrochemische Analyse II, 4, 21 (1897).

5. Zur qualitativen wie quantitativen Feststellung der Ameisensäure ist von vielen Seiten die Reaktion empfohlen, die konzentrierte Schwefelsäure auf Ameisensäure und Formiate ausübt: Zerlegung in Wasser und Kohlenoxyd. Diese Reaktion hat zuerst Wegner¹⁾ angegeben; sie ist von Kempf²⁾, Merl³⁾, Ost und Klein⁴⁾, Röhrig⁵⁾, Loock⁶⁾ und anderen benutzt worden. Man verfährt so⁷⁾, daß man das eingetrocknete Salzmisch in einem kleinen Kölbchen unter Durchleiten von Kohlendioxyd durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, das gebildete Kohlenoxyd über Natronlauge auffängt und gasvolumetrisch bestimmt. Dadurch, daß man das Gas durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbieren läßt, kann man leicht feststellen, daß es wirklich aus Kohlenoxyd bestand⁸⁾. In manchen Fällen, vor allem zur Kontrolle anderer Nachweisverfahren mit Vorteil anwendbar, ist das Kohlenoxydverfahren doch nicht ohne Nachteile und ziemlich umständlich. Bei sehr geringen Ameisensäuremengen — 1 mg Ameisensäure gibt etwa 0.5 ccm Kohlenoxyd — wirkt die Schwierigkeit, einen völlig luftfreien Kohlendioxydstrom zu erzeugen, ungünstig. Wie weit andere organische Säuren stören können — Milchsäure und Blausäure erzeugen unter gleichen Bedingungen ebenfalls Kohlenoxyd —, ist noch nicht genügend erforscht. Der Wert des Kohlenoxydverfahrens besteht darin, daß es auf einer völlig anderen Reaktion beruht als die übrigen quantitativen Bestimmungsmethoden, die sämtlich auf der leichten Oxydierbarkeit der Ameisensäure fußen, und daß es daher in zweifelhaften Fällen einen Befund sicherstellen kann.

6. Die beste der Ameisensäurereaktionen ist die von Fenton und Sisson⁹⁾, die darin besteht, daß Ameisensäure in saurer Lösung durch Magnesium zu Formaldehyd reduziert wird. Das Verfahren setzt vorherige Abwesenheit oder Entfernung von Formaldehyd voraus. Gegen andere Reduktionsmittel ist Ameisensäure sehr beständig, so sehr, daß Fincke vorschlagen konnte, einzelne Fehlerquellen bei dem Quecksilberchloridverfahren, z. B. Glyoxylsäure, eine in unreifen Früchten vorkommende Aldehydsäure, durch Behandlung mit Zink in schwefelsaurer Lösung oder mit Natriumamalgam unschädlich zu machen¹⁰⁾. Ameisensäure wird hierbei nicht merklich angegriffen.

10 ccm der zu prüfenden neutralen oder schwach sauren Lösung werden in ein Reagensglas gegeben und mittels Glasstabes 0.5 g Magnesiumband in Form einer Spirale oder eines zusammengewickelten Knäuels, das sich federnd im Reagensglase anklemt, in die Flüssigkeit hineingedrückt. Unter guter Kühlung (durch Einstellen in ein größeres Gefäß mit kaltem Wasser) fügt man etwa 6 ccm Salzsäure (1.124) tropfenweise innerhalb etwa 15 Minuten hinzu, läßt noch einige Minuten stehen und prüft dann 5 ccm der abgegossenen Flüssigkeit auf Formaldehyd.

Die formaldehydhaltige Lösung wird mit 2 ccm frischer Milch und 7 ccm Salzsäure (1.124), welche pro 100 ccm 0.3 ccm 5proz. Ferrichloridlösung enthält, versetzt. Erhitzt man diese Mischung ca. 1 Minute, so gibt sich das Vorhandensein von Formaldehyd durch eine mehr oder weniger starke Violett-

¹⁾ Z. anal. **42**, 427 (1903). ²⁾ B. **39**, 3723 (1906).

³⁾ Z. Nahr. Gen. **16**, 385 (1908). ⁴⁾ Ch. Ztg. **32**, 815 (1908).

⁵⁾ Z. Nahr. Gen. **19**, 1 (1910). ⁶⁾ Z. f. öff. Ch. **16**, 350 (1910).

⁷⁾ Fincke, Bioch. **51**, 256 (1913).

⁸⁾ Nachweis mit Palladiumchlorür: Curtius und Franzen, B. **45**, 1715 (1912).

⁹⁾ Proc. Cambridge Phys. Soc. **14**, 385 (1908). — Juckenak, Prause, Griebel, Jacobsen und Gaza, Z. Nahr. Gen. **24**, 7 (1912). — Stopp, Z. physiol. **109**, 102 (1920).

¹⁰⁾ Z. Nahr. Gen. **22**, 93 (1911); **25**, 389 (1913).

färbung der Lösung und des gebildeten Koagulums zu erkennen. Bei relativ hohen Formaldehydkonzentrationen ist nur das Koagulum violett gefärbt und die Lösung gelblich, während bei geringen Konzentrationen das Koagulum überhaupt nicht mehr auftritt und dann nur noch die Lösung gefärbt ist. Die violette Farbe ist sehr unbeständig.

Es ergab sich, daß die Reaktion am besten bei einer Formaldehydkonzentration von 1 : 300 bis 1 : 20 000 eintritt, und daß sie unter und über diesen Konzentrationen bereits sehr rasch verschwindet¹⁾.

0.5 mg Ameisensäure in 10 ccm Flüssigkeit geben also noch eine Reaktion, wenn man zum Fomaldehydnachweis Milch und Eisenchloridsalzsäure benutzt. Ob und wie weit die auf Ameisensäure zu prüfende Flüssigkeit vorher konzentriert werden muß, ist in jedem Fall auf Grund der angegebenen Empfindlichkeit zu entscheiden.

Zur Kontrolle, oder wenn brauchbare Milch²⁾ nicht zur Verfügung steht, leistet die Reaktion auf Formaldehyd mit fuchsinschwefliger Säure und Salzsäure wie in vielen anderen Fällen gute Dienste. Die Grenze des Eintrittes der Reaktion liegt bei einer Formaldehydkonzentration 1 : 500 000. Bei ihrer Anwendung und Vornahme der Reduktion in der oben angegebenen Weise ist 1 mg Ameisensäure in 10 ccm Flüssigkeit nachweisbar.

Quantitative Bestimmungsmethoden.

Reine Ameisensäure läßt sich mit Alkali und Phenolphthalein als Indicator titrieren³⁾. Gewöhnlich sind aber neben der Ameisensäure noch andere organische Stoffe vorhanden, die dabei störend wirken. Manchmal läßt sich dann noch die Bestimmung durch Schwefelsäure (siehe oben) oder durch eine der folgenden Oxydationsverfahren durchführen.

Mit der Verwendung von Kaliumpermanganat teils in saurer, teils in alkalischer Lösung beschäftigen sich Arbeiten von Lieben⁴⁾, Jones⁵⁾, Klein⁶⁾, Großmann und Aufrecht⁷⁾ und Fouchet⁸⁾. Die Bestimmung erfolgt entweder durch direkte Titration, bei der allerdings der Endpunkt oft schlecht zu erkennen ist, oder durch Zusatz eines Überschusses von Permanganat und Zurücktitation.

Das Verfahren von Fouchet sei im folgenden skizziert:

Gebraucht wird eine 5 proz. Kaliumpermanganatlösung, eine 5 proz. Lösung von krystallisierter Soda, eine Lösung von 20 g Ferroammoniumsulfat und 30 g Schwefelsäure in 1000 ccm, ein Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser. Man gibt in 2 Erlenmeyerkolben je 40 ccm der Sodalösung und 20 ccm der Kaliumpermanganatlösung und bringt in den einen Kolben 0.05 g der fraglichen Substanz, gelöst in etwas Wasser, in den anderen, den blinden Versuch enthaltenden Kolben die gleiche Menge von reinem Wasser. Ist die Ameisensäure in der Substanz nur in sehr geringer Menge vorhanden, so verwendet man, ohne das Gesamtvolumen der Flüssigkeit zu ändern, eine 1 proz. Kaliumpermanganatlösung und eine entsprechend ver-

¹⁾ Waser, Z. physiol. **99**, 67 (1917).

²⁾ Für die Reaktion auf Formaldehyd ist frische Milch anzuwenden, von der festgestellt ist, daß sie frei von Formaldehyd ist und daß sie geringe Formaldehydmengen erkennen läßt.

³⁾ Vortmann, Ch. Anal. org. Stoffe (1891), 279.

⁴⁾ M. **14**, 746 (1893); **16**, 219 (1895). ⁵⁾ Am. **17**, 540 (1895).

⁶⁾ Arch. **225**, 522 (1887). — B. **39**, 2641 (1906). ⁷⁾ B. **39**, 2455 (1906).

⁸⁾ Ap. Ztg. **27**, 362 (1912). — Bull. (4) **11**, 325.

dünnte Ferrosulfatlösung. Man hält die beiden Kolben 3 Minuten in siedendes Wasser, kühlt ab, versetzt den Inhalt mit je 20 ccm der verdünnten Schwefelsäure und 50 ccm der Ferrosulfatlösung und titriert den Überschuß an letzterer mit 5 proz. Kaliumpermanganatlösung zurück. Die Differenz der von dem Inhalt des einen und anderen Kolbens verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung gibt mit 3.51 multipliziert die in der Probe enthaltene Menge Ameisensäure in Milligrammen an. Die Homologen der Ameisensäure werden unter den obigen Versuchsbedingungen nicht oxydiert.

Niclox¹⁾ bestimmt kleine Ameisensäuremengen colorimetrisch mit Kaliumpyrochromat, Freyer²⁾ oxydiert mit Chromsäure (bzw. mit Pyrochromat und Schwefelsäure) und titriert den Überschuß jodometrisch. Macnair³⁾ verwendet Chromsäure in der Weise, daß er zunächst die Gesamtmenge der flüchtigen Säure bestimmt, dann die Ameisensäure mit Chromsäure zerstört und die übriggebliebene Menge der flüchtigen Säure wieder ermittelt; die Differenz wird dann als Ameisensäure berechnet. Auch Schwarz und Weber⁴⁾ haben dies Verfahren angewandt. Rupp⁵⁾ oxydiert mit bekannten Mengen von Bromlage, Jodsäure oder Bromsäure, Mäder⁶⁾ oxydiert mit Brom; beide titrieren den Überschuß jodometrisch zurück. Joseph⁷⁾ behandelt mit Brom und bestimmt die Ameisensäure aus dem gebildeten Bromwasserstoff, der als Bromsilber zur Wägung gebracht wird.

Quecksilberoxydverfahren.

Göbel, Ph. Centr. 4, 224 (1833). — Portes und Ruysen, C. r. 82, 1504 (1876). — Scala, G. 20, 293 (1890). — Lieben, M. 14, 746 (1893). — Leys, Bull. (3), 19, 472 (1916). — Sparre, Z. anal. 39, 105 (1900). — Smith, Am. soc. 29, 1236 (1907). — Coutelle, J. pr. (2) 73, 69 (1906). — Buchner, Meisenheimer und Schade, B. 39, 4217 (1906). — Auerbach und Plüddemann, Arb. K. Ges.-Amt 30, 178 (1909). — Denigès, Z. anal. 49, 123 (1910). — Brasch und Neuberg, Bioch. 13, 302 (1908). — Fincke, Z. Nahr. Gen. 21, 1 (1911); 22, 88 (1911); 25, 386 (1913). — Bioch. 51, 268 (1913). — Peters und Howard, J. Ind. Eng. Ch. 7, 35 (1915). — Rieser, Z. physiol. 96, 355 (1916) und die folgenden Zitate.

Von den Oxydationsmethoden ist das Quecksilberchloridverfahren⁸⁾ deshalb das beste, weil die Tendenz des Quecksilberchlorids, andere Stoffe außer Ameisensäure zu oxydieren, ziemlich gering und weil beim Quecksilberchlorid die Reaktion leicht zu verfolgen ist. Ferner ist der Umstand günstig, daß die Menge des Reaktionsproduktes, das zur Wägung gelangt, des Quecksilberchlorürs, die Menge der durch dasselbe angezeigten Ameisensäure um das 10fache übertrifft, so daß Wägefehler keine Rolle spielen. Gegenüber dem Kohlenoxydverfahren hat das Quecksilberchloridverfahren den Vorzug größerer Einfachheit, der Möglichkeit, mehrere Bestimmungen zu gleicher Zeit zu machen, sowie der größeren Genauigkeit, vor allem bei kleinen Ameisensäuremengen. Bei dem Kohlenoxydverfahren fehlt ferner noch eine eingehende Untersuchung über störende Stoffe. Bekannt ist, daß Milchsäure dabei ebenfalls Kohlenoxyd entwickelt. Milchsäure kommt in vielen pflanzlichen und tierischen Untersuchungsobjekten vor und ist durch Wasserdampfdestillation nur un-

¹⁾ Bull. (3) 17, 839 (1897). ²⁾ Ch. Ztg. 19, 1184 (1895).

³⁾ Z. anal. 27, 398 (1888). ⁴⁾ Z. Nahr. Gen. 17, 195 (1909).

⁵⁾ Arch. 243, 69 (1903). ⁶⁾ Ap. Ztg. 27, 746 (1912).

⁷⁾ Soc. Ind. 29, 1189 (1910).

⁸⁾ Siehe dazu vor allem die ausführlichen Angaben von Fincke, a. a. O.

zulänglich von Ameisensäure zu trennen, da sie — wenn auch in geringerem Grade — mit Wasserdampf flüchtig ist. In diesen Fällen ist das Kohlenoxydverfahren somit nicht brauchbar.

Vor allem ist die Trennung der Ameisensäure von nichtflüchtigen Stoffen bei jedem Bestimmungsverfahren erforderlich.

Die Wasserdampfdestillation ist das hierzu fast allein in Betracht kommende Mittel. Nur in wenigen Fällen ist sie entbehrlich, z. B. dann, wenn neben Ameisensäure nur noch niedrigere Säuren der Essigsäurereihe vorhanden sind. Ist die Abwesenheit störender nichtflüchtiger organischer oder anorganischer Stoffe nicht durchaus sicher, so ist sie stets auszuführen.

Trennung der Ameisensäure von flüchtigen nichtsauren Stoffen ist dadurch zu bewirken, daß man die mit den flüchtigen Stoffen

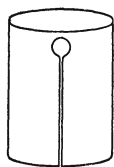


Fig. 284.

Wärmeschutzkappen.

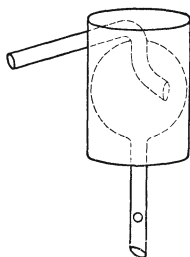


Fig. 285.

beladenen Wasserdämpfe bei der Wasserdampfdestillation durch eine siedende Anschwemmung von Calciumcarbonat (oder Bariumcarbonat) leitet. Hierbei wird die Ameisensäure unter Entstehen eines nur ganz geringen Verlustes von der Anschwemmung zurückgehalten, während Aldehyde und andere nichtsaure Stoffe in das Destillat übergehen. Bei Vorhandensein von 100 mg Ameisensäure beträgt der Verlust 1—2 mg; von 5—10 mg Ameisensäure gehen 0.5 mg verloren. Bei diesem Verfahren ist das Eindampfen einer großen Menge Filtrat unnötig; es besitzt ferner den Vorteil, daß die Trennung von nichtsauren Stoffen besser ist, als bei dem Eindampfen des Filtrats; dies zeigt sich vor allem dann, wenn die Menge der störenden nichtsauren Stoffe sehr groß ist. In schwierigen Fällen kann man die Wirksamkeit des Verfahrens dadurch

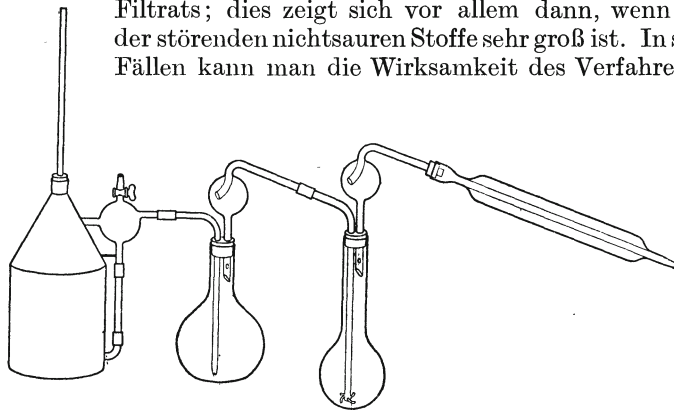


Fig. 286. Apparat von Fincke.

erhöhen, daß man nach Beendigung der eigentlichen Destillation noch einige Zeit reinen Wasserdampf durch die Anschwemmung schiekt. Der geringe Verlust von Ameisensäure kann in vielen Fällen leicht in Kauf genommen werden, da andererseits größere Sicherheit vorhanden ist, daß die gefundenen Werte wirklich nur von Ameisensäure herrühren. In der Nahrungsmittelchemie wird man vor allem so verfahren, wenn die Ameisensäurebestimmung dem Nachweis einer Verfälschung gilt und die Grundlage eines gerichtlichen Verfahrens werden kann. Höning¹⁾ wandte die Destillation durch die Kalkanschwemmung mit Vorteil bei der Bestimmung von Ameisensäure in Sulfitcelluloseablage an.

¹⁾ Ch. Ztg. 36, 889 (1912).

Man verwendet den in Fig. 286 skizzierten Apparat¹⁾: Mit dem Dampfentwickler wird wie bei jeder Wasserdampfdestillation ein Kolben verbunden, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen ein fast bis auf den Boden reichendes, am Ende verengtes Dampfeinleitungsrohr und ein sicher wirkender Destillationsaufsatz führen. Dieser steht durch einen kurzen Gummischlauch mit dem Dampfeinleitungsrohr eines zweiten, langhalsigen Kolbens von etwa 500 ccm Inhalt in Verbindung. Das Dampfeinleitungsrohr des ersten Kolbens muß mehr Dampf durchlassen als das des zweiten. Dieses besitzt²⁾ zum Zwecke einer guten Dampfzerteilung am unteren zugeschmolzenen Ende vier gebogene Röhrchen mit feiner Öffnung, in einer zum Rohr senkrecht stehenden Ebene geordnet. Der zweite Kolben trägt ferner ebenfalls einen Destillationsaufsatz in Verbindung mit einem Liebig'schen Kühler. Während der Destillation sind die Destillationsaufsätze mit Wärmeschutzkappen¹⁾ zu versehen (Fig. 284, 285).

In dem ersten Kolben, dessen Flüssigkeitshöhe während der Destillation durch Erhitzen — entweder mit Flamme und Drahtnetz oder im Ölbad — möglichst gleichmäßig gehalten wird, befindet sich die saure, von Ameisensäure zu befreiende Flüssigkeit.

In dem zweiten Kolben befindet sich die Calciumcarbonatanschwemmung, durch die mittels des bis auf den Boden reichenden Dampfzerteilers der Dampf, der durch den ersten Kolben hindurchgegangen ist, geleitet wird. Auch die Flüssigkeitsmenge des zweiten Kolbens wird durch Erhitzen mit Flamme und Drahtnetz während des Versuchs gleich groß erhalten. Als Anschwemmung genügt im allgemeinen eine Mischung von 1 g Calciumcarbonat und 100 ccm Wasser. Sind größere Mengen flüchtiger Säure vorhanden (z. B. bei Essig), so nehme man so viel Calciumcarbonat, daß ein Überschuß von 1 g vorhanden ist.

Die Ausführung der Destillation geschieht in folgender Weise: Man beschickt den Apparat und stellt die Verbindungen her, während man den Inhalt des Dampfentwicklers zum Sieden bringt. Alsdann erhitzt man den Inhalt der beiden Kolben und beginnt mit der Dampf durchleitung, ehe der Inhalt des ersten Kolbens siedet. Sind größere Mengen flüchtiger Säure zugegen, so ist der Dampf zunächst langsam durchzuleiten, damit im zweiten Kolben keine so stürmische Kohlensäureentwicklung, die zum Übersäumen führt, stattfindet. In anderen Fällen destilliere man mit kräftigem Wasserdampfstrom unter Anwendung eines Dampfdrucks von 50—100 cm Wassersäule. Einzelne Untersuchungsobjekte, z. B. Honiglösungen, neigen zum Schäumen. Durch Benutzung eines größeren Destillationskolbens sowie dadurch, daß man die Destillation für einige Augenblicke unterbricht, kann man der Schwierigkeiten leicht Herr werden. Zuweilen schäumt doch die Calciumcarbonatanschwemmung, ohne jedoch bei Anwendung eines größeren Kolbens die Destillation unmöglich zu machen.

Nach Beendigung der Destillation filtriert man die Calciumcarbonatanschwemmung und wäscht den Rückstand mit heißem Wasser gut aus. Das Filtrat, das bei sehr kleinen Ameisensäuremengen etwas einzudampfen ist, verwendet man ganz oder teilweise zur Ameisensäurebestimmung. Im allgemeinen kann es ohne weiteres für das Quecksilberchloridverfahren benutzt werden. Das Filtrat muß völlig farblos oder wenigstens fast farblos sein; ist es gefärbt, so hat möglicherweise bei der Destillation eine Zersetzung von

¹⁾ Von der Firma Franz Hegershoff, Leipzig, zu beziehen.

²⁾ Siehe Stoltzenberg, Ch. Ztg. **32**, 770 (1908).

Zucker stattgefunden, oder es kann ein störender Stoff, z. B. Glyoxylsäure, zugegen sein.

Von anorganischen Säuren ist die schweflige Säure¹⁾ eine Fehlerquelle, da sie Quecksilberchlorid ebenfalls zu Chlorür reduziert. Man prüfe daher das Untersuchungsobjekt oder einen Teil des Filtrates der Calciumcarbonatanschwemmung mittels Kaliumjodatstärkepapier.

Ist schweflige Säure zugegen, so verfährt man in folgender Weise: Das auf etwa 100 ccm eingengte neutrale Destillat oder das Filtrat der Calcium-

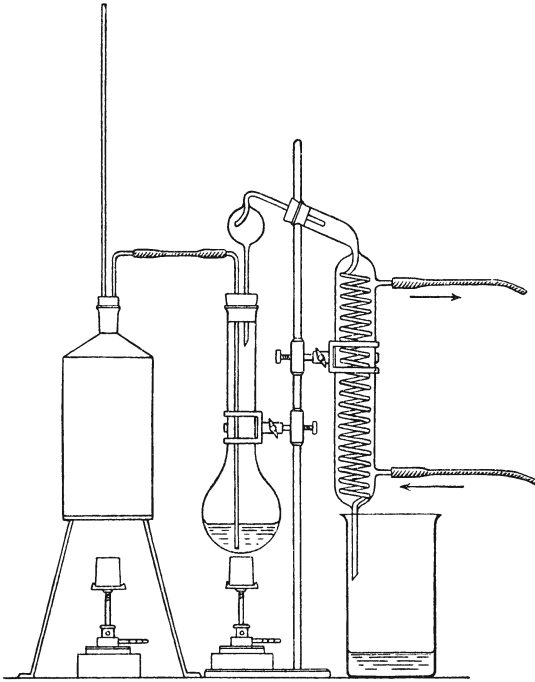


Fig. 287. Apparat von Franzen und Greve.

carbonatanschwemmung versetzt man mit 1 ccm Normalnatronlauge und 5 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd und läßt damit 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann fügt man zur Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsperoxyds etwas breiförmiges Quecksilberoxyd hinzu, das man in der Siedehitze durch Eingießen von Quecksilberchloridlösung in überschüssige Natronlauge, Auswaschen durch mehrmaliges Übergießen mit heißem Wasser, Absetzenlassen und Abgießen und zuletzt durch Sammeln auf einem Filter gewonnen hat. Das Quecksilberoxyd ist nur dann genügend wirksam, wenn es frisch bereitet oder höchstens einige Wochen alt und in feuchtem Zustande aufbewahrt ist. Das Quecksilberoxyd ist im Überschuß anzuwenden; man erkennt dies

daran, daß ein Teil seine Farbe unverändert erhält. Nach halbstündigem Stehen wird vom Quecksilber und Quecksilberoxyd abfiltriert, der Rückstand ausgewaschen und das Filtrat nach dem Neutralisieren mit Salzsäure zur Ameisensäurebestimmung verwandt.

Von flüchtigen organischen Säuren können Sorbinsäure, Glyoxylsäure, Lävulinsäure sowie mehrere Säuren der aromatischen Reihe unter Umständen Störungen bewirken. Sorbinsäure kommt nur in unreifen Vogelbeeren vor, kommt also im allgemeinen nicht in Betracht. Glyoxylsäure soll in unreifen Früchten und zuweilen im Harn vorkommen. Bei ihrer Gegenwart ist das Filtrat der Calciumcarbonataufschwemmung gelbbraun gefärbt. Die Glyoxylsäure kann durch Behandlung mit Zink in schwefelsaurer Lösung unschädlich gemacht werden. Die ameisensäure- und glyoxylsäurehaltige Lösung, deren Volumen etwa 20–25 ccm betragen soll, wird in einem langhalsigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 2 g grob-pulvertem Zink und 0.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden zu

¹⁾ Z. B. im Harn. Siehe dazu Franchini, *Bioch.* **6**, 218 (1907). — Salkowsky, *Z. physiol.* **89**, 510 (1914). — Autenrieth, *Arch.* **258**, 19 (1920).

gelindem Sieden erhitzt; dann wird noch einmal die gleiche Menge Schwefelsäure zugefügt und nochmals 1—2 Stunden erhitzt. Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und mit Wasser verdünnt. Alsdann dient sie zur Ameisensäurebestimmung. Lävulinsäure dürfte ebenfalls nur selten vorkommen. Sie bildet ein schwerlösliches Quecksilbersalz und stört daher, wenn sie in größerer Menge vorhanden ist. Ihr Quecksilbersalz ist in Salzsäure leicht löslich. Fügt man daher der Flüssigkeit, die mit Quecksilberchlorid erhitzt war und die Kalomelausscheidung enthält, überschüssige Salzsäure zu (bei Anwendung von 3 g Natriumacetat und 100 ccm Flüssigkeit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.124) und läßt dann unter nochmaligem Umschwenken $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad stehen, so geht die durch Lävulinsäure bedingte Ausscheidung völlig in Lösung, während das Quecksilberchlorür unverändert bleibt.

Fumarsäure erfordert außer dem Natriumchloridzusatz einen nachträglichen Zusatz von Salzsäure, wie er bei Lävulinsäure angegeben ist.

Besteht dennoch ein Verdacht, daß eine mit Quecksilberchlorid entstandene Ausscheidung nur teilweise durch Ameisensäure bedingt ist — ob überhaupt Ameisensäure vorhanden, ergibt sich bei der qualitativen Prüfung —, so macht man eine Kontrollbestimmung am besten mit dem Kohlenoxydverfahren.

Beim forensischen Ameisensäurenachweis ist zu beachten, daß Chloralhydrat, das im Mageninhalt enthalten sein könnte, leicht in Ameisensäure und Chloroform zerfällt. Dies ist beim Auftreten von Chloralhydrat- oder Chloroformgeruch im Destillat zu beachten. Chloralhydrat läßt sich sogar quantitativ genau bestimmen durch Feststellung der daraus gebildeten Ameisensäuremenge. Man läßt die Chloralhydratlösung einige Minuten mit einem Überschuß von Alkali stehen, neutralisiert genau, verjagt das Chloroform durch schwaches Erwärmen und bestimmt dann die Ameisensäure. Im allgemeinen läßt sich das Chloralhydrat hierbei einfacher aus dem Alkaliverbrauch berechnen; doch kann die alkalimetrische Bestimmung unter Umständen infolge Gegenwart anderer Stoffe nicht möglich sein. Die alkalische chloroformhaltige Flüssigkeit darf nicht erwärmt werden, weil sich sonst durch Einwirkung des Alkalis auf das Chloroform weitere Ameisensäure bilden könnte.

Verzichtet man auf die Abscheidung der flüchtigen nichtsauren Verunreinigungen, so kann man die Destillation nach Franzen und Greve¹⁾ folgendermaßen ausführen (Fig. 287):

Als Destillationskolben dient ein Kjeldahlkolben von 800 ccm Inhalt mit ziemlich langem Hals. Er wird oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung das Dampfzuleitungsrohr bis nahe auf den Boden des Kolbens führt, während in der anderen Bohrung der bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl übliche Destillationsaufsatz steckt; das freie Ende des Destillationsaufsatzes wird mit einem langen Schlangenkühler verbunden.

Zum Auffangen des Destillats dient ein Becherglas von 2 l Inhalt, in dem nachher auch die Fällung vorgenommen wird. Die in ca. 200 ccm Wasser gelöste Menge des Formiats wird in den Destillationskolben gegeben, 10 ccm 50proz. Phosphorsäure²⁾ zugefügt und Wasserdampf durchgeleitet. Der Wasserdampfstrom muß so reguliert werden, daß aus dem Destillationsaufsatz keine Flüssigkeit mit in den Kühler übergerissen wird und

¹⁾ J. pr. (2) 80, 386 (1909). — Z. physiol. 64, 181 (1910).

²⁾ Fincke empfiehlt die Verwendung von Weinsäure. Bioch. 51, 271 (1913).

daß aus dem unteren Ende des Kühlers keine Dämpfe entweichen. Das letztere kann sehr leicht vermieden werden, wenn man den Kühler möglichst lang wählt und für einen kräftigen Wasserstrom sorgt. Ferner ist darauf zu achten, daß sich die Flüssigkeit in dem Destillationskolben nicht durch Kondenswasser vermehrt; am günstigsten gestaltet sich die Destillation, wenn man während des Versuchs die Flüssigkeit durch eine untergestellte Gasflamme auf ca. $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eindampfen läßt. Um zu sehen, ob die vorhandene Ameisensäure übergegangen ist, fängt man 10 ccm des Destillats auf, fügt 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Barytlauge; die Ameisensäure ist vollständig übergetrieben, wenn 10 ccm des Destillats nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Tropfen Barytlösung erfordern, um bleibende Rötung zu erzeugen. Nach Beendigung der Destillation wird der Inhalt des Becherglases nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung mit Normalnatronlauge neutralisiert und dann die Bestimmung der Ameisensäure vorgenommen.

Auch die Methode von Wenzel zur Bestimmung von Acetylgruppen¹⁾ kann mit Erfolg zur Bestimmung von (Essigsäure und) Ameisensäure in sehr verdünnter wäßriger Lösung verwendet werden. Das $\frac{1}{2}$ Einsaugen von Luft während der Vakuumdestillation hat jedoch den Nachteil, daß Kohlendioxyd in das Destillat übergeht. Man kann dies vermeiden durch Vorschalten einer Waschflasche mit Natronlauge. Zur Trennung von Essig- und Ameisensäure wird das Gemisch der Säuren mit einer Kaliumpyrochromat-Schwefelsäuremischung $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht; darauf wird die Destillation nach Wenzel ausgeführt²⁾.

Methode von Franzen und Greve³⁾.

Das ameisen-saure Salz wird in ca. 1 l Wasser gelöst und auf je 0.5 g Ameisensäure 50 ccm einer Lösung von 200 g Sublimat, 300 g Natriumacetat und 80 g Kochsalz in 1 l Wasser hinzugefügt. Diese Quecksilberlösung ist am Anfang nicht ganz klar, bei zweitägigem Stehen setzt sich die Trübung jedoch in Form eines farblosen Niederschlags zu Boden. Man kann dann die überstehende klare Flüssigkeit abgießen; später tritt dann die Trübung nicht mehr auf. Das Gemenge wird 3—3 $\frac{1}{2}$ Stunden in ein kochendes Wasserbad gestellt. Schon nach wenigen Minuten beginnt das Kalomel sich abzuscheiden und setzt sich nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde in Form eines teils geballten, teils feinkörnigen, krystallinischen Niederschlags ab. Weiterhin wird dann der Niederschlag auf Goochziegeln abgesaugt, mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther 1 Stunde lang im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen.

Um aus dem Gewicht des Kalomels die Ameisensäure zu berechnen, muß das erstere mit 0.0975 multipliziert werden.

Die Konzentration der Ameisensäure muß so gewählt werden, daß sie nicht mehr als 0.5 g pro Liter Flüssigkeit beträgt.

Eine Abkürzung des Verfahrens, die besonders bei Serienbestimmungen sehr erwünscht ist, kann dadurch erreicht werden⁴⁾, daß man das Kalomel mittels Jod in saurer Lösung bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium nach der Gleichung:



¹⁾ Siehe S. 678. ²⁾ Heuser, Ch. Ztg. **39**, 57 (1915).

³⁾ J. pr. (2) **80**, 383 (1909). — Z. physiol. **64**, 180 (1910). — Franzen und Egger, J. pr. (2) **83**, 323 (1911). — Steppuhn und Schellbach, Z. physiol. **80**, 274 (1912). — Siehe auch Fineke, Bioch. **51**, 281 (1913). — Autenrieth, Arch. **258**, 19 (1920).

⁴⁾ Riesser, Z. physiol. **96**, 355 (1916).

titriert. Die Reaktion verläuft in wenigen Sekunden bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Lösung des ameisensauren Salzes wird mit einer genügenden Menge der Quecksilberchloridmischung 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man, ohne erst zu filtrieren, 10 ccm 25proz. Salzsäure und je 4 g festes Jodkalium auf je 10 ccm der angewandten Sublimatmischung hinzu und läßt einen Überschuß $\frac{1}{10}$ -Jodlösung hinzufließen. Man schwenkt den gutverschlossenen Kolben einige Male um, wobei das gesamte Kalomel in Lösung geht, und titriert sofort mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurück. Die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung gibt, mit 0.0023 multipliziert, die Menge der vorhandenen Ameisensäure in Gramm.

Besteht die Gefahr, daß bei der Wasserdampfdestillation Ameisensäure gebildet werde (z. B. aus Kohlenhydraten), so ist es am sichersten, die Ameisensäure zu extrahieren.

Zwecks Bestimmung von Ameisensäure, im Harn z. B., versetzt man $\frac{1}{4}$ l Harn mit 50 g Ammoniumsulfat, filtriert, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure an, extrahiert mit Äther, behandelt die ätherischen Lösungen mit Sodaauslösung, säuert die alkalische Lösung mit Phosphorsäure an und destilliert mit Dampf¹⁾. Die Extraktion muß aber sehr lange (weit mehr als nach Dakin, 10–12 Stunden) fortgesetzt werden, am besten in einem Extraktionsapparat mit Rührer²⁾.

Nach Merl³⁾ läßt sich übrigens die Bildung von Ameisensäure bei der Destillation vermeiden, wenn man mit Wasserdampf im Vakuum arbeitet. Man benutzt dazu den S. 99 abgebildeten Apparat von Welde.

Anthracen.

Smp. 213°. Schwer löslich in Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol (in ca. 50 Teilen).

Zur Identifikation dienen am besten⁴⁾ folgende Operationen.

1. Überführung in 9.10-Dibromanthracen. Anthracen wird in Schwefelkohlenstoff verteilt und die berechnete Menge Brom nach und nach zugefügt. Unter Erwärmung tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab. Smp. 221–222°. Man krystallisiert evtl. aus Toluol oder Xylol um. Sublimiert unzersetzt in langen gelben Nadeln.

2. Analog wird das ähnliche 9.10-Dichloranthracen erhalten, indem man Anthracen in Benzol, Nitrobenzol usw. warm läßt, dann rasch abgießt und in den Brei unter häufigem Schütteln Chlor einleitet. Die Masse erwärmt sich dabei stark, doch schadet dies nichts. Das Dichloranthracen scheidet sich ziemlich rasch ab. Man darf das Einleiten des Chlors nicht zu lange fortsetzen, da sich sonst leicht Dichloranthracentetrachlorid bildet. Man fällt schließlich den in Lösung gebliebenen Anteil des Dichloranthracens mit Alkohol aus. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Benzol ist es völlig rein. Lange gelbe, glänzende Nadeln. Die alkoholische Lösung fluoresciert schön blau. Sublimierbar. Smp. 209–210°.

3. Darstellung des Pikrats [A + 2 Pikt.⁵⁾]. Man löst Anthracen mit Pikrinsäure in Benzol auf. Beim Erkalten erhält man rubinrote Krystalle. Smp. 170°. Das Pikrat wird schon durch Alkohol zersetzt.

¹⁾ Dakin, Janney und Wakeman, J. Biol. Chem. **14**, 341 (1913).

²⁾ Rieser, Z. physiol. **96**, 366 (1916). ³⁾ Z. Nahr. Gen. **27**, 733 (1914).

⁴⁾ Hans Meyer und Alice Hofmann, M. **38**, 150 (1917).

⁵⁾ Sisley, Bull. (4) **3**, 921 (1908).

Trägt man Anthracen in bei 40° gesättigte alkoholische Pikrinsäure ein, so erhält man ein bei 138° schmelzendes Produkt aus je einem Mol. der Komponenten.

Überführung in Anthrachinon. Quantitative Wertbestimmung¹⁾.

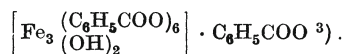
1 g Rohanthracen wird in einem 500 ccm fassenden Kolben mit 45 ccm Eisessig übergossen; den Kolben verschließt man mit einem zweifach durchbohrten Pfropfe in dessen einer Bohrung ein Tropftrichter, in der anderen ein Vorstoß sich befindet, der mit einem Rückflußkühler in Verbindung steht.

Zu der kochenden Anthracenlösung läßt man durch den Tropftrichter innerhalb 2 Stunden allmählich eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser fließen. Nachdem alle Chromsäure eingetragen ist, kocht man noch 2 Stunden weiter, läßt dann 12 Stunden stehen, verdünnt mit 400 ccm kaltem Wasser und filtriert nach 3stündigem Stehen vom abgeschiedenen Anthrachinon. Dieses wird erst mit kaltem, dann mit kochendem, alkalischem und schließlich wieder mit reinem, heißem Wasser ausgewaschen. Das Anthrachinon spritzt man nun vom Filter in eine kleine flache Porzellanschale verdampft das Wasser, trocknet den Rückstand bei 100°, übergießt ihn mit der 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure (68° Bé) und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad²⁾. Die so erhaltene Lösung läßt man 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen, verdünnt dann mit 200 ccm kaltem Wasser und filtriert vom so gereinigten Anthrachinon ab. Man wäscht es wieder, wie oben angegeben, spritzt es in eine tarierte Schale, trocknet bei 100° und wägt; hierauf verflüchtigt man es durch Erhitzen und wägt die zurückbleibende Asche (und Kohle). Die Differenz der beiden Wägungen gibt die Menge des Anthrachinons. Durch Multiplikation derselben mit 0.855807 (Mol.-Gew. des Anthracens 177.58 dividiert durch Mol.-Gew. des Anthrachinons 207.5) erhält man den Gehalt an reinem Anthracen in 1 g des untersuchten Präparats.

Benzoessäure.

Smp. 121.4°. — Sublimiert bei Wasserbadtemperatur in breiten Nadeln. Amid: Smp. 128°.

Eisenchlorid fällt aus neutralen Benzoatlösungen einen voluminösen braunen Niederschlag (Monobenzoat der Hexabenzoatotriferribase



Über die quantitative Bestimmung siehe S. 693.

Zur Trennung von Toluylsäuren oxydiert man mit Permanganat.

Benzol.

Smp. + 5.4°; Sdp. 80.4°.

Man identifiziert das Benzol⁴⁾ am besten durch Ausfrieren und Bestimmen von Schmelz- und Siedepunkt und durch Überführen in Nitrobenzol durch Übergießen mit dem 3fachen Volumen Salpetersäure 1.5. Das Nitrobenzol schmilzt bei + 3°. Man reduziert es zu Anilin und identifiziert dieses.

¹⁾ Luck, Z. anal. **16**, 81 (1877). — Siehe auch Basset, Z. anal. **36**, 247 (1897).

²⁾ Einige Begleiter des Anthracens gehen ebenfalls in Chinone über, diese werden aber bei der Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäuren verwandelt, die in Wasser und Alkalien löslich sind. ³⁾ Weinland und Herz, B. **45**, 2662 (1912).

⁴⁾ Siehe dazu Hans Meyer und Alice Hofmann, M. **38**, 354 (1917).

Zur Unterscheidung von Toluol bzw. zum Nachweis von Benzol neben anderen Kohlenwasserstoffen dient die Nickelcyanürreaktion von Hofmann und Höchtlen¹⁾.

Schüttelt man Benzol einige Minuten mit dem Reagens, so fällt die Verbindung



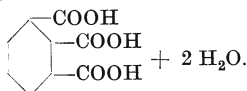
als bläulichweißes krystallines Pulver aus. Man wäscht mit Ammoniakwasser, Alkohol und Äther und trocknet über Ätznatron im Vakuum. Die Lösung bereitet man folgendermaßen:

Man löst 5 g krystallisiertes Nickelsulfat in 20 ccm Wasser und vermischt mit einer Lösung von 2.5 g reinstem Cyankalium in 10 ccm Wasser, dann mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak. Nach halbstündigem Verweilen bei 0° wird über Glaswolle filtriert und das Filtrat mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt.

Benzoldicarbonsäuren siehe Phthalsäuren, S. 594.

Benzoltricarbonsäuren.

1. Hemimellithsäure

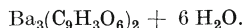


Smp. 197° unt. Zers. (Anhydridbildung). Imid: Smp. 247°. Gibt beim Erhitzen über 300° Phthalsäureanhydrid und Benzoesäure.

Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Krystallisiert aber auch langsam wieder aus.

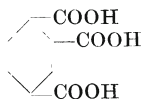
Wird aus der konzentrierten wäßrigen Lösung durch Salzsäure gefällt (Unterschied und Trennung von Phthalsäure usw.).

Zur Reinigung dient das Bariumsalz



100 Teile Wasser lösen bei 25° 0.36 Teile. Trimethylester: Smp. 100°.

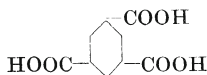
2. Trimellithsäure:



Smp.: 215—217° im offenen, 239—244° im geschlossenen Rohr, u. B. v. Anhydrid Smp. 157—158°. Bei der Destillation entsteht Phthalsäureanhydrid. Warzige Krusten. Ziemlich leichtlöslich in Wasser und Äther. Ba-Salz bindet 4 aq. Schwer löslich in Wasser.

Trimethylester: Öl; bei -13° glasig.

3. Trimesinsäure.



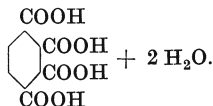
Z. dicke Prismen (aus Wasser).

¹⁾ B. **36**, 1149 (1903). — Hofmann und Arnoldi, B. **39**, 339 (1906).

Smp. 345–350° (380°?). Sublimierbar. Ba-Salz + 1 H₂O (bei 150°) äußerst schwer löslich (Unterschied und Trennung von Mesitylsäure).
Trimethylester: Smp. 143°.

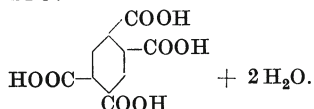
Benzoltetracarbonsäuren.

1. Mellophansäure:



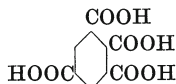
Schmilzt wasserfrei bei 238° unter Anhydridbildung (Smp. 239°).
Tetramethylester: Smp. 133–135°.

2. Pyromellithsäure:



Schmilzt wasserhaltig bei 242.5° unter Aufschäumen, wasserfrei bei 275° unter Übergang in das Dianhydrid. Smp. 286°.
Tetramethylester: Smp. 141.5°.

3. Prehnitsäure:



Schmilzt bei 252° unter Anhydridbildung. Anhydrid: Smp. 238°.
Tetramethylester: Smp. 108–109°.

Bernsteinsäure.

Smp. 185°. Anhydrid: Smp. 6°.
Löslich in ca. 6 Teilen Methylalkohol, 10 Teilen 95 proz. Alkohol, 20 Teilen Wasser von 15°.
Beständig gegen Schwefelsäure und Salpetersäure und daraus umkrystallisierbar.

Mit Eisenchlorid geben Succinate eine braune Fällung.

Pyrrrolreaktion¹⁾:

Man engt die auf Bernsteinsäure zu untersuchende Flüssigkeit nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Ammoniaklösung im Reagensglas auf etwa 1 ccm ein, fügt dann etwa 1 g käuflichen Zinkstaub zu, der die Flüssigkeit aufsaugt und gleichmäßige Verteilung derselben bewirkt, und glüht. Die entweichenden Dämpfe färben bei Anwesenheit von Bernsteinsäure, entsprechend deren Menge, Fichtenspäne (Streichhölzer) hell oder dunkelrot, wenn diese mit starker Salzsäure befeuchtet in die Reagensglasöffnung gehängt werden. Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, die Fichtenspäne erst nach Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks in die Dämpfe einzuführen, um Neutralisation der Salzsäure zu vermeiden.

Befindet sich die Bernsteinsäure in der Flüssigkeit nicht als freie Säure, sondern an Metall gebunden, so läßt sie sich in vielen Fällen (Erdalkali- und Schwermetallsalze) genau ebenso nachweisen, wenn man statt des Ammoniaks

¹⁾ Neuberg, Z. physiol. **31**, 575 (1901).

Ammoniumcarbonat anwendet. Ganz sicher gelingt ihre Auffindung, wenn man zu der mit Ammoniak auf ein kleines Volumen eingedampften Flüssigkeit vor Zugabe des Zinkstaubs einige Krystalle von phosphorsaurem Ammonium fügt.

Ebenso läßt sich der Nachweis von Bernsteinsäure in Niederschlägen (Silbersalz) führen, indem man, unbekümmert um etwaige feste Ausscheidungen, genau nach der gegebenen Vorschrift verfährt.

Die mitgeteilte Prüfung auf Bernsteinsäure ist außerordentlich empfindlich und durchaus charakteristisch, solange keine Substanzen zugegen sind, die gleichfalls die Fichtenspanreaktion geben.

Blausäure.

Charakteristisch riechendes, sehr giftiges Gas.

1. Berlinerblaureaktion¹⁾:

Die Substanz (fest oder flüssig) wird in einem Reagenrohr mit verdünnter Schwefelsäure gemischt. Sind Carbonate zugegen, so setzt man zunächst vorsichtig so viel Säure zu, bis alle Kohlensäure entwichen ist, und dann noch einige Kubikzentimeter Überschuß. Ein Stück Fließpapier von etwa Quadratdezimetergröße faltet man zu einem etwa 2 $\frac{1}{2}$ cm breiten Streifen. Man tränkt die Mitte dieses Streifens auf der einen Seite mit einigen Tropfen Natron- oder Kalilauge²⁾, legt diese Stelle auf die Öffnung des Reagenrohres und biegt die beiden Streifenenden nach unten um, so daß die Öffnung durch das Papier verschlossen ist. Wird nun das Reagensglas über der Flamme oder (wenn das Gemisch beim direkten Erhitzen stoßen sollte) in einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, so entwickelt sich bei Gegenwart von Cyaniden Blausäure, die mit den Wasserdämpfen nach oben steigt und von dem Alkali des Papierstreifens aufgenommen wird. Nach einigem Kochen nimmt man den Streifen ab, kehrt die untere Seite nach oben, bringt auf die behandelte Stelle einige Tropfen einer sehr verdünnten Ferrosulfatlösung ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ proz.) und läßt den Papierstreifen einige Minuten an der Luft liegen. Der grünliche Niederschlag des Ferrohydroxyds bräunt sich dabei oberflächlich durch Oxydation zu Ferrihydroxyd. Das läßt sich durch einiges Hinundherschwenken des Streifens noch beschleunigen. Schließlich wird der Reaktionsfleck noch kurze Zeit (durch Auflegen auf das Reagensglas und Erhitzen) mit Wasserdampf behandelt und dann mit einigen Tropfen starker Salzsäure (konzentrierte Säure etwa mit gleichem Teile Wasser verdünnt) versetzt. Waren Cyanide zugegen, so erscheint dann das charakteristische Berlinerblau als schwächerer oder stärkerer Fleck.

2. Rhodanprobe³⁾:

Der Cyannachweis läßt sich auch mit Hilfe der Rhodanprobe ausführen. Man verfährt in derselben Weise wie unter 1. beschrieben, nur daß man die Mitte des Papierstreifens außer mit Alkalilauge auch noch mit einigen Tropfen

¹⁾ Siehe auch S. 582. — Lockemann, B. **43**, 2127 (1910). — Lander und Walden, Analyst **36**, 266 (1911). — Z. Unt. Nahr. Gen. **23**, 399 (1912). — Vorländer, B. **46**, 181 (1913). — Anderson, Z. anal. **55**, 462 (1916). — Kolthoff, Z. anal. **57**, 1 (1918).

²⁾ Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man mit Borax alkalisch macht. Kling und Lassieur, Chimie et Industrie **4**, 151 (1920).

³⁾ Lockemann, a. a. O. — Francis und Connell, Am. soc. **35**, 1624 (1913). — Viehvoer und Johns, Am. soc. **37**, 602 (1915). — Johnson, Am. soc. **32**, 1230 (1916). — Kolthoff, Z. anal. **57**, 8 (1918).

gelben Schwefelammoniums tränkt. Nach einigem Erhitzen wird der Papierstreifen abgenommen und der Reaktionsfleck mit etwas Salzsäure angesäuert. Entsteht nun auf Zusatz einiger Tropfen Ferrichloridlösung die charakteristische Rotfärbung, so ist damit das Vorhandensein von Cyaniden nachgewiesen.

3. Nitroprussidreaktion (Vortmann):

Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer Kaliumnitritlösung, 2–4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenoxydsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist. Man erhitzt nun bis zum beginnenden Kochen, kühlt ab, versetzt zur Fällung des überschüssigen Eisens mit einigen Tropfen Ammoniak, filtriert und prüft das Filtrat mit 1–2 Tropfen stark verdünnten farblosen Schwefelammoniums. War in der ursprünglichen Flüssigkeit Blausäure vorhanden, so nimmt die Lösung nun sofort schön violette Färbung an, die nach einigen Minuten in Blau, dann in Grün und schließlich in Gelb übergeht. Bei sehr geringen Mengen Blausäure entsteht nur bläulichgrüne Färbung, die bald in Grünlichgelb übergeht.

Weiteres über Blausäurenachweis: Kolthoff, a. a. O. — Kling und Lassieur, C. 1921, II, 1009.

n-Buttersäure und i-Buttersäure.

Die Säuren werden am einfachsten durch Darstellung ihrer Derivate mit p-Halogenphenacylbromid erkannt.

Das Alkalisalz der Säure wird mit dem Reagens in verdünnt-alkoholischer Lösung gekocht.

p-Bromphenacyl ester

der n-Buttersäure: Smp. 63°,

der i-Buttersäure: Smp. 77°.

p-Jodphenacyl ester

der n-Buttersäure: Smp. 84°,

der i-Buttersäure: Smp. 109°.

Zur Herstellung der Phenacylbromide werden 157 g Brombenzol resp. 204 g Jodbenzol mit 85 g Acetylchlorid und 150 g Aluminiumchlorid in 250 g Schwefelkohlenstoff kondensiert. Das erhaltene p-Bromacetophenon (Smp. 50.5°) resp. p-Jodacetophenon (Smp. 83.5°) wird in Eisessig bromiert.

p-Bromphenacylbromid, Smp. 100°, p-Jodphenacylbromid, Smp. 113.5°.

Siehe Judefind und Reid, Am. soc. 42, 1043 (1920).

Ferner zeigen n- und i-Buttersäure folgende Unterschiede:

n-Buttersäure	i-Buttersäure
Sdp. 163°	Sdp. 155°
Mit Wasser mischbar	Löslich in 5 Tl. Wasser von 25°
Ca-Salz + H ₂ O bei 65–80° in Wasser	Ca-Salz + 5 H ₂ O zeigt normale Löslichkeitsänderung
weniger löslich als bei niedrigerer Temperatur	

Nachweis der Isobuttersäure neben n-Buttersäure (durch Überführen der ersteren in α -Oxyisobuttersäure: R. Meyer, A. 219, 240 (1883). — Hutzler und V. Meyer, B. 30, 2525 (1897). — Erlenmeyer, B. 30, 2960 (1897).

Dioxybenzole¹⁾.

	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon
Smp.	104°	118°	169°
Eisenchlorid	Smaragdgrün, mit Bicarbonat rot	blauviolett, mit Bicarbonat Entfärbung	vorübergehend grünlich, dann braungelb. Trübung. Chinongeruch
Bromwasser	—	Niederschlag	—
Bleiacetat	Niederschlag	—	—
Geschmack	bitter	süß	süß
Phthaleinreaktion		mit Natronlauge grüne Fluorescenz	mit Natronlauge blaue Fluorescenz

Formaldehyd.

1. Tryptophanreaktion²⁾.

5 ccm der Probe werden mit 2 ccm frischer formaldehydfreier Milch und 7 ccm 25 proz. Salzsäure, die in 100 ccm 10 proz. Eisenchloridlösung enthält, eine halbe Minute zum Sieden erhitzt. Die eintretende Violett färbung wird unter diesen Versuchsbedingungen nur von Formaldehyd geliefert.

Abänderung der Reaktion für andere Aldehyde: Heimrod und Levene, *Bioch.* **25**, 18 (1910).

2. Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure³⁾.

Die Reaktion ist an sich wenig zuverlässig, denn z. B. auch das Filtrat einer Aufschwemmung von kohlen saurem Kalk, selbst Leitungswasser — nicht destilliertes — zeigen diese Reaktion. Bei Gegenwart einer nicht zu geringen Menge freier Säure ist die fuchsinschweflige Säure aber ein gutes Reagens auf Formaldehyd⁴⁾. Andere Aldehyde stören nicht. Nach dem Vorschlage von Große-Bohle versetzt man 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit zunächst mit 1—2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124) und dann mit 1 ccm fuchsinschwefliger Säure (0.1% Rosanilinhydrochlorid enthaltend). Bei Anwesenheit von Formaldehyd tritt je nach dessen Menge in einigen Minuten bis einigen Stunden blau- bis rotviolette Färbung auf. Während die übliche Reaktion auf Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure außer durch Salzsäure auch durch großen Überschuß an schwefliger Säure verhindert wird, ist dieser hier ohne Einfluß. Die Färbung beruht auf der Entstehung eines Farbstoffes aus Fuchsin, Formaldehyd und schwefliger Säure. Gegenüber der Reaktion mit Milch und Eisenchlorid-Salzsäure hat diese Reaktion den Nachteil, daß sie um ein Geringes weniger empfindlich ist und daß bei sehr kleinen Mengen die Reaktion erst in einigen Stunden deutlich sichtbar wird.

3. Reaktion von Legler⁵⁾.

Man dampft die aldehydhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne, kristallisiert den Rückstand — Hexamethylentetramin — aus heißem Alkohol und wäscht mit Äther.

¹⁾ Unterscheidung mit Laccase: Wolff, *A. ch. anal. appl.* **22**, 105 (1917).

²⁾ Hehner, *Analyst* **21**, 94 (1896). — Fellingner, *Z. Nahr. Gen.* **16**, 226 (1908). — Salkowski, *Bioch.* **68**, 337 (1915). — *Z. physiol.* **93**, 432 (1915); **109**, 52 (1920). — Herzberg, *Bioch.* **119**, 13 (1921). — Siehe auch S. 564. ³⁾ Siehe S. 825.

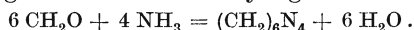
⁴⁾ Große-Bohle, *Z. Nahr. Gen.* **14**, 89 (1907). — Denigès, *C. r.* **150**, 529 (1910).

⁵⁾ *B.* **16**, 1333 (1883). — Löw, *J. pr.* (2) **33**, 326 (1886). — Romijn, *Ph. (C.-H.)* **36**, 630 (1895). — Kippenberger, *Z. anal.* **42**, 686 (1903). — *M. u. J.*, I, 1, 704.

Farblose Krystalle von eigenartig süßem Geschmack, in der Hitze in Wasser schwerer löslich als in der Kälte.

Die Reaktion kann auch zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds dienen.

Ammoniak reagiert auf Formaldehyd glatt nach der Gleichung:



Die Gegenwart von 6 Äquivalenten Formaldehyd bewirkt also das Verschwinden von 4 Äquivalenten Ammoniak. Es ist indessen zu berücksichtigen, daß das Hexamethylentetramin selbst 1 Äquivalent Säure zur Salzbildung verbraucht und daß man daher bei Anwendung solcher Indicatoren, auf welche die Salze des Hexamethylentetramins neutral reagieren — wie z. B. Methylorange, Cochenille, Tropäolin, Kongorot —, auf 6 Äquivalente Formaldehyd nur 3 Äquivalente Ammoniak als verbraucht berechnen muß. Lackmus, Rosolsäure und Phenolphthalein dagegen zeigen auch die an das Amin gebundene Säuremenge an; bei Benutzung letzterer Indicatoren hat man daher 4 Äquivalente Ammoniak als 6 Äquivalenten Formaldehyd entsprechend zu berechnen.

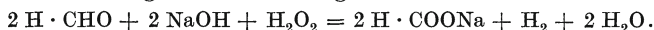
Die Bestimmung wird am besten nach Lösekann¹⁾ und Eschweiler²⁾ so, daß man 1 ccm der Lösung mit 10 ccm Ammoniak (ca. 1 proz.) eine Stunde auf 100° erwärmt oder 2 Tage stehen läßt. Dann wird mit Lackmus als Indicator und Schwefelsäure der Ammoniaküberschuß zurücktitriert.

Nimmt man Methylorange als Indicator, so darf es nur bis zur schwachen Gelbfärbung zugesetzt werden³⁾.

4. Methode von Blank und Finkenheiner⁴⁾.

3 g der zu prüfenden Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in einem Wäggläschen abgewogen und in 25 ccm (bei stärkerer als 45 proz. Lösung 30 ccm) doppelnormaler Natronlauge, die sich in einem hohen Erlenmeyerkolben befindet, eingetragen. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 ccm reines Wasserstoffsperoxyd⁵⁾ von 2.5 bis 3% durch einen Trichter (um Verspritzen zu verhindern) hinzugefügt. Nach 2—3 Minuten langem Stehenlassen wird der Trichter mit Wasser⁶⁾ gut abgespült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelnormaler Schwefelsäure zurücktitriert. Als Indicator wird Lackmustinktur⁷⁾ angewandt. Bei Bestimmung verdünnterer als 30 proz. Lösung muß man zur Vervollständigung der Reaktion etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsperoxyds stehenlassen.

Der Prozentgehalt an Formaldehyd wird direkt erhalten, indem man die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Formaldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6 multipliziert. Die Reaktion verläuft unter ziemlich starker Selbsterwärmung und heftigem Aufschäumen im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ B. **22**, 1565 (1889). ²⁾ B. **22**, 1929 (1889). ³⁾ Klöss, M. **24**, 788 (1903).

⁴⁾ B. **31**, 2979 (1898). — Klöss, M. **24**, 788 (1903). — Haywood und Smith, Am. soc. **27**, 1183 (1905). — Marre, Rev. Gén. Ch. pure et appl. **8**, 64 (1905). — Rüst, Z. ang. **19**, 138 (1906). — Schoorl, Ph. W. **43**, 1155 (1906).

⁵⁾ Das Wasserstoffsperoxyd ist auf Säuregehalt zu untersuchen und evtl. ein solcher in Rechnung zu ziehen.

⁶⁾ Bei genauen Bestimmungen ist darauf zu achten, daß das Wasser durch Auskochen vorher kohlenstofffrei gemacht wird.

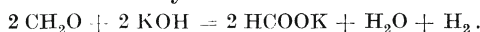
⁷⁾ Bei Herstellung der Lackmustinktur müssen die rotviolettten Farbstoffe durch Ausziehen mit Alkohol entfernt werden, da sonst der Umschlag nicht scharf ist.

Wenn man Phenolphthalein als Indicator verwendet, muß man es in genügender Menge zusetzen, damit die Färbung ziemlich dunkel wird, da nur dann der Umschlag deutlich ist; ferner muß man auf den ersten Umschlag einstellen, da bei dieser Titration des Formaldehyds immer eine schwache Rosafärbung zurückbleibt.

Als zweiter Indicator, der noch zweckmäßiger erschien, wurde Jodeosin (Tetraiodfluorescein) in der Schüttelflasche mit Äther verwendet. Dieser Indicator gab absolut scharfen Umschlag.

Bei saurer Reaktion ist der über der Wasserschicht befindliche Äther braun gefärbt, während bei alkalischer Reaktion die Färbung in das Wasser übergeht, das dann rosa gefärbt ist. Körs¹⁾ erhielt bei diesem Indicator schon bei 0.05—0.1 ccm deutlichen Umschlag, während bei den übrigen Indicatoren stets 0.2—0.3 ccm dazu nötig waren.

5. Zur gasometrischen Bestimmung des Formaldehyds verwenden Frankforter und West²⁾ das Calcimeter von Scheibler-Finkner. In das Seitenrohr werden 1 ccm Aldehyd, in die Flasche 10 ccm Wasserstoffsperoxyd und 20 ccm n-Kalilauge gebracht, dann wird die Flasche verschlossen und das Wasser im Meßrohr (300 ccm) auf 0° gebracht. Wenn die Temperatur konstant geworden ist, wird das Gemisch aus Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge in kleinen Mengen zum Aldehyd fließen gelassen. Der Wasserstoff wird rasch unter starker Wärmeentwicklung in Freiheit gesetzt. Wenn die Reaktion beendet ist, wird stehengelassen, bis der Apparat wieder Zimmertemperatur angenommen hat, und das Volumen des Wasserstoffs abgelesen. Aus dem korrigierten Volumen des Gases kann leicht der Gehalt an Formaldehyd berechnet werden nach der Gleichung:



Siehe ferner S. 718.

Harnstoff.

Smp. 130—132°. Löslich in Wasser (1 : 1) und Alkohol (1 : 5). Unlöslich in Äther und Chloroform.

Schwerlösliches Nitrat, Pikrat und Oxalat. — Mit Phenylhydrazin in stark essigsaurer Lösung entsteht das in Wasser schwer lösliche Phenylsemicarbazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONH}_2$. Smp. 178°. Siehe S. 815.

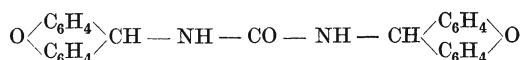
Erhitzt man Harnstoff zum Schmelzen und Wiedererstarren, so geht er teilweise in Biuret über, das nach S. 1010 nachgewiesen wird.

Zum makro- und mikrochemischen Nachweis und zur quantitativen Abtrennung von Harnstoff aus Pflanzenextrakten usw. dient am besten die

Reaktion von Fosse³⁾.

Mittels derselben kann man noch $\frac{1}{100}$ mg Harnstoff nachweisen.

Sie beruht auf der Kondensation des Carbamids mit Xanthydrol, wobei Dixanthylharnstoff



entsteht.

Man macht eine ca. 70 proz. essigsaurer Lösung des Untersuchungsobjekts

¹⁾ M. **24**, 789 (1903). ²⁾ Am. soc. **27**, 714 (1905).

³⁾ C. r. **145**, 813 (1907); **154**, 1448 (1912); **156**, 1939 (1913); **157**, 948 (1913); **158**, 1076, 1432 (1914); **159**, 253, 367 (1914). — A. Inst. Pasteur, **30**, 525 (1916). — A. Chim. Ph. (9) **6**, 24, 62, 66, 77 (1916). — Bull. (4) **29**, 171 (1921). — Frenkel, A. ch. anal. appl. (2) **2**, 234 (1920). — d'Este. Boll. Chim. farm. **60**, 397 (1921).

und fügt dazu eine 5–10proz. alkoholische (am besten methylalkoholische) Lösung von Xanthydro¹⁾.

Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt ist meist schon analysenrein; evtl. kann es auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln und seiner Unangreifbarkeit durch kochende Lauge leicht gereinigt werden.

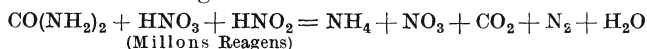
Als bestes Krystallisationsmittel dient Pyridin, das in der Siedehitze 1%, in der Kälte gar nicht löst.

Seidenglänzende farblose Nadelchen, die bei 261° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

Darstellung von Xanthydro²⁾. Zu einer Lösung von 15 g Xanthon und 50 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Alkohol fügt man 15 g Zinkstaub in einzelnen Anteilen, so daß aber stets noch etwas Zink ungelöst bleibt. Nach mehrstündigem Stehen wird in viel Wasser hineinfltriert. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute bis 13 g. Das so erhaltene Xanthydro³⁾ ist genügend rein.

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn sei die von Eckercrantz und Södermann³⁾ verbesserte Rieglersche Methode⁴⁾ in der Ausführungsform von Funcke⁵⁾ beschrieben.

Der nach der Gleichung



entwickelte Stickstoff wird gemessen, nachdem Kohlendioxyd in 50proz. Kalilauge und Stickoxyd, das aus dem Reagens stammt, durch 50proz. Kupferchloridlösung, die 5% Salzsäure 1.12 enthält, absorbiert worden sind.

Der Gasabsorptionsapparat (Fig. 288) wird mit Kupferchloridlösung beschickt. Der obere Hahn des Nitrometers wird geöffnet und die Birne mit Kalilauge angefüllt, während der Quetschhahn geschlossen bleibt. Die Birne wird so weit gesenkt, daß sich die Oberfläche der Flüssigkeit im Nitrometer 2–3 cm oberhalb des oberen Seitenrohrs befindet.

Von der Harnstofflösung (bzw. dem Harn) wird genau (am besten mittels einer Pipette, die in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt ist) 1 ccm abgemessen und in das Gasentwicklungsrohr gebracht. Der Stöpsel wird eingeschoben und der Hahn des Trichters geschlossen. Dann wird während einiger Minuten ein lebhafter Kohlendioxydstrom durch den Apparat geleitet, der Quetschhahn geschlossen und der Hahn am Trichter einige Augenblicke geöffnet, um die im Trichterrohr befindliche Luft zu entfernen. Der Quetschhahn wird wieder geöffnet

und das Meßrohr des Trichters mit Millonschem Reagens beschickt.

Nach 10–15 Minuten wird der Kohlendioxydstrom unterbrochen, der

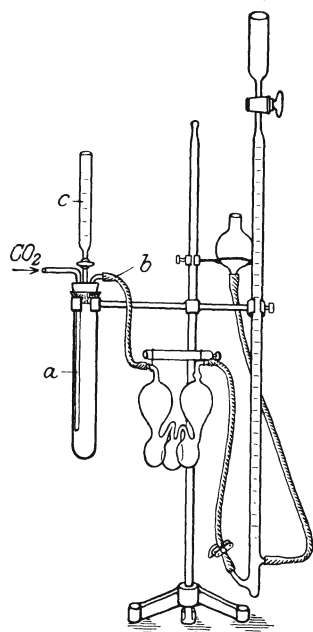


Fig. 288.

Apparat von Funcke.

¹⁾ Ca. 150–300 ccm für 1 g Harnstoff.

²⁾ Adriani, Rec. **35**, 183 (1915). ³⁾ Sv. Farm. Tidskr. **1912**, 85.

⁴⁾ Ph. C.-H. **1897**, 579. ⁵⁾ Z. physiol. **114**, 72 (1921).

Quetschhahn geschlossen und das Nitrometer mit 50proz. Kalilauge derart gefüllt, daß die Birne bis oberhalb des Hahns gehoben wird, wonach der Hahn geschlossen wird. Die Birne wird sodann gesenkt.

Wenn alle Luft ausgetrieben und das Nitrometer wiederum mit Lauge gefüllt ist, werden alle Hähne geschlossen und 2 ccm Reagens dadurch in das Gasentwicklungsrohr gebracht, daß man über die Mündung des Trichterrohrs einen Kautschukschlauch zieht und nach vorsichtigem Öffnen des Hahns das Reagens in das Gasentwicklungsrohr bläst. Der Quetschhahn wird sodann vorsichtig geöffnet und das Gemisch in dem Gasentwicklungsrohr über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt, wonach ein Kohlendioxidstrom von etwa 100 Blasen pro Minute durch den Apparat geleitet wird, bis das Volumen im Nitrometer konstant bleibt. Der Kohlendioxidentwickler wird schließlich ausgeschaltet und der Quetschhahn geschlossen, wonach das Stickstoffvolumen abgelesen wird.

$$p = 0.2141 \cdot v \cdot g.$$

p = Prozentgehalt an Harnstoff.

v = abgelesenes Volumen des Stickstoffs.

g = das Gewicht des in einem Kubikzentimeter feuchten Stickstoffs enthaltenen Stickstoffs bei dem Druck und der Temperatur, bei welchem die Bestimmung ausgeführt worden ist (Tabelle S. 232f.).

Malonsäure.

Smp. 134°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zerfällt beim Kochen in Essigsäure und Kohlendioxyd.

Reaktion von Richer und Bougault¹⁾.

Ca. 0.1g Malonsäure in Form der freien Säure oder eines Alkalisalzes werden mit 15 Tropfen Zimtaldehyd und 1 ccm Eisessig im Rohr 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Man nimmt den Röhreninhalt unter Zusatz von Soda in 15 ccm Wasser auf, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter, säuert mit Salzsäure an, filtriert den Niederschlag ab und trocknet ihn bei 100°. Das Gewicht an Cinnamalmalonsäure beträgt etwa 0.110 g; die Löslichkeit des Kondensationsprodukts beträgt 2 mg pro 10 ccm Flüssigkeit. Die Gegenwart organischer Säuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, scheint die Reaktion nicht merklich zu beeinflussen, ebensowenig die Gegenwart von Alkalisalzen.

Methylalkohol.

Nachweis und Bestimmung siehe S. 21, 603, 691, 696 und 892.

Kritische Untersuchung der Methoden zum Nachweis: Gettler, J. Biol. Ch. 42, 311 (1920). — Nachweis als Formaldehyd: S. 583.

Zum Nachweis und zu einer annähernden quantitativen Bestimmung kleiner Mengen, auch neben Äthylalkohol (Ausbeute 50—65%) ist, die Überführung in den anisartig riechenden, bei 77—78° schmelzenden p-Brombenzoesäureester sehr geeignet. Man arbeitet nach Schotten-Baumann (S. 684). Autenrieth, Arch. 258, 1 (1920).

Äthylalkohol.

Nachweis und Bestimmung siehe S. 474, 690 und 899.

¹⁾ Richer, B. 37, 1323 (1904). - - Bougault, J. Pharm. et Ch. (7) 8, 289 (1913).

Monosaccharide¹⁾.

Nach van der Haar erfolgt die Charakterisierung der Monosaccharide am besten in Form ihrer Hydrazone, manchmal der Osazone.

Über andere Nachweis- und Bestimmungsarten siehe das Register unter dem Namen des betr. Zuckers.

Im besonderen gibt van der Haar die nachfolgenden Derivate als besonders geeignet an:

l - Arabinose.

Wird als Benzylphenyl-, Diphenyl-, α -Methylphenyl- oder p-Bromphenylhydrazon oder endlich mit Benzhydrazid identifiziert.

d - Fructose.

Als o- und p-Nitrophenylhydrazon oder Phenyl-, α -Methylphenyl- und p-Nitrophenylosazon.

Fucose.

Als Phenyl-, p-Tolyl-, α -Methylphenyl-, Diphenyl-, β -Naphthyl-, p-Bromphenyl-, o-, m- und p-Nitrophenylhydrazon oder mit Benzhydrazid.

d - Galaktose.

Als o-, m- und p-Tolyl-, α -Methylphenyl- und o-, m- und p-Nitrophenylhydrazon; als Phenylosazon oder mit Benzhydrazid. Durch Überführung in Schleimsäure und mit Lactosehefe.

d - Glucose.

Als p-Nitrophenyl- und β -Naphthylhydrazon; Phenyl- und p-Bromphenylosazon. Mit p-Brombenzhydrazid. Als zuckersaures Silber.

d - Mannose.

Als Phenyl-, p-Tolyl-, α -Methylphenyl-, o-, m- und p-Nitrophenyl- und p-Bromphenylhydrazon; als Phenylosazon.

Rhamnose.

Als p-Tolyl-, β -Naphthyl- und p-Nitrophenylhydrazon; Phenyl- und p-Bromphenylosazon. Mit p-Brombenzhydrazid.

Xylose.

Als m-Nitrophenylhydrazon; Phenylosazon; als xylonsaures Cadmium-Bromcadmium. Siehe dazu Heuser, J. pr. (2) 103, 84, 99 (1921).

Trennung der Monosaccharide²⁾.

Die Trennung erfolgt fast immer so, daß zunächst ein Saccharid möglichst vollständig als Hydrazon gefällt wird. Das Filtrat befreit man mit Formaldehyd oder Benzaldehyd vom überschüssigen Hydrazin und setzt das in Lösung befindliche Saccharid gleichzeitig in Freiheit. Dieses wird dann mit einem geeigneten Reagens nachgewiesen.

Die Krystallisation der Hydrazone soll bei Zimmertemperatur innerhalb höchstens 48 Stunden erfolgen. Wenn möglich, vermeidet man das Impfen, kühlt aber im Notfall (mit Eiswasser) noch etwas ab.

¹⁾ Mit dem Nachweis und der Bestimmung der wichtigsten aus Naturprodukten erhältlichen Monosaccharide beschäftigt sich die ausgezeichnete Monographie von van der Haar: Monosaccharide und Aldehydsäuren, Gebr. Borntraeger, Berlin (1920), die dem Folgenden hauptsächlich zugrunde liegt.

²⁾ van der Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 240 ff.

Schmelzpunkte der Hydrazone nach van der Haar¹⁾.

Schmelzpunkt im Rothschen Apparat von	l-Arabinose	Xylose	Rhamnose	Fucose	d-Glucose	d-Mannose	d-Galaktose	d-Fructose	d-Glucuronsäure
Phenylhydrazon	152—153	—	159—160	170	112	199	158	—	—
p-Bromphenylhydrazon	168 s	—s	—s	178 s	—s	206 s	165 s	—s	141—142 s
α-Methylphenylhydrazon	167 n	128—129 n	168—169 n	—n	—n	208 n	168 n	—n	—
α-Benzylphenylhydrazon	165	112	124	180	—	181	190—191 a ²⁾	—	—
α-Benzylphenylhydrazon	174	95	124	178	162	170—171	157	—	147
β-Naphthylhydrazon	174—175	—	192—193	200—201	162	186—187	189—190	—	164—165
Diphenylhydrazon	204	—	135—136	197—198	162	158—159	157—158	—	—
p-Nitrophenylhydrazon	182 a	158—159	190—191	210—211	{ 189 n }	202	194 a	{ 180—181 }	224—225
m-Nitrophenylhydrazon	186 w	—	—	—	{ 192 s }	166—167	196—197 w	—	—
m-Nitrophenylhydrazon	184	163	159—160	204	—	171	181	—	—
Benzhydrazon	183	—	154	181	—	185 a	177—178	156—157	174 a
p-Brombenzhydrazon	212 a	176 a	189 a	197 a	193 a	—w	192—193 a	—a	170 w
p-Nitrobenzhydrazon	207 w	—w	—w	—w	—w	—w	—w	—w	—a
o-Nitrobenzhydrazon	216	—	191	205—209	201	198	213—214	—	160—161 w
o-Tolylhydrazon	186	—	—	—	—	—	—	—	127—128
m-Tolylhydrazon	160	—	185—186	—	—	—	—	—	—
m-Tolylhydrazon	156—157 w	—	166	169	—	190—191	168	—	170
Phenyllosazon	165—166	—	134 a	165 a	—	amorph	154 w	—	—
p-Bromphenyllosazon	185	163 ³⁾	182	177,5	210	210	176	210	—
α-Methylphenyllosazon	—	—	218	200—202	215—216	—	184	214	205—208
α-Benzylphenyllosazon	—	—	—	—	—	—	—	161—162	—
p-Nitrophenyllosazon	—	—	—	—	—	—	—	190	—
p-Bromphenyllosazon des Bariumsalzes	—	—	236	—	252	—	—	251	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	215—216
	—	—	—	—	—	—	—	—	210

1) s = aus saurer, n = aus neutraler, w = aus wäßriger, a = aus alkoholischer Lösung.

2) Aus wäßriger Lösung mit aq.; Smp. 185—187°. Votoček, Bull. (4) 29, 460 (1921).

3) Nach Heuser, J. pr. (2) 103, 84 (1921); 152,3°.

Die für die Fällung der einzelnen Zucker geeignetsten Reagenzien sind Seite 588 aufgeführt.

In einzelnen Fällen werden beide Zucker zusammen auskristallisieren und können dann durch verschiedene Löslichkeit (in Aceton, Alkohol usw.) getrennt werden.

Wenn man auf die Isolierung des einen Zuckers verzichtet, kann er evtl. durch Gärung oder Oxydation entfernt werden.

So können d-Glucose, d-Mannose und Fructose durch Gärung mit Preßhefe bei 35° von d-Galaktose, l-Arabinose, Rhamnose und Xylose getrennt werden.

Über Trennung von Aldosen und Ketosen durch Oxydation mit Brom: S. 875, mit Salpetersäure: S. 875f.

Wiedergewinnung der Monosaccharide aus den Hydrazonen.

Für die Spaltung der Hydrazone der Zuckerarten können natürlich von den zahlreichen hierfür benutzten Methoden¹⁾ nur solche dienen, die auf den Zucker nicht verändernd wirken.

1. Phenylhydrazone.

Die Spaltung erfolgt nach dem Verfahren von Herzfeld²⁾. 2 g reines Hydrazone werden in 14 g 95proz. Alkohol gelöst, 10 g Wasser und 1.6 g Benzaldehyd zugefügt und 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Man läßt erkalten, filtriert vom Benzaldehydrazone, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und schüttelt dreimal mit Äther aus. Die wäßrige Lösung wird zum Sirup eingedampft, evtl. geimpft.

2. Alle anderen Hydrazone werden mit Formaldehyd gespalten. Dabei verwendet man möglichst wenig Reagens; nur bei den Diphenylhydrazonen ist es nötig, um vollständige Zerlegung zu erzielen, einen großen Überschuß an Formaldehyd zu nehmen.

2 g Hydrazone werden mit 18 g 95proz. Alkohol und 1.5 g 40proz. Formaldehydlösung auf ein Drittel eingedampft und danach noch 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10ccm Wasser zugefügt und dreimal ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wird zur völligen Entfernung des Formaldehyds einige Male mit etwas absolutem Alkohol zum Sirup eingedampft.

Das Ausschütteln erfolgt gewöhnlich mit Äther; bei Nitro- und β -Naphthylhydrazonen sowie bei den Derivaten der Brom- und Nitrobenzhydrazide besser mit nicht zu wenig Äthylacetat.

Das Ausschütteln muß mindestens dreimal wiederholt werden.

Trennung von l-Arabinose und

d - Fructose

mit α -Benzylphenylhydrazin oder p-Tolyldiazin und p-Brom- oder p-Nitrophenylhydrazin³⁾;

Fucose

mit Benzhydrazid und Phenylhydrazin³⁾;

¹⁾ S. 790, 802 und 874. ²⁾ S. 802. Siehe auch v. d. Haar, Monosaccharide usw. 228f.

³⁾ v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 240ff.

d Galaktose

mit Diphenylhydrazin und α -Methylphenylhydrazin¹⁾;
 mit α -Benzylphenylhydrazin und β -Naphthylhydrazin²⁾;
 mit α -Benzylphenylhydrazin und Phenylhydrazin³⁾;
 mit Benzhydrazid und o-Tolyldiazin³⁾;

d Glucose

mit α -Methylphenylhydrazin und Phenylhydrazin [Votoček u. Vondraček¹⁾];
 mit α -Benzylphenylhydrazin oder Diphenylhydrazin und Phenylhydrazin oder
 p-Nitrophenylhydrazin³⁾;
 mit o-Nitrophenylhydrazin und Phenyl- oder p-Nitrophenylhydrazin³⁾;

d - Mannose

mit Phenylhydrazin und α -Methylphenylhydrazin [Votoček u. Vondraček¹⁾];
 mit α -Benzylphenylhydrazin oder Diphenylhydrazin und Phenylhydrazin³⁾;
 mit Benzhydrazid und Phenylhydrazin³⁾;

Rhamnose

mit α -Benzylphenylhydrazin und α -Methylphenylhydrazin oder p-Bromphenyl-
 hydrazin³⁾;

Xylose

mit α -Benzylphenylhydrazin und durch die Xylonsäurereaktion³⁾.

Trennung von Fructose und

Fucose

mit Phenylhydrazin, Diphenylhydrazin oder p-Tolyldiazin und salzs. Phenyl-
 hydrazin³⁾;

d - Galaktose

mit α -Methylphenylhydrazin und Phenylhydrazin⁴⁾ oder besser p-Bromphenyl-
 hydrazin³⁾;
 mit o- oder p-Tolyldiazin und p-Bromphenylhydrazin³⁾;

d - Glucose

mit Phenylhydrazin und p-Bromphenylhydrazin³⁾;
 mit p-Brombenzhydrazid und p-Nitrophenylhydrazin;
 mit Phenylhydrazin und α -Methylphenylhydrazin⁴⁾;
 mit o-Nitrophenylhydrazin und als zuckersaures Silber⁵⁾;

Rhamnose

mit o-Nitrophenylhydrazin und Phenyl- oder p-Bromphenylhydrazin³⁾;
 mit Phenylhydrazin und Aceton³⁾;
 mit p-Tolyldiazin und Phenylhydrazin³⁾;

¹⁾ Votoček und Vondraček B. **37**, 3854 (1904). — Tollens und Maurenbrecher, B. **38**, 500 (1905).

²⁾ Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 1841 (1902).

³⁾ v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 240 ff.

⁴⁾ Ruff und Ollendorff, B. **32**, 3234 (1899).

⁵⁾ v. Ekenstein und Blanksma, Rec. **24**, 38 (1905).

Xylose

mit o-Nitrophenylhydrazin und mittels der Xylonsäurereaktion¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾.

Trennung von Fucose und

d - Galaktose

mit Diphenylhydrazin und Tolyhydrazin¹⁾;
mit p-Bromphenylhydrazin und o-Tolyhydrazin¹⁾;

d - Glucose

mit p-Tolyhydrazin, p-Bromphenylhydrazin, Diphenylhydrazin oder α -Methylphenylhydrazin und Phenylhydrazin¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾;

Mannose

mit Diphenylhydrazin und Phenylhydrazin¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾;

Rhamnose

mit p-Bromphenylhydrazin¹⁾;

Xylose

mit p-Tolyhydrazin, Benzhydrazid, p-Bromphenyl-, α -Methylphenyl- oder Diphenylhydrazin und mit der Xylonsäurereaktion¹⁾.

Trennung von d-Galaktose und

d - Glucose

mit o-Tolyhydrazin¹⁾ oder α -Methylphenylhydrazin¹⁾²⁾ und Phenylhydrazin;
mit p-Nitrophenylhydrazin¹⁾;

Mannose

mit Phenylhydrazin und α -Methylphenylhydrazin¹⁾²⁾;
mit o-Tolyhydrazin und Phenyl- oder p-Bromphenylhydrazin¹⁾;

Rhamnose

mit o-Tolyhydrazin und p-Bromphenylhydrazin¹⁾;
mit α -Methylphenylhydrazin²⁾ und p-Bromphenylhydrazin¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾;

Xylose

mit o- oder p-Tolyhydrazin, α -Methyl- oder p-Nitrophenylhydrazin oder p-Brombenzhydrazid und der Xylonsäurereaktion¹⁾;
mit Phenylhydrazin¹⁾.

Trennung von d-Glucose und

Mannose

mit Phenylhydrazin, α -Methyl-, p-Brom-, o-Nitrophenylhydrazin oder p-Tolyhydrazin und als zuckersaures Silber¹⁾;

¹⁾ v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 240 ff.

²⁾ Votoček und Vondraček, B. **37**, 3854 (1904 -- Tollens und Maurenbrecher, B. **38**, 500 (1905).

Rhamnose

mit p-Tolyldiazin und Phenylhydrazin¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾;

Xylose

mit p-Nitrophenylhydrazin und der Xylonsäurereaktion¹⁾;
mit Phenylhydrazin und Aceton¹⁾;

Mannose

mit Phenylhydrazin, α -Methyl-, o- und m-Nitro- oder p-Bromphenylhydrazin
und salzs. p-Bromphenylhydrazin¹⁾;

Xylose

mit Phenyl-, p-Bromphenyl-, o-Nitrophenylhydrazin oder p-Tolyldiazin und
der Xylonsäurereaktion¹⁾;
mit p-Nitrophenylhydrazin¹⁾.

Trennung von Rhamnose und

Xylose

mit p-Tolyldiazin oder p-Brombenzhydrazid und der Xylonsäurereaktion¹⁾.

Über die Trennung von drei und mehr Monosacchariden s. v. d. Haar,
Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 273 ff.

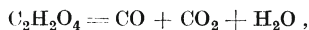
Oxalsäure.

Über den Schmelzpunkt der wasserfreien Oxalsäure siehe S. 119.

Siehe dazu auch Calcagni, G. 50, I, 245 (1920).

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure nach Krause²⁾

Essigsäureanhydrid zerlegt bei Temperaturen unter 100° Oxalsäure nach
der Gleichung:



während unter diesen Umständen weder Milchsäure noch Malonsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure Kohlendioxyd entwickeln³⁾.

0.1—0.3 g der freien Säure werden mit 5 ccm reinem (schwefelsäurefreiem)
Essigsäureanhydrid im Kohlendioxydstrom mittels des siedenden Wasserbades
erhitzt und das Kohlenoxyd über 50proz. Kalilauge aufgefangen.

Der Versuch ist in einer Viertelstunde beendet.

Das Anhydrid muß im Kohlendioxydstrom ausgekocht und unter Kohlendioxyd
aufbewahrt werden.

Oxalate werden, wenn sie löslich sind, mit überschüssiger 15proz. Salzsäure
im Wasserbad unter häufigem Umschütteln bis nahe zur Trockne eingedampft.
Unlösliche Oxalate werden mit 4.5 ccm Anhydrid und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure
zur Reaktion gebracht. Im letzteren Fall muß durch eine blinde Probe ermittelt
werden, wieviel Kohlenoxyd in der angewendeten Zeit (15 bis 20 Minuten) durch
die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Anhydrid gebildet wird. (Ca. 0.25—0.3
ccm, entsprechend 1 mg Oxalsäure.)

Bei Gegenwart von Apfelsäure und Milchsäure wird das Schwefelsäure-
Anhydridverfahren unzuverlässig.

¹⁾ v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 240 ff.

²⁾ B. 52, 426 (1919). ³⁾ Wohl aber Ameisensäure.

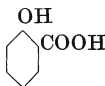
Siehe dazu noch Ott, A. 401, 177 (1913). — B. 52, 752 (1919). — Krause, B. 52, 1222 (1919).

Weiteres über die Bestimmung der Oxalsäure, ihre Trennung von Weinsäure usw.: Bau, Ch. Ztg. 42, 425 (1918).

Hydrargyrometrische Oxalsäurebestimmung: Abelmann, B. d. pharm. Ges. 31, 130 (1921).

Oxybenzoesäuren.

1. Salicylsäure:



Smp. 156—157°. Sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmeckt stark süßlichsauer.

Eisenchloridreaktion S. 616.

Löslich in ca. 1000 T. Wasser von 0°

„ „ „ 500 „ „ „ 13°

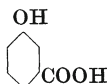
„ „ „ 13 „ „ „ 100°.

Leicht löslich in Chloroform (Unterschied von den Isomeren).

Mit Jod-Jodkalium und Sodalösung entsteht beim Erwärmen schwer lösliches Tetrajoddiphenylenoxyd (C₆H₂J₂O)₂. Man entfernt überschüssiges Jod mit Sulfid und kann im Filtrat evtl. noch vorhandene Benzoesäure (durch Ausäthern usw.) nachweisen.

Methylester: Flüssig, Smp. —8°, von charakteristischem Geruch.

2. Metaoxybenzoesäure:

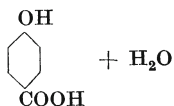


Smp. 200°. Sublimierbar. Schmeckt süßlich. Löslich in ca. 100 T. Wasser von 24°.

Keine Eisenchloridreaktion.

Methylester: Smp. 70°. — Siehe S. 50.

3. Paraoxybenzoesäure:



Smp. 210° (wasserfrei). Löslich in ca. 200 T. Wasser von 21°. Schmeckt sauer. Schwer löslich in Chloroform.

Eisenchloridreaktion S. 618.

Methylester: Smp. 131°.

Phthalsäuren.

	o-	m-	p-
Smp.	ca. 195°	348.5	subl. bei ca. 300°
Anhydrid	bei raschem Erhitzen Smp. 128°, Sdp. 284.5°	im geschl. Rohr	—
Löslichkeit in Teilen: {	kalt 120	7800	67 000
Wasser	sied. 5.5	460	
Alkohol	10	ziemlich leicht	fast unlöslich
Äther	146	„ „	„ „
Chloroform	fast unlöslich	fast unlöslich	„ „
Dimethylester	(flüssig)	Smp. 64—65°	Smp. 140°
p-Nitrobenzylester ¹⁾	Sdp. 282°	Smp. 202.5°	Smp. 263—263.5°

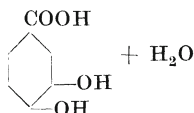
¹⁾ Lyons und Reid, Am. soc. 39, 1727 (1917).

Isophthalsäure und Terephthalsäure verbinden sich nicht mit Anilin. Sowohl beim Hinzufügen von Anilin zu den alkoholischen Lösungen dieser Säuren wie beim Vermengen der wäßrigen Lösungen isophthalsaurer oder terephthalsaurer Salze mit salzsaurem Anilin wurden neben Anilin nur die freien Säuren erhalten¹⁾.

Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Benzoesäure sublimiert die Terephthalsäure in großen charakteristischen Zwillingkrystallen²⁾.

Das Bariumsalz kann zur Unterscheidung von der Isophthalsäure dienen. Es löst sich bei 5° in 355 T. Wasser, während das isophthalsaure Barium sehr leicht löslich ist. Noch schwerer als terephthalsaures Barium wird das Strontiumsalz von Wasser aufgenommen: Ein Teil löst sich bei 17° in 325 T. Wasser³⁾.

Protocatechusäure.



Smp. 199°, gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, fast gar nicht in siedendem Benzol.

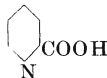
Eisenchloridreaktion S. 617.

Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Die Fällung mit Bleiacetat ist in Essigsäure löslich. Zerfällt in der Hitze unter Bildung von Brenzcatechin und Kohlendioxyd.

Pyridinmonocarbonsäuren.

1. Picolinsäure:



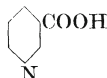
Smp. 136°, sublimierbar, mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Äther.

Reaktion mit Eisenvitriol S. 619.

Das charakteristische violettblaue Kupfersalz ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich (Trennung von den Isomeren).

Methylester: Smp. 14°.

2. Nicotinsäure:

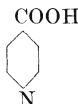


Smp. 229°. Sublimierbar. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, sehr schwer in Äther.

Das Kupfersalz (hell blaugrün) ist in Wasser unlöslich.

Methylester: Smp. 38°.

3. Isonicotinsäure:



¹⁾ Graebe und Buenzod, B. **32**, 1992 (1899).

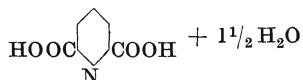
²⁾ Warren de la Rue und Müller, A. **120**, 343 (1861). — Beilstein, A. **133**, 42 (1865). ³⁾ Hell und Roekenbach, B. **22**, 508 (1889).

Sublimiert ohne zu schmelzen. Smp. im geschlossenen Rohr bei 317°. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol sowie in siedendem Alkohol.

Blaugrünes, in Wasser unlösliches Kupfersalz.
Methylester: Smp. 85°.

Pyridindicarbonsäuren.

1. Dipicolinsäure:

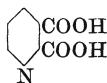


Smp. 229°.

Dimethylester: Smp. 121°.

Eisenvitriolreaktion S. 619.

2. Chinolinsäure:

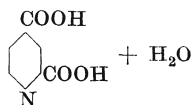


Smp. 190—195° unter Zersetzung. Erstarrt dann wieder und schmilzt nochmals bei 231°.

Dimethylester: Smp. 56°. Anhydrid: Smp. 134°.

Eisenvitriol färbt die Lösung der Säure ähnlich der Farbe des Kaliumpyrochromats.

3. Lutidinsäure:

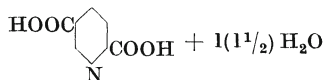


Smp. 240°.

Dimethylester: Smp. 58°. Leicht löslich in kaltem Methylalkohol. Schmeckt bitter.

Eisenvitriolreaktion: Rotgelb, in alkoholischer Lösung violettrot. [Hans Meyer und Tropsch, M. **35**, 195 (1914)].

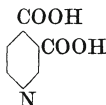
4. Isocinchomeronsäure:



Smp. 236°. Mit Ferrosulfat rötlichgelbe Färbung.

Dimethylester: Smp. 164°. In kaltem Methylalkohol fast unlöslich. Geschmacklos.

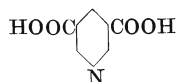
5. Cinchomeronsäure:



Smp. 266° unter Zersetzung. Anhydrid: Smp. 67°. Keine Färbung mit Ferrosalzen.

Dimethylester: flüssig.

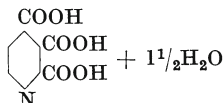
6. Dinicotinsäure:



Smp. 323°. In heißem Wasser sehr schwer löslich.
Dimethylester: Smp. 85°. Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Keine Färbung mit Ferrosalzen.

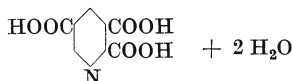
Pyridinetricarbonsäuren.

1. Carbocinchomeronsäure:



Smp. 249—250°.
Trimethylester: Smp. 101—102°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Petroläther.
Triäthylester: flüssig, Sdp. 300—305°.
Konzentrierte Lösung wird von Ferrosulfat blutrot, verdünnte rotgelb gefärbt.

2. Carbodinicotinsäure:



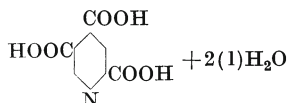
Smp. 323°. Wird von Eisenvitriollösung intensiv rot gefärbt.

3. Carbodipicolinsäure:



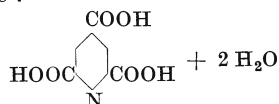
Schmilzt bei 130° im Krystallwasser und dann nochmals bei 245—250° unter Bildung von Isocinchomeronsäure. Wird durch Ferrosulfatlösung carminrot gefärbt.

4. Berberonsäure:



Smp. 235°. Mit Eisenvitriol Blutrotfärbung

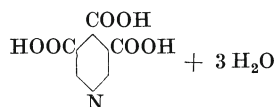
5. Trimesitinsäure:



Smp. 227° unter Zersetzung. Eisenvitriol erzeugt intensiv violettrote Färbung.

Trimethylester: Smp. 154.5°. Schmeckt bitter.

Äthylester: Smp. 127°.

6. β -Carbocinchomeronsäure :

Smp. 261° unter Zersetzung.

Mit Eisenvitriollösung keine Färbung.

Pyridintetracarbonsäuren.1. 2·3·4·5 Tetracarbonsäure + 2 (3) H₂O.

Smp. unter Zersetzung bei 160°. Mit Eisenvitriollösung intensiv dunkelrot.

2. 2·3·4·6 Tetracarbonsäure + 2 H₂O.

Smp. 222° unter Zersetzung. In Wasser sehr leicht löslich, mit Ferrosalzen braunrot, auf Essigsäurezusatz kirschrot.

3. 2·3·5·6 Tetracarbonsäure + 2 H₂O.

Smp. unter Zersetzung bei 150°.

In Wasser leicht löslich. Mit Ferrosulfat blutrot.

Toluylsäuren,

	o-	m-	p-
Smp.	105°	111°	180°
Amid, Smp.	143°	94°	159°

Trioxybenzole,

Pyrogallol 1·2·3		Phloroglucin 1·3·5 + 2 aq	Oxyhydrochinon 1·2·4
Smp.	132°	219°	140°
Geschmack	bitter	süß	bitter
Eisenchlorid	rot, auf Zusatz von CaCO ₃ blau, alkohol. Lösung dunkelgrün ¹⁾	blauviolett (in konz. Lösung)	vorübergehend blaugrün, auf Zusatz von wenig Soda dunkelblau, mit mehr Soda weinrot
Alkalische Lösung	bräunt sich rasch an der Luft	bleibt zunächst unverändert, beim Schütteln blauviolette Färbung, besonders auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd	schon die wäßrige Lösung ist äußerst empfindlich
Bleiacetat	weißer Niederschlag	—	graugelber Niederschlag, der sich rasch dunkel färbt
Benzoat Smp.	90°	172°	120°
Acetat Smp.	160°	104—106°	97°

Siehe ferner zu Phloroglucin S. 644. — Oxyhydrochinon: Liebermann und Lindenbaum, B. **37**, 1176 (1904). Bildung von Phenyltrioxyfluor.

¹⁾ Mit Eisenvitriollösung Blaufärbung, mit Kalkwasser violett, dann bräunlich.

Vierter 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 der OH-Gruppe charakteristische Spezialreaktionen.



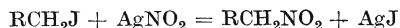
A. Nitrolsäureprobe von V. Meyer und Locher¹⁾.

Man verwandelt den zu untersuchenden Alkohol durch Jod und amorphen Phosphor²⁾ in sein Jodid. Die bequemere Jodierungsmethode mit Jodwasserstoffsäure ist unstatthaft, weil sie eventuell zu Umlagerungen Anlaß geben kann.

Von den kohlenstoffärmeren 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 kohlenstoffreicheren, 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 angeblasenem, 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, trockenem, weißem Sand innig verrieben ist, eingefüllt wurde.

Man wartet einige Augenblicke, bis die unter Wärmeentwicklung erfolgende Reaktion:



eingetreten ist und destilliert nun über freier Flamme ohne Kühler ab. Das aus wenigen Tropfen bestehende Destillat wird mit dem dreifachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Kalilauge geschüttelt, die

¹⁾ B. **7**, 1510 (1874); **9**, 539 (1876). — A. **180**, 139 (1875). — Siehe auch Demjanow, B. **40**, 4394 (1907) und **5**, 1077. ²⁾ Beilstein, A. **126**, 250 (1863).

Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure angesäuert.

Die vordem farblose Lösung färbt sich, falls ein primärer Alkohol vorlag, orangerot bis (in den niedrigeren 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 Gutknecht¹⁾ 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 Stephan²⁾ 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 Verdünnungsmittel³⁾ 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 Alkohol wird mit dem gleichen Gewicht fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid und dem gleichen Volum Benzol ca. 2 Stunden 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 durch Umkrystallisieren aus hochsiedendem Petroläther reinigen.

Sie geben öfters charakteristische Silbersalze. So läßt sich das Silbersalz des d-Citronellolderivats aus Benzol und Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt bei 125°⁴⁾. Das phytolphthalestersaure Silber ist in Äther und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 119°⁵⁾.

Ebenso können die Strychninsalze der Phthalestersäuren Verwendung finden⁶⁾.

Manche Phthalestersäuren sind leicht durch Hitze zersetzlich, wobei Phthalsäure und ungesättigter Alkohol entstehen. (Phytadien aus Phytol, Phyten aus Dihydrophytol.) Man nimmt in solchen Fällen die 4fache Menge Benzol und erhitzt auf dem Wasserbad (nicht direkt) bis 5 Stunden lang.

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⁾ Oder in Benzollösung bei Gegenwart von Natrium: Helferich und Lecher, B. **54**, 932 (1921).

⁴⁾ Schimmel & Co., B. **1909**, I, 98. — Siehe auch Erdmann und Huth, J. pr. (2) **56**, 40 (1897). — Mayer und Neuberg, Bioch. **71**, 178 (1915).

⁵⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 87 (1910).

⁶⁾ Paolini und Rebora, Atti Linc. (5) **25**, II, 377 (1916).

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 Heilbron¹⁾ bewährt sich die Phthalsäureester-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 verwendet werden. Schimmel & Co. gehen z. B.²⁾ 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 im Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit 60 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge 10 Minuten durchgeschüttelt. Während dieser Zeit bleibt der Kolben verschlossen. Das Anhydrid ist dann in neutrales Kaliumphthalat und die Geraniolstersäure in ihr Kaliumsalz verwandelt. Der Überschuß an Kalilauge wird mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurückeritriert. 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.

Die Natriumsalze der Phthalestersäuren reagieren mit p-Nitrobenzylbromid unter Bildung oftmals charakteristischer Ester. Man kann dabei die Trennung des Alkohols mit seiner Identifizierung verbinden, ferner einen primären Alkohol in Gegenwart von sekundärem und tertiärem, einen sekundären in Gegenwart von tertiärem identifizieren. Die Anwendbarkeit ist indessen beschränkt, da viele der in Betracht kommenden Derivate flüchtig sind; gut verwendbar ist das Verfahren für die niederen Alkohole, besonders Methylalkohol, der so leicht neben Äthylalkohol nachgewiesen werden kann. Methylalkohol reagiert mit Phthalsäureanhydrid schon bei Zimmertemperatur³⁾.

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 Ester⁴⁾.

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 höherem Molekulargewicht ist die Reaktion von Hell⁵⁾ verwertbar. Beim Erhitzen mit Natronkalk werden nämlich die primären Alkohole nach der Gleichung⁶⁾:



¹⁾ Soc. **93**, 293 (1908). ²⁾ B. f. **1899**, II, 17.

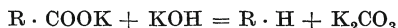
³⁾ Reid, Am. soc. **39**, 1249 (1917).

⁴⁾ Fr. P. 374 405 (1907). — DRP. 209 382 (1909).

⁵⁾ A. **223**, 269, 274, 295 (1884). — Schwalb, A. **235**, 106 (1886). — Mangold, Ch. Ztg. **15**, 799 (1891).

⁶⁾ Dumas und Stas, A. **35**, 129 (1841). — Brodie, A. **67**, 202 (1848); **71**, 149 (1849). — Nef, A. **318**, 173 (1901). — Siehe auch S. 504.

unter Entwicklung von 2 Molekülen Wasserstoff in die zugehörigen Säuren verwandelt. Die weitergehende Zersetzung der Säure:



erfolgt bei nicht viel höherer Temperatur. Es wäre daher bei den niedrigeren Alkoholen auf eine entsprechende Reinigung des Wasserstoffs von gasförmigen Kohlenwasserstoffen Rücksicht zu nehmen. Bei den höheren 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.

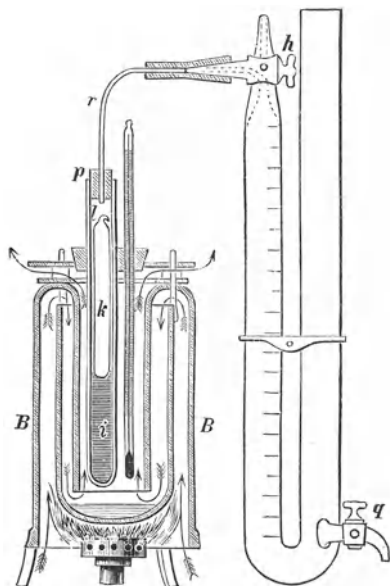


Fig. 289. Apparat von Hell.

einer vollständig mit Quecksilber gefüllten und mit einem Dreiweghahn *h* versehenen Hofmannschen Gasbürette hergestellt.

Um die durch das Einschieben von *r* in *p* veranlaßte Druckdifferenz auszugleichen, wird zuerst durch Drehen des Dreiweghahns die Kommunikation von *i* mit der atmosphärischen Luft hergestellt.

Man beobachtet 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 lange auf 300—310° erhitzt, bis das Niveau der Quecksilbersäule konstant bleibt. Man läßt dann den

Ausführung der Bestimmung. In einem nach dem Prinzip von Lothar Meyer¹⁾ konstruierten Luftbad²⁾ *B* (Fig. 289), 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. Buisine³⁾ konstatiert, daß man noch zuverlässigere Resultate erhält, wenn man den flüssigen oder geschmolzenen Alkohol zuerst mit dem gleichen Gewicht ($\frac{1}{2}$ —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 *i* gebracht, noch mit etwas Natron- oder Kalikalk bedeckt und dann, um das Luftvolumen möglichst zu verringern, eine an beiden Enden zugeschmolzene Röhre *k*, die das Rohr nahezu ausfüllt, eingeschoben. Durch das in den Kautschukstopfen *p* eingepaßte enge Röhrchen *r* wird dann luftdichte Verbindung mit

¹⁾ B. 16, 1087 (1883).

²⁾ Oder einfacher einem Sand- oder Graphitbad. Kuhn, Diss. München (1909), 15.

³⁾ Monit. scient. 1890, 1127. — Bull. (3) 3, 567 (1890).

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.

Anderenfalls hat man die Tension des Wasserdampfes *w* zu berücksichtigen.

Aus dem abgelesenen Volumen *v* findet man das korrigierte Volumen:

$$V = \frac{v \cdot (b-w)}{760 (1 + 0.0003 \ 665 \ t)}$$

und das Gewicht des Wasserstoffs in Milligrammen:

$$G = 0.0896 \cdot V.$$

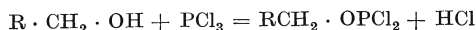
Zur Analyse der Alkohole der Wachsarten haben A. und P. Buisine den Apparat modifiziert. Als Bad dient das mit Quecksilber gefüllte eiserne Gefäß *A* (Fig. 290), das ein Steigrohr *K* zur Kondensation der Quecksilberdämpfe trägt.

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 andere Substanzen (Harze usw.) beim Erhitzen mit Natronkalk Gase (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe) entwickeln. Die Ausbeute an Säure aus komplizierteren Alkoholen ist natürlich durchaus nicht quantitativ. So erhielten ¹⁾ Willstätter, Mayer und Hüni aus dem Dihydrophytol nur ca. 50% Phytansäure; die Oxydation mit Chromsäure²⁾ liefert hier bessere Resultate.

Enthält das Wachs ein Lacton, so wird letzteres durch den Natronkalk in die Oxysäure verwandelt, was zu Täuschungen Veranlassung geben kann³⁾.

Über das Verhalten der primären, sekundären und tertiären Alkohole gegen Ätzkali siehe S. 514.

D. Reaktion von Jaroschenko⁴⁾. Aus primären Alkoholen entsteht mit Phosphortrichlorid nach der Gleichung:



ein alkylphosphorsaures Chloranhydrid, das unzersetzt destillabel ist.

Man läßt den Alkohol unter sorgfältiger Kühlung in das Phosphortrichlorid eintropfen. Nach Beendigung der ziemlich stürmischen Reaktion wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und dann rektifiziert.

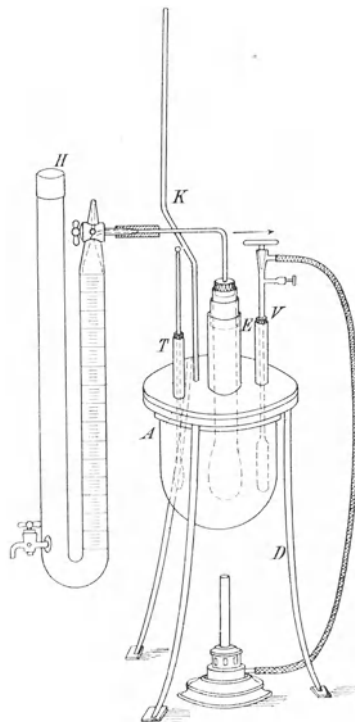


Fig. 290.

Apparat von A. und P. Buisine.

¹⁾ A. 378, 103 (1910).

²⁾ Siehe S. 471. ³⁾ Siehe dazu Hans Meyer und Soyka, M. 34, 1171 (1913).

⁴⁾ Russ. 29, 223 (1897). — Menschutkin, A. 139, 343 (1866). — Kowalewsky, Russ. 29, 217 (1897).

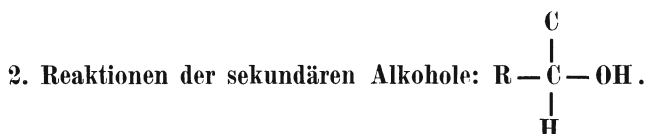
E. Natürlich kann man für die Diagnose von primären Alkoholen auch ihre Überführbarkeit in Aldehyd und Säure vom gleichen Kohlenstoffgehalt verwerten, nur sind diese Oxydationen nicht immer leicht und glatt ausführbar. — Siehe hierzu S. 471.

F. Über Messung der Esterifizierungsgeschwindigkeit primärer Alkohole siehe S. 611.

G. Nur primäre Alkohole liefern Alkylschwefelsäuren.

H. Mit Brom¹⁾⁶⁾ reagieren die primären Alkohole, im Gegensatz zu den sekundären, nur sehr wenig energisch.

I. Primäre Alkohole können²⁾ nicht durch wäßrige Salzsäure in Halogenalkyle übergeführt werden, wohl aber durch kochende Bromwasserstoffsäure (1.49) oder Jodwasserstoffsäure (1.7).



A. Pseudonitrolreaktion von V. Meyer und Locher³⁾.

Die Reaktion wird wie in der primären Reihe die Nitrolsäureprobe an- gestellt, nur muß das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr 1 Minute) 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 Nitrobenzols.

Während in Mischungen primärer und sekundärer Alkohole die Nitrolsäurebildung immer gleich gut gelingt, wird die Pseudonitrolreaktion schon durch die Anwesenheit geringer Mengen primären Jodids merklich ge- stört 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 vorwiegt⁴⁾. Die Reaktion gelingt in der aliphatischen Reihe nur bis einschließlich der Amylalkohole⁵⁾.

B. Sekundäre Alkohole reagieren mit Brom schon bei gewöhnlicher Tem- peratur in explosionsartig heftiger Weise, ohne daß sich primär Bromwasser- stoff entwickelt⁶⁾.

C. Während im allgemeinen die sekundären Alkohole ebenso wie die pri- mären durch Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder nur schwer und dann in sekundäre Halogenkohlenwasserstoffe verwandelt werden, geben Alkohole —CH—CHOH (auch ungesättigte) der Terpenreihe hierbei tertiäre Haloge-

R

¹⁾ Etard, C. r. **114**, 753 (1892). — Lobry de Bruyn, B. **26**, 272 (1893). — Ipatjew, J. pr. (2), **53**, 257 (1896). — Ipatjew und Grawe, **33**, 18/10 (1901). — Bugarsky, Z. phys. **38**, 561 (1901); **42**, 545 (1903).

²⁾ Norris, Am. **38**, 627 (1907). ³⁾ Literatur siehe S. 601, Anm. 1.

⁴⁾ V. Meyer und Forster, B. **9**, 539, Anm. (1876). — Demjanow, B. **40**, 4394 (1907).

⁵⁾ Gutknecht, B. **12**, 624 (1879).

⁶⁾ Henry, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 424. — Rec. **26**, 118 (1907).

nide¹⁾; ungesättigte sekundäre Alkohole der Fettreihe dagegen die sekundären Chloride²⁾.

D. Bromwasserstoffsäure (1.49) führt beim Kochen¹⁾ quantitativ in Bromide über, ungesättigte Alkohole können dabei unter Bromwasserstoffabspaltung in Diäthylenkohlenwasserstoffe übergehen, während die entsprechenden Chlorderivate stabil sind³⁾.

E. Reaktion von Chancel⁴⁾. Während bei der Einwirkung von Salpetersäure auf primäre Alkohole nur neutrale Verbindungen (Ester der Salpetersäure und salpetrigen Säure) entstehen, bilden die sekundären (und wahrscheinlich auch die höheren tertiären, was nicht untersucht ist) unter Spaltung des Alkohols sauer reagierende Nitroalkyle, die charakteristische Kalium- und Silber-salze liefern.

Man übergießt in einer Eprouvette 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (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 höheren 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 Ketonsäuren⁵⁾ mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen.

H. Esterifizierungsgeschwindigkeit mit Essigsäure siehe S. 611.



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 $\equiv\text{C}-\text{OH}$ -Gruppe eine $=\text{CH}$ -Gruppe, schwächer, die eine CH_2 -Gruppe und ganz schwach, die eine CH_3 -Gruppe benachbart haben⁶⁾. — Siehe auch unter K.

C. Mit Phthalsäureanhydrid tritt keine Reaktion ein⁷⁾.

D. Reaktion von Chancel: Siehe sekundäre Alkohole (E).

E. Mit Phosphortrichlorid bilden sich die entsprechenden Alkylchloride nahezu quantitativ.

¹⁾ Kondakow, B. **28**, 1618 (1895). — Kondakow und Lutschinin, J. pr. (2), **60**, 257 (1899); **62**, 1 (1900). ²⁾ Abelmann, B. **43**, 1579 (1910).

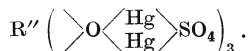
³⁾ Abelmann, B. **43**, 1577 (1910). ⁴⁾ C. r. **100**, 604 (1885).

⁵⁾ Glücksmann, M. **10**, 770 (1889). — Siehe auch S. 473 f.

⁶⁾ Henry, Bull. Ac. roy. Belg. **1906**, 424. — Rec. **26**, 118 (1907).

⁷⁾ Siehe übrigens S. 603.

F. Reaktion von Denigès¹⁾. Die Äthylenkohlenwasserstoffe verbinden sich mit Quecksilbersulfat zu charakteristischen Verbindungen vom Typus:



Da nun die tertiären Alkohole im allgemeinen unter Bildung derartiger Kohlenwasserstoffe zu zerfallen vermögen, reagieren sie auch leicht mit dem Reagens von Denigès.

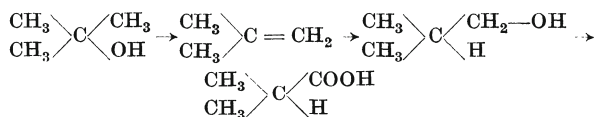
Zur Darstellung des letzteren vermischt man 50 g Quecksilberoxyd, 200 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser.

Zur Ausführung der Reaktion erhitzt man 1–2 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 2–3 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.

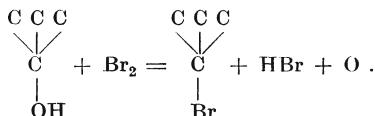
H. Bei der Oxydation²⁾ zerfallen sie gewöhnlich in Ketone und Carbonsäuren von geringerer Kohlenstoffanzahl. Gelegentlich tritt indessen (als Nebenreaktion) infolge intermediärer Alkylenbildung und Wasseranlagerung Umwandlung in primären Alkohol ein, der dann zur Carbonsäure mit gleicher C-Zahl oxydiert wird; z. B.³⁾:



I. Im Gegensatz zu den primären und sekundären liefern die tertiären Alkohole mit Bariumoxyd keine Alkoholate⁴⁾.

K. Reaktion von Hell und Urech⁵⁾.

Brom wirkt auf tertiäre Alkohole nach dem Schema:



Wenn man die Reaktion in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff vor sich gehen läßt, bildet der naszierende Sauerstoff mit letzterem Schwefelsäure.

Zur Ausführung des Versuchs wird der wasserfreie, reine Alkohol mit trockenem Brom und reinem Schwefelkohlenstoff mehrere Stunden in einem gut verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Dann

¹⁾ C. r. **126**, 1043, 1277 (1898).

²⁾ Wagner, J. pr. (2), **44**, 308 (1891) und M. u. J., 2. Aufl., **1**, 218 (1906).

³⁾ Butlerow, Z. **1871**, 484. — A. **189**, 73 (1877). — Eine etwas andere Erklärung gibt Nevole, B. **9**, 448 (1876). — Wagner, B. **21**, 1232 (1888).

⁴⁾ Menshutkin, A. **197**, 204 (1879). ⁵⁾ B. **15**, 1249 (1882).

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 Semmler¹⁾ werden tertiäre Alkohole, im Gegensatz zu den 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 $\frac{1}{2}$ —4 Stunden auf 220—230°. Die Röhren enthalten häufig Druck von teilweise abgespaltenem Wasserstoff. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillieren mit Wasserdampf gereinigt oder der Röhreninhalt ausgeäthert und 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 verwandelt²⁾.

Wenn der Alkohol außer Kohlenwasserstoffresten in Nachbarstellung zum Hydroxyl noch andere 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 nicht³⁾.

O. Sekundäre Alkohole verdrängen die tertiären aus ihren Alkoholaten⁴⁾. Die primären Alkoholate kondensieren sich mit sekundären Alkoholen auf Kosten der OH-Gruppe des primären Alkohols unter Verkettung an dem der OH-Gruppe vizinalen C-Atom zu einem sekundären Alkohol⁵⁾.

P. Nach Wienhaus⁶⁾ 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. Bittó⁷⁾ eine charakteristische Farbenreaktion mit Methylviolett.

¹⁾ B. **27**, 2520 (1894); **33**, 776 (1900). — Gandurin, B. **41**, 4361 (1908). — Siehe S. 524.

²⁾ Butlerow, A. **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).

³⁾ Rosenthaler, Arch. **244**, 373 (1906). — Süddeutsche Apoth. Ztg. **1907**, 412. — Z. ang. **20**, 412 (1907).

⁴⁾ Tschugaeff, Russ. **36**, 1253 (1904). — Tschugaeff und Gasteff, B. **42**, 4632, (1909). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 245 (1913).

⁵⁾ Guerbet, C. r. **154**, 1357 (1912). ⁶⁾ B. **47**, 324 (1914).

⁷⁾ Ch. Ztg. **17**, 611 (1893).

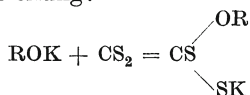
Einige Kubikzentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 1—2 ccm einer Lösung von 0.5 g Methylviolett in 1 l Wasser versetzt und dann $\frac{1}{2}$ —1 ccm Alkalipolysulfidlösung hinzugefügt. Ist ein einwertiger Alkohol vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit kirschrot bis violettrot und bleibt klar; im anderen Fall entsteht grünlichblaue Färbung und es scheiden sich bald darauf aus der gelb gewordenen Flüssigkeit rötlichviolette Flocken aus.

B. Xanthogensäurereaktion¹⁾. Die primären und sekundären Natrium(Kalium)alkoholate gehen 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:

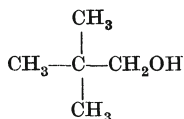


erhältlichen Alkalisalze²⁾ werden zum Isolieren und Charakterisieren hochmolekularer Alkohole dargestellt. Die daraus mit Säuren gewonnenen freien Xanthogensäuren zerfallen meist schon beim Erwärmen mit Wasser.

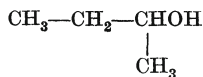
C. Verhalten der Alkohole bei der Esterifikation mit Essigsäure³⁾.

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:



kleinere Esterifizierungsgeschwindigkeit als der sekundäre:



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). — A. **375**, 288 (1910). — B. **45**, 1293 (1912). — Tschugaeff und Budrick, A. **388**, 280 (1912). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 245 (1913). — Buchner und Weigand, B. **46**, 2113 (1913). — Bruhnke, Diss. Breslau (1915), 31. — Dubsky, J. pr. (2) **103**, 110, 128 (1921).

²⁾ Bamberger und Lodter, B. **23**, 211, 213 (1890).

³⁾ N. Menschutkin, A. **195**, 334 (1879); **197**, 193 (1879). — Russ. **13**, 564 (1881). — Willstätter und Hocheder, A. **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, A. 378, 98 (1910). — Wolff, Ch. Umsch. **29**, 2 (1922).

Übrigens besitzen die tertiären Butyl- und Amylalkohole größere Geschwindigkeitskonstanten als die sekundären, trotzdem in ersteren die Ketten verzweigter sind und dem Hydroxyl näherstehen.

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 höheren 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:
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	46.7	66.6
$\text{R}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	44.4	67.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	35.7	59.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	20.5	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	38.6	60.8

Für die sekundären Alkohole der Formel:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	16.9—26.5	58.7—63.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	15.1	52.0—61.5
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	10.6	50.1
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$	18.9	—
$\text{C}_n\text{H}_{2n-15}\text{OH}$	22.0	—

Für die tertiären Alkohole der Formel:

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	0.9—2.2	0.8—6.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$	3.1	0.5—7.3
$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$	—	3.1—5.4
$\text{C}_n\text{H}_{2n-7}\text{OH}$ (Phenole)	0.6—1.5	8.6—9.6
$\text{C}_n\text{H}_{2n-13}\text{OH}$	—	6.2

Ausführung der Bestimmungen. Zu jeder Bestimmung werden ca. 2 g Alkohol und die äquimolekulare Menge reine, wasserfreie Essigsäure benutzt. Die Erhitzung des Gemisches wird in zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhren von etwa 5 mm innerem Durchmesser vorgenommen (Fig. 291). —

Um die Flüssigkeit einzuführen, wird die ausgezogene Spitze des gewogenen Röhrchens in das Gemisch von Säure und Alkohol getaucht und mittels Kautschukschlauchs so viel eingesogen, daß das Röhrchen, dessen Kapazität etwa 1 cm 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 größeren Dimensionen. Feste Alkohole werden in dem unausgezogenen 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. 292), in dem sie vollständig eingetaucht sein müssen.

Durch einen blinden Versuch konstatiert man, ob und wieviel Essigsäure durch das Glas neutralisiert wird und zieht evtl. diese Differenz in Rechnung.

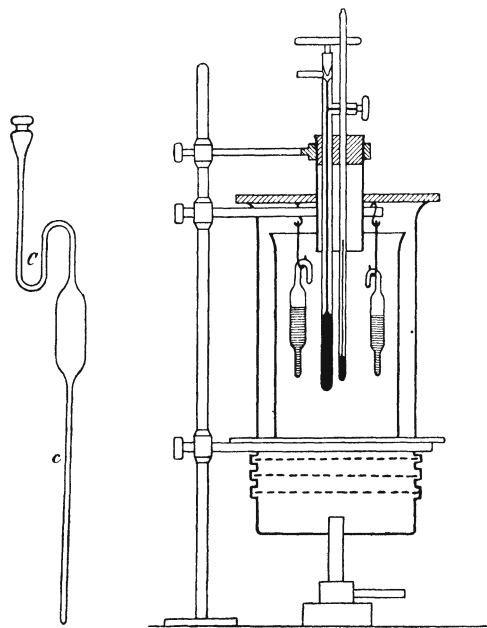


Fig. 291.

Fig. 292.

Bestimmung der Esterifizierungsgeschwindigkeit nach Menschutkin.

Nach einer Stunde wird das erste Röhrchen, evtl. 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 $\frac{1}{10}$ -Barythydratlösung titriert (Anfangsgeschwindigkeit).

Die Titerstellung erfolgt rasch und genau durch Eindampfen einer gemessenen 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:

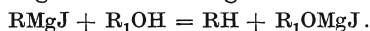
	24 Stunden	10 Tagen	24 Tagen	5 Monaten	12 Monaten
von Geraniol	5.5	29.2	45.0	85.6	90.0%
von Linalool	0.4	0.6	1.1	3.9	5.3%

Sonach ist Linalool als tertiärer Alkohol anzusprechen¹⁾.

D. Kryoskopisches Verhalten der Alkohole [Biltz²⁾]. Hydroxylhaltige Substanzen zeigen in Benzollösung bei größeren Konzentrationen infolge Assoziation scheinbar steigendes Molekulargewicht (Beckmann, Aurers). 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 stehen in der Mitte. Die Kurve steigt um so rascher, je niedriger das wirkliche Molekulargewicht des Alkohols ist.

E. Nach Tschugaeff³⁾ werden die Magnesiumverbindungen vom Typus $RMgJ$ wie durch Wasser, so auch durch viele Hydroxylverbindungen (Alkohole, Phenole, Oxime) nach folgender Gleichung zersetzt:



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).

Die auf den Gehalt an Hydroxyl zu prüfende Substanz (0.1—0.15 g) wird nach sorgfältigem Trocknen mit dem im Überschuß genommenen Methyl-derivat, CH_3MgJ , in Reaktion gebracht. Hierbei bildet sich Methan, wenn die Substanz Hydroxyl enthielt. Substanzen, die kein Hydroxyl¹⁾ 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. 708ff.

F. Über die Säurechloridreaktion siehe S. 646.

G. Auch die Fähigkeit vieler Alkohole, sich mit Chlorcalcium zu verbinden²⁾, wird gelegentlich als Hydroxylreaktion verwertet³⁾.

H. Bei der Dampfdichtebestimmung nach V. und C. Meyer zeigen die überhitzten Dämpfe der drei Klassen von Alkoholen ebenfalls verschiedenes Verhalten⁴⁾.

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.

I. Reaktion von Sabatier und Senderens⁵⁾. 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 der evtl. 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

¹⁾ Respektive andere Gruppen mit aktivem Wasserstoff, siehe S. 712.

²⁾ Siehe S. 112.

³⁾ Jacobsen, A. **157**, 234 (1871). — Bertram und Gildemeister, J. pr. (2), **49**, 188 (1894). — Hoffmann und Gildemeister, Atherische 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).

aus der Zersetzung eines tertiären Alkohols ein ungesättigter Kohlenwasserstoff hervorgegangen war.

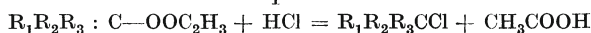
Darstellung von Caroschem Reagens¹⁾.

20 g Ammoniumpersulfat werden mit 11 cm konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Nach einstündigem Stehen 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. Bouveault²⁾ charakterisiert die primären und sekundären Alkohole durch die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester, die man nach Simon³⁾ durch Erhitzen der Komponenten auf 110—120° oder auch mehrstündiges Digerieren auf dem Wasserbad (Wienhaus) erhält. Die Brenztraubensäure muß frisch im Vakuum destilliert sein.

L. Reaktion von Bacovesco⁴⁾. 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 blavioletter Ring.

M. Nach Henry⁵⁾ 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:



zerfallen.

Analog wirken Salzsäure und Acetylchlorid auf die tertiären Alkohole (siehe S. 609).

5. Reaktionen der mehrwertigen Alkohole.

A. Esterifizierungsgeschwindigkeit⁶⁾.

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 Säurechloride⁷⁾.

Bei der Einwirkung organischer Säurechloride wird die eine Hydroxylgruppe acyliert und an die Stelle der zweiten Chlor eingeführt (Halogenhydrine).

C. Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

1.2-Diole sind nicht nach der Zeiselschen Methode⁸⁾ bestimmbar, ein Teil des Glykols wird dabei zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduziert⁹⁾.

¹⁾ Willstätter und Hauenstein, B. **42**, 1842 (1909).

²⁾ C. r. **138**, 984 (1904). — Masson, C. r. **149**, 630 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 97 (1910). — Wienhaus, B. **53**, 1662 (1920).

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. 611. — Verhalten der α -Glykole gegen Essigsäureanhydrid: Prileshajew, Russ. **39**, 759 (1907).

⁷⁾ Lourenço, A. Chim. (3), **67**, 259 (1863). ⁸⁾ Siehe S. 892.

⁹⁾ Meisenheimer, B. **41**, 1015 (1908). — Grün und Bockisch, B. **41**, 3477 (1908).

Glycerin kann dagegen sowohl als solches¹⁾ als auch in seinen Äthern²⁾, auch direkt in Fetten³⁾, nach diesem Verfahren bestimmt werden. (Siehe hierzu S. 904.)

D. Einwirkung verdünnter Säuren⁴⁾.

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 unter Wasseraustritt eine CO-Gruppe entsteht.

1.3-Diole liefern je nach ihrer Konstitution Aldehyde und Ketone, 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 andere Umlagerungen ein. In jedem Fall aber treten nebenher Doppeloxyde auf, die aus zwei Molekülen Glykol unter zweimaligem Wasseraustritt entstehen. 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 saure⁵⁾.

6. Reaktionen des phenolischen Hydroxyls: $\text{C}=\overset{\text{C}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$.

A. Eisenchloridreaktion⁶⁾. 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 Chinhydrone oder anderen Chinonfarbstoffen als Ursache der Färbung anzusehen. Bei den Naphtholen bewirkt das Eisenchlorid durch Aboxydation von Wasserstoff Verkettung der Kerne. Nach Raschig⁷⁾ ist die Eisenreaktion der Phenole allgemein die Folge einer Ferrisalzbildung⁸⁾, nach Weinland einer Komplexsalzbildung⁹⁾. Die stärker sauren Phenole

¹⁾ Zeisel und Fanto, Z. Landw. Vers. Öst. **4**, 977 (1901); **5**, 729 (1902).

²⁾ Grün und Bockisch, B. **41**, 3472, 3473, 3474 (1908).

³⁾ Willstätter und Madinaveitia, B. **45**, 2826 (1912).

⁴⁾ 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).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ Siehe auch die Broschüre von E. Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., 1890, S. 67ff.

⁷⁾ Z. ang. **20**, 2066 (1907).

⁸⁾ Über farbige organische Ferriverbindungen überhaupt siehe: Hantzsch und Desch, A. **323**, 1 (1902). — Hopfgartner, M. **29**, 689 (1908).

⁹⁾ Weinland und Binder, B. **45**, 148, 1113, 2498 (1912). — Weinland und Herz, A. **400**, 219 (1913). — Weinland und Nef, Arch. **252**, 600 (1914). — Weinland und Zimmermann, Arch. **255**, 204 (1917). — Weinland, Komplex-Verbindungen, Enke (1919), 131, 197, 257, 356.

(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 zur Zeit noch wenige geben. Sicher ist nur, daß zum Zustandekommen der Reaktion die Hydroxylgruppe frei (unverestert usw.) sein muß. Die entgegengesetzte alte Beobachtung von Biechele¹⁾, 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 Ionisation des FeCl₃ 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 Farbenreaktion²⁾.

Die drei Phenolmonosulfosäuren geben violette, die Disulfosäuren rote Färbung³⁾.

Während die übrigen Salicylsäurederivate mit unsubstituiertem Hydroxyl alle mit Eisenchlorid reagieren⁴⁾, bleibt die äußerst schwer in Wasser lösliche Salicyloanthranilsäure nach Hans Meyer⁵⁾ ungefärbt. Diod-p-oxybenzoesäure gibt erst beim Erwärmen Rotfärbung⁶⁾.

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-Chlorgujacol (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) violett⁷⁾.
 Sämtliche Nitrosalicylsäuren blutrot,
 Oxyterephthalsäure violettrot,

¹⁾ A. **151**, 214 (1869).

²⁾ Rosenthaler, Vhdlg. Ges. Naturf. f. 1906, S. 211. — Siehe übrigens auch die Erklärungsweise hierfür von Raschig.

³⁾ Städeler, A. **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), 479. — A. **351**, 279 (1907).

⁶⁾ Wheeler und Clapp, Am. **42**, 441 (1909).

⁷⁾ Mudrovčić, 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,
α -Homoprotocatechusäure	grasgrün,
Hydrokaffeesäure	graugrün,
Homobrenzcatechin	grün,
Protocatechualdehyd	grün,
1.2-Xylenol (3)	blauviolett,
1.3-Xylenol (4)	blau,
Oxyterephthalsäuredimethylester	violett,
Oxyterephthalsäure- β -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), Mesityl, Pseudocumenol, Thymol²⁾ und Pikrinsäure.

Derivate der Metareihe haben im allgemeinen keine große Tendenz zu Färbungen.

Es zeigen mit Eisenchlorid:

m-Kresol	blaue Färbung,
Resorcin	dunkelviolette Färbung,
1-n-Propyl-2·4-Dioxybenzol	rotviolette Färbung ³⁾ ,
β -Naphthol	schwachgrüne Färbung,
m-Oxybenzaldehyd	keine Färbung,
Oxyterephthalsäure- α -Methylester	rotgelbe Färbung,
m-Oxybenzoesäure	keine Färbung,
Isovanillinsäure	keine Färbung,
o-Homo-m-Oxybenzoesäure	keine Färbung,
m-Homo-m-Oxybenzoesäure	braunen Niederschlag,
p-Homo-m-Oxybenzoesäure	hellbraunen Niederschlag,
Phloroglucin	violblaue Färbung,
1.3-Xylenol-(5)	keine Färbung,
1.2-Xylenol-(4)	keine Färbung,
Dioxybenzoesäure-(3.5)	keine Färbung,
3.5-Dioxyorthoxytol	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). — Mudrovčić, M. **34**, 1438 (1913). — Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 67 (1913). ²⁾ Siehe dazu S. 616.

³⁾ In alkoholischer Lösung grüngelb. Sonn, B. **54**, 773 (1921).

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 Färbung¹⁾,
 o-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 m-Homo-p-Oxybenzoesäure keine Färbung,
 Saligenin-p-Carbonsäure keine Färbung,
 Vanillinsäure keine Färbung²⁾,
 o-Aldehydo-p-Oxybenzoesäure rote Färbung,
 α -Oxyisophthalsäure rote Färbung,
 Tyrosinsulfosäure violette Färbung,
 1.4-Oxynaphthoesäure schmutzigvioletten Niederschlag.

Derivate der Pyridinreihe zeigen ebenfalls zumeist Eisenchloridreaktion.

Es geben mit Eisenchlorid:

α -Oxypyridin rote Färbung,
 Dichlor- α -Oxypyridin keine Färbung,
 β -Oxypyridin rote Färbung,
 Dibrom- β -Oxypyridin violette Färbung,
 γ -Oxypyridin gelbe Färbung,
 Pyrokomenaminsäure violette Färbung,
 $\beta\beta'$ -Dioxypyridin braunrote Färbung,
 Glutazin tiefrote Färbung (wird beim Erwärmen dunkelgrün),
 Pyromekazonsäure indigoblaue Färbung,
 Brompyromekazonsäure tiefblaue Färbung,
 Nitropyromekazonsäure blutrote Färbung,
 1.3.5-Trioxypyridin tiefrote Färbung (beim Erwärmen gelb),
 Tetraoxypyridin schmutzig violette Färbung,
 (sog. α -)Oxypicolinsäure rötlichgelbe Färbung,
 Chlor- β -Oxypicolinsäure gelbrote Färbung,
 Komenaminsäure violette Färbung,
 Monoacetylkomenaminsäureäthylester keine Färbung,
 Trioxypicolinsäure indigoblaue Färbung,
 Bromtrioxypicolinsäure tiefblaugrüne Färbung,
 α' -Oxynicotinsäure gelbe Färbung,
 α' -Oxychinolinsäure tiefrote Färbung,
 Chelidamsäure rote Färbung,
 Dichlorchelidamsäure purpurrote Färbung,
 Dibromchelidamsäure fuchsinrote Färbung,
 Kynurin schwach carminrote 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. α -)Oxycinchoninsäure grüne Färbung,

¹⁾ In der Wärme Rotfärbung.

²⁾ In der Wärme rotbraun: E. Fischer und Freudenberg, A. **372**, 48 (1910).

Carbostyryl- β -Carbonsäure braunrote Färbung¹),
 N-Methyldioxychinolincarbonsäure blaue Färbung,
 B-1-Oxychinaldincarbonsäure kirschrote Färbung,
 Py- γ -Oxychinaldin- β -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 tiefdunkelrote Färbung.

Es sei übrigens hervorgehoben, daß auch das Thallin (B-3-Methoxytetrahydrochinolin), das keine freie Hydroxylgruppe besitzt, mit Eisenchlorid (und anderen Oxydationsmitteln) ebenfalls eine — intensiv smaragdgrüne — Färbung liefert.

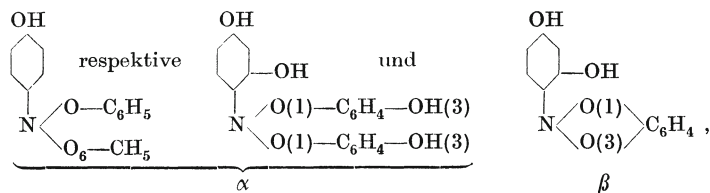
Andererseits geben fast alle α -Oxy- und Carboxy-Derivate des Pyridins und Chinolins mit Eisenvitriol gelbrote bis blutrote Färbungen [Skraup²].

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 nicht³).

Bemerkenswert ist, daß auch die Pyrrolcarbonsäuren, nicht aber ihre Ester, intensive Eisenchloridreaktionen zeigen⁴).

B. Liebermannsche Reaktion⁵). Mit salpetriger Säure und wasserentziehenden Mitteln bilden die einwertigen Phenole mit nicht substituierter Parastellung und die mehrwertigen Phenole der Metareihe⁶) infolge Bildung von Paranitrosophenolen, die sich mit unverändertem Phenol unter Wassertritt verbinden, schöne Farbstoffe von wahrscheinlich folgender Struktur:



von denen man die ersteren nach Brunner und Chuit als α -, die letzteren als β -Dichroine bezeichnet, wegen ihrer prächtigen Fluorescenz und 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.

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

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, A. **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. Aufl., S. 211, und Decker und Solonina, B. **35**, 3217 (1902).

in Wasser (Kühlen!) kann man den betreffenden Farbstoff fällen, der dann in schwach essigsaurer, verdünnt alkoholischer Lösung Seide schön anzufärben pflegt.

Eijkman¹⁾ 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 können²⁾.

Die Reaktion ist übrigens nicht auf Phenole beschränkt, da nach Liebermann³⁾ auch Thiophen und seine Derivate zur Bildung blauer bis grüner Färbungen Anlaß geben.

Über andere Farbenreaktionen der Phenole siehe:

Alvarez, Ch. News **91**, 125 (1905) (Natriumsuperoxyd).

Aloy und Laprade, B. **33**, 860 (1900) (Uranyl nitrat).

Stobbe und Werdermann, A. **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, A. **199**, 128 (1877).

Degener, J. pr. (2), **20**, 322 (1879).

Seubert, B. **14**, 1581 (1881).

Kleinert, Z. anal. **23**, 1 (1884).

Endemann, D.-Am.-Ap.-Ztg. **5**, 365 (1884).

Weinreb und Bondy, M. **6**, 506 (1885).

Beckurts, Arch. (3) **24**, 562 (1886). — Z. anal. **26**, 391 (1887).

Toth, 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).

Fresenius und Grünhut, Z. anal. **38**, 298 (1900).

Lloyd, Am. soc. **27**, 16 (1905).

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).

- 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, J. Ind. Eng. Chem. **4**, 655 (1912).

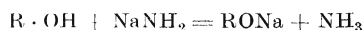
Titrationen mit Jod:

- 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, J. Ind. Eng. Chem. **5**, 831 (1913).

Titration (mehrfach) nitrierter Phenole:

- Schwarz, M. **19**, 139 (1898).

D. Natriumamid wird durch Phenole nach der Gleichung:



zersetzt.

Schryver¹⁾ benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des phenolischen Hydroxyls („Hydroxylzahl“).

Ungefähr 1 g feingepulvertes Natriumamid²⁾ wird ein paarmal mit kleinen Quantitäten thiophenfreiem Benzol gewaschen und dann in ein Kölbchen *A* (Fig. 293) 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 kohlenstofffreier trockner Luft durchgesaugt wird, um durch evtl. 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 längeres Stehen über geschmolzenem Natriumacetat vollständig getrocknet sein muß, durch den Scheidetrichter eingesaugt und unter Durchsaugen von Luft weiter gekocht. Nach 1½ Stunden ist der Versuch als beendet anzusehen. Schließlich wird das Ammoniak unter Verwendung von Methylorange als Indicator titriert.

¹⁾ Ch. Ind. **18**, 533 (1899). — Bericht von Schimmel & Co., 1899, 60. — Haller, C. r. **138**, 1139 (1904). — Marpmann, Ztschr. Riech- u. Geschmackst. 1909, 20.

²⁾ Von der Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. und von Kahlbaum, Berlin.

Alkohole und Amine¹⁾ wirken in gleicher Weise auf Natriumamid. Das Natriumamid reagiert ferner auch mit Ketonen, worauf entsprechend Rücksicht zu nehmen ist²⁾.

Die Methode ist auf $\pm 2\%$ genau.

E. Mit Diazokörpern geben Phenole, in denen die Parastellung oder

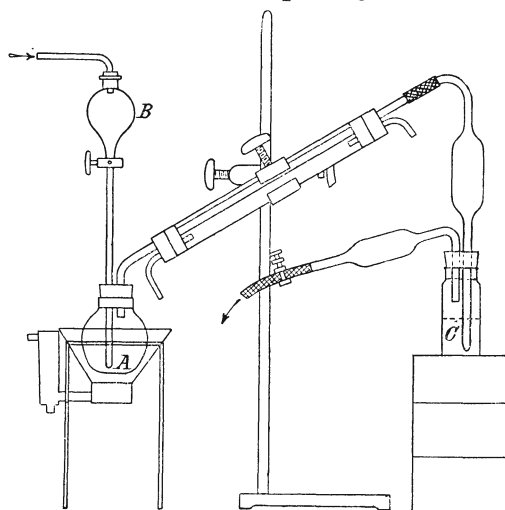
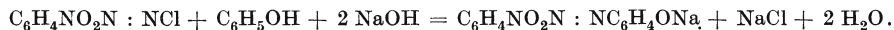


Fig. 293. Bestimmung der Hydroxylzahl.

eine der beiden Orthostellungen unbesetzt ist³⁾, Oxyazokörper von meist intensiv roter oder rotgelber Farbe. Ungesättigte Seitenketten oder Azogruppen erschweren die Kupplungsfähigkeit der Phenole, am meisten, wenn die Seitenkette die Metastellung innehat⁴⁾. Als Diazokomponente verwendet man zweckmäßig entweder diazotierte Sulfanilsäure⁵⁾ oder Diazoparanitroanilin⁶⁾.

Letzteres Reagens verwendet Bader⁷⁾, um Phenole quantitativ als Azofarbstoffe zu fällen. Das Verfahren kann auch in der Anthrachinonreihe mit gutem Erfolg verwendet werden⁸⁾.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



20 ccm einer wäßrigen Lösung des Phenols, die nicht mehr als 0.1 g davon enthalten darf, werden mit 1 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. Die Lösung muß stark sauer reagieren. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filterröhrchen, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion und wägt nach dem Trocknen bei 100°. Die Phenollösung darf weder Ammoniak noch Ammoniumsalze oder Amine enthalten.

¹⁾ S. 985.

²⁾ Mon. sc. 1900, 34. — Roure-Bertrand Fils, B. (1), 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, A. 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). — Sabalitschka und Schrader, Z. ang. 34, 45 (1921).

⁶⁾ Buletin. societ. de Stiinte din Bucuresti 8, 51 (1899).

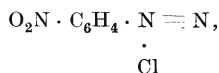
⁷⁾ Tschirch und Edner, Arch. 245, 150 (1907). — Oesterle und Tisza, Arch. 246, 157 (1908). — Tisza, Diss. Bonn (1908), 54.

⁸⁾ Diazoxylol: Bader, B. 22, 997 (1889).

Statt den Farbstoff zu wägen, wie dies Bader vorgeschlagen hat, kann man auch das verbrauchte Nitrit messen.

Bucherer¹⁾ hat diese Methode, die vorher an kleinen Fehlern krankte²⁾, zu einer einwandfreien gemacht. Im folgenden ist hierüber das Wesentliche, zusammen mit ergänzenden Bemerkungen von Schwalbe³⁾, wiedergegeben.

Man stellt sich das Diazoniumchlorid:



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, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, dar. Dieses Natriumsalz ist in gesättigter Kochsalzlösung fast unlöslich und läßt sich daher durch Auswaschen mit solcher völlig von dem in der Regel noch vorhandenen 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 stehen 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, recht stark 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 grobkristallinisches, 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 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 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ vom Molekulargewicht 207.

¹⁾ Z. ang. 20, 877 (1907).

²⁾ Siehe 1. Auflage dieses Buches, S. 307, 531, und Lunge, Chem. Techn. Unters., 4. Aufl., 3, 778 (1900). — Die Erklärung hierfür siehe S. 626.

³⁾ Z. ang. 20, 1098 (1907).

Um z. B. 1 l $n/10$ -Diazolösung herzustellen, verfährt man folgendermaßen:

$$\frac{4 \times 207}{10} = 82.8 \text{ g}$$

Paste werden mit ca. 200 ccm Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, den man mit 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt.

Die angegebenen Volumverhältnisse sind genau zu beachten. Vermehrung des Wasservolumens verlängert die Zeit der Umsetzung ganz bedeutend, jedoch nur bei der nitritfreien Paste, während die nitrihaltige Paste auch bei größeren Wassermengen fast momentan umgesetzt wird. Die Temperatur wird 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 Vorschrift¹⁾ 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 grobkristallinisch, 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 geschlossenen 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 Schmelzpunkts aus, der bei 112° liegen muß. Handelt es sich um weniger genaue Bestimmungen, so kann man auch andere bequemer zu titrierende Zwischen-

¹⁾ Kurzer Ratgeber, S. 142.

produkte 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 schmelzpunktreines β -Naphthol, und daß sie außerdem auch im Lauf der Zeit Veränderungen unterliegen können.

Einstellung der Diazolösung mit β -Naphthol nach Schwalbe¹⁾.

In einem Dreilitergefäß (Becherglas oder besser Batterieglas, „Stutzen“) werden 1.44 g sublimiertes β -Naphthol²⁾ mit 2 ccm konzentrierter Natronlauge von 30—35% Gehalt versetzt, 10—20 ccm warmes Wasser zugefügt und bis zur völligen Lösung umgerührt. Nunmehr wird mit warmem Wasser (ca. 25—30°) auf 2—2 $\frac{1}{2}$ l 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 hinzufießen. Der Farbstoff fällt fast augenblicklich 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 Auslauftrand mit Diazolösung betupft.

Tritt noch momentane Rotfärbung ein, so ist weiterer 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 merklichen Fehler; man kann auch bei Rotfärbung der Diazolösung die zweite Hälfte der Filtratprobe sparen, kommt also mit noch kleineren 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
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⁾ B. 38, 3072 (1905). ²⁾ Von Merck, Darmstadt.

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 Monoxyverbindungen, 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 vermeiden¹⁾. 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 $n/_{10}$ - β -Naphthollösung werden demgemäß in einem starkwandigen Becherglas mit ca. $\frac{1}{4}$ 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 hinzufießen, bis die Tüpfelprobe undeutlich wird, worauf man die Titration in der bereits angedeuteten Weise mit Hilfe von Filtrationsproben zu Ende führt.

Chapin²⁾ empfiehlt folgende Arbeitsweise: 20 ccm der ca. $n/_{10}$ -Lösung des Phenols werden im 250-ccm-Becherglas nach Verdünnen mit 50 ccm 10 proz. Natriumacetatlösung mit Essigsäure gegen Lackmus neutral gestellt, 10 ccm 30 proz. basischer Bleiacetatlösung zugegeben und mit frisch bereiteter Diazolösung titriert. Nach Zusatz von 10 ccm Diazolösung wird jedesmal wieder 10 ccm Bleilösung zugegeben. Gegen den Endpunkt muß kräftig gerührt werden. Endpunkt wie folgt feststellen: Zwei Vertiefungen einer Porzellantüpfelplatte mit etwas Filtrat füllen, zur einen gibt man 1 Tropfen Diazolösung, zur anderen 1 Tropfen Phenollösung. Ausbleiben der Farbreaktion in beiden zeigt den Endpunkt der Reaktion an. Die Färbung kann durch Zugabe von 1 Tropfen 25 proz. Natronlauge verstärkt werden. Vorbedingung zu brauchbaren Resultaten ist schnelles Arbeiten; die Titration muß in 20 Minuten beendet sein.

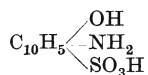
¹⁾ Siehe auch Bülow und Sproesser, B. **41**, 1687 (1908).

²⁾ J. Ind. Eng. Ch. **12**, 568 (1920).

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, andererseits sogar dieser so energischen Diazokomponente gegenüber ziemlich langsam kuppelt. Diese Erscheinung ist bekanntlich auf die in 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-Naphthylamin-disulfosäure überhaupt keinen normalen Azofarbstoff mehr zu bilden vermögen. Diese Säuren sind daher, ebenso wie die 1.2.4-Naphthylamin-disulfosäure oder die 1.2.4.7-Naphthylamintrisulfosäure, die gleichfalls kupplungsunfähig sind, 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 mineral-saurer Reaktion titriert. Die 2.8.6-Aminonaphtholsulfosäure (γ -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, andererseits aber die Kupplung nicht zu sehr erschwert und doch die Disazofarbstoffbildung verhindert wird (Näheres s. u.). Bei der H-Säure darf man, entsprechend ihrer größeren Neigung zur Disazofarbstoffbildung und ihrer größeren 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 Titrationsen ausreicht. Handelt es sich z. B. um die Titration der γ -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 γ -Säure (100 proz.) einem Molekül Diazoverbindung = 1 l Diazolösung von normalem Gehalt oder 20 l $\frac{n}{20}$ -Diazolösung oder 0.239 g = 20 ccm $\frac{n}{20}$ -Diazolösung. Wäre die γ -Säure tatsächlich z. B. 75 proz., so wären die 0.239 g = 18 ccm $\frac{n}{20}$ -Diazolösung. Man wägt, um evtl. Material für vier Titrationsen zu haben, viermal ca. 0.3 g, also etwa 1.2 g, γ -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 γ -Säure verbraucht; diese erforderten 23.6 ccm einer $\frac{n}{20 \cdot 7}$ -Diazolösung. Dann entsprechen 0.297 g γ -Säure $\frac{23.6}{20.7}$ ccm n-Diazolösung

oder umgekehrt: $\frac{23.6}{20.7}$ ccm n-Diazolösung = 0.297 g γ -Säure, also 1 l n-Diazolösung =

$$\frac{0.297 \times 20.7 \times 1000}{23.6}$$

= 260.46 g γ -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 $\frac{1}{2}$ l) und während der Titration nach Bedarf mit festem Kochsalz versetzt. Verbraucht $\frac{n}{20.5}$ -Diazolösung im Mittel 24.7 ccm. Also $1.532/4$ g Naphthionat = $24.7/20.5$ ccm n-Diazolösung. 1 l 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 $\frac{n}{20.5}$ -Diazolösung im Mittel 23.45 ccm; also

$$\frac{1.314}{4} \text{ g Schäffersches Salz} = \frac{23.45}{20.5} \text{ ccm n-Diazolösung.}$$

Daraus berechnet sich 1 l 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 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 $\frac{n}{21.4}$ -Diazolösung im Mittel 22.7 ccm. Daraus berechnet sich auf die oben angegebene Weise **M = 422.9**.

F. Verhalten der Phenole bei der Ätherifikation.

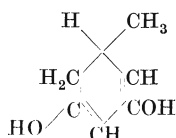
Im allgemeinen lassen sich Phenoläther durch „saure Ätherifikation“ nicht gewinnen, wodurch man meist phenolisches Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden imstande ist. Wenn aber die OH-Gruppe durch Häufung von sauren Gruppen stärker negativ wird, kann sie auch durch Säuren ätherifizierbar werden.

So liefert Phloroglucin nach Will¹⁾ einen Dimethyläther, wenn man es mit Salzsäure und Alkohol behandelt: ja bei energischer Durchführung dieser

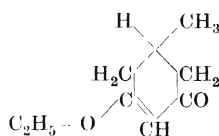
¹⁾ B. **17**, 2106 (1884); **21**, 603 (1888). — Bamberger und Althausse, B. **21**, 1900 (1888).

Methode kann man sogar teilweise Überführung in Trimethylphloroglucin erzwingen [Herzig und Kaserer¹⁾]. α - und β -Anthrol²⁾, 1,5-Anthradiol [Rufol³⁾] und 1,8-Anthradiol³⁾ (Chrysazol), sowie α - und β -Naphthol geben gleichfalls mit Salzsäure und Alkoholen Alkyläther [Liebermann und Hagen⁴⁾], und mit Schwefelsäure als Katalysator kann man sowohl die Naphthole⁵⁾ als auch Dioxynaphthaline⁶⁾ und sogar das p-Bromphenol und das Phenol selbst ätherifizieren⁷⁾. Die α -Verbindungen entstehen weniger leicht als die β -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 Walbaum⁸⁾]. Auch das 1-Methyldihydroresorcin



läßt sich durch Schwefelsäure und Alkohol, und zwar in zwei isomere (cis-trans-) Äther:

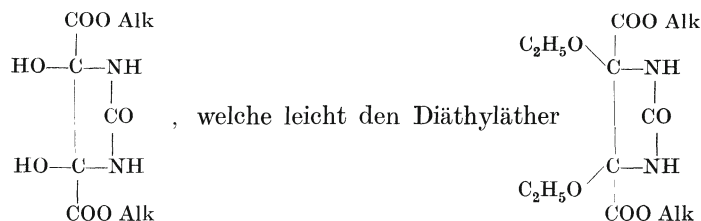


verwandeln⁹⁾.

Paraoxybenzaldehyd gibt nach Hans Meyer¹⁰⁾ mit Alkohol und Schwefelsäure kleine Mengen Anisaldehyd

Sehr interessant ist ferner die Bildung von Tetrabrommorinäther bei der Bromierung von Morin in alkoholischer Lösung¹¹⁾, 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 Anschütz¹²⁾ studierten Substanz:



¹⁾ M. **21**, 875 (1900). ²⁾ Diemel, B. **38**, 2864 (1905).

³⁾ Lampe, B. **42**, 1413 (1909).

⁴⁾ B. **15**, 1427 (1882). — A. **212**, 49, 56 (1882). — Diemel, Diss. Berlin (1907), 38.

⁵⁾ Henriques und Gattermann, A. **244**, 72 (1887). — Davis, Soc. **77**, 33 (1900). — Elbs, J. pr. (2), **47**, 69, 74 (1893). ⁶⁾ DRP. 173 730 (1906).

⁷⁾ Armstrong und Panisset, Soc. **77**, 44 (1900). ⁸⁾ J. pr. (2), **49**, 9 (1894).

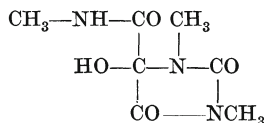
⁹⁾ Gilling, Soc. **103**, 2032 (1913). ¹⁰⁾ M. **24**, 235 (1903).

¹¹⁾ Benedikt und Hazura, M. **5**, 667 (1884). — Herzig, M. **18**, 706 (1897).

¹²⁾ A. **306**, 41, 54 (1899).

liefert. Die Ätherifizierbarkeit dieser Glyoxalonglykole wird erschwert, wenn eins der Stickstoffatome alkyliert ist, und wird vollständig aufgehoben, wenn beide alkyliert sind¹⁾. Ganz allgemein lassen sich die aromatischen Carbinole auf diese Art leicht ätherifizieren²⁾.

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 läßt³⁾.

Die Äther des Coeroxonols⁴⁾ entstehen schon durch bloßes Aufkochen mit Alkoholen. Sie sind sehr leicht zerlegbar und werden durch Kochen mit anderen Alkoholen leicht umgeestert⁵⁾.

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 Lösung⁷⁾. Diesem altbewährten Verfahren schließen sich einige neuere, außerordentlich wertvolle Methoden an⁸⁾.

Die Methylierung mittels Diazomethan hat v. Pechmann⁹⁾ eingeführt. Sie wird bei der Besprechung der Esterifikation von Carbonsäuren erörtert werden, siehe S. 754.

Anschließend hieran sei der Inhalt eines Patents wiedergegeben¹⁰⁾, wonach mit nascierendem Diazomethan gearbeitet wird.

Das Verfahren besteht darin, daß Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen in Gegenwart alkalischer Mittel der Einwirkung von Nitrosoderivaten des Alkylharnstoffs ausgesetzt werden. Bei Substanzen mit mehreren Phenolhydroxylen lassen sich die mono-, di- und trialkylierten Äther gewinnen.

Beispielsweise löst man 15 Teile β -Naphthol in 100 Teilen Normalkalilauge und versetzt langsam mit 7 Teilen Nitrosodiäthylharnstoff, wobei man für Kühlung Sorge trägt. Der Äthyläther des β -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, A. **368**, 167 (1909).

²⁾ Siehe S. 39, 120 und Massini, Diss. Zürich (1909), 37.

³⁾ Biltz, B. **43**, 1611, 1628 (1910).

⁴⁾ Decker und v. Fellenberg, A. **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 anderen führt.

⁶⁾ Torrey und Hunter erhielten aus Tribromphenolsilber mit Äthyl(Methyl)jodid ohne Verdünnungsmittel einen alkoxyfreien amorphen Körper; in Alkohollösung verlief die Reaktion normal. B. **40**, 4335 (1907).

⁷⁾ Siehe auch S. 753.

⁸⁾ Weitere Ätherifizierungsarten Krafft und Roos, DRP. 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). — DRP. 189 843 (1907); 224 388 (1910). — Siehe auch S. 756.

Um Morph in 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 Phenolen¹⁾ anzuwenden, haben Ullmann und Wenner²⁾ gelehrt.

Die Alkylierung wird gewöhnlich durch kurzes³⁾ Schütteln der alkalischen⁴⁾ Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat nahezu quantitativ durchgeführt. Es empfiehlt sich oftmals, bei Gegenwart von überschüssigem Bariumhydroxyd (Pringsheim) oder Bicarbonat⁵⁾ zu arbeiten.

Manchmal bewährt sich die Verwendung wäßrig-alkoholischer⁶⁾ oder rein alkoholischer⁷⁾ Lösungen.

Mit möglichst wenig Wasser arbeitet Funk⁸⁾, in kochender Lösung Sulser⁹⁾ und Cohen¹⁰⁾. Auch Kostanecki und Lampe haben möglichst stürmischen Reaktionsverlauf, unter Benutzung siedenden Dimethylsulfats und siedender alkalischer Substanzlösung sehr vorteilhaft gefunden¹¹⁾.

Ein Hindernis mechanischer Natur bei der Methylierung des Vanillins ist die Schwerlöslichkeit seines Natriumsalzes¹²⁾. Dieser Umstand kommt zwar nicht in Betracht, wenn man das Kaliumsalz verwendet, aber auch so kann durch die weitere Einwirkung des Kalis auf den Aldehyd oder auf ähnliche empfindliche Körper die Darstellung eines reinen Reaktionsprodukts in Frage gestellt werden. Decker und Koch¹³⁾ 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 eingetragener ist, setzt man noch etwas Lauge bis zur bleibenden Alkalinität 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. 5 und folgende Seite (Oxindole). — Zucker: Haworth, Soc. **107**, 8 (1915). — Pringsheim, B. **48**, 1159 (1915). — Morph in: Pschorr und Dickhäuser, B. **44**, 2633 (1911). — Mannich, Arch. **254**, 352 (1916).

²⁾ B. **33**, 2476 (1900). — DRP. 122 851 (1900). — Graebe und Aders, A. **318**, 365, 370 (1901). — B. **38**, 152 (1905). — A. **349**, 201 (1906). — Colombano, G. **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⁾ Gelegentlich kann die Ausbeute durch Verlängerung der Reaktionsdauer recht wesentlich erhöht werden. Biltz und Robl, B. **54**, 2449 (1921).

⁴⁾ Verschiedenes Verhalten von Kali- und Natronlauge: Klemenc, M. **38**, 553 (1917).

⁵⁾ Backer, Rec. **31**, 172 (1912).

⁶⁾ Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1466 (1905). — Widmer, Diss. Bern (1907), 30.

⁷⁾ Kulka, Ch. Ztg. **27**, 407 (1903). — Funk, Diss. Bern (1904), 25. — B. **37**, 774 (1904). ⁸⁾ Diss. Bern (1904), 26. ⁹⁾ Diss. Bern (1905), 25, 29.

¹⁰⁾ Diss. Bern (1905), 29, 30. ¹¹⁾ B. **35**, 1669 (1902); **41**, 1331 (1908).

¹²⁾ Perkin und Robinson, Soc. **91**, 1079 (1907). ¹³⁾ 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 Veratralis mit Dimethylsulfat oder Veratrylalkohol nicht zu vermeiden.

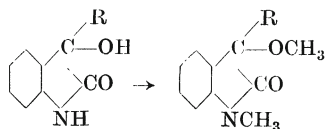
Die geschilderte Anordnung hat vor den meistgeübten Vorschriften den Vorteil, daß man den Gang der Reaktion durch die Regulierung der Zugabe des Alkalis vollkommen in der Hand hat.

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 α -Stellungen namentlich schwer alkylierbar zu sein pflegen¹⁾, wird nach Graebe²⁾ ebenso wie die der Nitrophenole (Ullmann und Wenner) und der Carbon- und Sulfo-säuren am besten unter Benutzung der trocknen Salze, eventuell noch unter Zusatz von weiteren Mengen fein gepulverten trocknen Ätzkalis³⁾ vorgenommen.

Man erhitzt mit überschüssigem Dimethylsulfat, eventuell bis zum Kochen.

Dioxindole mit tertiärem Hydroxyl fixieren bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Lauge auch am alkoholischen Hydroxyl eine Methylgruppe⁴⁾:



Weiteres über die Anwendung dieses Alkylierungsmittels siehe S. 752ff.

Den bereits angeführten Alkylierungsmethoden ist noch die speziell auch für alkoholisches Hydroxyl und für Oxysäuren verwertbare Methode von Purdie und Lander⁵⁾ anzureihen: die zu alkylierende Substanz wird mit trockenem Silberoxyd und Jodalkyl mehrere Stunden lang, eventuell im Einschmelzrohr, erhitzt⁶⁾.

Das Verreiben der Substanz mit dem trocknen Silberoxyd muß vorsichtig und in glatten Gefäßen geschehen, weil sonst Verpuffung eintreten kann⁷⁾.

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). — Schürmann, Diss. Marburg (1914), 15, 43. ²⁾ A. **340**, 244 (1905); **349**, 201, 224 (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). — McKenzie, Soc. **75**, 754 (1899). — Lander, Proc. **16**, 6, 90 (1900). — Soc. **77**, 729 (1900); **79**, 690 (1901); **81**, 591 (1902); **83**, 414 (1903). — Landau, Diss. Berlin (1900), 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). — Hudson und Brauns, Am. soc. **38**, 1216 (1916). Nur mittels dieses Verfahrens gelang die vollständige Alkylierung der Chinasäure. Herzig und Ortony, Arch. **258**, 91 (1920).

⁶⁾ Zur Darstellung von Trimethylulin mußte wochenlang gekocht werden. Karrer und Lang, Hel. **4**, 249 (1921).

⁷⁾ C. und H. Liebermann, B. **42**, 1927, Anm. (1909).

Diese Methode ist auch besonders zur Alkylierung von Zuckerarten und Glucosiden¹⁾ geeignet^{2) 3)}, sie dient übrigens auch zur Methylierung von Oximen³⁾.

Nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel⁴⁾ vermögen alle 1.3-Dioxybenzole bei der Ätherifizierung mit Kali und Jodalkyl⁵⁾ Alkylgruppen am Kohlenstoff zu fixieren, falls keine anderen Gruppen hinderlich sind⁶⁾.

In der Phloroglucinreihe werden hierbei ausschließlich bisekundäre und gänzlich sekundäre Verbindungen gewonnen⁷⁾. — Ein Einfluß der schon vorhandenen Methylgruppen macht sich dabei insofern geltend, als das symmetrische Trimethylphloroglucin ausschließlich das gleichfalls symmetrisch konstituierte Hexamethylphloroglucin, das Dimethylphloroglucin, in dem die Methylgruppen an zwei verschiedenen C-Atomen haften, Tetra- und Hexamethylphloroglucin liefert, während das Monomethylphloroglucin, analog dem Phloroglucin selbst, alle drei Ketoformen nebeneinander bildet.

Bei der Alkylierung der echten Dialkyläther entstehen die wahren Trialkyläther⁸⁾, in den Monoalkyläthern hingegen bleibt wohl die Alkyloxydgruppe erhalten, die neu eintretenden Alkyle dagegen gehen an den Kohlenstoff⁹⁾.

Bei den Phloroglucincarbonsäurederivaten¹⁰⁾ zeigt sich die bei den Phloroglucinhomologen konstatierte Herabsetzung der Alkylierungsfähigkeit in noch weit höherem 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). — Irvine und Steele, Soc. **117**, 1474 (1920).

²⁾ Purdie und Irvine, Soc. **83**, 1021 (1903). — Irvine und Cameron, Soc. **85**, 1071 (1904). — Purdie und McLaren Paul, Soc. **85**, 1074 (1904). — Proc. **23**, 33 (1907).

³⁾ Irvine und Moodie, Proc. **23**, 303 (1907). — Soc. **89**, 1578 (1906); **93**, 95 (1908). — Pringsheim und Persch, B. **54**, 3164 (1921).

⁴⁾ M. **9**, 217, 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, G. **22** (2), 56 (1892). — Hostmann, Diss. Rostock (1895), 30. — Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Reisch, M. **20**, 488 (1899). — Henrich, M. **20**, 540 (1899). — Brezina, 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 auszuschleiden pflegt, setzt man Kupfersulfat zu und leitet Schwefeldioxyd ein, worauf das ausgeschiedene Kupferjodür abfiltriert wird. Gentsch, B. **43**, 2019 (1910).

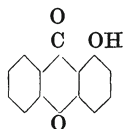
⁷⁾ Soweit Methyl- und Äthylgruppen in Frage kommen. Über die Einwirkung höherer homologer Alkyle: Kaufler, M. **21**, 993 (1900).

⁸⁾ Will und Albrecht, B. **17**, 2107 (1884). — Will, B. **21**, 603 (1888). — Herzig und Theuer, M. **21**, 852 (1900).

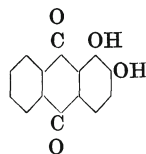
⁹⁾ Pollak, M. **18**, 745 (1897). — Weidel, M. **19**, 223 (1898). — Weidel und Wenzel, M. **19**, 236, 249 (1898). — Reisch, M. **20**, 488 (1899). — Herzig und Hauser, M. **21**, 866 (1900). — Herzig und Kaserer, M. **21**, 875 (1900).

¹⁰⁾ Herzig und Wenzel, B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901); **23**, 81 (1902).

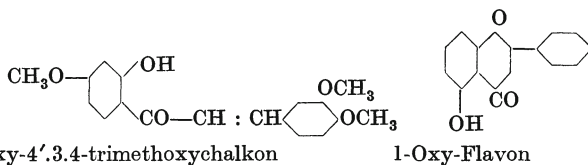
Hydroxyl, das sich zu einem Carbonylsauerstoff, wie im Chalkon¹⁾, Xanthon-, Flavon- oder Anthrachinonkern:



1-Oxyxanthon



Alizarin



2'-Oxy-4',3,4-trimethoxychalkon

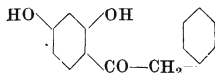
1-Oxy-Flavon

in Orthostellung befindet, ist nach den Erfahrungen von Herzig²⁾, Graebe³⁾, Schunk und Marchlewski⁴⁾, Kostanecki⁵⁾ und Perkin⁶⁾ zwar leicht durch Acylierung, nur schwer⁷⁾ aber [und manchmal nur mit Dimethylsulfat oder bei Verwendung eines großen Überschusses an Jodalkyl⁸⁾] 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 weitere Methylieren mehr oder weniger widerstandsfähige, zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe erlangt diese Resistenz erst durch die Substitution der anderen 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 Reaktion tritt, so daß dann die vollkommene Methylierung ohne jede Schwierigkeit vor sich geht⁹⁾.

Auch orthoständige Nitrogruppen erschweren oft die Alkylierbarkeit.

¹⁾ Auch das orthoständige Hydroxyl im 2,4-Dioxydesoxybenzoin:



ist nicht alkylierbar. Rosicki, Diss. Bern (1906), 36.

²⁾ M. **5**, 72 (1884); **9**, 541 (1888); **12**, 163 (1891).

³⁾ B. **38**, 152 (1905). — Siehe auch S. 632. ⁴⁾ Soc. **65**, 185 (1894).

⁵⁾ M. **12**, 318 (1891). — Dreher und Kostanecki, B. **26**, 71, 2901 (1893). — Dreher, Diss. Bern (1893), 32. — Kostanecki und Tambor, M. **16**, 920 (1895). — Tambor, B. **41**, 789 (1908).

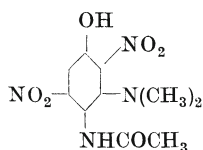
⁶⁾ Soc. **67**, 995 (1895); **69**, 801 (1896); **71**, 812 (1897).

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). — DRP. 139 424 (1902); 155 633 (1904). — Waliaschko, Arch. **242**, 242 (1904). — Graebe und Thode, A. **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). — Mudrovčić, M. **34**, 1431 (1913).

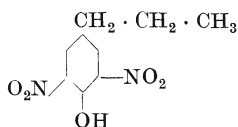
⁸⁾ Perkin, Soc. **81**, 206 (1902). — Proc. **28**, 329 (1912). — Soc. **103**, 654, 1632 (1913). — Bei Phloroglucinderivaten tritt nebenher teilweise Kernmethylierung ein. Perkin, Soc. **77**, 1310, 1316 (1900); **103**, 1635 (1913).

⁹⁾ Herzig, M. **33**, 683 (1912). — Herzig und Stanger, M. **35**, 47 (1914).

So ist ein von Meldola und Hay¹⁾ untersuchtes Phenol:



anscheinend nicht alkylierbar und ebensowenig das Dinitropropylphenol²⁾:



Katalytische Alkylierung³⁾.

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 Biphenyloxyd. —

Die Phenoläther⁴⁾ sind im Gegensatz zu den Säureestern meist sehr schwer, und zwar nur durch Säuren⁵⁾ bei höherer Temperatur⁶⁾ [Jodwasserstoffsäure bei 127°, Salzsäure bei 150°⁷⁾], kochende Schwefelsäure, oder durch wasserfreies Aluminiumchlorid⁸⁾ in Schwefelkohlenstoff- oder Antimontrichloridlösung⁹⁾ oder Phosphorpentachlorid verseifbar, während sie von Alkalien¹⁰⁾ noch viel schwerer angegriffen werden¹¹⁾.

Es gibt indessen auch Ausnahmen von dieser Regel.

¹⁾ Soc. **95**, 1033 (1909).

²⁾ Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2131 (1911).

³⁾ Sabatier und Mailhe, C. r. **151**, 359 (1910). — Sabatier, Die Katalyse usw. 1914, S. 193.

⁴⁾ Siehe auch S. 910.

⁵⁾ Verseifung durch Salpetersäure: Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2127 (1911).

⁶⁾ Relativ leicht erfolgt Entalkylierung durch Kochen mit einem Gemisch von 48 proz. Bromwasserstoffsäure (1.49) und Eisessig. Jacobs, Diss. Berlin (1907), 18. — Störmer, B. **41**, 322 (1908). — C. und H. Liebermann, B. **42**, 1928 (1909). (Bromwasserstoffsäure 1.9.) — Guillaumin, Thèse Paris (1909). — Schimmel & Co., B. **1909**, I, 137. — Pauly und Lockemann, B. **43**, 1813 (1910). — Seer und Scholl, A. **398**, 86 (1913). — Mosimann und Tambor, B. **49**, 1703 (1916).

⁷⁾ Entmethylierung von Phenoläthern (Säureestern) mit Hilfe der Chlorhydrate aromatischer Basen. Man vermengt 1 Mol Substanz mit 2—3 Molen Anilinchlorhydrat (oder Homologen) und erhitzt in einem Ölbad bis zur Schmelze, welche zwischen 180—230° eintritt. Der Beginn der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, daß eine dem oberen Ende des Steigrohres genäherte Bunsenflamme durch das Chlormethyl grün gefärbt wird. Nach ½—1 Stunde ist die Reaktion meist zu Ende. Man gießt die noch heiße Schmelze in starke Salzsäure. Anisol läßt sich auf diese Weise nicht entmethylieren. Klemenc, B. **49**, 1703 (1916).

⁸⁾ Hartmann und Gattermann, B. **25**, 3531 (1892). — DRP. 70 718 (1892); 94 852 (1897). — 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. DRP. 193 958 (1908). — Ullmann und Brittner, B. **42**, 2545 (1909). — Siehe S. 910.

⁹⁾ Aikelin, Diss. München (1908). — Bayer, A. **372**, 101, 103, 148 (1910).

¹⁰⁾ DRP. 78 910 (1894).

¹¹⁾ Im Tierkörper werden die Phenoläther leicht verseift: Dohrn, Bioch. **43**, 243 (1912).

So zerfällt Methylpikrat schon beim Kochen mit starker Kalilauge in Methylalkohol und Kaliumpikrat [Cahours¹⁾, Salkowsky²⁾], die Dinitro- und Trinitroderivate des Phenyl- und p-Kresylbenzyläthers werden durch alkoholisches Kali verseift³⁾, Alizarin- α -Methyläther durch kochendes Barytwasser⁴⁾.

Nitroopiensäure verliert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge das der Carboxylgruppe benachbarte Methyl⁵⁾, und analog wird Methylanthrol⁶⁾ durch alkoholisches Kali zersetzt.

Beim 15stündigen Erhitzen mit der doppelten Menge Kali und der vierfachen Menge Alkohol auf 180—200° werden übrigens selbst Veratrol⁷⁾, Anisol, Anethol und Phenetol entalkyliert⁸⁾.

Verseifung mit amylnalkoholischer Lauge: Abel, Diss. Rostock (1909), 63. Bei der Entalkylierung mit alkoholischem Kali kann gleichzeitig Reduktion stattfinden⁹⁾.

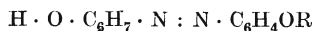
Verseifung von Äthern durch quaternäre Basen: Decker und Dunart, A. 358, 293 (1908). Durch Natriumalkyle: Schorigin, B. 43, 193 (1910).

Die Methoxy- und Äthoxyleukobasen des Malachitgrüns verlieren schon beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° ihr Alkyl¹⁰⁾.

Von den Äthern der Oxyazoverbindungen sind die vom Typus:



schon durch kurzes Kochen mit verdünnten Säuren verseifbar¹¹⁾, während die isomeren Äther:



nur durch Aluminiumchlorid verseift werden können¹²⁾.

Über leicht verseifbare, stark negativ substituierte Phenylbenzyläther siehe noch Auwers und Rietz, A. 356, 152 (1907) und Auwers, A. 357, 85 (1907).

Außerordentlich leicht verseifbar sind meist die Enoläther.

So wird der Oxycholestenonäther schon durch Erwärmen mit Essigsäure verseift¹³⁾, der Vinyläthyläther und seine Derivate werden ebenfalls sehr leicht durch verdünnte Säuren gespalten¹⁴⁾.

Phenyläthoxytriazol ist dagegen sehr resistent¹⁵⁾.

Über das Verhalten von Alkyläthern der Oxymethylenverbindungen siehe auch noch Knorr, B. 36, 3077 (1903); 39, 1410 (1906) und Gärtner, Diss., Kiel (1906).

¹⁾ A. 69, 237 (1849). ²⁾ A. 174, 259 (1874).

³⁾ Kumpf, A. 224, 96 (1884). — Frische, A. 224, 137 (1884).

⁴⁾ Perkin, Soc. 91, 2069 (1907).

⁵⁾ Liebermann und Kleemann, B. 19, 2277 (1886).

⁶⁾ Liebermann und Hagen, B. 15, 1427 (1882).

⁷⁾ Bouveault, Bull. (3), 19, 75 (1898).

⁸⁾ Störmer und Kahlert, B. 34, 1812 (1901). — Kahlert, Diss. Rostock (1902), 74. — Störmer und Kippe, B. 36, 3995 (1903). — Kostanecki und Tambor, B. 42, 825 (1909). — Siehe auch S. 514.

⁹⁾ Kippe, Diss. Rostock (1904), 17. — Hildebrand, Diss. Rostock (1906), 8. — Voigt, Diss. Rostock (1908), 30.

¹⁰⁾ Votoček und Köhler, B. 46, 1764 (1913).

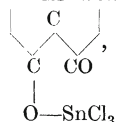
¹¹⁾ Charrier und Pellegrini, G. 43, II, 227 (1913).

¹²⁾ Charrier und Pellegrini, G. 43, II, 563 (1913). Über die Alkylierung der o-Oxyazoverbindungen siehe Oddo und Puxeddu, G. 35, I, 55 (1905); 36, II, 1 (1906). — Auwers, B. 41, 413 (1908). — Charrier, G. 46, I, 404 (1916).

¹³⁾ Windaus, B. 39, 2253 (1906).

¹⁴⁾ Eltekow, B. 10, 706 (1877). — Wislicenus, A. 192, 106 (1878). — Denaro, G. 14, 117 (1884). — Faworsky, J. pr. (2), 37, 532 (1888); 44, 215 (1891). — Zimmermann, Diss. Jena (1907), 18. ¹⁵⁾ Dimroth, A. 335, 79 (1904).

Aromatische Oxyketone mit zum Carbonyl orthoständigem Hydroxyl liefern mit Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung bei Wasserbadtemperatur Substitutionsprodukte



während solche mit anderen als orthoständigen Hydroxylen unter den gleichen Umständen nur Additionsprodukte bilden. Auch diese Substitutionsprodukte sind wenig stabil und werden durch kochendes Wasser zerlegt¹⁾.

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 ausgeschiedenen Kochsalz²⁾ oder gießt in Wasser und kristallisiert um.

Gomberg und Buchler³⁾ erhitzen die wäßrigen Lösungen der Natriumphenolate mit Benzylchlorid unter starkem Rühren. Als Nebenprodukte werden Benzylphenole erhalten.

Die Silberphenolate reagieren besser als mit Benzylchlorid mit dem auch sonst⁴⁾ zu Benzylierungen empfohlenen Benzyljodid⁵⁾. Das Silbersalz wird mit einer benzolischen Lösung der äquivalenten Menge Benzyljodid auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, bis die stehenden Dämpfe des Jodids verschwunden sind. Man filtriert, dampft zur Trockne und kristallisiert (etwa aus Ligroin) um.

Darstellung von Benzyljodid.

Reines Benzylchlorid wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodkalium und reinem Alkohol 20—30 Minuten 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 abgeschiedene rohe Benzyljodid ab. Man bringt in einer Kältemischung zum Erstarren, saugt ab und kristallisiert nochmals aus Alkohol um. Weiße Nadeln, Smp. 24°⁶⁾.

Auch mit Nitrobenzylchlorid kann man benzylieren.

Noch geeigneter ist Nitrobenzylbromid⁷⁾, da es mit Alkaliphenolaten leicht und quantitativ in alkoholischer Lösung reagiert. Die meisten Äther kristallisieren gut aus verdünntem Alkohol und haben scharfe Schmelzpunkte.

Einführung des Restes CH_3OCH_2 - (Bildung von Methoxymethyläthern) Mannich, Arch. **254**, 351, 358 (1916).

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).

¹⁾ Pfeiffer, B. **44**, 2653 (1911). — A. **398**, 137 (1913). **412**; 331, 339 (1916). — Herzig, M. **33**, 683 (1912).

²⁾ Haller und Guyot, C. r. **116**, 43 (1893). — DRP. 91 813 (1897). — Mathilde Gerhardt, Diss. Göttingen (1914), 73, 76. ³⁾ Am. soc. **42**, 2059 (1920).

⁴⁾ M. u. J. **2**, 126. — Wedekind, B. **36**, 379, 1. Ann. (1903).

⁵⁾ V. Meyer, B. **10**, 311 (1877). — Kumpf, A. **224**, 126 (1884). — Auwers und Walker, B. **31**, 3040 (1898). — Anton, Diss. Heidelberg (1915), 36, 39.

⁶⁾ Es gelingt nicht immer, das Benzyljodid zum Erstarren zu bringen; man verwendet in solchen Fällen einen Überschuß des Öls.

⁷⁾ Reid, Am. soc. **39**, 304 (1917); **42**, 617 (1920). — Das Reagens besitzt sehr aggressive Eigenschaften.

H. In verdünnter Kali- (Natron-)Lauge pflegen im allgemeinen Substanzen mit phenolischem Hydroxyl löslich zu sein¹⁾, doch hat auch diese Regel zahlreiche Ausnahmen²⁾. So ist das orthohydroxylierte Hexamethyl-triaminotriphenylmethan in wäßriger Lauge selbst in der Hitze ganz unlöslich³⁾, und ebenso verhält sich Naphthyloldinaphthoxanthen⁴⁾ und 2-Äthoxybenzal-resacetphenonmonoäthyläther⁵⁾, sowie die Phenylhydrazone der aromatischen o-Oxyaldehyde und -Ketone⁶⁾.

Auwers⁷⁾ 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, G. 14, 262 (1884). — Raikow, Ch. Ztg. 27, 781, 1125 (1903). — Hantzsch, B. 40, 3801 (1907). — Hans Meyer, M. 28, 1381 (1907).

Hesse⁸⁾ hat ein auf der Unlöslichkeit der Phenolate in Äther beruhendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung derselben (und der Oxyssäureester) angegeben.

Die zu analysierende Substanz, z. B. ein ätherisches Öl, wird in 3 Teilen wasserfreiem Äther gelöst und normales alkoholisches Kali zugefügt. Bei Abwesenheit von Phenolen entsteht dann kein Niederschlag, wenn aber das 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 letzterem Fall empfiehlt es sich, keinen allzu großen Überschuß an Kali zu verwenden. Diese elegante Methode wird in vielen Fällen mit Vorteil verwendbar sein⁹⁾.

Vielfach wird die Ansicht ausgesprochen¹⁰⁾, 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

¹⁾ 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, A. 401, 71 (1913). ²⁾ Siehe auch S. 996.

³⁾ Haller und Guyot, Bull. (3) 25, 752 (1901).

⁴⁾ Fosse, Bull. (3) 27, 534 (1902). — C. r. 132, 789 (1901); 137, 858 (1903); 138, 2820 (1904); 140, 1538 (1905).

⁵⁾ 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, A. 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, B. 41, 3894 (1908).

⁶⁾ 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. ⁷⁾ B. 39, 3167 (1906).

⁸⁾ Ch. Ztschr. 2, 434 (1903). — B. 36, 1466 (1903). Siehe übrigens S. 66.

⁹⁾ Roure-Bertrand Fils, I, 9, 72 (1904).

¹⁰⁾ Z. B. Mohr, Vhdl. Ges. Nat. f. 1907, 97. — Schrötter und Flooh, M. 28, 1099 (1907). — Siehe auch Mohr, J. pr. (2) 79, 289 (1909).

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 zersetzt¹⁾. „Von theoretischen Gesichtspunkten aus muß die Ausfällbarkeit auch ganz stark saurer Verbindungen durch Kohlensäure unter gewissen Bedingungen nicht nur zugegeben, sondern direkt gefordert werden²⁾.“ — Von den beiden stereoisomeren Anisylzimtsäuren wird die α -Säure durch Kohlensäure sofort aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes ausgeschieden. Die β -Säure fällt als solche nicht aus³⁾.

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 DRP. 247 410 (1912). — DPA. C 23 089 (1913).

I. Kryoskopisches Verhalten der Phenole⁴⁾.

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 stehen 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 verschiedener 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).

¹⁾ Müller, B. **3**, 40 (1870). — Schulz, Pflüg. Arch. **27**, 454 (1882). — DRP. 74 937 (1893).

²⁾ Herzig und Pollak, M. **25**, 880 (1904). — Siehe hierzu auch Mohr, A. **185**, 286 (1877). — Hans Meyer, M. **28**, 1381 (1907). — E. Mohr, J. pr. (2), **80**, 29 (1909). — Birnie, Ch. Ztg. **35**, 523 (1911).

³⁾ Friderici, Diss. Rostock (1908), 59. — Stoermer und Friderici, B. **41**, 337 (1908). ⁴⁾ Auwers, Z. phys. **18**, 595 (1895).

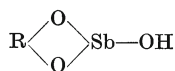
7. Reaktionen der zweiwertigen Phenole¹⁾.

A. Reaktionen der Orthoverbindungen (Reihe des Brenzcatechins).

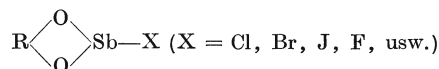
a) Eisenchloridreaktion siehe S. 616.

b) Verhalten gegen Antimonsalze²⁾.

Brenzcatechin und andere Polyphenole, welche die Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten, vermögen zwei typische Wasserstoffatome gegen zwei Valenzen des dreiwertigen Antimons auszutauschen. Die Verbindung



spielt die Rolle einer Base und ihre Derivate:



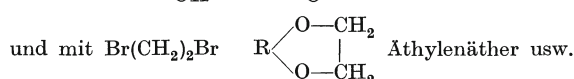
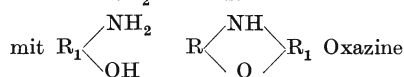
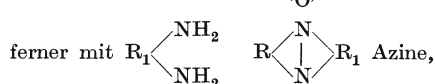
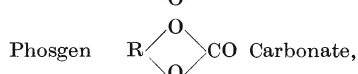
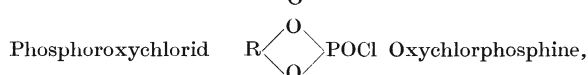
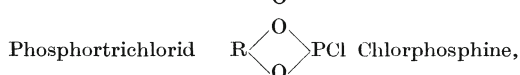
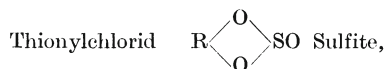
sind denen des Antimonyls O—Sb—X analog. Phenole, die der Metareihe angehören, liefern höchstens in konzentrierter Lösung mit Antimontrichlorid flockige, leicht zersetzliche Verbindungen und reagieren mit Antimonfluorür gar nicht. Derivate der p-Reihe geben überhaupt keine Fällungen.

Die Darstellung der Fluorüre gelingt leicht durch Mischen der wäßrigen Lösung des Phenols mit wäßriger Fluorantimonlösung. — Ähnliche Fällungen gibt Bleizucker³⁾.

c) Heteroringbildungen.

Die Phenole der Orthoreihe bilden mit den anorganischen Säurechloriden, ferner mit o-Diaminen, o-Aminophenolen usw. cyclische Ester:

So mit:



Ebenso verhalten sich die orthohydroxylierten Pyridinderivate⁴⁾.

d) Unter den Orthohydroxylderivaten, die ausschließlich Hydroxylgruppen enthalten, sind nur diejenigen gute, d. h. technisch brauchbare Beizen-

¹⁾ Verhalten gegen Ammoniummolybdat: Stahl, B. **25**, 1600 (1892).

²⁾ Causse, Bull. (3), **7**, 245 (1892). — A. Chim. Phys. (7), **14**, 526 (1898).

³⁾ Degener, J. pr. (2), **20**, 320 (1879). ⁴⁾ Ris, B. **19**, 2206 (1886).

farbstoffe¹⁾, bei denen sich die Hydroxylgruppen in der Orthostellung zu einer Carbonylgruppe befinden [Regel von Liebermann und Kostanecki²⁾]. Als Beizen dienen hierbei Eisenoxyd und Tonerde³⁾.

An Stelle der einen Hydroxylgruppe können auch Carboxyl (Munjistin), die NH₂-Gruppe⁴⁾ oder die Nitroso- und Isonitrosogruppe⁵⁾ oder überhaupt gewisse chromophore Gruppen (evtl. auch in Parastellung) treten⁶⁾.

Diese ursprünglich an Oxyanthrachinonen exemplifizierte Regel, die auch für Konstitutionsbestimmungen in anderen Körperklassen: Oxychinone⁷⁾, Oxychinoline⁸⁾, Orthochinondioxime, Orthodioxiphenole verwendet wurde, hat wesentlich an Bedeutung verloren, seitdem v. Georgievics gezeigt hat⁹⁾, daß auch die in 2,3, 1,4 und 1,3 hydroxylierten Dioxyanthrachinone deutlich ausgesprochenes Beizenfärbvermögen besitzen.

Unter Umständen kann übrigens sogar der Eintritt weiterer Hydroxylgruppen wieder auslöschend auf das Färbvermögen wirken [1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon¹⁰⁾].

v. Georgievics gibt hierfür¹¹⁾, im Anschluß an Betrachtungen von Hantzsch¹²⁾, eine sehr ansprechende Erklärung, die auf der Annahme einer chinoiden Formel für die beizenfärbenden Oxyanthrachinone basiert.

B. Reaktionen der Metaverbindungen (Resorcinreihe).

a) Eisenchloridreaktion siehe S. 617.

b) Fluoresceinreaktion¹³⁾. 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 Hydroxylgruppen verhindert¹⁴⁾.

Wie die Metadioxybenzole reagieren auch die $\alpha\alpha'$ -hydroxylierten Pyridinderivate¹⁵⁾.

c) Phenole der Metareihe werden schon durch Kochen im offenen Gefäß mit Lösungen von Alkalibicarbonaten in Oxycarbonsäuren verwandelt¹⁶⁾, eine Reaktion, die in den anderen Reihen nur unter Druck resp. über 130°¹⁷⁾ erfolgt.

¹⁾ Zur Theorie der Beizenfarbstoffe: Werner, Ch. Ztg. **32**, 302 (1908). — B. **41**, 1062 (1908). — Liebermann, B. **41**, 1436 (1908).

²⁾ B. **18**, 2145 (1885). — A. **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).

³⁾ Liebermann, B. **34**, 1563 (1901); **35**, 1491 (1902). — V. Intern. Kongreß f. ang. Ch., Sekt. IV B, **2**, 881 (1903). ⁴⁾ Noelting, Ch. Ztg. **34**, 977 (1910).

⁵⁾ Kostanecki, B. **20**, 3146 (1887). — Tschugaeff, J. pr. (2), **76**, 92 (1907).

⁶⁾ Möhlau und Steimmig, a. a. O. ⁷⁾ Kostanecki, B. **22**, 1351 (1889).

⁸⁾ Nötling und Trautmann, B. **23**, 3660 (1890).

⁹⁾ Z. f. Farb. u. Text. **1**, 523 (1902).

¹⁰⁾ v. Georgievics, Z. f. Farb. u. Text. **4**, 187 (1905). — Siehe übrigens Möhlau, Ch. Ztg. **31**, 940 (1907).

¹¹⁾ Lotos (1907), 97. — Siehe auch Georgievics, Farbe und Konstitution, Zürich, Schulthess & Co., 1921, 91. — Farbenchemie 5. Aufl. 1922, 231 ff.

¹²⁾ B. **39**, 3072 (1906). ¹³⁾ Baeyer, A. **183**, 1 (1876).

¹⁴⁾ Knecht, B. **15**, 298, 1070 (1882). — A. **215**, 83 (1882).

¹⁵⁾ Ruhemann, B. **26**, 1559 (1893).

¹⁶⁾ Kostanecki, B. **18**, 3203 (1885).

¹⁷⁾ In Glycerinlösung: Brunner, A. **351**, 313 (1907).

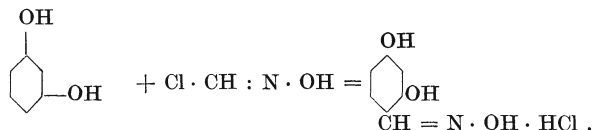
d) Verhalten bei der Alkylierung.

Beim Ätherifizieren der Metadioxybenzole entstehen 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. 633f.

Die m-Dioxybenzole geben indessen mit Hydroxylamin keine Oxime¹⁾.

e) Reaktion von Scholl und Bertsch²⁾.

Phenole, die metaständige Hydroxyle und eine freie Parastelle haben, werden von Monochlorformaldoxim schon bei 0° und darunter in der Weise angegriffen, daß die Chlorhydrate von Aldoximen entstehen:



Suspendiert man Knallquecksilber in einer absolut ätherischen Lösung des Phenols und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so verschwindet das Knallquecksilber allmählich und an seiner Stelle scheidet sich das salzsaure Salz des Aldoxims in Krystallen aus. Durch Einwirkung von heißer verdünnter Schwefelsäure können daraus leicht die Aldehyde gewonnen werden.

Synthese von Phenolaldiminen aus mehrwertigen Phenolen mit m-Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung: Gattermann und Köbner, B. **32**, 278 (1899).

f) Einwirkung von salpetriger Säure³⁾.

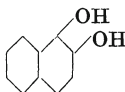
In zweiwertige m-Phenole können nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn außer der Parastellung zu dem einen Hydroxylrest auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während, wenn die Parastelle und die Stelle zwischen den Hydroxylen besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat entstehen kann (Kostanecki).

g) Chrysoidingesetz⁴⁾ (Witt).

Bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Dioxybenzole reagieren nur die Derivate der Metareihe unter Bildung von Azokörpern (Grießsche Regel).

Man läßt gekühlte Diazobenzolchloridlösung langsam in die alkalische Lösung des Phenols einfließen. Nach einigem Stehen wird die Ausscheidung des Farbstoffs durch Kochsalzzusatz oder Ansäuern bewirkt.

Das Chrysoidingesetz hat für die Naphthalinreihe keine Gültigkeit, indem sowohl das β -Naphthohydrochinon⁵⁾:

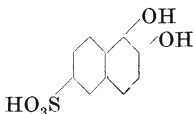


als auch dessen Sulfosäure:

¹⁾ Baeyer, B. **19**, 163 (1886). ²⁾ B. **34**, 1442 (1901).

³⁾ Fitz, B. **8**, 631 (1875). — Stenhouse und Groves, A. **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). — Kehrman 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). ⁴⁾ Siehe auch unter den Reaktionen der Metadamine, S. 972.

⁵⁾ DRP. 49 872 (1889); 49 979 (1889).



mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe geben¹⁾.

Übrigens haben Witt und Mayer sowie Witt und Johnson gezeigt, daß unter besonderen Umständen auch Brenzcatechin²⁾ und Hydrochinon³⁾ (Monobenzoat) Azofarbstoffe geben.

C. Reaktionen der Parareihe (Reihe des Hydrochinons).

a) Eisenchloridreaktion siehe S. 617.

b) Überführung in Chinone.

Die p-Dioxybenzole gehen leicht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Mangansuperoxyd, Chromsäure usw.) in Chinone über, an deren Reaktionen sie erkannt werden.

Ebenso verhalten sich para-hydroxylierte Pyridinderivate⁴⁾.

Als Zwischenprodukte entstehen [z. B. bei der Oxydation durch Elektrolyse⁵⁾ oder mit Jodsäure⁶⁾] die schön farbigen (grünlich), metallisch glänzenden Chinhydrone.

c) Mit Hydroxylamin geben die Hydrochinone die Dioxime der zugehörigen Chinone⁷⁾.

d) Bei der Alkylierung entstehen nur echte Äther.

8. Reaktionen der dreiwertigen Phenole.

A. Verhalten der vizinalen Verbindungen (Pyrogallolreihe).

a) Eisenchloridreaktion: siehe S. 616.

b) Mit Bleiacetat entstehen schwerlösliche krystallinische Fällungen.

c) In wäßriger oder alkoholischer Lösung werden die vizinalen Trioxybenzole durch eine Spur Jod purpurrot gefärbt.

d) Von alkalischen Lösungen wird Sauerstoff äußerst energisch absorbiert⁸⁾.

e) Verhalten beim Alkylieren⁹⁾.

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. 616.

b) Verhalten bei der Alkylierung¹⁰⁾

¹⁾ Über die Regeln, nach denen hier der Kupplungsprozeß verläuft, siehe v. Georgievics, *Farbenchemie*, 3. Aufl. (1907), 53.

²⁾ B. **26**, 1672 (1893). — Siehe Orton und Everatt, *Soc.* **93**, 1010 (1908).

³⁾ B. **26**, 1908 (1893).

⁴⁾ Kudernatsch, *M.* **18**, 624 (1897). — Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, daß in diesem Fall ein Orthochinon vorliegt. ⁵⁾ Liebmann, *Z. El.* **2**, 497 (1896).

⁶⁾ Causse, *A. Chim. Phys.* (7) **14**, 526 (1898).

⁷⁾ 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).

⁸⁾ Weyl und Zeitler, *A.* **205**, 255 (1880). — Weyl und Goth, *B.* **14**, 2659 (1881).

⁹⁾ A. W. Hoffmann, *B.* **11**, 800 (1878). — Herzig und Zeisel, *M.* **10**, 150 (1889). — Hirschel, *M.* **23**, 181 (1902).

¹⁰⁾ Herzig und Zeisel, *M.* **10**, 149 (1889). — Brezina, *M.* **22**, 346, 590 (1901).

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.

Über eine bequeme Darstellungsmethode für Oxyhydrochinone: Thiele, A. **311**, 341 (1899).

Oxyhydrochinon zeigt mit Aldehyden (Benzaldehyd, Acetaldehyd und Oxyaldehyden) die Fluoronreaktion¹⁾; siehe unter „Phloroglucinreihe“.

C. Verhalten von symmetrischen Verbindungen (Phloroglucinreihe).

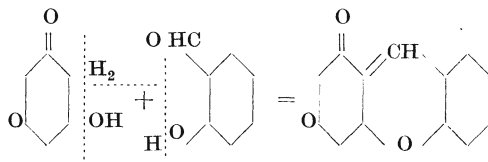
a) Eisenchloridreaktion: siehe S. 617.

b) Fichtenspanreaktion. Alle Homologen des Phloroglucins sowie das Phloroglucin selbst färben in wäßriger Lösung einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot- bis blauviolett, solange noch am Benzolkern ein nicht substituiertes Wasserstoffatom vorhanden ist²⁾.

c) Verhalten beim Alkylieren siehe S. 633.

d) Fluoronbildung³⁾.

Während sich das Phloroglucin mit o-Aminobenzaldehyd in der Ketoform⁴⁾, mit Vanillin in der Enolform⁵⁾ 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 Appenzeller⁶⁾ Tetramethyldiaminobenzaldehyd.

e) Einwirkung von salpetriger Säure⁷⁾.

Dabei entstehen Oxime von Ortho- und Parachinonen; es scheint jedoch auch gelegentlich die Bildung wahrer Nitrosokörper stattzufinden, wenigstens reagiert das Nitrosoderivat des Methylphloroglucindimethyläthers beim Alkylieren in der Nitrosoform⁸⁾.

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).

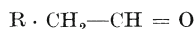
⁸⁾ Pollak, M. **22**, 1004 (1901). — Vgl. Weidel und Pollak, M. **17**, 593 (1896).

Mikrochemischer Nachweis und Trennung der Phenole: Behrens, Z. anal. **42**, 143 (1903).

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{C} - \text{OH} \end{array}$$
9. Reaktionen der Oxymethylengruppe:

Nach Erlenmeyer¹⁾ sollte der in offenen Ketten enthaltene Komplex $> \text{C} = \text{CHOH}$ unbeständig sein und alsogleich nach seiner Bildung in die Aldehydform $> \text{CH}-\text{CH} = \text{O}$ übergehen.

Durch die Arbeiten von Claisen²⁾, v. Pechmann u. a. wissen wir nunmehr, daß, wenn im Acetaldehyd und seinen Homologen:



ein Wasserstoffatom der Methyl-(Methylen-)Gruppe durch ein Säureradikal ersetzt ist, oder zwei Wasserstoffe durch den schwächer sauren Phenylrest vertreten werden, dadurch eine Umlagerung der Aldehydform in die Vinylalkoholform:



bedingt wird.

Außer diesen eigentlichen Oxymethylenverbindungen, die ausschließlich Alkoholform besitzen, können auch die meisten β -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 negativer³⁾ oder je zahlreicher die mit dem Methan-(Methyl-)Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind (Claisen).

Von den chemischen Kriterien für das Vorliegen einer Enolform in solchen allelotropen⁴⁾ Verbindungen haben nur diejenigen sicheren diagnostischen Wert, die rasch und ohne Temperaturerhöhung verlaufenden Reaktionen entsprechen, denn wo es nicht gelingt, Umwandlung auszuschließen, entstehen bei chemischen Reaktionen aus Enol- und Ketoform identische Produkte.

Ein, wenigstens vielfach, brauchbares Reagens ist das zuerst von Goldschmidt und Meißler⁵⁾ empfohlene Phenylisocyanat. Nach W. Wislicenus⁶⁾ 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 Temperatur⁷⁾ einwirken lassen.

Daß durch letzteren Umstand in manchen Fällen allzu lange Reaktionsdauer notwendig wird, kann die Sicherheit der Reaktion gefährden. Namentlich bei flüssigen Keto-Enolgemischen, die vielleicht ursprünglich nur spuren-

¹⁾ B. **13**, 309 (1880); **14**, 320 (1881). — Vgl. auch v. Baeyer, B. **16**, 2188 (1883).

²⁾ Literatur und ausführliche Mitteilungen A. **281**, 306 (1894).

³⁾ Siehe dazu K. H. Meyer und Wertheimer, B. **47**, 2379 (1914). — K. H. Meyer und Gottlieb-Billroth, B. **54**, 575 (1921).

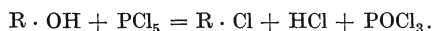
⁴⁾ Knorr, A. **306**, 336 (1899). ⁵⁾ B. **23**, 257 (1890).

⁶⁾ A. **291**, 198 (1896). — Knorr, A. **303**, 141 (1898). — Siehe auch Hantzsch, B. **32**, 585 (1899).

⁷⁾ Michael, J. pr. (2) **42**, 19 (1890). B. **38**, 22 (1905). Dieckmann, B. **37**, 4627 (1904). H. Goldschmidt, B. **38**, 1096 (1905).

weise 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, Übertragungskatalyse (durch Spuren von Alkali) auszuschließen, siehe die in Anm. 7, S. 645 angeführten Autoren und S. 705.

In bestimmten Fällen, wo das Phenylisocyanat versagt¹⁾, ist die Säurechloridreaktion²⁾ erfolgreicher. Phosphorchloride, aber auch Acetylchlorid, geben durch Erwärmen und Salzsäureentwicklung beim Zusammenbringen mit der in trockenem Benzol gelösten Substanz das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe zu erkennen:



Für einige Klassen von Pseudosäuren, vor allem für Nitroparaffine (Mono- und Dinitroäthan), kann die Ammoniakreaktion³⁾, 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 Eisenchlorid⁴⁾. 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 verschwindet⁵⁾, 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 ordnen⁶⁾. W. Wislicenus gibt für den Fall des Formylphenylesterges die Reihenfolge:

Methylalkohol,
Äthylalkohol,

¹⁾ Manche hydroxylhaltigen Verbindungen reagieren nicht mit Phenylisocyanat: Gumpert, J. pr. (2) **31**, 119 (1885); **32**, 278 (1885). — Knoevenagel, A. **297**, 141 (1897). — Hantzsch und Hornbostel, B. **30**, 3004 (1897). — Rabe, B. **36**, 228 (1903). — Dimroth, A. **335**, 76 (1904). — Kaufler und Suchanek, 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, A. **363**, 36 (1908).

⁴⁾ Claisen, A. **281**, 340 (1894). — W. Wislicenus, B. **28**, 769 (1895). — A. **291**, 173 (1896). — B. **32**, 2837 (1899). — Traube, B. **29**, 1717 (1896). — Knorr, A. **306**, 376 (1899). — Rabe, A. **313**, 180 (1900); **332**, 27 (1904). — Moureu und Lazennec, C. r. **144**, 806 (1907). — Knorr, B. **44**, 2772 (1911). — Michael, A. **391**, 290 (1912). Siehe dazu K. H. Meyer, B. **44**, 2725 (1911). — Hieber, B. **54**, 903 (1921).

⁵⁾ Siehe S. 616. — Das Verhalten der Phenole gegen alkoholisches Eisenchlorid wäre übrigens genaueres Studium wert.

⁶⁾ Literaturzusammenstellung und weitere Angaben bei Stobbe, A. **326**, 357 (1903). — Siehe ferner Rügheimer, B. **49**, 590, 594, 596 (1916). — Wislicenus, A. **413**, 226 (1917).

Äther,
Schwefelkohlenstoff,
Methylal,
Aceton,
Chloroform,
Benzol.

Die nicht oder schwach dissoziierenden Lösungsmittel begünstigen bzw. erhalten hier die Enolform in höherem Grad als die Alkohole. In manchen Fällen (Oxytriazolcarbonsäureester) liegen allerdings die Verhältnisse gerade umgekehrt¹). — Nach Michael und Hibbert besteht zwischen Dissoziationsvermögen und Isomerisierungsgeschwindigkeit überhaupt keine einfache Beziehung²).

Nach Kurt H. Meyer stehen die Gleichgewichte, welche verschiedene Desmotrope in verschiedenen Lösungsmitteln geben, in bestimmter, gesetzmäßiger Beziehung zueinander. Siehe B. 45, 2847 (1912); 47, 826 (1914); 54, 578 (1921).

Die Färbung, die man bei der Enolreaktion erhält, ist gewöhnlich rot, violett bis dunkelblau oder grün. Beim Stehen pflegt sie sich zu vertiefen³). Oftmals wird sie in ihrer Nuance 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 wurde⁴) — ist augenscheinlich das Eisen an Sauerstoff gebunden.

Leider ist übrigens auch die Eisenchloridreaktion kein absolut sicherer Beweis für das Vorliegen einer Enolgruppe, denn es geben einzelne Substanzen [Dicarboxyglutaconsäureester, Wislicenus⁵), Monoalkylacetessigester, Camphocarbonsäureester, Brühl⁶], die hydroxylfrei sind, die Reaktion.

Dimroth hat⁷) langsam ketsierbare Enolester von genügender Stärke nach der Methode von Gröger⁸) 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 0.5 proz. Kaliumjodatlösung zugefügt und nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Als Indicator dient Stärke.

Bei den stabilen, eigentlichen Oxymethylenverbindungen können die üblichen Hydroxyreaktionen (Acylierung, Alkylierung, Säurechloridreaktion usw.) unbedenklich in Anwendung kommen. Bei den β -Ketoverbindungen erhält man, wie selbstverständlich, sowohl aus der Enol- wie aus der Aldo-(Keto-)Form je nach dem angewendeten Reagens das gleiche Hydroxyl- resp. Carbonylderivat⁹).

Titration der Enole nach Hieber: B. 54, 902 (1921). Siehe dazu Dieckmann, B. 54, 2251 (1921).

¹) Dimroth, A. 335, 1 (1904); 338, 143 (1904). — Siehe auch Stobbe, A. 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, A. 323 (1902).

⁵) A. 291, 174, Anm. (1896). ⁶) Z. phys. 34, 53 (1900). — B. 38, 1872 (1905),

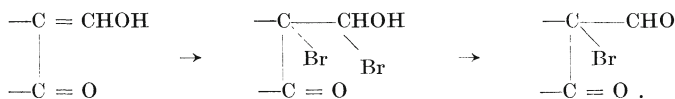
⁷) A. 335, 1 (1904). ⁸) Siehe S. 743.

⁹) Sehr hübsch legt dies namentlich Brühl, Z. phys. 30, 55 (1899), dar. — Siehe auch B. 38, 1872 (1905).

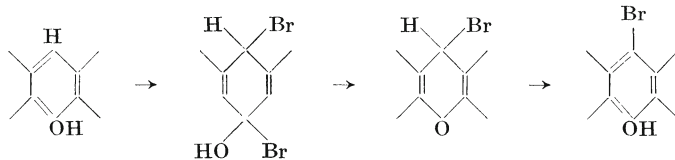
Titration der Enolverbindungen nach Kurt H. Meyer.

Die bisher erwähnten Methoden gründen sich darauf, daß das Enol eine saure Hydroxylgruppe enthält und mit dieser Reaktionen eingehen kann. Das Enol enthält aber auch eine Doppelbindung, die es zu den typischen Reaktionen der Doppelbindung befähigen muß. Von dieser Überlegung ausgehend, hat Kurt H. Meyer¹⁾ 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 anderen 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 Lösungsmittel²⁾. Zweifellos entstehen 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 Lippmann³⁾ beobachtet, daß Acetessigester Brom aufnimmt, ohne sofort Bromwasserstoff abzuspalten. Erwin Mayer hat ähnliche Versuche mit verschiedenen Ketonen publiziert⁴⁾. 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 bestehen bleibt. Die verbrauchte Brommenge gibt direkt die Menge des Enols an. Der Umschlag

¹⁾ A. **380**, 212 (1911). — B. **45**, 2843 (1912); **47**, 835 (1914); **54**, 577 (1921). — Carrière, C. r. **158**, 1429 (1914). — Bedfordss, B. **49**, 2804 (1916). — Dieckmann, B. **53**, 1778 (1920). — Kritik der Methode: Hieber, B. **54**, 902 (1921). — Auwers und Jacobsen, Ann. **426**, 162 (1922).

²⁾ Siehe dazu Dimroth, B. **54**, 3042 (1921).

³⁾ Z. **5**, 29 (1869). — Siehe auch Linnemann, A. **125**, 307 (1863).

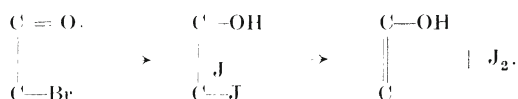
⁴⁾ Diss. Zürich (1910). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 122 (1910).

ist sehr gut bei Tageslicht zu sehen; bereits 2 Tropfen einer $\frac{n}{10}$ -Bromlösung färben 50 cem 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 Unbequemlichkeit läßt sich nun umgehen, indem man (zweites Verfahren) mit alkoholischer Bromlösung von unbekanntem Gehalt titriert und dann das gebildete Bromketon quantitativ bestimmt.

Bromketone werden in alkoholischer Lösung durch Jodwasserstoff bei gelinder Wärme quantitativ zu Ketonen reduziert; das dabei ausgeschiedene 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 meist 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 Finkelstein¹⁾ 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 Hantzsch, 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. 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. Acetessigester 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-Enolgemisches mit frischer, auf $-5-0^\circ$ 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

¹⁾ B. 43. 1528 (1910).

neuem absorbiert wird. Sie betrug bei -7° etwa 0,2 cm für 1 g Acetessigester. Demnach ist anzunehmen, daß bei der Titration etwa ebensoviel Bromlösung zuviel zugesetzt worden war. Man umgeht den Fehler, der durch die Langsamkeit der Titration und evtl. die Schwierigkeit, den Farbumschlag zu erkennen, bedingt ist, indem man überschüssiges Brom zusetzt und den Überschuß sofort durch eine alkoholische β -Naphthollösung oder einen anderen Stoff bindet, der rasch mit Brom, aber gar nicht mit Jod reagiert und dessen Bromderivat nicht durch Jodwasserstoff verändert wird¹⁾. Bei Substanzen, die zu langsam mit Brom reagieren (Acetyldibenzoylmethan) oder die auch bei -7° zu rasch reagieren (Dimethylcyclohexandion, Succinilobernsteinsäureester), oder endlich einen unscharfen Farbumschlag geben (Diacetylaceton), wird die Methode ungenau.

Titration der Formylphenyllessigester nach Dieckmann²⁾. Als bestes Verfahren erwies sich Eintragen in die gut gekühlte überschüssige alkoholische Bromlösung und Entfärbung des Bromüberschusses mit α -Naphthol oder Anilinchlorhydrat, das hier wie in anderen Fällen das α -Naphthol zu ersetzen vermag. Nach Zusatz von überschüssiger Jodkaliumlösung erfolgt die Abscheidung des Jods beim Erwärmen langsam (innerhalb etwa 10—15 Minuten) aber quantitativ, wenn die Temperatur nicht über 40 — 45° gesteigert wird, während bei höherer Temperatur das abgeschiedene Jod allmählich teilweise verbraucht wird.

Bestimmung der Konstitution von Enolverbindungen mit Ozon³⁾.

Mit der Erkennung der Enolnatur eines Stoffes und selbst mit der Kenntnis des Enolisationsgrades 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 verschiedener Acyle an einer stattfindenden Enolisation stammt von Claisen⁴⁾. Sie lautete dahin, daß das „negativste“ bevorzugt würde. Weil nun alle Acetyl und ein anderes 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 II⁵⁾:



Als schwächstes aller Acyle wurde das Carbäthoxyl angesehen⁶⁾, für das daher auch keine Enolisation angenommen wurde.

Die leichte Abspaltbarkeit von Acetyl, z. B. vor Benzoyl und besonders vor Carbäthoxyl, konnte auch Bülow⁷⁾ feststellen, als er das Verhalten acylsubstituierter β -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

¹⁾ Kurt Meyer und Kappelmeier, B. **44**, 2720 (1911).

²⁾ B. **50**, 1382 (1917).

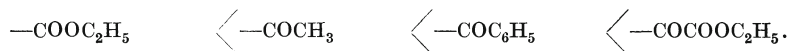
³⁾ Scheiber und Herold, B. **46**, 1105 (1913); **53**, 701 (1920). — A. **405**, 295 (1914). — Herold, Diss. Leipzig (1915). — Kritik der Methode: Hieber, B. **54**, 905 (1921).

⁴⁾ A. **277**, 206 (1893); **291**, 37 (1896).

⁵⁾ Für die acide Form des p-brombenzoylierten Benzoylacetons wurde die Frage offen gelassen, ob die Enolisation im Acetyl oder p-Brombenzoyl erfolgt sei. Claisen, A. **291**, 90 (1896). ⁶⁾ Claisen, B. **25**, 1763 (1892). ⁷⁾ B. **35**, 915 (1902).

Gegenwart von Alkali gewonnen worden sind, was Umlagerungen nicht ausschließt.

Kurt H. Meyer hat ¹⁾ mit Hilfe seiner Enoltitrationsmethode die „Enolisierungstendenzen“ verschiedener Acyle ermittelt. Für die nachstehenden Komplexe hat sich dabei die folgende Reihe ergeben:



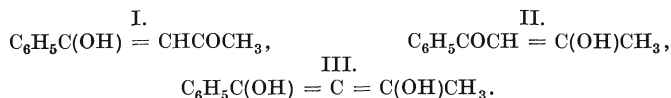
Danach kommt also dem Benzoyl eine größere Enolisierungstendenz zu als dem Acetyl. Aus diesem Grund formuliert K. H. Meyer das Benzoylaceton²⁾ als β -Oxybenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH}) = \text{CHCOCH}_3$; er widerspricht hierin also der Ansicht von Claisen. Hinsichtlich der Carbäthoxylgruppe bestätigen allerdings auch die Enoltitrationen deren Nichtenolisierung [Malonester³⁾] oder höchstens spurenhafte Umwandlung [Methantricarbonsäureester⁴⁾].

Wenn es wirklich den Tatsachen entspräche, daß Enolisierungstendenz und Enolisierbarkeit eines Acyls praktisch das gleiche bedeuten, dann 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 gehen mögen, ist bis jetzt unbekannt.

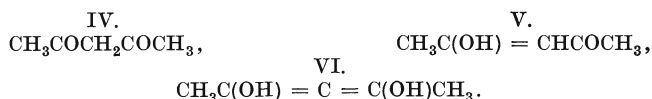
Weder die Enoltitrationen selbst noch andere bekannte Verfahren sind in der Lage, hierüber Auskunft zu geben.

Für das schwach wirkende Carbäthoxyl könnte allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit praktisch stets Nichtenolisierung angenommen werden. β -Keton-säureester mögen deshalb so gut wie ausschließlich gemäß $\text{RC}(\text{OH}) = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ enolisiert sein. Bei komplizierteren Verbindungen dieser Art [Diacetbernsteinsäureester⁶⁾, Alkylidenbisacetessigester⁵⁾] 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 (evtl. neben Keton) in mehr als nur spurenhafter Weise ausbildet:



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:



Noch weitere Komplikationen würde die Berücksichtigung des Auftretens

¹⁾ B. **45**, 2849 (1912). — Siehe S. 648.

²⁾ A. a. O. S. 2859; Benzoylacetonessigester hingegen wird (S. 2855) als $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ formuliert. ³⁾ A. a. O. S. 2865. ⁴⁾ A. a. O. S. 2866.

⁵⁾ Vgl. Knorr, A. **306**, 332 (1899). ⁶⁾ Rabe, A. **313**, 159 (1900).

stereoisomerer [cis-trans¹⁾ 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 verhiß, haben Scheiber und Herold²⁾ 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.

2. Desmotrope Ketoformen, z. B. β -Dibenzoylacetylmethan, β -Diacetbernsteinsäureester, reagieren nicht mit Ozon. Die zugehörigen Enole addieren ohne weiteres.

3. Katalytische Beeinflussung der Umwandlung Keton \rightarrow 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 stehen 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, strukturverschiedenen³⁾ 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 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COC}_6\text{H}_5$ und $-\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ an Malonester, Acetessigester, Benzoylessigester, Oxallessigester, Acetylaceton, Benzoylaceton, Oxalaceton, Oxalacetophenon und Dibenzoylmethan, sowie an Diacetylbenzoylmethan, α - und β -Dibenzoylacetylmethan und Benzoylacetessigester.

Die genannten Stoffe wurden (1—2 g) in absolutem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff⁴⁾ (15—20 ccm) bei Zimmertemperatur gelöst und dann

¹⁾ Zur Erkenntnis cis-trans-Isomerer in Mischung ist vielleicht die Absorptionmethode berufen. Siehe die aus dem Laboratorium von Hantzsch stammende Dissertation von Meinke, Leipzig (1914), 24.

²⁾ Anm. 3, S. 650 und Scheiber und Hopper, B. **47**, 2704 (1914). — Lublin, Ch. Ztg. **39**, 433 (1915).

³⁾ Strukturgleiche (cis-trans- und optisch-isomere) Enole lassen natürlich gleichartige Spaltstücke voraussehen; vgl. Harries und Frank, A. **374**, 356 (1910); Harries und Evers, A. **390**, 239 (1912).

⁴⁾ Chloroform ist ein Lösungsmittel von sehr geringer tautomerisierender Wirkung, siehe Stobbe, A. **326**, 360 (1903); K. H. Meyer, B. **45**, 2862 (1912). Für Tetrachlorkohlenstoff dürfte ähnliches gelten [Michael und Fuller, A. **391**, 276, 277, 282, 299 (1912)]. Über das Verhalten beider Stoffe gegenüber starkem Ozon siehe Harries, A. **343**, 340 (1905); **374**, 307 (1910).

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 andere 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 besonderen Schwierigkeiten des betreffenden Einzelfalls begründet sein mag.

3. Benzoyl beteiligt sich an der Enolisation sehr weitgehend. Die von K. H. Meyer gefolgerte Beziehung zwischen der 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 Benzoyl-aceton ist aber Enolisation des Acetyls bereits deutlich wahrnehmbar. Im Dibenzoylmethan sollte die Enolisation noch weiter gehen, desgleichen beim Oxalacetophenon. Da aber Benzoylacetone schon fast 100% titrierbares Enol aufweist¹⁾, sollten die beiden anderen 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 harmonisiert, der gerade für dieses Acyl die größte Enolisierungstendenz abgeleitet hat. Oxalyl erregt auch andere 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 nachweisbar²⁾. Für Oxalacetone resultieren gar Werte, die weit über 100% liegen, also Dienol anzeigen³⁾. Gleiches sollte auch für Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon zutreffen. Das erstere dieser beiden ergab aber nur etwa 100% Enol⁴⁾, das andere gegen 110%⁵⁾.

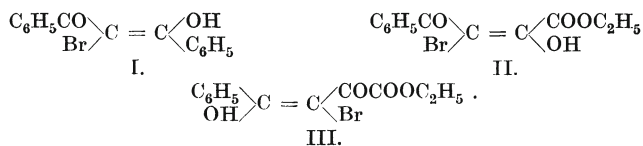
Es fragt sich indes, ob die Bromanlagerung an kumulierte Doppelbindungen, selbst wenn diese durch OH „aktiviert“ sind⁶⁾, immer genügend prompt erfolgt. Wenn die durch den Ausfall der Titration nachgewiesene Halbabsättigung (entsprechend 100% Enol) stattgefunden hat, würde aus Dibenzoylmethan die Verbindung I, aus Oxalacetophenon ein Gemisch von II und III gebildet sein:

¹⁾ K. H. Meyer, B. **45**, 2859 (1912). ²⁾ K. H. Meyer, a. a. O., 2860.

³⁾ Scheiber und Herold, A. **405**, 320 (1914).

⁴⁾ K. H. Meyer, a. a. O. S. 2859. — A. **380**, 242 (1913).

⁵⁾ Scheiber und Herold, a. a. O., 321. ⁶⁾ K. H. Meyer, A. **398**, 66f. (1911).

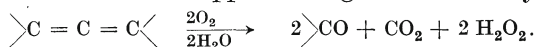


Für alle diese Systeme ist eine erschwerte Bromaufnahme wahrscheinlich wegen Häufung negativer Radikale, vielleicht auch aus sterischen Gründen¹⁾. Ob die Aktivierung der Doppelbindung durch OH gegen eine solche Annahme geltend gemacht werden kann, erscheint fraglich. Ist doch z. B. bereits beim Benzoylacetone²⁾ und besonders beim Acetyldibenzoylmethan²⁾ ein gewisser Widerstand gegen die Bromaufnahme zu beobachten.

Hinsichtlich der Natur des Dibenzoylmethans wie des Oxalacetophenons 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 größeren Teil unverändert zurückgewonnen wurden. Dies Verhalten spricht ganz entschieden gegen Enole vom Typus $\text{RC}(\text{OH}) = \text{CHCOR}'$, denn diese addieren sämtlich. Da außerdem z. B. Benzalacetophenon, d. h. also das Dibenzoylmethanhalbenol, ähnliches Verhalten zeigt, besonders auch wegen Besitzes einer „aktivierten“ Doppelbindung. Nimmt doch selbst das α -Dibenzoylacetylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH}) = \text{C}(\text{COCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$, ziemlich leicht Ozon auf. Es ist indes möglich, daß die Ozonaddition an kumulierte Doppelbindungen u. U. ähnlichen Schwierigkeiten begegnet, wie sie für Brom gegebenfalls sicher vorhanden sind. Im diskutierten Fall kann die relative Beständigkeit der beiden Diketone gegen Ozon im Hinblick auf ihre zweifellos vorhandene weitgehende Enolisation am besten durch Annahme der Dienolstruktur 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:

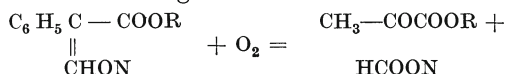


Konnte also unter den Spaltprodukten der Diacylmethanozonide Kohlendioxyd nachgewiesen werden, so war dies ein Hinweis auf die Anwesenheit von Systemen mit kumulierten Doppelbindungen, d. h. in diesem Fall von Dienolen.

Dies war tatsächlich möglich.

Oxydation mit Kaliumpermanganat³⁾.

Formylphenylessigester wird in neutraler oder alkalischer Lösung von Permanganat nach der Gleichung



an der Stelle der Doppelbindung gespalten.

Auch die Oxydation anderer 1.3-Dicarbonylverbindungen mit Kaliumpermanganat verläuft analog. So wurden aus Acetylacetone Brenztraubensäure, aus Benzoylacetone Phenylglyoxyssäure, aus den Hydroresorcinen α -Keto-adipinsäuren gewonnen. Der Verlauf der Oxydation scheint geeignet, Auf-

¹⁾ Siehe S. 1102.

²⁾ K. H. Meyer, B. **44**, 2721 (1911).

³⁾ Dieckmann, B. **50**, 1381 (1917).

schluß über die Lage der Enoldoppelbindung zu geben. So führt die Bildung von Phenylglyoxylsäure zu der auch durch andere Beobachtungen gestützten Annahme, daß dem Natriumsalz des Benzoylacetons die Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(ONa) \cdot CH_3$ zukommt, während das freie Benzoylacetone nach dem Ergebnis der Ozonoxydation die Konstitution $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ besitzt. Vgl. Scheiber und Herold, A. **405**, 295 (1913).

Physikalische Untersuchungsmethoden¹⁾.

Es wird hier genügen, die wichtigsten derartigen Methoden kurz zu skizzieren.

A. Nach Drude²⁾ zeigen hydroxylhaltige Substanzen die Erscheinung der „anormalen Absorption“ für schnelle elektrische Schwingungen, während hydroxylfreie Substanzen im allgemeinen diese Erscheinung nicht bieten. Die Reaktion ist für feste Stoffe nicht verlässlich³⁾.

B. Die Molekularrefraktion bietet nach den Untersuchungen von Brühl⁴⁾ ein Mittel, zwischen Enol- und Ketoform zu unterscheiden, da die Doppelbindung der Alkoholform sich durch das Auftreten des für Äthylenbindung charakteristischen 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 Polarisationssebene ist nach Perkin⁵⁾ ebenfalls ein Mittel, zwischen den beiden isomeren Formen zu unterscheiden, da die Molekularrotation gesättigter und ungesättigter Verbindungen beträchtliche Unterschiede zeigt.

D. Auch das molekulare Lösungsvolumen hat Traube⁶⁾ für derartige Untersuchungen als Kriterium angegeben.

E. Die innere Reibung als Hilfsmittel zum Nachweis desmotroper Formen benutzen Müller⁷⁾ und Sander⁸⁾. Das Enol hat größere Zähigkeit.

F. Absorption im Ultraviolett: Hantzsch, B. **43**, 3049 (1910); **44**, 1771 (1911); **48**, 1407 (1915). — Meinke, Diss. Leipzig (1914), 24. — Müller, B. **54**, 1466 (1921). — Siehe S. 652, Anm. 1.

Um die Anwesenheit eines an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom gebundenen Hydroxyls zu erweisen, prüft man auf die optische Aktivität der Verbindung unter Zusatz von alkalischer Uranyl-nitratlösung, die sowohl in wäßriger als auch alkoholischer Lösung erhebliche Steigerung der Drehung hervorruft: Walden, B. **30**, 2889 (1897). — Lutz, B. **35**, 2460 (1902).

¹⁾ Über Vermeidung katalytischer Störungen bei solchen Versuchen: Kurt H. Meyer und Willson, B. **47**, 838 (1914).

²⁾ B. **30**, 940 (1897). — Wied. **58**, I (1898). — Z. phys. **28**, 673, 684 (1899).

³⁾ Wislicenus, A. **312**, 36, Anm. (1900).

⁴⁾ B. **20**, 2297 (1887). — Z. phys. **34**, 31 (1900). — Smedley, Soc. **97**, 1475, 1484 (1910). — Knorr, Rothe und Averbek, B. **44**, 1144 (1911). — Auwers, B. **44**, 3514, 3525 (1911). — Eisenlohr, Spektrochemie (1912), 179. — Kurt H. Meyer und Willson, B. **47**, 838 (1914).

⁵⁾ Soc. **61**, 800 (1892). — A. **291**, 185 (1896).

⁶⁾ A. **290**, 43 (1895).

⁷⁾ Diss. Leipzig (1906). — Siehe ferner Dunstan und Stubbs, Z. phys. **66**, 153 (1909).

⁸⁾ Diss. Leipzig (1908).

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,
Benzoessäure und deren Substitutionsprodukte,
Benzolsulfosäure,

ferner seltener die Reste anderer Säuren, wie z. B. der
Propionsäure, Isobuttersäure, Stearinsäure,
Phenyllessigsäure 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 Hörmann¹⁾ und die Benzoylierungsarten nach Lossen resp. Schotten und Baumann²⁾ zumeist gebräuchlich sind, doch müssen manchmal auch die anderen Bestimmungsmethoden der Hydroxylgruppe zur Konstitutionsermittlung versucht werden.

Daß bei stickstoffhaltigen Verbindungen auf Imid- und Aminwasserstoff zu achten ist, ist selbstverständlich.

Ebenso ist der Wasserstoff der SH-Gruppe der Acylierung usw. zugänglich³⁾.

In gewissen Fällen kann übrigens auch Acylierung stattfinden, wo keine Hydroxylgruppen vorliegen⁴⁾.

Chinoide und andere leicht reduzierbare Substanzen, so z. B. einige Farbstoffe (Methylenblau, Neumethylenblau GG, Capriblau, Nilblau A, Indigo, Indanthren), geben bei erzwungener Acylierung O-acylierte Reduktionsprodukte⁵⁾.

Benzochinon liefert nach Sarauw⁶⁾ und Buchka⁷⁾ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Diacetylhydrochinon; Chloranil nach Graebe⁸⁾ 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

¹⁾ S. 663. ²⁾ S. 684.

³⁾ Siehe z. B. Glahn, Diss. Marburg (1908), 32, 34. — Zinke und Jörg, B. **42**, 3368 (1909).

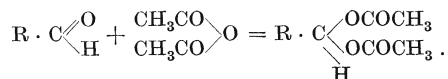
⁴⁾ Über das Acetat der Lävulinsäure siehe v. Baeyer, B. **15**, 2101 (1882). — Bredt, A. **236**, 228 (1886); **256**, 314 (1889). — Siehe auch unter „Ketonsäuren“, S. 869.

⁵⁾ Heller, B. **36**, 2762 (1903). — Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. **40**, 398, 399 (1907). ⁶⁾ B. **12**, 680 (1879). — Scharwin, B. **38**, 1270 (1905).

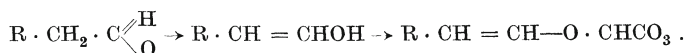
⁷⁾ B. **14**, 1327 (1881). ⁸⁾ A. **146**, 13 (1868).

Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- oder Benzoesäureanhydrid in die Ester der Enolform übergeführt^{1) 2)}).

Ebenso verhalten sich die Aldehyde³⁾, welche ganz allgemein durch Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Katalysatoren (Schwefelsäure, Chlorzink) in Diacetate übergehen:

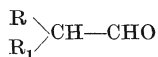


Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ohne oder mit Katalysatoren) kann bei dazu geeigneten Aldehyden auch Enolisierung und Bildung von Enolestern stattfinden:



Diese Enolacetate⁴⁾ 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 Vorhandensein der Gruppe $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, aus der Bildung eines Ketons auf die Gruppe:



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 α -Wasserstoff, die bei höheren Temperaturen unter sonst gleichen Umständen in Monoacetate übergehen, 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 offenen 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 besonderer Katalysatoren (Eisenchlorid) gespalten⁵⁾.

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 Kernacetylierung⁶⁾, Isomerisation oder Polymerisation ein, oder wird Anhydridbildung verursacht usw.

¹⁾ Mannich, B. **39**, 1594 (1906). — Mannich und Hâncu, B. **41**, 564 (1908). — Hâncu, B. **42**, 1052 (1909). — Schimmel & Co., B. **1910**, I, 157.

²⁾ Knoevenagel, A. **402**, 113 (1913).

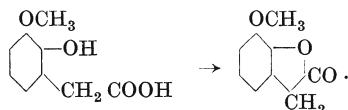
³⁾ Wegscheider und Späth, M. **30**, 825 (1909). Hier Literaturzusammenstellung. — Späth, M. **31**, 191 (1910). — Wohl und Maag, B. **43**, 3291 (1910). — Siehe auch Gutmann, Diss. Kiel (1907), 47. — Hohenemser, Diss. Kiel (1908), 29. Anwendung von Chlorzink.

⁴⁾ 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).

⁵⁾ Knoevenagel, A. **402**, 134 (1913). ⁶⁾ Siehe S. 665.

So entsteht nach Benedikt und Ehrlich¹⁾ aus Orthozimtcarbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das isomere Benzhydrylicarbonsäureanhydrid, aus α -Truxillsäure das Anhydrid der γ -Truxillsäure [Liebermann²⁾], aus Cantharsäure nach Anderlini und Ghio³⁾ beim Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr Isocantharidin⁴⁾. Ganz allgemein werden tertiäre Alkohole durch Acetylchlorid in Chloride übergeführt.

2-Oxy-3-methoxyphenyllessigsäure gibt beim Versuch der Acetylierung in Pyridin-Eisessig Isocumaranon⁵⁾:



Über Wanderung von Acetylgruppen aus der p- in die m-Stellung bei der Verseifung von acylierten Orthophenolcarbonsäuren: E. Fischer, Bergmann und Lipschütz, B. **51**, 45 (1918). Bei der Herausnahme des Halogens aus acylierten Jodhydrinen: Bergmann und Dangschat, B. **53**, 373 (1920).

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 Meyer⁶⁾ zu erinnern, daß sich auch schwache Carbonsäuren mit Essigsäureanhydrid verbinden (Jodosobenzoesäure, Paradimethylaminobenzoesäure). Das gemischte Anhydrid der Essigsäure und Camphorylidenessigsäure entsteht bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Camphorylidenessigsäurechlorid⁷⁾. Diese Verbindungen (gemischte Anhydride der Form $R \cdot \text{COO} \cdot \text{COCH}_3$) werden schon durch kochendes Wasser zerlegt.

Siaresinolsaures Natrium gibt mit Acetylchlorid ein gemischtes Anhydrid⁸⁾.

Nach dem DRP. 117 267 (1901) entstehen solche gemischte Anhydride ganz allgemein beim Zusammenbringen von Säuren und Säurechloriden in Pyridin- (Chinolin-) Lösung⁹⁾.

Auch bei der Benzoylierung gewisser Säuren in sodaalkalischer Lösung treten solche gemischte Anhydride auf, so von der m-Aminozimtsäure, p-Aminozimtsäure und Benzoyl-p-aminobenzoesäure¹⁰⁾.

1. Acetylierungsmethoden.

A. Die Verfahren zur Acetylierung.

Zur Darstellung von Acetylderivaten aus hydroxylhaltigen Substanzen dienen folgende Essigsäurederivate:

¹⁾ M. **9**, 529 (1888). ²⁾ B. **22**, 126 (1889). ³⁾ B. **24**, 1998 (1891).

⁴⁾ Weitere hierhergehörige 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, A. **407**, 1 (1914).

⁵⁾ Mosimann und Tambor, B. **49**, 1259 (1916).

⁶⁾ B. **26**, 1365 (1893). — Willstätter und Fritzsche, Pyrroporphyrin, A. **371**, 34, 104 (1910). — Piloty, Wilke und Blömer, a. a. O.

⁷⁾ Rupe, Werder und Takagi, Hel. **1**, 309 (1918).

⁸⁾ Zinke und Lieb, M. **39**, 636 (1919).

⁹⁾ Benzoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid und Cinnamoylsalicylsäurebenzoesäureanhydrid: Einhorn und Seuffert, B. **43**, 2988 (1910).

¹⁰⁾ Heller, B. **46**, 3974 (1913).

1. Acetylchlorid,
2. Essigsäureanhydrid, Natriumacetat (Kaliumacetat),
3. Eisessig,
4. Chloracetylchlorid,
5. Thioessigsäure.

Acetylierung mit Acetylchlorid¹⁾.

Manche Hydroxylderivate reagieren mit Acetylchlorid schon beim Vermischen oder Digerieren auf dem Wasserbad, so die primären und sekundären Alkohole der Fettreihe²⁾.

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 könnten³⁾, schließt man auch gelegentlich die unverdünnte Substanz mit dem Säurechlorid im Rohr ein.

Empfindliche, leichtreagierende Stoffe werden dagegen unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht⁴⁾.

Gelegentlich ist es auch geraten, längere Zeit (8 Tage) in der Kälte stehen zu lassen⁵⁾.

Zur Einleitung der Reaktion setzt Aschan einen Tropfen Wasser zu⁶⁾.

Houben⁷⁾ und Henry⁸⁾ verwandeln schwer acylierbare (zersetzliche), namentlich auch tertiäre Alkohole in ihre Halogenmagnesiumverbindungen und lassen auf diese Acetylchlorid (oder Anhydrid) einwirken.

Bei einigen zweibasischen Oxy Säuren der Fettreihe, die, wie z. B. Schleimsäure, der Einwirkung von siedendem Acetylchlorid widerstehen, wird Zusatz von Chlorzink empfohlen⁹⁾.

Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid¹⁰⁾ führt Cochenillesäure in das 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 andererseits bei mehratomigen Säuren zur 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 [Wislicenus¹¹⁾].

Läßt man Lävoglucosan mit Acetylchlorid stehen, so bildet sich unter Ringöffnung β -Acetochlorglucose¹²⁾.

Auch die aromatischen Carbinole [Triphenylcarbinol¹³⁾], Dicinnamenchlorcarbinole¹⁴⁾ werden durch Acetylchlorid in Chlormethane verwandelt, die

¹⁾ Das käufliche Acetylchlorid enthält meist eine große Menge Salzsäure, von der es durch Destillieren über Dimethylanilin befreit werden kann.

²⁾ Tissier, A. Chim. Phys. (6) **29**, 364 (1893). — Henry, Rec. **26**, 89 (1907).

³⁾ 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). ⁴⁾ Anschütz und Bertram, B. **37**, 3972 (1904).

⁵⁾ Schulze und Liebner, Arch. **254**, 572 (1916).

⁶⁾ A. **271**, 283 (1892). ⁷⁾ B. **39**, 1736 (1906).

⁸⁾ Bull. Ac. roy. Belg. **1907**, 285. — Rec. **26**, 440 (1907).

⁹⁾ Weit besser wirkt in solchen Fällen übrigens Anhydrid mit Schwefelsäure, siehe S. 664. ¹⁰⁾ Liebermann und Voßwinckel, B. **37**, 3346 (1904).

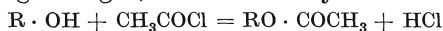
¹¹⁾ A. **129**, 17 (1864). ¹²⁾ Pictet und Cramer, Hel. **3**, 640 (1920).

¹³⁾ Gomberg und Davis, B. **36**, 3924 (1903). — Am. soc. **25**, 1269 (1904).

¹⁴⁾ Straus und Caspari, B. **40**, 2692 (1907).

ihrerseits unter Feuchtigkeitsabschluß mit Silberacetat in Acetyl-derivate verwandelt werden können¹⁾. Noch bequemer ist das oben angeführte Verfahren von Houben.

Adam²⁾ hat vorgeschlagen, die beim Acetylieren nach der Gleichung:

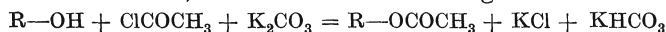


entstehende Salzsäure³⁾ zu titrieren und so diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Glycerin im Wein und von Fuselöl im Branntwein zu verwenden.

Vorteilhafter als die geschilderte sog. „saure“ Acetylierung ist das von Claisen⁴⁾ 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 bewährt⁵⁾.

Die in Äther oder Benzol gelöste Substanz wird mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid und trockenem Alkalicarbonat digeriert und die Menge des letzteren so bemessen, daß nach der Gleichung:



saures Alkalicarbonat entsteht.

In gleicher Weise wird Bariumcarbonat verwendet⁶⁾.

Konschegg⁷⁾ 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.

Jacobs und Heidelberger⁸⁾ lösen in einer Mischung von je 5 Teilen Eisessig und gesättigter Natriumacetatlösung und setzen das Säurechlorid ($1\frac{1}{2}$ Mol.) unter Schütteln und Kühlen in kleinen Anteilen zu.

Zur Darstellung von Cellulose-tetraacetat⁹⁾ werden molekulare Mengen Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit zwei Molekülen Acetylchlorid (evtl. unter Zusatz von Essigsäureanhydrid) erhitzt. Als passendes Verdünnungsmittel wendet man Nitrobenzol und seine Homologen an¹⁰⁾, 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. 687), vorgenommen.

¹⁾ Butlerow, A. **144**, 7 (1867). — Friedel, C. r. **76**, 229 (1873). — Gomberg, B. **36**, 3926 (1903). — Henry, Rec. **26**, 438 (1907).

²⁾ Ost. Ch. Ztg. **2**, 241 (1899). ³⁾ Siehe Anm. 1, S. 659. ⁴⁾ B. **27**, 3182 (1894).

⁵⁾ Nef, A. **276**, 201 (1893). — Claisen, A. **291**, 65 (1896); **297**, 2 (1897). — Claisen und Haase, B. **33**, 1242 (1900). — Siehe auch S. 687.

⁶⁾ Syniewski, B. **31**, 1791 (1898).

⁷⁾ M. **27**, 248 (1906). — Über eine ähnliche Verwertung von krystallisiertem Barythydrat siehe Etard und Vila, C. r. **135**, 699 (1902).

⁸⁾ Am. Soc. **39**, 1440 (1917). — Das Verfahren wird namentlich für Chloracetylierungen empfohlen.

⁹⁾ DRP. 85 329 (1895) und 86 368 (1895). ¹⁰⁾ DRP. 105 347 (1898).

Manchmal empfiehlt es sich auch, die zu acetylierende Substanz in Pyridin, Chinolin oder Diäthylanilin¹⁾ zu lösen und dann das Säurechlorid, das selbst durch Chloroform verdünnt werden kann²⁾, einwirken zu lassen [Denninger³⁾].

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 Hollandt⁴⁾].

Die Pyridinmethode bildet⁵⁾ bei den Oxybenzylarylaminen $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{NHAr} \end{matrix}$ und Phenylhydrazonen der aromatischen Oxyaldehyde $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH} : \text{NNAHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ ein spezifisches Mittel zur Erzeugung von O-Acylverbindungen, während man mit Acetylchlorid allein oder Anhydrid die entsprechenden N-Derivate erhält.

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 ließ⁶⁾.

Statt fertigen Säurechlorids kann man auch Phosphortrichlorid oder besser Phosphoroxychlorid oder auch Chlorkohlenoxyd oder Thionylchlorid auf ein äquivalentes Gemisch von Essigsäure und Substanz einwirken lassen⁷⁾.

Man versetzt z. B. äquivalente Mengen von Essigsäure und Phenol in einem mit Tropftrichter versehenen, auf 80° erwärmten Kolben allmählich mit $\frac{1}{3}$ Molekül Phosphoroxychlorid, gießt nach beendigter Salzsäureentwicklung in kalte, verdünnte Sodalösung, wäscht das ausgeschiedene Öl mit sehr verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Chlorealcium und rektifiziert.

Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Reinigung des Essigsäureanhydrids S. 30.

Erkennung von Essigsäureanhydrid: Man kocht die Probe mit einem Krystall Selendioxyd oder etwas Natriumselenit. Anhydrid gibt rotes amorphes Selen, mit Eisessig bleibt die Lösung klar⁸⁾.

Beim Kochen von Essigsäureanhydrid mit Schwefelsäure entsteht das bei 132—133° schmelzende Dimethylpyron, worauf gelegentlich zur Vermeidung von Irrtümern geachtet werden muß⁹⁾.

¹⁾ Ullmann und Nadai, B. **41**, 1870 (1908).

²⁾ Heß und Meßmer, B. **54**, 500 (1921). — Empfindliche Substanzen (Zuckerarten) läßt man bei — 15° reagieren.

³⁾ B. **28**, 1322 (1895); vgl. Minunni, G. **22**, II, 213 (1892). — Behrend und Roth, A. **331**, 362 (1904). — Auwers, B. **37**, 3899 (1904). — Michael und Eckstein, B. **38**, 50 (1905).

⁴⁾ A. **301**, 95 (1898). — Näheres über diese Methode siehe S. 687ff.

⁵⁾ Auwers, B. **37**, 3899, 3905 (1904). ⁶⁾ B. **28**, 1824 (1895).

⁷⁾ Rasiński, J. pr. (2), **26**, 62 (1882). — Bischoff und von Hederström, B. **35**, 3431 (1902).

⁸⁾ Klein, J. Ind. Eng. Ch. **2**, 389 (1910).

⁹⁾ Skraup und Priglinger, M. **31**, 363 (1910). — Philippi und Seka, B. **54**, 1089 (1921).

Um mit Essigsäureanhydrid zu acetylieren, kocht man in der Regel die Substanz mit der 5—10fachen Menge¹⁾ Anhydrid oder erhitzt evtl. mehrere Stunden im Einschlußrohr.

Manchmal darf indes die Einwirkung nur kurze Zeit bei mäßiger²⁾ Temperatur andauern. So konnte Beberin³⁾ nur durch kurzes Digerieren bei 40 bis 50° acetyliert werden, bei längerer Einwirkung des Anhydrids wurde ein amorpher, nicht einheitlicher Körper gebildet.

Acetylierung von Oxyanthrachinonen: Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 481 (1920).

Empfindliche Alkohole (auch tertiäre) der Terpenreihe verdünnt Boulez vor Zusatz des Anhydrids mit indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Terpentinöl⁴⁾.

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 $\frac{1}{2}$ Stunde mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbad und führt die Operation dann in gewohnter Weise zu Ende. Auf Grund einer besonderen 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 & Co.⁵⁾ 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 Terpeneol auf 5 Stunden ausdehnt. Beim Linalool wurden dann 91% und beim Terpeneol 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 erzielt⁶⁾.

Dieses Verdünnen des zu acetylierenden Alkohols empfiehlt sich aber ganz allgemein, worauf in neuerer Zeit wiederholt aufmerksam gemacht wurde⁷⁾.

Als Lösungsmittel kommen hauptsächlich Äther, Aceton, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol und Nitrobenzol in Betracht. Smith und Orton erklären dagegen⁸⁾ Benzol und Aceton für ungeeignete Verdünnungsmittel, empfehlen dafür Eisessig⁹⁾ und vor allem Chloroform.

¹⁾ Einen enormen Überschuß (für 3 g Substanz 1 kg Anhydrid) verwenden gelegentlich Scholl und Berblinger, B. **37**, 4183, 4184 (1904).

²⁾ Siehe dazu auch Diels und Schleich, B. **49**, 1712 (1916).

³⁾ Scholtz, B. **29**, 2057 (1896).

⁴⁾ Les Corps Gras industriels **33**, 178 (1907). — Bull. (4) **1**, 117 (1907). — Jeancard und Satie, Am. Druggist **56**, 42 (1910). — Fernández und Luengo, A. soc. españ. Fis. Quim. (2) **18**, 158 (1921).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ The Chemist and Druggist **70**, 496 (1907).

⁷⁾ Franzen, B. **42**, 2465 (1909). — Kaufmann, B. **42**, 3480 (1909). — Siehe auch R. Meyer und Friedland, B. **32**, 2123 (1899). — Fernández und Luengo, a. a. O. — Beim Formylieren scheint der Zusatz von Lösungsmitteln der Reaktion entgegenzuwirken. Woodbridge, Am. soc. **31**, 1071 (1909).

⁸⁾ Soc. **95**, 1060 (1909).

⁹⁾ Siehe auch S. 921 und Witt und Truttwin, B. **47**, 2793 (1914).

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 Menschutkin¹⁾ auf den enormen Einfluß, den die „indifferenten“ Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit 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 vermeidet²⁾.

Man kann dementsprechend auch mit Essigsäureanhydrid und wäßriger Lauge acetylieren, wie dies z. B. Pschorr und Sumuleanu³⁾ für die Darstellung von Acetylvanillin empfehlen; doch ist im allgemeinen dieses Verfahren für hydroxylhaltige Substanzen wenig gebräuchlich. (Siehe unter Acetylierung von Aminen, S. 919.)

Mehrfach sind mit ungereinigtem Anhydrid schlechte Resultate erhalten worden⁴⁾; zur Reinigung empfiehlt Korndörfer Destillation über Calciumcarbonat.

In der Regel setzt man nach dem Vorschlag von Liebermann und Hörmann⁵⁾ dem Essigsäureanhydrid, das in 3—4facher Menge angewendet wird, gleiche Teile frisch geschmolzenes essigsäures 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 erhitzen⁶⁾.

Die Wirksamkeit des Zusatzes von Natriumacetat⁷⁾ soll nach Liebermann darauf beruhen, daß zuerst das Natriumsalz der zu acetylierenden Substanz entsteht und dieses dann mit Essigsäureanhydrid reagiert.

Wahrscheinlicher aber⁸⁾ bildet sich ein Additionsprodukt von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid:

¹⁾ Z. phys. **1**, 629 (1887).

²⁾ 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).

³⁾ B. **32**, 3405 (1899). — Siehe auch Bistrzycki und Herbst, B. **36**, 3567 (1903). — Pisovschi, B. **43**, 2139 (1910).

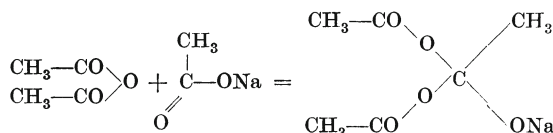
⁴⁾ Korndörfer, Arch. **241**, 450 (1903). — Fischer, B. **30**, 2483 (1897). — Hinsberg, B. **38**, 2801, Anm. (1905). — Spuren von Alkali können O-Ester von Oxymethylenverbindungen umlagern. Dieckmann und Stein, B. **37**, 3370 (1904). — Siehe S. 920.

⁵⁾ B. **11**, 1619 (1878). — Pyridin statt Natriumacetat: S. 667. — Kaliumacetat wirkt manchmal noch besser. Siehe dazu Hans Meyer und Beer, M. **34**, 651 (1913).

⁶⁾ Tiemann und de Laire, B. **26**, 2013 (1893). — Kunz-Krause und Schelle, Arch. **242**, 262 (1904).

⁷⁾ 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.

⁸⁾ 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 Diamant¹⁾ das Hydroxyl der α -Oxychinoline (Pyridine) erwiesen, das aber der Benzoylierung zugänglich ist.

Daß der Zusatz von Natriumacetat übrigens auch gelegentlich schädlich sein kann, haben Herzig²⁾, sowie Biltz und Heyn³⁾ 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 verwenden⁴⁾ oder dem Anhydrid zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zusetzen [Franchimont⁵⁾, Grönewold⁶⁾, Merck⁷⁾].

Letztere Methode haben Skraup⁸⁾ und Freyss⁹⁾ 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 wird dann durch Zusatz von etwas Calciumcarbonat gebunden, die Flüssigkeit filtriert und der Destillation unterworfen.

Sind in den Phenolen negativierende Gruppen vorhanden, wie im Orthonitrophenol, o-Chlorphenol, Dinitroresorcin, so genügt für den quantitativen Reak-

¹⁾ M. **16**, 770 (1895); vgl. La Coste und Valeur, B. **20**, 1822 (1887). — Kuder-natsch, M. **18**, 620 (1897). Der $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -Pyridincarbonsäureester gibt übrigens ein Diacetylderivat. Guthzeit, B. **26**, 2795 (1893). — Siehe ferner S. 668.

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⁾ DRP. 103 581 (1899). — Vgl. DRP. 124 408 (1901).

⁸⁾ M. **19**, 458 (1898); vgl. Thiele, B. **31**, 1249 (1898). — Schmalzhofer, M. **21**, 677 (1900). — Thiele und Winter, A. **311**, 341 (1900). — Rogow, B. **34**, 3883 (1901); **35**, 1962 (1902). — Auwers und Bondy, B. **37**, 3915 (1904). — Gorter, A. **359**, 225 (1908). — Bauer, Diss. Leipzig (1908), 18. — R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2817 (1909). — Blanksma, Ch. W. **6**, 717 (1909). — Faltis, M. **31**, 577 (1910). — Mannich und Hahn, B. **44**, 1548 (1911). — Mosimann und Tambor, B. **49**, 1260 (1916). — Dimroth, B. **53**, 478 (1920). — Schroeter, A. **426**, 67 (1922).

⁹⁾ Ch. Ztg. **22**, 1048 (1898).

tionsverlauf längeres Stehen 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 Essigsäureanhydrid, der Versuch so geleitet werden, daß nur die Acetylierung der Hydroxylgruppen oder daneben vollständige Acetylierung der Aldehydgruppen eintritt.

Nach Stillich¹⁾ 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 angegebene²⁾. Manchmal ist aber die Reaktion so energisch oder sind die Substanzen so empfindlich, daß Eiskühlung erforderlich ist³⁾.

Der Zusatz von Schwefelsäure oder anderen stark wirkenden Kondensationsmitteln [Eisenchlorid⁴⁾] kann aber unter Umständen zu Nebenreaktionen führen. So kann bei Polyosen Hydrolyse⁵⁾ eintreten⁶⁾ und bei Verbindungen, welche die Gruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}$ besitzen, wie Benzochinon und Dibenzoylstyrol, tritt eine Acetylgruppe in Kohlenstoffbindung⁷⁾. Ebenso erfolgt

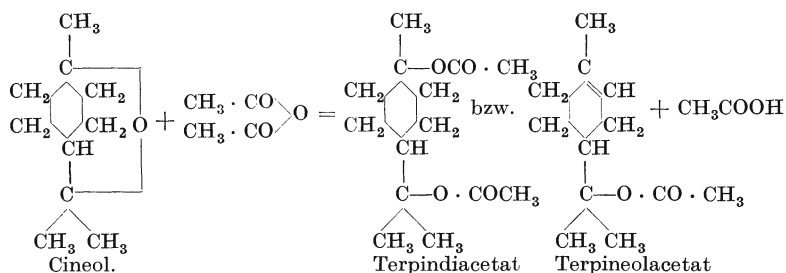
¹⁾ B. **36**, 3115 (1903); **38**, 1241 (1905). — Thiele und Winter, **311**, 341 (1900), und Hans Meyer, M. **24**, 840 (1903). — Knorr, Hörlein und Staubach, B. **42**, 3511 (1909). — Smith und Orton, Soc. **95**, 1061 (1909). — Siehe auch Bergmann und Radt, B. **54**, 1652 (1921). — Peski, Rec. **40**, 103 (1921).

²⁾ Siehe z. B. Dimroth, A. **399**, 26 (1913).

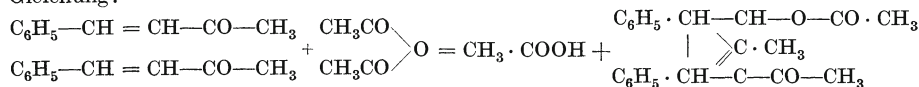
³⁾ R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2823 (1909).

⁴⁾ Knoevenagel, A. **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, Terpindiacetat bzw. Terpinoacetat.



Auch aufbauende Reaktionen wurden beobachtet. So entsteht nach den Untersuchungen von Knoevenagel, Jung und Rükschin 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). — DRP. 101 607 (1899). — Thiele und Winter, A. **311**, 341 (1900). — Dimroth, A. **399**, 39, 42 (1913).

eine solche Kernacetylierung leicht bei mehrwertigen Phenolen¹⁾. Sie kann aber auch ohne Anwendung von Katalysatoren durch Addition von Essigsäureanhydrid an sehr reaktionsfähige C : C — Bindungen erfolgen²⁾. Tertiäre aliphatische Alkohole werden (auch durch Chlorzinkzusatz) meist in Alkylene verwandelt³⁾.

Oxycholestenon mit Anhydrid und Schwefelsäure erhitzt addiert Schwefelsäure [Windaus⁴⁾].

Übrigens ist es nicht einmal immer erforderlich, konzentrierte Säure⁵⁾ als Kondensationsmittel anzuwenden, man kann vielmehr nach einer Patentvorschrift an Stelle von konzentrierter Schwefelsäure auch wäßrige Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure verwenden⁶⁾ und ebenso vorteilhaft kann der Zusatz von Phenol- oder Naphtholsulfosäure⁷⁾, Camphersulfosäure⁸⁾, Benzolsulfinsäure⁹⁾ oder Dimethylsulfat¹⁰⁾ sein. Auch Eisenvitriol, Eisenchlorid, Kaliumpyrosulfat, Überchlorsäure¹¹⁾, Dimethylaminchlorhydrat, 1 bis 2 proz. Hydrazin- oder Hydroxylaminsulfat¹²⁾, saure Sulfate primärer aromatischer Amine¹³⁾ werden angewendet¹⁴⁾ und ebenso Mono-, Di- und Trichloressigsäure¹⁵⁾.

Wo Gelegenheit zum Entstehen von Isomeren vorhanden ist, können auch die einzelnen Zusätze verschieden wirken¹⁶⁾.

So erhält man mit Natriumacetat resp. Schwefelsäure verschiedene Celluloseacetate.

Siehe über die Wirkung der Katalysatoren in Abhängigkeit vom Anhydrid und von der Art der zu acylierenden Substanz: Böeseken, v. d. Berg und Kerstjens, *Rec.* **35**, 320 (1916).

Einfluß von Katalysatoren auf die Beständigkeit der Acetylopiansäure: Wegscheider und Späth, *M.* **37**, 281 (1916).

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). — Aromatische Sulfosäuren: *DPA. Kl.* 12 o. f. 41 428 (1920).

Zusatz von Zinntetrachlorid hat Michael¹⁷⁾ empfohlen, Kaliumbisulfat wurde von Wallach und Wüsten¹⁸⁾ und Böttinger¹⁹⁾, Phosphorperoxyd von Bischoff und Hederström²⁰⁾, Phosphoroxychlorid von Wutte²¹⁾ verwendet.

¹⁾ Siehe hierzu Knorr, Hörlein und Staubach, *B.* **42**, 3513 (1909).

²⁾ Wieland und Weil, *B.* **46**, 3318 (1913).

³⁾ Masson, *C. r.* **132**, 484 (1901). — Henry, *C. r.* **144**, 552 (1907).

⁴⁾ *B.* **39**, 2259 (1906).

⁵⁾ Die konzentrierte Säure der Laboratorien ist übrigens nur ca. 92prozentig.

⁶⁾ *DRP.* 107 508 (1900); 124 408 (1901). — *Fr. P.* 373 994 (1907).

⁷⁾ *Am. P.* 709 922 (1902). — *Fr. P.* 324 862 (1902). — *DRP.* 180 666 (1907). — Schwalbe, *Z. ang.* **23**, 433 (1910).

⁸⁾ Reychler, *Bull. Soc. Chim. Belge* **21**, 428 (1907). — Tutin, *Soc.* **95**, 665 (1909).

⁹⁾ *DRP.* 180 667 (1905). ¹⁰⁾ *E. P.* 9998 (1905).

¹¹⁾ Smith und Orton, *Soc.* **95**, 1060 (1909).

¹²⁾ *DPA. C* 21 388 (1912). ¹³⁾ *Am. P.* 987 692 (1911).

¹⁴⁾ *Fr. P.* 373 994 (1907). — Knoevenagel, *A.* **402**, 116 (1913).

¹⁵⁾ *Fr. P.* 368 738 (1906).

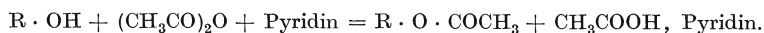
¹⁶⁾ Erwig und Königs, *B.* **22**, 1457 (1889). — Siehe auch Tanret, *C. r.* **120**, 194 (1895). — *Bull.* (3) **31**, 854 (1904).

¹⁷⁾ *Ch. Ztg.* **21**, 658 (1897). ¹⁸⁾ *B.* **16**, 151 (1883).

¹⁹⁾ *B.* **27**, 2686 (1894). ²⁰⁾ *B.* **35**, 3431 (1902). ²¹⁾ *E. P.* 10 243 (1886).

Unter Umständen gibt Chlorzink¹⁾ die besten Resultate²⁾, kann aber auch zu gechlorten Produkten führen³⁾ oder Kernsubstitution hervorrufen⁴⁾ und Isomerisation bewirken⁵⁾. Cross, Bevan und Briggs⁶⁾, sowie Law⁷⁾ empfehlen eine Mischung von 100 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid und 30 g Zinkchlorid. Manchmal genügt es, eine Spur Chlorzink zuzusetzen⁸⁾.

Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin kann man nach Verley und Bölsing⁹⁾ leicht quantitative Esterifikation von Alkoholen und Phenolen erzielen:



Das freiwerdende 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 Alkohols (Phenols) ab, fügt 25 ccm Mischung hinzu und erwärmt ohne Kühler $\frac{1}{4}$ Stunde im Wasserbad; nach dem Erkalten versetzt man mit 25 ccm Wasser und titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator die nicht gebundene Essigsäure mit $\frac{1}{2}$ -Lauge zurück.

25 ccm Mischung entsprechen ca. 120 ccm $\frac{1}{2}$ -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 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 Terpeneol gaben ungenügende Resultate. — Siehe dazu Schimmel & Co., Ber. 1922, 119.

¹⁾ 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, A. **402**, 116 (1913).

²⁾ 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).

³⁾ Thiele, B. **31**, 1249 (1898).

⁴⁾ Liebermann, B. **14**, 1843 (1881). — Auwers, B. **48**, 91 (1915). — Siehe Anm. 7, S. 665.

⁵⁾ Jungius, Z. phys. **52**, 97 (1905).

⁶⁾ J. Soc. Dyers and Col. **23**, 250 (1907).

⁷⁾ Ch. Ztg. **32**, 365 (1908). — Siehe auch S. 749.

⁸⁾ Bertram, Bull. (3) **33**, 166 (1905).

⁹⁾ B. **34**, 3354, 3359 (1901). — Carfield, Ph. C. H. **38**, 631 (1897). — Perkin, Soc. **93**, 1191, Anm. (1908). — Behrend und Roth, A. **331**, 361 (1904). Zuckerarten. — E. Fischer und Nouri, B. **50**, 611 (1917). Hydroxylhaltige Säureamide. Nach E. Fischer und Bergmann ist dies die mildeste Form der Acetylierung von Hydroxylgruppen. B. **50**, 1048 (1917); **51**, 1797 (1918). Glucoside. — Perkin und Uyeda, Soc. **121**, 69 (1922). — Siehe übrigens van Urk, Ph. W. **58**, 1265 (1921).

Acetylierung durch Eisessig.

Durch Erhitzen der zu acetylierenden Substanz mit Eisessig, evtl. 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 Campherpinakanol bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure das stabile und beim 24stündigen Stehen mit kaltem Eisessig das labile Acetyl-derivat, während Anhydrid auch beim Kochen nicht einwirkt und Acetylchlorid zur Chloridbildung führt [Beckmann¹⁾].

Zusatz von Salzsäure empfehlen Bougault und Bourdier, J. Pharm. Chim. (6) **30**, 10 (1909).

Acetylierung durch Chloracetylchlorid²⁾.

Chloracetylchlorid hat zuerst Klobukowsky³⁾ zu Acetylierungen versucht. Später haben Bohn und Graebe⁴⁾, um zu entscheiden, ob das Galloflavin vier oder sechs Acetylgruppen aufzunehmen imstande sei, 15 Stunden mit überschüssigem Chloracetylchlorid auf 100—115° erwärmt. Die Chlorbestimmung zeigte, daß das Reaktionsprodukt vier CH₂ClCO-Gruppen enthielt.

Dieses Verfahren empfiehlt sich auch in Fällen, wo keine Verseifung und somit keine direkte Bestimmung der Acetylgruppe möglich ist.

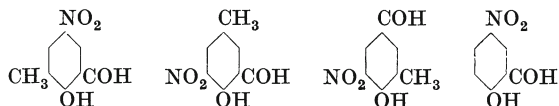
Nach Feuerstein und Brass⁵⁾ arbeitet man am besten nach dem Schotten-Baumanschen Verfahren (siehe S. 684).

Nicht acetylierbare Hydroxyle.

Es ist schon erwähnt worden, daß das α -Hydroxyl der Oxypyridinderivate gegen Acetylierungsmittel resistent ist⁶⁾. 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 Campherpinakon⁷⁾, nach Hans Meyer Cantharidinmethylester⁸⁾, nach W. Wislicenus α -Oxybenzalacetophenon⁹⁾ nicht acetylierbar¹⁰⁾. — Tertiäre Alkohole zeigen ganz allgemein wenig Tendenz zur Acetylierbarkeit¹¹⁾.

Von den vier Oxyaldehyden:



¹⁾ A. **292**, 17 (1896).

²⁾ Siehe auch Finck, Diss. Marburg (1908), 22. — Fries und Finck, B. **41**, 4276 (1908). — Fries und Frellstedt, B. **54**, 717 (1921).

³⁾ B. **10**, 881 (1877). — Dzezrgowski, Bull. (3) **12**, 911 (1894).

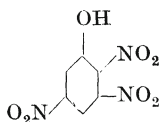
⁴⁾ B. **20**, 2330 (1887).

⁵⁾ B. **37**, 817, 820 (1904). — Bauer, Diss. Erlangen (1915), 17, 41. — Hammerschmidt, Diss. Erlangen (1916), 14. — O. Fischer und Hammerschmidt, J. pr. (2) **94**, 25 (1916). ⁶⁾ Siehe S. 664. ⁷⁾ A. **292**, 1 (1896).

⁸⁾ M. **18**, 401 (1897). ⁹⁾ A. **308**, 232 (1899).

¹⁰⁾ Siehe ferner Knoevenagel und Reinecke, B. **32**, 418 (1899). — Japp und Findlay, Soc. **75**, 1018 (1899). — Penfold, Perfumery Ess. Oil Rec. **12**, 336 (1921). Leptospermol. ¹¹⁾ Schmidt und Weilinger, B. **39**, 654 (1906).

ist nur der erstaufgeführte nicht acetylierbar¹⁾. Auch das Trinitrophenol:



läßt sich nach Meldola und Hay²⁾ nicht acetylieren. Nicht oder nur sehr schwer acetylierbar sind auch die aliphatischen, ungesättigten tertiären Alkohole $C_nH_{2n-5} \cdot OH^3)$.

Auch Fälle, daß von mehreren Hydroxylgruppen nicht alle acetylierbar sind — wobei zum Teil sterische Behinderungen ins Spiel kommen mögen⁴⁾ —, sind beobachtet worden: so beim Resacetophenon, Gallacetophenon⁵⁾, p-Oxytriphenylcarbinol⁶⁾ und Hexamethylhexamethylen-s-Triol⁷⁾.

Man darf aber nicht außer acht lassen, daß manche Acetylderivate so leicht zersetzlich sind (siehe S. 671), daß sie der Beobachtung entgehen können, oder besondere Vorsicht bei der Bereitung erheischen. Hierher gehört z. B. das Acetyltriphenylcarbinol [Gomberg⁸⁾].

Hier mag auch die Beobachtung von Willstätter⁹⁾ 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). — Heller und Jacobsohn, B. **54**, 1110 (1921). Indazolderivate.

Verdrängung der Acetylgruppe durch den Benzoylrest: Tingle und Williams, Am. **37**, 51 (1907).

B. Isolierung der Acetylprodukte.

Um die Acetylprodukte zu isolieren, gießt man in Wasser oder entfernt die überschüssige Essigsäure resp. das Anhydrid, durch Kochen mit Methylalkohol¹⁰⁾ und Abdestillieren des entstandenen Esters, oder man saugt das Anhydrid im Vakuum ab¹¹⁾, oder erhitzt andauernd auf dem Wasserbad¹²⁾.

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.

¹⁾ Auwers und Bondy, B. **37**, 3905 (1904). ²⁾ Soc. **95**, 1383 (1909).

³⁾ Reformatzky, B. **41**, 4088, 4097, 4099 (1908).

⁴⁾ Weiler, B. **32**, 1909 (1899). — Paal und Härtel, B. **32**, 2057 (1899). — Siehe hierzu auch Dimroth, Friedemann und Kämmerer, B. **53**, 481 (1920). Oxyanthrachinone.

⁵⁾ Crépieux, Bull. (3) **6**, 161 (1891).

⁶⁾ Bistrzycki und Herbst, B. **35**, 3133 (1902).

⁷⁾ Brauchbar und Kohn, M. **19**, 22 (1898).

⁸⁾ B. **36**, 3926 (1903). ⁹⁾ B. **31**, 1674 (1898).

¹⁰⁾ Oder Äthylalkohol, Schmidt und Spoun, B. **43**, 1805 (1910).

¹¹⁾ Z. B. Paal und Hörnstein, B. **39**, 1363, 2824 (1906). — Ach und Steinbock, B. **40**, 4284 (1907). — Mohr und Stroschein, B. **42**, 2523 (1909). (Bei 15 mm und 60°.) — Horrmann, B. **43**, 1905 (1910). — Horrmann und Wächter, B. **49**, 1559 (1916). — H. Fischer, B. **54**, 777 (1921).

¹²⁾ Wunderlich, Diss. Marburg (1908), 29.

Als gute Krystallisationsmittel sind Benzol¹⁾, Essigsäure, Essigsäureanhydrid²⁾, verdünntes Pyridin³⁾ und Essigester zur Reinigung zu empfehlen.

Bamberger krystallisiert leicht verseifbare Acetylderivate aus essigsäureanhydridhaltigem Eisessig oder Toluol um⁴⁾.

Manche Acetylderivate sind gegen Wasser sehr empfindlich (siehe unter „Verseifung durch Wasser“) und können nur aus sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln umkrystallisiert werden⁵⁾, oder werden durch Alkohol angegriffen⁶⁾.

Oftmals erhält man die Acetylprodukte rasch und gut krystallisiert, wenn 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 pfllegt dann die Ausscheidung von 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 zu differieren pfliegen.

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 folgende Reagenzien verwendet:

Wasser, Alkohol,

Kalilauge, Natronlauge, Kaliumacetat, Natriumacetat,

Ammoniak, Piperidin, Anilin,

Kalk, Baryt, Magnesia,

Eisessig, Salzsäure, Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Benzolsulfosäure, Naphthalinsulfosäuren.

¹⁾ Auwers und Bondy, B. **37**, 3908 (1904). — Gorter, A. **359**, 225 (1908).

²⁾ Perkin und Nierenstein, Soc. **87**, 1416 (1905). — Perkin, **89**, 252 (1906).

³⁾ Tisza, Diss. Bern (1908), 26.

⁴⁾ B. **28**, 851 (1895).

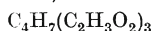
⁵⁾ Gomberg, B. **36**, 3926 (1903).

⁶⁾ Kudernatsch, M. **18**, 619 (1897). — Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905). — Kostanecki und v. Lampe, B. **39**, 4020 (1906).

Verseifung durch Wasser.

Manche Acetylderivate lassen sich schon durch Erhitzen mit Wasser im Rohr verseifen.

So haben Lieben und Zeisel¹⁾ Butenyltriacetin:



durch 30stündiges Erhitzen mit der 40fachen Menge Wasser auf 160° im zugeschmolzenen Rohr verseift. Die freigewordene Essigsäure wurde durch Titration bestimmt.

Diacetylmorphin spaltet schon beim Kochen mit Wasser eine Acetylgruppe ab²⁾, ebenso Acetylglykol³⁾, und noch empfindlicher ist Acetyldioxyppyridin⁴⁾, das schon durch Umkrystallisieren aus feuchtem Essigäther und durch Alkohol, sowie durch Auflösen in Wasser verseift wird, ebenso wie Acetyltriphenylcarbinol⁵⁾ und Acetylterebinsäureester, die schon durch feuchte Luft zersetzt werden.

Analog werden auch die Acetylderivate von Oximen durch Alkohol zersetzt⁶⁾.

Verseifung mit Kali- oder Natronlauge⁷⁾.

Die Verseifung wird entweder mit wäßriger oder mit alkoholischer Lauge oder mit wäßriger Lauge und Aceton⁸⁾⁹⁾ vorgenommen, und zwar mit n- bis ⁿ/₁₀-Lauge. Wäßrige Lauge, die die meisten Acetylkörper nicht leicht benetzt, wird seltener verwendet und erfordert fast immer andauerndes Erhitzen am Rückflußkühler.

Häufig wird man nach Benedikt und Ulzer¹⁰⁾ verfahren, welche diese Methode speziell für die Analyse der Fette verwertet haben.

Die Substanz wird in einem Kölbchen¹¹⁾ von 100—150 ccm Inhalt mit titrierter alkoholischer Kalilauge (25, eventuell 50 ccm ca. ⁿ/₂-Lauge) ¹/₂ bis 1 Stunde auf dem Wasserbad zum schwachen Sieden erhitzt, wobei der Kolben einen Rückflußkühler trägt.

Nach beendeter Verseifung fügt man Phenolphthaleinlösung¹²⁾ hinzu und titriert mit ⁿ/₂-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:

$$M = \frac{56100}{V} - 42.$$

¹⁾ M. **1**, 835 (1880). — Debus, A. **110**, 318 (1859).

²⁾ Wright und Beckett, Soc. **28**, 315 (1875). — Danckworth, Arch. **226**, 57 (1888).

³⁾ Erlenmeyer, A. **192**, 149 (1878). ⁴⁾ Kudernatsch, M. **18**, 619 (1897).

⁵⁾ Gomberg, B. **36**, 3926 (1903).

⁶⁾ Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905). — Siehe S. 1070.

⁷⁾ Schiff, A. **154**, 10, 339 (1870); **156**, 3 (1870). — Sestini, B. **7**, 1461 (1874). — Schiff, B. **12**, 1532 (1879).

⁸⁾ Lipp und Miller, J. pr. (2), **88**, 380 (1913). ⁹⁾ B. **52**, 844, 848, 851 (1919).

¹⁰⁾ M. **8**, 41 (1887). — 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). — Über Fehlerquellen bei der Acetylzahlbestimmung: Grün, Öl- u. Fettind. **1**, 339 (1919).

¹¹⁾ Am besten Silberkolben. Siehe S. 676, Anm. 2, und Rosinger, M. **22**, 558 (1901).

¹²⁾ Falls das entacetylierte Produkt farbig ist oder mit Alkali eine Färbung gibt, ist manchmal der Zusatz eines Indicators unnötig. Tisza, Diss. Bern (1908), 59.

Substanzen, die leicht durch den Sauerstoff der Luft verändert werden, verseift man im Wasserstoffstrom¹⁾.

Wenn der ursprüngliche Stoff in verdünnter Salzsäure unlöslich ist, so kocht man mit wäßriger Kalilauge, säuert an und bringt das abgeschiedene Produkt zur Wägung.

Verseifen mit propylalkoholischer Lauge empfiehlt Winkler²⁾. Wäßriger Propylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für die meisten Ester, sein Siedepunkt ist auch höher als der des Äthylalkohols. *n*-Butylalkohol wenden Pardee und Reid³⁾ an, weil hier die Gefahr einer partiellen Veresterung auch durch die alkoholische Lauge nicht besteht. Während der Verseifung (Dauer eine Stunde) setzt man nach einer halben Stunde 0.5 ccm Wasser zu⁴⁾.

Amylalkoholische Lauge: Einhorn, Z. anal. **39**, 640 (1900). — Radcliffe, Soc. Ind. **25**, 158 (1906). — Benzylalkoholische Lauge: Slack, Ber. von Schimmel & Co, 1916, 94; 1920, 95.

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. 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, J. Ind. Eng. Ch. **3**, 114 (1912). — 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. 514.

Kalte Verseifung⁵⁾.

1—2 g Substanz werden bei Zimmertemperatur⁶⁾ 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 kohlenstofffrei sein.

Königs und Knorr⁷⁾ verseifen mit methylalkoholischer Lauge in der Kälte. Zur Darstellung⁸⁾ einer farblos bleibenden alkoholischen

¹⁾ Klobukowski, B. **10**, 883 (1877). — Dimroth und Kämmerer, B. **53**, 477 (1920). ²⁾ Z. ang. **24**, 636 (1911). — Schulek, Ph. C.-H. **62**, 391 (1921).

³⁾ J. Ind. Eng. Ch. **12**, 129 (1920).

⁴⁾ Pardee, Hasche und Reid, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 481 (1920). Siehe dazu Schimmel & Co., Ber. 1920 (April—Okt.), 95. — Pépin-Leballeur, Ch. Ztg. **46**, 23 (1922).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ Verseifen bei 0°: Hudson und Brauns, Am. soc. **38**, 1284, 2740 (1916).

⁷⁾ B. **34**, 4348 (1901). — Darstellung methylalkoholischer Lauge: Mc Callum, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 943 (1921).

⁸⁾ Es seien hierzu auch die noch 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 stehen und gießt die vollkommen klare, farblose Lösung von der Fällung ab. Irgendwelche Schwierigkeit wird bei dieser Herstellung der Flüssigkeit niemand finden.“

Kalilauge löst Haupt¹⁾ 35 g Kali caust. fus. alcoh. dep. Kahlbaum in 100 ccm absolutem Alkohol durch längeres Umschütteln in einem verschlossenen Standzylinder, filtriert durch ein trocknes Filter vom unlöslichen Carbonat ab und verdünnt mit Alkohol beliebiger Konzentration zu einem Liter. Man erhält so eine ungefähr $\frac{1}{2}$ normale haltbare Lauge.

Thiele und Marc²⁾ 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 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 Methoden³⁾, 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 öfterem Schütteln stehen, bis eine Probe, etwa 10 ccm, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln farblos bleibt. Man dekantiert und destilliert, eventuell noch über einigen Gramm Calciumspänen. (Siehe hierzu S. 111.)

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

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 Lichtes 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 Lichtes aufzubewahren. Ich habe gefunden, daß man sich auf eine einfache Destillation des alkalischen gemachten Alkohols beschränken kann, wenn man die fertige Lösung nicht in dunklen, sondern in farblosen Flaschen ohne irgendwelchen Ausschluß des Lichtes 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. Unt. Nahr.-Gen. **17**, 454 (1909). — Van Raalte, Ch. W. **6**, 252 (1909). — Rupp und Lehmann, Apoth. Ztg. **24**, 972 (1909). — Malfatti, Z. anal. **50**, 692 (1911).

¹⁾ Ph. C.-H. **46**, 569 (1905).

²⁾ Z. f. öffentl. Ch. **10**, 386 (1904). — Davidsohn und Weber, Seifens. Ztg. **33**, 770 (1906). — Zetzsche, Ch. Ztg. **32**, 222 (1908).

³⁾ 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, Ph. W. **45**, 433 (1908). — Rabe, Z. Unt. Nahr.-Gen. **15**, 730 (1908).

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.

Chace¹⁾ läßt den von Aldehyd zu befreienden Alkohol mehrere Tage in Berührung mit Ätzkali. destilliert dann ab und läßt das Produkt mehrere Stunden hindurch am aufsteigenden Kühler über m-Phenylendiaminchlorhydrat (25 g Salz pro Liter) sieden. Hierauf destilliert man den so gereinigten Alkohol und bringt ihn durch Verdünnen auf die gewünschte Konzentration.

Beim längeren 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 heruntergebracht²⁾.

Duchemin und Dourlen empfehlen, um den Einfluß des Luftsauerstoffs auf die alkoholische Lauge auszuschließen, im Vakuum zu verseifen³⁾.

Wasserlösliche Acetylprodukte können natürlich ohne Alkoholzusatz verseift werden. Eine derartige Substanz wird nach E. Fischer, Bergmann und Lipschitz⁴⁾ mit 20 ccm n-Natronlauge 1 Stunde bei 20° im Wasserstoffstrom aufbewahrt, dann überschüssige Phosphorsäure zugegeben und die Lösung aus einem Ölbad bis fast zur Trockne abdestilliert. Diese Operation wurde noch zwei- bis dreimal nach Zugabe von 20 ccm Wasser wiederholt. Das stark saure Destillat wurde unter Anwendung von Phenolphthalein mit ¹¹/₁₀-Natronlauge titriert.

Für die Bestimmung der Acetylgruppen haben E. Fischer und Bergmann⁵⁾ das folgende Verfahren angewandt, das nach ihren Erfahrungen für acetylierte Tannine empfohlen werden kann.

0.4431 g wurden in 50 ccm reinem Aceton gelöst und im Wasserstoffstrom unter Umschütteln bei 20° erst mit 25 ccm n-Natronlauge und nach einigen Minuten mit 60 ccm Wasser versetzt. Zum Schluß war eine klare gelbrote Lösung entstanden. Sie wurde noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann mit Phosphorsäure stark angesäuert und nun die wäßrige Flüssigkeit in einem rasch wirkenden Extraktionsapparat erschöpfend mit reinem Äther extrahiert. Die ätherische Flüssigkeit wurde unter Zusatz von 200 ccm Wasser aus einem Bade, das zum Schluß auf 140° erhitzt war, destilliert und diese Operation noch 2—3 mal nach Zugabe von 150 ccm Wasser wiederholt, bis keine Säure mehr überging. Selbstverständlich muß man sich überzeugen, daß das verwendete Aceton und der Äther unter denselben Bedingungen kein saures Destillat geben.

Natriumalkoholat.

Um das freie Dibrom-p-oxy-p-xylynitromethan aus seinem Acetat zu gewinnen, verriech es Auwers⁶⁾ 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 Essig-

¹⁾ Am. soc. **28**, 1473 (1906). ²⁾ B. **38**, 3956 (1905).

³⁾ Bull. Assoc. Chim. Sucr. et Dist. **23**, 109 (1905). ⁴⁾ B. **51**, 57 (1918).

⁵⁾ B. **51**, 1768 (1918).

⁶⁾ B. **34**, 4269 (1901).

säure oder Salzsäure. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Auch zur Verseifung von empfindlichen Benzoylderivaten der Zuckerreihe hat sich dieses Verfahren bewährt¹⁾.

Verseifung mit Kalium(Natrium)acetat²⁾.

Gewisse Acetyl-derivate von „gelben Farbstoffen“, wie das Diacetyl-jacarandin, werden nach Perkin und Briggs²⁾ durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kaliumacetatlösung verseift.

Seelig³⁾ gelang die Verseifung des Acetyl-glykols durch Erhitzen mit Natriumacetat und absolutem Alkohol auf 160°.

Daß wäßriges Kaliumacetat verseifend auf Ester wirken kann, hat schon vor längerer Zeit Claisen⁴⁾ gezeigt.

Die Verwendung einer wäßrig-acetonischen Lösung von Natrium- oder Kaliumacetat bei etwa 70° dürfte bei den acylierten Phenolen allgemein dort Vorteil bieten, wo die Produkte gegen freies Alkali oder Ammoniak empfindlich sind.

Die Ablösung des Acetyls von einer Phenolgruppe geht überhaupt ebenso leicht vonstatten wie die Entfernung der Carbomethoxygruppe⁵⁾.

Verseifung durch Ammoniak.

Das diacetylierte Benzoin-gelb 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 kocht⁶⁾.

Verseifen acetylierter Glucoside usw. 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). — E. Fischer und Bergmann, B. 50, 1057 (1917).

Verseifen durch flüssiges Ammoniak: E. Fischer, B. 47, 1379 (1914).

Verseifung durch Piperidin.

Auwers, A. 332, 214 (1904). — Auwers und Eckardt, A. 359, 357, 363 (1908).

Verseifung durch Anilin.

Gorter, A. 359, 232 (1908). — Klemenc, M. 33, 377 (1912). — B. 49, 1371 (1916).

Verseifung mit Baryt, Kalk oder Magnesia.

Auch Barythydrat⁷⁾ läßt sich in manchen Fällen verwenden, wo Kalilauge zerstörend einwirkt.

So wird nach Erdmann und Schultz⁸⁾ das Hämatoxylin beim Kochen auch mit sehr verdünnter Lauge unter Bildung von Ameisensäure⁹⁾ zersetzt,

¹⁾ Baisch, Z. physiol. 19, 342 (1894).

²⁾ Soc. 81, 218 (1902).

³⁾ J. pr. (2), 39, 166 (1889). ⁴⁾ B. 24, 123, 127 (1891).

⁵⁾ E. Fischer, Bergmann und Lipschitz, B. 51, 46 (1918).

⁶⁾ Graebe, B. 31, 2976 (1898).

⁷⁾ Verseifen mit Barythydrat in der Kälte: E. Fischer und Delbrück, B. 42, 2783 (1909). ⁸⁾ A. 216, 234 (1882).

⁹⁾ Siehe auch Schulze und Liebner, Arch. 254, 581 (1916).

während die Zerlegung des Acetylderivats bei Verwendung von Barythydrat glatt verläuft.

Zur Verseifung mit diesem Mittel kocht Herzig¹⁾ 5—6 Stunden am Rückflußkühler. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und im Filtrat das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure ausgefällt. Das Filtrat wird abgedampft, mit Wasser wieder aufgenommen, filtriert, gut gewaschen und im Filtrat das Barium als Sulfat bestimmt.

Da die Barylösung 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 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 hinzuzurechnen²⁾.

Barth und Goldschmidt³⁾ empfehlen, Substanzen, die in trockenem Zustand von Barythydrat nur schwer benetzt werden, vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten.

Müller⁴⁾ arbeitet direkt mit wäßrig-alkoholischen Lösungen.

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).

Substanzen von Farbstoffcharakter bilden öfters mit Barythydrat beständige Lacke und können darum so nicht vollständig entacetyliert werden [Genvresse⁵⁾].

Ebenso wie mit Baryt kann man mit gesättigtem Kalkwasser verseifen⁶⁾.

Verseifung durch Calciumcarbonat (Kreide) haben Friedländer und Neudörfer ausgeführt⁷⁾.

Während alkoholische Laugen bei Gegenwart von Aldehydgruppen nicht anwendbar sind, kann man in solchen Fällen nach Barbet und Gaudrier⁸⁾ Zuckerkalk anwenden.

Zur Herstellung der Lösung werden auf 1 Teil Kalk 5 Teile Zucker und so viel Zuckerwasser verwendet, daß die Flüssigkeit ca. $\frac{1}{10}$ normal wird. Man kocht die Substanz in alkoholischer Lösung mit der Zuckerkalklösung zwei Stunden am Rückflußkühler und titriert dann zurück.

Acetylbestimmung mit Magnesia nach Schiff⁹⁾:

Man darf sich weder der käuflichen gebrannten Magnesia noch des Hydrocarbonats (Magnesia alba) bedienen, die nur sehr schwer entfernbare Alkalicarbonat 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**, 1242 (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⁾ A. chim. anal. appl. **1**, 367 (1896).

⁹⁾ B. **12**, 1531 (1879). — A. **154**, 11 (1870); **163**, 211 (1872). — 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 verrieben und mit weiteren 100 cem Wasser in einem Kölbchen aus resistantem Glas 4—6 Stunden 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 Magnesiamedode 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), 73.

1 Gewichtsteil Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ entspricht 0.774 648 Gewichtsteilen C_2H_3O .

Verseifung durch Säuren.

Andere als die starken Mineralsäuren werden zur Verseifung von Acetylderivaten im allgemeinen nicht benutzt.

Heller¹⁾ hat acetylierte Enolverbindungen durch Kochen mit Eisessig verseift.

Versuche mit Benzolsulfosäure, sowie α - und β -Naphthalinsulfosäure beschreiben Sudborough und Thomas²⁾; nach ihnen sind diese starken Säuren der Schwefel- und Phosphorsäure vorzuziehen.

Das Acetylderivat wird mit einer 10proz. Lösung von Benzolsulfosäure, an deren Stelle auch α - oder β -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 auskristallisieren läßt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt.

Mit Salzsäure wird selten³⁾ in der Kälte entacetyliert, meist am Rückflußkühler gekocht⁴⁾. Gelegentlich benutzt man auch alkoholische Salzsäure⁵⁾. Über die Verwendung von Äther-Salzsäure siehe S. 992.

¹⁾ Diss. Marburg (1904), 21.

²⁾ Proc. **21**, 88 (1905). — Soc. **87**, 1752 (1905). — Busch, Diss. Berlin (1907), 26.

³⁾ Franchimont, Rec. **11**, 107 (1892). ⁴⁾ Erwig und Königs, B. **22**, 1464 (1889). ⁵⁾ Wunderlich, Diss. Marburg (1908), 71.

Wirkt freie Salzsäure (Schwefelsäure) auf das Hydroxyderivat nicht ein, so erhitzt man die Acetylverbindung mit einer abgemessenen Menge Normalsäure im Einschmelzrohr (Druckfläschchen) auf 120—150° und titriert die freigemachte Essigsäure¹⁾ oder wägt das entstandene Produkt, wenn es unlöslich ist²⁾.

Die Verseifung mit stärker konzentrierter Schwefelsäure empfiehlt sich namentlich dann, wenn die ursprüngliche Substanz in der verdünnten Säure unlöslich ist.

Man benutzt nitrosetfreie, verdünnte Schwefelsäure, am besten aus 75 Teilen konzentrierter Säure mit 32 Teilen Wasser gemischt, mit der man die in einem Kölbchen genau abgewogene Substanz — etwa 1 g und 10 ccm der Säuremischung — übergießt.

Um die Substanz leichter benetzbar zu machen, kann man sie vor dem Zusatz der Schwefelsäure mit 3—4 Tropfen Alkohol befeuchten oder, nach Perkin³⁾, in Eisessig lösen.

Man erwärmt $\frac{1}{2}$ 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 abgeschiedene Hydroxylprodukt auf dem Filter⁴⁾. (Liebermannsche Restmethode.)

Stückchen⁵⁾ mußte mit 50 proz. Schwefelsäure zum Kochen erhitzen.

Hudson und Brauns arbeiten in Quarzgefäßen.

Gedientlich ist auch die Verwendung von unverdünnter Schwefelsäure angezeigt⁶⁾, die evtl. kurze Zeit auf 100° erhitzt wird⁷⁾. Das entacetylierte Produkt kann dann direkt durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden.

Falls das Hydroxyderivat in der sauren Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist, muß man durch einen Parallelversuch der gelöst gebliebenen Menge Rechnung tragen⁸⁾.

In vielen Fällen tritt durch konzentrierte Schwefelsäure schon beim 24 stündigen Stehen in der Kälte Verseifung ein, ja es ist diese Methode oftmals anwendbar, wo die Verseifung mit Alkalien nicht angängig ist [Franchimont⁹⁾].

Man fügt nach einigem Stehen vorsichtig Wasser zu, bis die Lösung etwa 1 proz. ist und destilliert die gebildete Essigsäure mit Wasserdampf ab. Dieses von Franchimont stammende, von Skrap¹⁰⁾ modifizierte Verfahren hat Wenzel¹¹⁾ 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, A. **84**, 74 (1869). — Herzfeld, B. **13**, 266 (1880). — Schmoeger, B. **25**, 1453 (1892). — Volpert, Z. Ver. D. Zuck. (1916), 673.

²⁾ Perkin, Soc. **75**, 448 (1899). — Waliaschko, Arch. **242**, 235 (1904). — Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1464 (1904). — Siehe S. 521. 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), 30, 60.

⁵⁾ Diss. Kiel (1906), 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). — Heuser, Ch. Ztg. **39**, 57 (1915). — Landsteiner und Prásek, Bioch. **74**, 388 (1916). — Krause, B. **51**, 141 (1918).

stets schweflige Säure auf. Die Abwesenheit der letzteren kann man daher als Kriterium dafür betrachten, daß der nach Abspaltung der Essigsäure verbleibende Körper von der Schwefelsäure nicht angegriffen wurde, die Verseifung demgemäß glatt 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 öfteren ist jedoch die Säure 2 : 1 zu konzentriert. In diesen Fällen wird die Säure noch mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so daß sie die Konzentration 1 : 2 hat; 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 Aminogruppe 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 meist 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 3 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 leichteren Löslichkeit und dadurch bedingten geringeren Wassermenge, die damit hineingebracht wird. Die Essigsäure wird endlich im Vakuum abdestilliert und durch Titration bestimmt.

Man hat 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. 294 dargestellt.

Der größere 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 ausgezogenes Ende etwa 2 cm unter die Anschmelzstelle des seitlichen Rohrs am Kolbenhals reicht. Dieses letztere ist schief aufwärts gerichtet und dient, mit einem etwa 10 cm langen Kühlmantel umgeben, als Rückflußkühler. Im weiteren Verlauf ist es nach abwärts gebogen und endet etwa in der Mitte der Kugel des kleineren Kölbchens.

Dieses hat 50—70 ccm Inhalt, ist mit Glasperlen gefüllt und dient als Dampfwäscher.

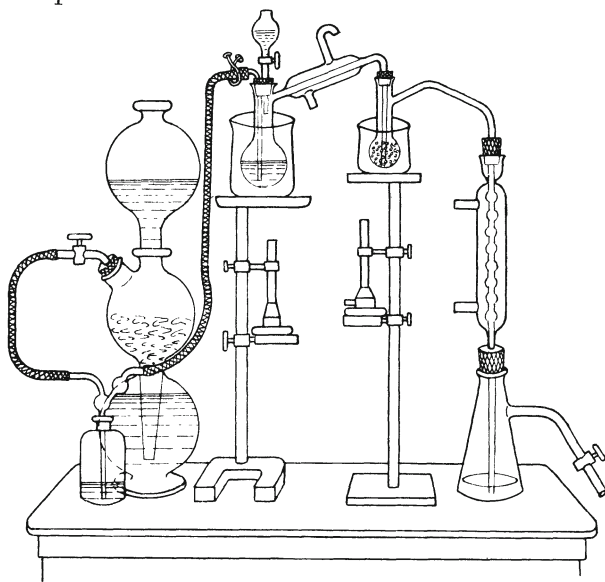


Fig. 294. Acetylbestimmung nach Wenzel.

Von hier gelangen die Dämpfe in einen vertikal gestellten Kugelhühler, der mittels Kautschukstöpsels in eine Druckflasche von $\frac{1}{4}$ 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. Der Glashahn am Tropftrichter muß sehr gut schließen,

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 Kugelhühler an. Dann gibt man die Substanz, 0,2—0,4 g, je nach der Anzahl der Acetylgruppen, in den größeren 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 größere 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. Man schließt den Hahn, der zur Pumpe führt, entfernt das heiße Wasserbad unter dem größeren Kolben,

läßt durch den Tropftrichter 20 cem 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 $\frac{1}{10}$ -Lösungen und als Indicator Lackmus oder Phenolphthalein. Im ersteren Fall kann man die Essigsäure in der Druckflasche selbst bestimmen und dann sogleich die evtl. gebildete schweflige Säure nach dem Ansäuern und Versetzen mit Stärkekleister mit $\frac{1}{10}$ -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, evtl. filtriert und mit Chlorbarium versetzt.

Über einen Fall, wo die Methode durch mitgebildete Isobuttersäure unanwendbar wurde, berichten Brauchbar und Kohr¹⁾; in einem anderen Fall störte mit übergehende Kohlensäure²⁾, in einem dritten mit überdestilliertes Phthalein³⁾.

Modifikation der Methode durch Orndorff und Brewer: Am. **26**, 121 (1901). — Orndorff und Black, Am. **41**, 373 (1909).

Landsteiner und Prásek (a. a. O.) erhitzen 0.4 g Substanz mit 5 cem 84 proz. Phosphorsäure und 5 cem Wasser 12 Stunden auf 100° und arbeiten dann weiter ohne Phosphatzusatz.

Auch mit Jodwasserstoffsäure hat Ciamician⁴⁾ Verseifung von Acetylprodukten vorgenommen.

Additionsmethode⁵⁾.

Dieses Verfahren bildet gewissermaßen eine Umkehrung der von Liebermann angegebenen, auf S. 678 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 gewogenen Menge hydroxylhaltiger Substanz erhaltenen Acetylprodukts die Anzahl der eingeführten Acetylene ermitteln⁶⁾.

Auf diese Art hat z. B. Schiff⁷⁾ die aus Gerbsäure dargestellten Acetylprodukte untersucht.

Wägung des Kaliumacetats⁸⁾.

Ist das Kaliumsalz des Verseifungsproduktes 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

¹⁾ M. **19**, 22 (1898). ²⁾ Dohr, 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⁾ Siehe dazu Hesse, J. pr. (2) **94**, 241 (1917).

⁶⁾ Wislicenus, A. **129**, 181 (1864). — Goldschmiedt und Hemmelmayr, M. **15**, 321 (1894). ⁷⁾ Ch. Ztg. **20**, 865 (1897).

⁸⁾ Wislicenus, A. **129**, 175 (1864). — Skraup, M. **14**, 477 (1893).

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 gewogenen Platinschälchen reines Kaliumacetat zurück, das vorsichtig geschmolzen und, nach dem Erkalten über Schwefelsäure, rasch gewogen wird.

Destillation mit Phosphorsäure.

Die schon von Fresenius¹⁾ angegebene Methode, Essigsäure in Acetaten durch Destillation der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung ohne oder mit²⁾ Zuhilfenahme von Wasserdampf zu isolieren und zu bestimmen, haben zuerst weniger glücklich (Anwendung von Schwefelsäure statt Phosphorsäure) Erdmann und Schultz³⁾, dann ebenso Buchka und Erk⁴⁾ und Schall⁵⁾ für die Bestimmung der aus Acetylderivaten durch Verseifung abgespaltenen Essigsäure benutzt⁶⁾.

Herzig hat⁷⁾ 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“ bezeichnet⁸⁾.

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 Wasserbad⁹⁾. Beim Apparat sind Korke zu vermeiden, um das Aufsaugen von Essigsäure zu verhindern, alle Verbindungen und Verschlüsse sind mit Kautschuk zu bewerkstelligen.

Phosphorsäure und 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 Grund hingegen, unter anderen, 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 kohlensaurigen 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	„	Essigsäure.	

¹⁾ Z. anal. **5**, 315 (1866). — Gschwendner, Diss. Leipzig (1906), 45.

²⁾ Fresenius, Z. anal. **14**, 172 (1875). ³⁾ A. **216**, 232 (1882).

⁴⁾ B. **18**, 1142 (1885). ⁵⁾ B. **22**, 1561 (1889).

⁶⁾ Siehe auch Ost, Z. ang. **19**, 995 (1906). — Heller, B. **42**, 2739 (1909). — Beck, Diss. Leipzig (1912), 33. — Dimroth, A. **399**, 26 (1913). — Dimroth und Scheurer, A. **399**, 53 (1913). ⁷⁾ M. **5**, 90 (1884).

⁸⁾ Michael, B. **27**, 2686 (1894). — Ciamician, B. **28**, 1395 (1895).

⁹⁾ Eventuell im Wenzelschen Apparat (S. 680). — Dieser Vorschlag stammt von Michael, B. **27**, 2686 (1894).

Zur Bestimmung der Acetylgruppen in acetylierten Gallussäuren verseift Sisley¹⁾ 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 Essigsäure wird aus der mit Phosphorsäure angesäuerten Lösung mit Wasserdampf übergetrieben²⁾ 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 Normalssäure ansäuert, wiederum kocht, neutralisiert, evtl. diese Operationen wiederholt, bis die neutralisierte Flüssigkeit beim weiteren Kochen nicht mehr röter wird. Nunmehr ist auch alle Kohlensäure entfernt, ohne daß Verlust an Essigsäure stattgefunden hätte.

Zweckmäßiger wird man nach Dobriner³⁾ 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 Goldschmidt, Jahoda und Hemmelmayr mit dieser Methode⁴⁾.

Eine ausführliche Beschreibung einer Acetylbestimmung nach diesem Verfahren gibt Zölffel⁵⁾.

Methode von Perkin⁶⁾.

Auf einer anderen 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. 675).

Bestimmung der Essigsäure als Silbersalz: Müller und Herrdegen, J. pr. (2) **102**, 132 (1921). — Das Salz enthält 64.6% Silber.

Bestimmung der Essigsäure in Acetaten durch Destillieren mit Xylol: Pickett, Ph. W. **58**, 101 (1921).

2. Benzoylierungsmethoden.

A. Verfahren zur Benzoylierung.

Um den Rest der Benzoesäure usw. in hydroxylhaltige Substanzen einzuführen, verwendet man nachfolgende Reagenzien:

¹⁾ Bull. (3), **11** 562 (1894). — Z. anal. **34**, 466 (1895).

²⁾ Am besten in einer Wasserstoffatmosphäre. E. Fischer, Bergmann und Lipschitz, B. **51**, 57, 58 (1918).

³⁾ Z. anal. **34**, 466, Anm. (1895). — Siehe hierzu Dekker, B. **39**, 2500 (1906). — Gorter, A. **359**, 220 (1908).

⁴⁾ M. **13**, 53 (1892); **14**, 214 (1893); **15**, 319 (1894). ⁵⁾ Arch. **229**, 149 (1891).

⁶⁾ Proc. **20**, 171 (1904). — Soc. **85**, 1462 (1904); **87**, 107 (1905). — Pyman, Soc. **91**, 1230 (1907). — Perkin und Uyeda, Soc. **121**, 69 (1922).

Benzoylchlorid, Benzoylbromid,
 Benzoessäureanhydrid, Natriumbenzoat, Benzoessäure.
 p-Chlorbenzoylchlorid,
 o-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoylchlorid, p-Brombenzoessäureanhydrid,
 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 zu arbeiten empfiehlt sich nur dann, 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 wird¹⁾. In solchen Fällen werden die berechneten Mengen der Ingredienzien etwa 4 Stunden auf 100—110° erhitzt.

Leichter benzoylierbare Körper werden auf dem Wasserbad erhitzt oder einfach, etwa in ätherischer Lösung, mit durch Äther verdünntem Benzoylchlorid stehengelassen²⁾.

Zur Benzoylierung des Tetra brombiresorcins mußten R. Meyer und Desamari mit dem Doppelten der berechneten Menge Benzoylchlorid und etwas Chlorzink auf 150° erhitzen³⁾.

Anwendung von Schwefelsäure: Reverdin, *Hel.* **1**, 205 (1918); **2**, 729 (1919)⁴⁾.

Auf α - und γ -Oxychinoline wirkt Benzoylchlorid in der Siedehitze so ein, daß das Hydroxyl des Oxychinolins durch Chlor ersetzt wird⁵⁾.

Über reduzierende Benzoylierung siehe S. 523.

Beim Dicyanmethyl und Dicyanäthyl wird nach Burns⁶⁾ durch Erhitzen der Substanz mit Benzoylchlorid der direkt am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff durch Benzoyl substituiert.

Während diese Art des Benzoylierens nur relativ selten angewendet wird⁷⁾, ist die Methode des Acylierens in wäßrig-alkalischer Lösung⁸⁾ eine sehr häufig und fast immer mit Erfolg geübte Reaktion. Diese von Lossen aufgefundenen⁹⁾, von Schotten und Baumann¹⁰⁾ verallgemeinerte Methode ist unter dem Namen der Schotten-Baumannschen bekannt. Die Substanz wird im allgemeinen mit überschüssiger 10 proz. Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist (Baumann). Soll die Benzoylierung möglichst vollständig sein, so muß man in-

¹⁾ Danckworth, *Arch.* **228**, 581 (1890).

²⁾ Knorr, *A.* **301**, 7 (1898). ³⁾ B. **42**, 2818 (1909).

⁴⁾ Siehe dazu Bergmann und Radt, *B.* **54**, 1652 (1921).

⁵⁾ Ellinger und Riesser, *B.* **42**, 3336 (1909). ⁶⁾ *J. pr.* (2) **44**, 568 (1891).

⁷⁾ 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).

⁸⁾ Benzoylieren in aceton-wäßrig-alkalischer Lösung: Kinscher, *Diss.* Erlangen (1909), 14, 39.

⁹⁾ *A.* **161**, 348 (1872); **175**, 274, 319 (1875); **205**, 282 (1880); **217**, 16 (1883); **265**, 148, Anm. (1891).

¹⁰⁾ Schotten, *B.* **17**, 2445 (1884). — Baumann, *B.* **19**, 3218 (1886).

dessen nach Panormow¹⁾ etwas stärkere Lauge verwenden. Man schüttelt z. B. die Substanz mit 50 Teilen 20proz. Natronlauge und 6 Teilen Benzoylchlorid in geschlossenem Kolben, bis der heftige Geruch des Säurechlorids verschwunden ist. Die Temperatur soll nicht über 25° steigen [v. Pechmann²⁾].

Skraup³⁾ empfiehlt, 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 Leuchtgas⁴⁾ zu füllen. Bei derartigen, gegen Alkali empfindlichen Stoffen kann man auch in Sodalösung⁵⁾ oder nach Bamberger⁶⁾ unter Verwendung von Alkalibicarbonat⁷⁾⁸⁾ oder Natriumacetat arbeiten; oft genügt es übrigens, die Lauge stark zu verdünnen⁹⁾.

Die Benzoylprodukte bilden gewöhnlich weiße, halbfeste Massen, die bei längerem Stehen mit Wasser hart und krystallinisch werden, aber häufig hartnäckig Benzoylchlorid oder Benzoessäure resp. Benzoessäureanhydrid zurückhalten.

Zur Reinigung des Traubenzuckerderivats löst Skraup¹⁰⁾ 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 Benzoessäure kann man evtl. im Vakuum absublimieren, oder mit Wasserdampf abtreiben, oder, wenn angängig, durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff¹¹⁾, mit Ligroin¹²⁾ oder kaltem Benzol¹³⁾ entfernen. Ein Gramm Benzoessäure löst sich in ca. 7.8 ccm siedendem Ligroin¹⁴⁾.

Das Auskochen erfolgt (einfacher als im Soxhlet'schen 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,

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⁾ Besser Wasserstoff. Eder, Arch. **254**, 1 (1916).

⁵⁾ Lossen, A. **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).

⁶⁾ M. u. J. **2**, 546. — E. Fischer, B. **32**, 2454 (1899). — Siehe auch S. 924.

⁷⁾ Siehe auch B. **38**, 1659 (1905); **39**, 539 (1906). — Wieland und Bauer, B. **40**, 1687 (1907). (Dioxyguanidin). — Pauly und Weir, B. **43**, 667 (1910).

⁸⁾ Das löslichere Kaliumbicarbonat ist wieder dem Natriumbicarbonat vorzuziehen: Mohr, J. pr. (2) **81**, 57 (1910).

⁹⁾ Cebrian, B. **31**, 1598 (1898). ¹⁰⁾ M. **10**, 395 (1889).

¹¹⁾ Barth und Schreder, M. **3**, 800 (1882).

¹²⁾ 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).

¹³⁾ Ehrlich, B. **37**, 1828 (1904). — Kyriacou, Diss. Heidelberg (1908), 32.

¹⁴⁾ Weir, Diss. Würzburg (1909), 20.

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 Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak kann am Platze sein.

Als bestes Krystallisationsmittel hat Kueny¹⁾ Essigsäureanhydrid empfohlen. So wird z. B. Pentabenzoyltraubenzucker mit überschüssigem Anhydrid im Einschlußrohr 6 Stunden im Chlorcalciumbad auf 112° erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert die Substanz in schönen Nadeln aus. — Diese Methode schließt indes immer die Gefahr einer Verdrängung von Benzoyl durch Acetylgruppen in sich.

Dioxymethylenkreatinin kann nur auf folgende Weise in ein reines und einheitliches Dibenzoylderivat übergeführt werden²⁾.

Die mit einem kleinen Überschuß von Lauge und Benzoylchlorid versetzte Lösung wird nur so lange geschüttelt, bis die erste krystallinische Ausscheidung bei noch vorhandener, evtl. wiederhergestellter, alkalischer Reaktion erfolgt. Der Überschuß des Benzoylchlorids und etwa vorhandenes Benzoessäureanhydrid wird nun mit Äther entfernt, filtriert und der Filtrerrückstand nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Filtrat können in analoger Weise weitere Mengen Benzoylprodukt gewonnen werden.

Während die freien aromatischen Oxy Säuren und Phenolsulfosäuren sich nur schwer benzoylieren lassen, gelingt die Benzoylierung leicht mit den Estern³⁾.

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 Claisen⁴⁾]. Im allgemeinen wird man hier unter Eiskühlung zu arbeiten haben⁵⁾.

Feist⁶⁾ konnte nur auf folgende Art Benzoylierung des Diacetylacetons erreichen: Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylacetone, zwei Molekülen Benzoylchlorid und zwei Molekülen bei 200° getrocknetem Natriumäthylat⁷⁾ 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 Brühl⁸⁾ auch Aceton als Lösungsmittel. 5.25 g ($\frac{1}{40}$ Molekül) Camphocarbonsäureester wurden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren gleichzeitig 17.5 g ($\frac{6}{40}$ Molekül) Benzoylchlorid und 100 ccm dreifach normale Natronlauge ($\frac{12}{40}$ Molekül) langsam eintropfen lassen. Allmählich werden auch noch weitere Mengen Aceton zugefügt, so daß alles in Lösung bleibt. Sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert.

Auch Xylol⁹⁾, Ligroin¹⁰⁾, Chloroform¹¹⁾ und Benzoessäureester¹²⁾ werden als Verdünnungsmittel empfohlen.

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, A. **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).

⁹⁾ Bischoff, B. **24**, 1046 (1891). — Brühl, B. **24**, 3378 (1891).

¹⁰⁾ Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3360 (1908).

¹¹⁾ E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 2725 (1912). — E. Fischer und Oetker, B. **46**, 4029 (1913). ¹²⁾ Brühl, B. **25**, 1873 (1892).

Ähnlich konnte Dimroth den Phenylbenzoyloxytriazolcarbonsäureester nur durch mehrtägiges Erhitzen des trocknen Natriumsalzes mit absolutem Äther und Benzoylchlorid auf 100° erhalten¹⁾.

In manchen Fällen sind die Kaliumsalze verwendbarer als die Natriumsalze²⁾. Noch energischer reagieren Silbersalze³⁾.

Besser als auf die trocknen Alkaliverbindungen Benzoylchlorid einwirken zu lassen — was Claisen⁴⁾ gelegentlich versucht hat —, ist das obenerwähnte Verfahren, Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung zu benutzen oder die Benzoylierung in ätherischer oder Benzollösung bei Gegenwart von trockenem Alkalicarbonat vorzunehmen (Claisen), oder endlich nach Brühl⁵⁾ die in Petroläther gelöste Substanz mit in demselben Medium suspendiertem Natriumstaub und gleichermaßen verdünntem Benzoylchlorid zu kochen.

Nach Viktor Meyer⁶⁾ und Goldschmiedt⁷⁾ enthält das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid. Da die gechlorten Benzoylverbindungen schwerer löslich sind als die entsprechenden Derivate der Benzoesäure, lassen sich die erhaltenen Benzoylderivate durch Umkrystallisieren nicht gut von Chlor befreien.

Übrigens führt auch reines Benzoylchlorid gelegentlich zur Bildung chlorhaltiger Produkte⁸⁾.

War das Benzoylchlorid aus Benzotrichlorid und Bleioxyd oder Zinkoxyd dargestellt, so wird aus etwa beigemischtem Benzalchlorid durch die Behandlung mit den Metalloxyden Benzaldehyd entstehen, der zu Störungen Anlaß geben kann⁹⁾.

Lactone geben alkalilösliche benzoylierte Säuren. Man säuert an und destilliert aus dem Gemisch des Produkts mit Benzoesäure letztere mit Wasserdampf ab¹⁰⁾.

Die Schotten-Baumannsche Methode ist auch analog für Acetylierungen verwendbar, hat hier indessen wegen der leichteren Zersetzlichkeit des Acetylchlorids weniger Bedeutung.

Benzoylieren in Pyridinlösung¹¹⁾.

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:

¹⁾ A. **335**, 77 (1904).

²⁾ Löwenstein, Diss. Königsberg (1908). — Lassar-Cohn und Löwenstein, B. **41**, 3362 (1908).

³⁾ Dimroth und Dienstbach, B. **41**, 4063, 4064, 4067 (1908). Auch für Acetylierung und Einführung des m-Nitrobenzoylrestes. ⁴⁾ A. **291**, 53 (1896).

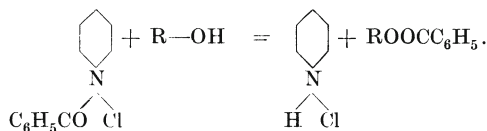
⁵⁾ B. **36**, 4273 (1903). ⁶⁾ B. **24**, 4251 (1891). ⁷⁾ M. **13**, 55, Anm. (1892).

⁸⁾ Scholtz, B. **29**, 2057 (1896). — Siehe auch S. 684.

⁹⁾ Hoffmann und V. Meyer, B. **25**, 209 (1892).

¹⁰⁾ Bistrzycki und Flatau, B. **30**, 127 (1897).

¹¹⁾ Dennstedt und Zimmermann, B. **19**, 75 (1886). — Minunni, G. **22**, II, 213 (1892). — Deninger, J. pr. (2) **50**, 479 (1894). — Claisen, A. **291**, 106 (1896); **297**, 64 (1897). — Wislicenus, A. **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, A. **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, 3905 (1904). — Freundler, Bull. (3) **31**, 616 (1904).



Es ist notwendig¹⁾, zu den Versuchen reine Basen (Pyridin aus dem Zinksalz oder Pyridin „Kahlbaum“²⁾ zu verwenden. Manchmal muß auch das Pyridin sorgfältig getrocknet sein³⁾. Die Ausführung der Benzoylierung erfolgt, wie S. 661 beschrieben.

Als Nebenprodukt³⁾ 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 notwendig⁴⁾. Als Verdünnungsmittel empfiehlt sich Äther⁵⁾.

Chinolin⁶⁾, das man vorteilhaft mit Chloroform verdünnt⁷⁾, wirkt ebenso, nur weniger energisch, bietet dafür aber die Möglichkeit, falls es notwendig ist, höher zu erhitzen; das gleiche gilt vom Dimethylanilin⁸⁾ oder Diäthylanilin⁹⁾.

Bei mehrwertigen Phenolen und Alkoholen ist nach diesem Verfahren meist keine erschöpfende Acylierung zu erzielen.

Über Bildung gemischter Säureanhydride nach diesem Verfahren siehe S. 658.

Eine eigentümliche Beobachtung machten E. Fischer und Bergmann¹⁰⁾ bei der Benzoylierung des α -Diaceton-dulcits. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin entsteht ein Dibenzoylderivat, das bei 185—186° schmilzt und in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Verwendet man aber Pyridin an Stelle des Chinolins, so entsteht ein isomerer Körper (β -Dibenzoyl-diaceton-dulcit). Die gleiche Isomerie wurde bei dem Dianisoyl-diaceton-dulcit beobachtet; auch hier entstehen verschiedene Körper, je nachdem man den α -Diaceton-dulcit mit Anisoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin behandelt.

Benzoylbromid.

Nach Brühl¹¹⁾ ist Benzoylbromid dem Benzoylchlorid an Reaktionsfähigkeit beträchtlich überlegen. Er benzoylierte mit diesem Reagens den Camphocarbonsäureester nach der Schotten-Baumannschen Methode bei —5°.

Benzoessäure

hat Wedekind¹²⁾ zum Benzoylieren von Oxyanthrachinonen benutzt, wobei unter Zusatz von Schwefelsäure oder auch ohne Katalysator beim Siedepunkt der Benzoessäure gearbeitet wird.

¹⁾ Lockemann und Liesche, A. **342**, 40 (1905).

²⁾ Lockemann, B. **43**, 2224 (1910).

³⁾ Siehe hierzu auch Schenkel, B. **43**, 2598 (1910).

⁴⁾ Rupe, Luksch und Steinbach, B. **42**, 2517 (1909).

⁵⁾ Einhorn, Rothlauf und Seuffert, B. **44**, 3318 (1911).

⁶⁾ Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 (1907).

⁷⁾ E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 2725 (1912). — E. Fischer und Oetker, B. **46**, 4029 (1913).

⁸⁾ Nölting und Wortmann, B. **39**, 638 (1906).

⁹⁾ Ullmann und Nádai, B. **41**, 1870 (1908). ¹⁰⁾ B. **49**, 289 (1916).

¹¹⁾ B. **36**, 4274 (1903). ¹²⁾ DPA. Kl. 12, W 46 334 (1917).

Benzoylieren mit Benzoesäureanhydrid.

Mit Benzoesäureanhydrid erhitzt man die hydroxylhaltige Substanz im offenen Kölbchen 1—2 Stunden auf 150° [Liebermann¹⁾] oder 160 bis 170°²⁾, gelegentlich auch 22—25 Stunden auf 50—60°³⁾.

Seltener wird es notwendig sein, im Einschlußrohr stundenlang auf 190 bis 200° zu erhitzen⁴⁾.

Mit Benzoesäureanhydrid und Wasser gelingt die Überführung des Ecgonins in Cocain besonders gut⁵⁾.

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 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 benzoiliert Knick⁶⁾ das p-Nitrophenyl- α -, γ -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 Hemmelmayr⁷⁾ 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 benzoisches Natrium wurden 6 Stunden im Ölbad auf 190° erhitzt, hierauf die Masse mit 2proz. Natronlauge übergossen und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Das ausgeschiedene Hexabenzoylderivat wurde aus Alkohol gereinigt.

Reychler empfiehlt, als katalysierendes Agens statt der sonst verwendeten⁸⁾ Schwefelsäure oder statt Chlorzink Sulfosäuren, speziell Campher-sulfosäure, zu verwenden⁹⁾.

Auch mit Benzoesäureanhydrid allein sind Erfolge erzielt worden, die nach den anderen Verfahren nicht erreicht werden konnten [Gorter¹⁰⁾, Emmerling¹¹⁾].

Gascard¹²⁾ 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) A. **169**, 237 (1873). — Windaus und Hauth, B. **39**, 4378 (1906).

2) E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 22.

3) Lifschütz, Z. physiol. **96**, 342 (1916).

4) Romburgh, Rec. **1**, 50 (1882). — Likiernik, Z. phys. **15**, 418 (1894).

5) Liebermann und Giesel, B. **21**, 3196 (1888). — DRP. 47 602 (1889).

6) B. **35**, 2791 (1902).

7) M. **15**, 327 (1894). — Siehe auch Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2130 (1911). — Kueny, Arch. **252**, 370 (1914).

8) Wegscheider, M. **30**, 859 (1909). Aldehyde.

9) Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 428 (1907). ¹⁰⁾ Arch. **235**, 313 (1897).

11) B. **41**, 1375 (1908). ¹²⁾ J. 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 eingetretener Lösung 5 ccm Wasser und 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu 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 vorhandenen Hydroxylgruppen zu multiplizieren.

In den Fällen, wo der Benzoesäureester in Äther schwerlöslich oder unlöslich ist, muß Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel verwendet werden.

Benzoyleieren mit substituierten Benzoesäurederivaten und Acylierung durch Benzol-(Toluol-)sulfosäurechlorid.

Jackson und Rolfe¹⁾ benzoyleieren mit *p*-Brombenzoylchlorid oder *p*-Brombenzoesäureanhydrid und bestimmen aus dem Bromgehalt der so gewonnenen Derivate die Zahl der ursprünglich vorhandenen Hydroxylgruppen.

Authenrieth empfiehlt²⁾ dieses Reagens zum Nachweis des Methylalkohols (siehe S. 587).

Ebenso eignen sich *o*-Brombenzoylchlorid³⁾, *p*-Chlorbenzoylchlorid⁴⁾, *o*-Nitrobenzoylchlorid^{5) 6)}, *m*-Nitrobenzoylchlorid^{6) 7)} und *p*-Nitrobenzoylchlorid^{6) 8)} zur Bestimmung von Hydroxylgruppen.

Speziell die mit *m*-Nitrobenzoylchlorid erhältlichen Derivate zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und eminentes Krystallisationsvermögen aus [V. Meyer und Altschul⁹⁾].

Das schwer lösliche *p*-Nitrobenzoylchlorid wird meist in Äther, Aceton oder Benzol gelöst. Es dient¹⁰⁾ u. a. zur Identifizierung des Äthylalkohols und für die Charakterisierung von Enolen¹¹⁾.

Die zu prüfende Flüssigkeit wird mit dem gleichen Gewicht *p*-Nitrobenzoyl-

¹⁾ Am. **9**, 82 (1887). — Scholl, B. **43**, 351 (1910). — Potschiwuscheg, B. **43**, 1744, 1749 (1910). ²⁾ Arch. **258**, 1 (1920). ³⁾ Schotten, B. **21**, 2250 (1888).

⁴⁾ Stolz, B. **37**, 4151 (1904). — Lockemann, B. **43**, 2224, 2228, 2229 (1910).

⁵⁾ DRP. 170 587 (1906). — Die Substanz explodiert bei der Vakuumdestillation selbst bei bloß 5 mm Druck. Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1393 (1920).

⁶⁾ Hänggi, Hel. **4**, 23 (1921).

⁷⁾ Claisen und Thompson, B. **12**, 1943 (1879). — Schotten, B. **21**, 2244 (1888). — Soc. **67**, 591 (1895). — W. Wislicenus, A. **312**, 43 (1900). — Frankland und Harger, Soc. **85**, 1571 (1904). — Siehe auch DRP. 170 587 (1906). — Wohl, B. **40**, 4694 (1907). — Frenzen, B. **42**, 2466 (1909). — Lockemann, B. **43**, 2224, 2228 (1910).

⁸⁾ Wislicenus, A. **316**, 37, 333 (1901). — Buchner und Meisenheimer, B. **38**, 624 (1905). — Emmerling, B. **41**, 1376 (1903). — Lockemann, B. **43**, 2226 (1910). — Forster und Kunz, Soc. **105**, 1718 (1914). — Henderson und Sutherland, Soc. **105**, 1710 (1914).

⁹⁾ B. **26**, 2756 (1893).

¹⁰⁾ Buchner und Meisenheimer, B. **38**, 624 (1905). — E. Fischer, B. **47**, 456 (1914).

¹¹⁾ Rügheimer, B. **49**, 591 (1916).

chlorid versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei Salzsäure entweicht. Beim Erkalten scheidet sich eine Krystallmasse ab, die mit verdünnter Sodalösung verrieben, dann abgeseugt 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 empfehlen Berend und Heymann¹⁾ sowie Mulliken²⁾ die Darstellung der 3.5-Dinitrobenzoylderivate. — Methylalkohol: Kremers, a. a. O.

Zur Spaltung der p-Nitrobenzoylderivate (namentlich auch der Basen) hat sich Kochen mit (etwa 15 proz.) Bromwasserstoffsäure bewährt³⁾.

Gelegentlich kann es von Wert sein, Versuche statt mit halogensubstituierten Benzoylchloriden, mit Anisoylchlorid⁴⁾ oder Veratroylchlorid zu unternehmen, wodurch die Bestimmung der Hydroxylgruppen vermittels der Methoxylzahl ermöglicht wird.

Die Umsetzungen der Säurechloride sind auf primäre Additionen an die Carbonylgruppe zurückzuführen⁵⁾. Säurechloride mit ungesättigter Carbonylgruppe sollten deshalb besonders reaktionsfähig sein. Von Staudinger und Con¹⁾ wurde gezeigt, daß eine paraständige Methoxygruppe oder eine Dimethylaminogruppe die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls im Benzaldehyd resp. Benzophenon stark erhöht. Entsprechend ist auch Anissäurechlorid, noch mehr aber p-Dimethylamino-benzoylchlorid reaktionsfähiger als Benzoylchlorid⁶⁾. — Siehe auch S. 693.

Auch die von Hinsberg⁷⁾ angegebene Verwendung von

Benzolsulfosäurechlorid⁸⁾ 10)

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 erwärmt⁹⁾.

Alkoholische Lösungen sind möglichst zu vermeiden, da der Alkohol bei Gegenwart von Alkali das Benzolsulfochlorid zu heftig angreift, das dann vor Vollendung der gewünschten Reaktion verbraucht wird. Zur Reinigung werden die Niederschläge mit etwas Alkali angerührt, um sie von einem Rest Benzolsulfochlorid zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisiert.

Diese Ester pflegen in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Äther schwer löslich zu sein¹¹⁾. Sie besitzen oftmals besonderes Krystallisationsvermögen¹²⁾.

¹⁾ J. pr. (2) **69**, 455 (1904). — Kremers, J. Am. pharm. Ass. **10**, 252 (1921).

²⁾ A method for the identification of pure organic compounds **1**, 168 (1904).

³⁾ Jacobs, Diss. Berlin (1907), 18.

⁴⁾ Hierfür Beispiele: Werner und Subak, B. **29**, 1156 (1896). — Braun und Steindorf, B. **38**, 3098 (1905). — Rud. Schulze, Diss. Kiel (1906), 110. — Auwers und Eckardt, A. **359**, 367 (1908). — Scheiber und Brandt, J. pr. (2), **78**, 93 (1908). — Frenzen, B. **42**, 2467, 2468 (1909). — Gabriel, B. **42**, 4062 (1909). — DRP. 264 654 (1913). — E. Fischer und Bergmann, B. **49**, 289 (1916). — Rügheimer, B. **49**, 592 (1916). ⁵⁾ Werner, Stereochemie, S. 411. ⁶⁾ A. **384**, 62 (1911).

⁷⁾ Staudinger und Endle, B. **50**, 1046 (1917).

⁸⁾ B. **23**, 2962 (1890).

⁹⁾ Schotten und Schlömann, B. **24**, 3689 (1891). — DRP. 117 587 (1901). — Grandmougin und Bodmer, B. **41**, 610 (1908).

¹⁰⁾ Schiaparelli, G. **11**, 65 (1881). — Krafft und Roos, B. **26**, 2823 (1893). — Heffter, B. **28**, 2261 (1895).

¹¹⁾ Georgescu, B. **24**, 416 (1891).

¹²⁾ Manasse, B. **30**, 669 (1897).

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 ab¹⁾. Man arbeitet nach Schotten-Baumann unter Benutzung von Soda²⁾ oder Ätznatron, zweckmäßig mit Benzol als Verdünnungsmittel³⁾, oder nach Einhorn mit Diäthylanilin⁴⁾.

Die Verseifung derartiger Ester läßt sich mit kalter konzentrierter Schwefelsäure ausführen⁵⁾.

Polynitrophenole (Naphthole) mit zur Hydroxylgruppe orthoständigen NO₂-Gruppen tauschen beim Behandeln mit Arylsulfochloriden bei Gegenwart tertiärer Basen ihr Hydroxyl gegen Chlor aus⁶⁾. Die Ausbeuten sind aber oft sehr schlecht.

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.

Orthobrombenzoylchlorid⁷⁾, analog seinem Isomeren dargestellt, läßt sich bei Atmosphärendruck unzersetzt destillieren. Flüssig, Sdp. 241—243°.

Metabrombenzoylchlorid⁸⁾. 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°.

Metabrombenzoesäureanhydrid⁸⁾. Man erhitzt ein Gemisch von 17 g brombenzoesaurem Natrium, bei 110° getrocknet und gepulvert, mit 13 g Brombenzoylchlorid 2 1/2 Stunden auf 150—200°. — Das entstandene 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 Thomp-

¹⁾ Knoop und Landmann, Z. physiol. **89**, 159 (1914).

²⁾ Ullmann und Loewenthal, A. **332**, 62 (1904).

³⁾ Ullmann und Brittner, B. **42**, 2546 (1909).

⁴⁾ Ullmann und Nádai, B. **41**, 1872 (1908).

⁵⁾ Ullmann und Brittner, a. a. O., 2547 (1909).

⁶⁾ DRP. 199 318 (1908). — Ullmann und Sané, B. **44**, 3731 (1911). — Borsche und Fiedler, B. **46**, 2122 (1913).

⁷⁾ Schotten, B. **21**, 2244 (1888). — Sudborough, Soc. **67**, 591 (1895).

⁸⁾ Danaila, Bull. (4) **7**, 287 (1910).

son¹⁾ 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 Benzolsulfosäurechlorid²⁾ 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 Meyer³⁾ — Darstellung der Säurechloride mit Thionylchlorid⁴⁾ — sind alle diese Derivate viel leichter zugänglich geworden. Man ist damit in die Lage gesetzt, sich rasch und bequem die verschiedensten Säurechloride rein darzustellen.

Das Dimethylamino-benzoylchlorid z. B. wurde früher aus Dimethylanilin und Phosgen gewonnen, ist aber nicht in reinem Zustand hergestellt worden. Man erhält es durch ca. 8stündiges Erhitzen von Dimethylaminobenzoesäure mit Thionylchlorid. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wird es in weißen Blättchen vom Smp. 145—147° erhalten.

Das Chlorid ist sehr reaktionsfähig und gegen Luftfeuchtigkeit empfindlicher als Anissäurechlorid und hauptsächlich als Benzoylchlorid⁵⁾.

B. Analyse der Benzoylderivate⁶⁾.

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 Pum⁷⁾ ein Verfahren ausgearbeitet.

Die Substanz, etwa 0.5 g, wird durch zweistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr mit der zehnfachen Menge konzentrierter, mit Benzoesäure in der Kälte gesättigter Salzsäure verseift. Die Digestion wird im kochenden Wasserbad vorgenommen.

Nach 1—2stündigem Stehen 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 $\frac{1}{10}$ -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% zuviel 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 ausgefallenen Benzoesäure bestimmt.

¹⁾ B. **12**, 1943 (1879).

²⁾ Otto, Z. **1866**, 106. — Siehe dazu Knoevenagel, B. **41**, 3325, Anm. (1908).

³⁾ M. **22**, 109, 415, 777 (1901). — Siehe auch S. 720, 750.

⁴⁾ Zur Reinigung des Thionylchlorids destilliert man es langsam über Bienenwachs. Hans Meyer und Schlegl, M. **34**, 569 (1913).

⁵⁾ Staudinger und Endle, B. **50**, 1046 (1917).

⁶⁾ Über Verseifen empfindlicher Benzoylverbindungen siehe auch Wohl, B. **36**, 4144 (1903).

⁷⁾ M. **12**, 438 (1891).

Allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, in der verseiften Substanz, analog der Destillationsmethode bei Acetylbestimmungen, die mit Wasserdampf übergetriebene Benzoesäure zu titrieren [R. und H. Meyer¹⁾].

Ca. 0.5 g Substanz werden mit 30—50 ccm Alkohol (am besten Methylalkohol: siehe S. 674) und überschüssigem Ätzkali unter Rückflußkühlung verseift, nach dem Erkalten mit konzentrierter Phosphorsäurelösung oder glasiger Phosphorsäure angesäuert und hierauf mit Wasserdampf destilliert.

Im Anfang läßt man die Destillation langsam gehen und evtl. noch durch einen Tropftrichter Alkohol zufließen, damit das Verseifungsprodukt sich allmählich und krystallinisch ausscheidet und keine harzigen Produkte entstehen, die Benzoesäure einhüllen und ihre Übertreibung erschweren können.

Sobald 1—1½ l Wasser übergegangen sind, werden 150 ccm des nun folgenden Destillats gesondert aufgefangen, durch Titration auf Benzoesäure geprüft, und sobald diese nicht mehr nachweisbar ist, die Destillation abgebrochen.

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 Natriumphosphat²⁾.

Die vereinigten Destillate werden mit einer gemessenen Menge Lauge alkalisch gemacht und in einer Platin-, Silber- oder Nickelschale auf 100 bis 150 ccm konzentriert, dann kochend zurücktitiert.

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 $\frac{n}{10}$ -Lauge stellt man auf sublimierte, frisch geschmolzene Benzoesäure.

Das Eindampfen hat auf einer Spiritus- oder Benzinkochlampe zu erfolgen, damit keine schweflige oder Schwefelsäure in die Flüssigkeit gelange.

Scharf³⁾ 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 Vongerichten⁴⁾ 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 gewogen⁵⁾, evtl. nachdem der Äherrückstand im Trockenschrank auf 115—120°

¹⁾ B. 28, 2965 (1895). — R. Meyer und Hartmann, B. 38, 3956 (1905).

²⁾ Heller, B. 42, 2740 (1909). ³⁾ Diss. Leipzig (1903), 29.

⁴⁾ A. 294, 215 (1896). — Lockemann und Liesche, A. 342, 42 (1905).

⁵⁾ Scholl, Steinkopf und Kabacznik, B. 40, 392 (1907). — Scholl und Holdermann, B. 41, 2320 (1908). — Wunderlich, Diss. Marburg (1908), 62. — Sieburg, Arch. 251, 161 (1913).

(zum Wegsublimieren der Benzoesäure) erhitzt worden war, eine Kontrollwägung ausgeführt¹⁾.

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 Natrium-methylatlösung: Baisch, *Z. physiol.* **19**, 342 (1895) — mit Piperidin: Auwers und Eckardt, *A.* **359**, 257 (1908). — Siehe auch S. 675.

3. Acylierung durch andere Säurereste.

Da öfters die höheren Homologen der Fettsäuren, proportional dem steigenden Kohlenstoffgehalt, infolge höheren Siedepunkts leichter in das hydroxylhaltende Molekül eintreten oder besser krystallisierende Derivate geben, werden gelegentlich

Propionsäureanhydrid, Propionylchlorid, Valeriansäurechlorid²⁾, Buttersäurechlorid³⁾,

Buttersäureanhydrid⁴⁾⁵⁾, Isobuttersäureanhydrid, Isovaleriansäureanhydrid⁵⁾, Isovaleriansäurechlorid⁵⁾⁶⁾, Capronsäurechlorid⁵⁾, sowie Stearinsäureanhydrid, Stearinsäurechlorid⁵⁾⁷⁾, Palmitinsäurechlorid⁵⁾, Palmitin-, Stearin- und Salicylsäureester⁸⁾, Laurinsäurechlorid, Ölsäurechlorid⁵⁾⁶⁾, Brenzschleimsäurechlorid, andererseits aber auch

Opiansäure- und Phenyllessigsäurechlorid, Hippursäurechlorid⁵⁾, Zimtsäurechlorid⁸⁾⁹⁾, endlich Chlorkohlensäureester

zu Acylierungen benutzt.

Um zu propionylieren¹⁰⁾, erhitzt man die Substanz mit überschüssigem Propionsäureanhydrid 2 Stunden in der Druckflasche auf 100° oder einfach am Rückflußkühler¹¹⁾.

Man kann auch in offenen Gefäßen arbeiten¹²⁾, setzt dann aber gewöhnlich zur Einleitung der Reaktion einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu¹³⁾.

Mit Propionylchlorid haben Fortner und Skraup¹⁴⁾, indem sie mit äquimolekularen Mengen arbeiteten, den Schleimsäurediäthylester durch 2 stündiges Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbad und 24stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur in das Tetrapropionylderivat verwandelt⁵⁾.

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 Rückfluß-

¹⁾ v. d. Haar, *Arch.* **252**, 205 (1914).

²⁾ Erdmann, *B.* **31**, 357 (1898). — Brühl, *B.* **35**, 4037 (1902). — DRP. 182 627 (1907). — Wilke, *Diss. Halle* (1909), 30. ³⁾ Palomaa, *B.* **42**, 3875 (1909).

⁴⁾ Stütz, *A.* **218**, 250 (1883). — Hemmelmayr, *M.* **23**, 162 (1902). — Cohen, *Arch.* **246**, 512 (1908). — Reyhler, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **21**, 423 (1907), setzt noch Camphersulfosäure als Katalysator zu.

⁵⁾ Zuckerarten: Hess und Meßmer, *B.* **54**, 499 (1921). Man arbeitet bei -10 bis -15°, höchstens bei Zimmertemperatur.

⁶⁾ DRP. 182 627 (1906). — Zemplén und Lázló, *B.* **48**, 917 (1915).

⁷⁾ Siehe S. 696, Anm. 4. ⁸⁾ Gloth, *Diss. München* (1910), 47.

⁹⁾ 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). — Röhm ann, *Bioch.* **77**, 326 (1916).

¹⁰⁾ Anwendung der Pyridinmethode: Palomaa, *B.* **42**, 3875 (1909). — Hess und Meßmer, a. a. O.

¹¹⁾ Windaus und Schneckenburger, *B.* **46**, 2631 (1913).

¹²⁾ Windaus und Hauth, *B.* **39**, 4378 (1906). — Woodbridge, *Am. soc.* **31**, 1067 (1909). ¹³⁾ Groenewold, *Arch.* **228**, 177 (1890). ¹⁴⁾ *M.* **15**, 200 (1894).

kühlung erwärmt und allmählich etwas mehr als die berechnete Menge $n/_{10}$ -Kalilauge zufließen gelassen. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurde mit $n/_{10}$ -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.

Hess und Meßmer verseifen mit $n/_{5}$ -Schwefelsäure und titrieren dann mit Natronlauge.

Die Derivate der Buttersäure und der höheren Fettsäuren müssen mit Lauge verseift und durch eine Parallelprobe mit dem unacylierten Zucker der Mehrverbrauch an Lauge, der durch die Bildung von sauren Umwandlungsprodukten bedingt ist, als Abzugsposten bestimmt werden.

Derivate der Isobuttersäure können in ähnlicher Weise erhalten werden.

Zur Darstellung von Isobutyrylostruthin erhitzte beispielsweise Jassy¹⁾ je 3 g Ostruthin mit 10 g Isobuttersäureanhydrid 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 150° .

Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, läßt die anfangs ölarartige Masse erstarren, wäscht mit warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion aus, preßt ab und trocknet zwischen Fließpapier. Dann reinigt man durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

Stearinsäureanhydrid²⁾, Stearinsäurechlorid, Laurinsäurechlorid^{3) 4)}, sowie Palmitinsäurechlorid^{5) 6)} werden auch öfters 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 filtriert⁷⁾.

Quantitative Bestimmung flüchtiger Alkohole nach Grün und Wirth⁸⁾.

Ungefähr 0.5—1 g Substanz werden in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Fassungsraum eingewogen, wobei man natürlich Benetzen der Kolbenwand vermeidet. Substanzen, die Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol enthalten, wägt man in geschlossenen Gläschen. Man übergießt die Einwage mit einigen — höchstens 5—10 — Kubikzentimetern Laurinsäurechlorid⁹⁾, verschließt das Kölbchen mit einem Wattebausch und läßt $\frac{1}{2}$ —3 Stunden¹⁰⁾ auf dem Luftbad bei etwa 60° stehen. Hierauf versetzt man mit 50 ccm Wasser,

¹⁾ Arch. **228**, 551 (1890). ²⁾ Beckmann und Pleißner, A. **262**, 5 (1891).

³⁾ Auwers und Bergs, A. **332**, 201, 203 (1904). — Zemplén und László, B. **48**, 917, 920 (1915).

⁴⁾ Grün und Wirth, D. Öl- und Fett-Ind. **1921**, 145.

⁵⁾ Erdmann, B. **31**, 356 (1898). — Bergs, Diss. Greifswald (1903), 24.

⁶⁾ Sobbe, J. pr. (2) **77**, 510 (1908). — Zemplén und László, B. **48**, 919 (1915).

⁷⁾ DRP. 182 627 (1906). ⁸⁾ D. Öl- und Fett-Ind. **1921**, 145.

⁹⁾ Es ist übrigens gar nicht nötig, eine einheitliche Verbindung zu verwenden; es genügt auch ein Gemenge, wie z. B. von Laurin- und Myristinsäurechlorid, das man aus einer entsprechenden Fettsäurefraktion durch Behandlung mit Thionylchlorid erhält.

¹⁰⁾ Bei der Analyse primärer Alkohole genügt gewöhnlich halbstündige Einwirkung; in einigen Fällen, bei komplizierter gebauten, wie Geraniol, namentlich aber bei den sekundären Alkoholen, muß man bis zu 3 Stunden einwirken lassen. Versuche, in solchen Fällen, wie auch bei der Veresterung tertiärer Alkohole, durch Zusatz von Pyridin nachzuhelfen, ergaben keine günstigen Resultate.

schüttelt um und kocht bei aufgesetztem kurzen Steigrohr eine Minute auf. Nach dem Erkalten füllt man den Kolbeninhalt in einen $\frac{3}{4}$ -l-Scheidetrichter um, spült das Kölbchen dreimal mit je 10 ccm Äther, die man erst durch das Steigrohr laufen ließ, aus und gibt die Ätheranteile ebenfalls in den Scheidetrichter. Die wäßrige Schicht wird abgelassen, die ätherische Lösung noch einmal mit Wasser gewaschen und dann in den Titrierkolben abgefüllt. Der Scheidetrichter wird dreimal mit je 10 ccm Alkohol in den Titrierkolben ausgespült, wodurch die Substanz gleich im nötigen Ausmaß verdünnt wird. Man neutralisiert mit alkoholischer Kalilauge, setzt hierauf noch 25 ccm halbnormale alkoholische Lauge zu und verfährt weiter wie bei der Bestimmung der Verseifungszahl.

Der Opiansäure- ψ -ester ist das einzige krystallisierbare Säurederivat des Rhodinols¹⁾.

Eine allgemein anwendbare Methode, um Säurereste in hydroxylhaltige Substanzen einzuführen, haben Einhorn und Hollandt²⁾ angegeben. Ihre Methode fußt auf der Beobachtung von Kempf³⁾, 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 entstehen 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- β -Naphthol dargestellt. — Natürlich kann man auch die fertigen Säurechloride in Pyridinlösung reagieren lassen⁴⁾. (Siehe S. 688.)

Auch mit Chlorkohlensäureester kann man nach diesem Verfahren oder nach Schotten-Baumann acylieren⁵⁾. Namentlich Phenolcarbonsäuren, Phenolsulfosäuren⁶⁾, Amine⁷⁾, Oxyaldehyde, aliphatische Amino-carbon- und -sulfosäuren werden schon beim Schütteln der wäßrigen oder acetonischen⁸⁾ Lösungen ihrer Alkalisalze mit Chlorkohlensäureester acyliert.

Wenn man etwas größere Mengen der Carbomethoxyderivate darstellen will oder auf die Alkaliempfindlichkeit der Substanz Rücksicht zu nehmen hat, wird man nach folgendem Beispiel vorgehen⁹⁾:

Darstellung der Tricarbomethoxygallussäure. In die Woulfische Flasche (Fig. 295), die 80 g Gallussäure enthält, läßt man bei *b* einen ziemlich

¹⁾ Erdmann, B. **31**, 358 (1898).

²⁾ A. **301**, 100 (1898). — Einhorn und Mettler, B. **35**, 3639 (1902).

³⁾ J. pr. (2) **1**, 414 (1870).

⁴⁾ 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).

⁵⁾ 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, A. **391**, 347, 352 (1912). — E. Fischer und Freudenberg, B. **45**, 927 (1912). — E. Fischer und Pfeffer, A. **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. — DRP. 264 654 (1913).

⁶⁾ Dereser, Diss. Marburg (1915), 6, 17. ⁷⁾ Smith, Diss. Kiel (1914), 25.

⁸⁾ Hoesch, B. **46**, 887 (1913). ⁹⁾ E. Fischer, B. **41**, 2882 (1908).

starken Wasserstoffstrom eintreten, der bei *a* wieder austritt; durch den Trichter *c* läßt man 400—500 ccm kaltes Wasser und nach dem Aufschlännen der Säure durch Schütteln 2 Mol. Natriumhydroxyd in 2 n-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 $1\frac{1}{10}$ 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 5 n-Salzsäure gefällt.

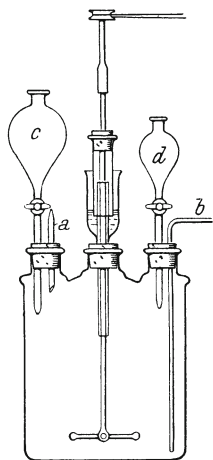


Fig. 295.

Darstellung von Carbomethoxyderivaten.

Die aliphatischen Oxysäuren lassen sich nach diesem Verfahren ebensowenig wie gewisse orthosubstituierte Phenolcarbonsäuren (Gentisinsäure, β -Resorecylsäure) carbomethoxylieren, wohl aber nach der zuerst bei der Salicylsäure¹⁾ 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 Methylkohlenensäure entstehen²⁾.

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 gehen z. B. E. Fischer und Strauß³⁾ folgendermaßen vor:

10 g Säure werden in einer dickwandigen Flasche mit 50 ccm trockenem, reinem Benzol übergossen und dann allmählich unter Schütteln mit 48 g ($7\frac{1}{2}$ Mol.) trockenem 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 evtl. erfolgte Ausscheidung von Krystallen löst, schüttelt mit 10 proz. Schwefelsäure aus, wäscht, filtriert und verdampft das Chloroform unter Minderdruck. Der krystalline Rückstand besteht aus dem gemischten Anhydrid der carbomethoxylierten Säure und der Methylkohlenensäure. Man löst in 180 ccm Aceton, fügt 4.5 ccm 25 proz. Kaliumbicarbonatlösung und ca. 90 ccm Wasser zu, verdünnt nach einstündigem Stehen mit viel Wasser, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt zweimal mit Essigäther 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 übrigens⁴⁾ auch durch Erhitzen der in Benzol gelösten Substanz mit Chlorkohlensäureester in Gegenwart von Calciumcarbo-

¹⁾ Am. P. 1 639 174 (1899). — E. Fischer, B. 46, 3256 (1913).

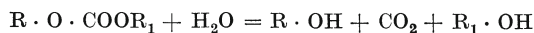
²⁾ E. Fischer und Straus, B. 47, 319 (1914). — E. Fischer und H. Fischer, B. 47, 768 (1914). — Vgl. DRP. 117 267 (1899) und Einhorn und Seuffert, B. 43, 2988 (1910). ³⁾ B. 47, 318 (1914).

⁴⁾ Syniewski, B. 28, 1875 (1895). — Weidel, M. 19, 229 (1898). — Rosauer, M. 19, 557 (1898). — Kaufler, M. 21, 994 (1900).

nat¹⁾ darstellen. In diesen Derivaten macht man dann eine Methoxylbestimmung.

Daniel und Nierenstein haben²⁾ die Carbalkyloxyderivate für die quantitative Bestimmung von Hydroxylen verwendet.

Die Methode hat speziell für die Gerbstoffchemie Bedeutung. Das Verfahren beruht auf der Verseifung von Carbalkyloxyderivaten:



und bietet den Vorteil, daß Verschiebungen und Aufspaltungen des Moleküls, wie sie bei der Darstellung anderer Gerbstoffderivate³⁾ vorkommen, dem Anschein nach nicht zu befürchten sind. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Wägen des bei der Verseifung entwickelten Kohlendioxyds.

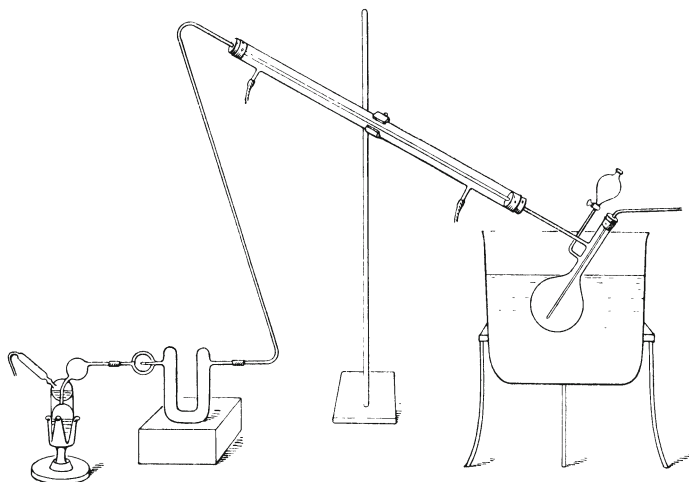


Fig. 296. Analyse der Carbomethoxyverbindungen.

Die Hydroxylbestimmung wird im vorstehenden Apparat (Fig. 296), dessen Anordnung aus der Zeichnung leicht zu entnehmen ist, ausgeführt. Wie eine Reihe von Versuchen ergeben hat, eignet sich 50 proz. 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) evtl. übergelagerte 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 mit der Hand in drei Portionen 50 ccm Pyridinlösung hinzufießen und setzt das Erwärmen (120° ist die Maximaltemperatur) und Einleiten von Luft während $\frac{3}{4}$ —1 Stunde fort. Im ganzen dauert die Bestimmung 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden.

Über Carbonate und Formylderivate der Phenole siehe die Literatur⁴⁾.

¹⁾ Weniger gut ist Alkalicarbonat, das auf die Ester verseifend wirken kann.

²⁾ B. **44**, 701 (1911).

³⁾ Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe. Stuttgart (1910), 34.

⁴⁾ Hinsberg, B. **23**, 2962 (1890). — Erdmann, B. **31**, 356 (1898).

Mit

Phenyllessigsäurechlorid

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 Thionylchlorid¹⁾.

Phenylchloroessigsäurechlorid.

Darstellung: Staudinger und Bereza B. **49**, 536 (1911).

Man acyliert nach der auf S. 660 beschriebenen Methode von Jacobs und Heidelberger.

Brenzschleimsäurechlorid

hat Baum²⁾ empfohlen, namentlich für die Acylierung mehrwertiger Phenole.

Baum bezeichnet die Einführung des Restes 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 damit nur unter einem gut wirkenden Abzug 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 Barytwasser³⁾.

In der Regel wird die Furoylierung (wo keine Schädigung des Hydroxyderivats durch Alkali zu befürchten ist) nach Schotten-Baumann durchgeführt.

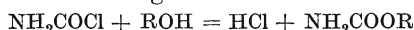
¹⁾ Hans Meyer, M. **22**, 427 (1901).

²⁾ Diss. Berlin (1903). — B. **37**, 2949 (1904).

³⁾ Jaffé und Cohn, B. **20**, 2312 (1887).

4. Darstellung von Urethanen mit Harnstoffchlorid.

Mit Harnstoffchlorid reagieren nach Gattermann¹⁾ hydroxyhaltige Verbindungen nach der Gleichung:



unter Bildung der schön krystallisierenden Urethane²⁾.

Man läßt am besten molekulare Mengen der Komponenten in ätherischer Lösung aufeinander einwirken. Die Reaktion verläuft meist schon beim Stehen bei Zimmertemperatur quantitativ, nur bei mehrwertigen Phenolen ist schwaches Erwärmen nötig.

In dem Reaktionsprodukt wird der Stickstoff, am besten als Ammoniak, bestimmt.

Größerer Überschuß an Säurechlorid ist zu vermeiden, weil er zur Bildung von Allophansäureestern:



führen könnte.

Darstellung von Harnstoffchlorid³⁾.

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 zolllangen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 50° erstarrt. Das Chlorid verflüchtigt sich schon bei 61—62° und polymerisiert sich bei längerem Stehen unter Abspaltung von Salzsäure zu Cyamelid, weshalb 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 Kauffmann⁴⁾ braucht man das höchst lästige Phosgen nicht zu isolieren, man leitet vielmehr das rohe, nach Erdmann⁵⁾ bereitete Gas durch mehrere mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, die das mitgebildete Sulfurylchlorid und Schwefelsäureanhydrid zurückhalten, dann direkt über den Salmiak.

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 ausgezogenem Hals 120 ccm 80 proz. Oleum in

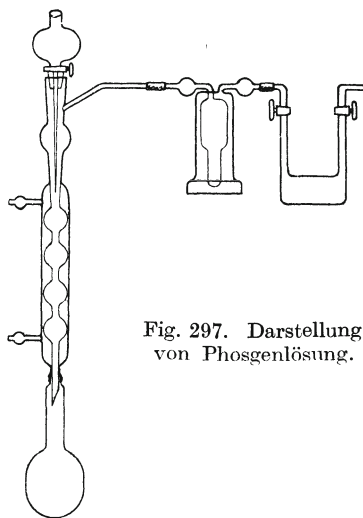


Fig. 297. Darstellung von Phosgenlösung.

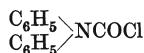
¹⁾ A. 244, 38 (1888). — Siehe auch Erdmann, B. 35, 1860 (1902).

²⁾ Beziehungen zwischen der Konstitution der Alkohole und der Geschwindigkeit der Urethanbildung: Agathe Lewandowsky, Diss. Berlin (1915).

³⁾ Gattermann und Schmidt, B. 20, 858 (1887). — Gattermann, A. 244, 30 (1888). ⁴⁾ A. 344, 70 (1905). ⁵⁾ B. 26, 1993 (1893).

der durch die Zeichnung (Fig. 297) erläuterten Weise so zugegeben, daß jeder Tropfen Anhydrid zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefaß herabfällt. Das in regelmäßigem Strom entwickelte Phosgen wird in ganz aus Glas geblasenen Waschflaschen mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gewaschen.

Auch substituierte Harnstoffchloride haben in vielen Fällen gute Dienste geleistet. So ist nach Erdmann und Huth¹⁾ das Diphenylharnstoffchlorid:



speziell für Rhodinol- (Geraniol-) Bestimmungen sehr geeignet. Ebenso bewährt es sich für die Charakterisierung des Furalkohols [Erdmann²⁾]. Man erhitzt 5 g Furalkohol mit 11.5 g Diphenylharnstoffchlorid und 6.5 g Pyridin eine Stunde im kochenden Wasserbad, trägt in heißes Wasser ein und läßt erkalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus Alkohol und Ligroin gereinigt. — Nerol wird gleichfalls als Diphenylcarbaminsäureester charakterisiert³⁾.

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 Stehen 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 Herzog⁴⁾ ist das Diphenylharnstoffchlorid übrigens ganz allgemein ein ausgezeichnetes Reagens für Phenole und deren Derivate, mit Ausnahme der freien Phenolcarbonsäuren⁵⁾.

Das Phenol wird mit der vierfachen Menge Pyridin und der molekularen Gewichtsmenge Diphenylharnstoffchlorid im Kölbchen mit Steigrohr eine Stunde 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 ent-

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 & 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).

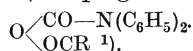
⁵⁾ Herzog und Hancu, B. **41**, 637 (1908). — Arch. **246**, 411 (1908). — Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2131 (1911). — Thoms und Baetcke, B. **45**, 3712 (1912).

sprechenden Urethane in besserer 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 im kochenden Wasserbad mit alkoholischer Kalilauge, treibt das 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.) resp. gemischte Säureanhydride



Die Analyse der Diphenylurethane gibt namentlich bei hochmolekularen Phenolen keinen sicheren 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 Hâncu²⁾ 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.

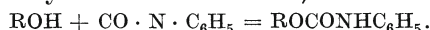
Nach ein bis höchstens zwei Tagen hat sich das Diphenylamin vollkommen klar abgesetzt und wird auf einem bei 30° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, wieder bei 30° getrocknet und gewogen.

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 Phenylisocyanat³⁾.

Durch Einwirkung molekularer Mengen Phenylisocyanat auf Hydroxylderivate entstehen Phenylcarbaminsäureester⁴⁾ nach der Gleichung:



Offt findet die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, in der Regel aber erhitzt man die berechneten Mengen der Komponenten im Kölb-

¹⁾ Herzog, B. D. pharm. Ges. **19**, 394 (1910).

²⁾ B. **41**, 638 (1908). ³⁾ Siehe auch S. 645.

⁴⁾ Hofmann, A. **74**, 3 (1850). — B. **18**, 518 (1885). — Snape, B. **18**, 2428 (1885). — W. Wislicenus, A. **308**, 233 (1890). — Knorr, A. **303**, 141 (1898). — Sack und Tollens, B. **37**, 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).

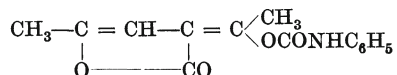
chen auf vorgewärmtem Sandbad rasch zum Sieden. Die eingetretene Reaktion wird unter Schütteln und geringem Erwärmen zu Ende geführt ¹⁾, evtl. noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt ²⁾.

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 offenen Kölbchen ist, zur Vermeidung der Bildung größerer Mengen von Diphenylharnstoff, die Dauer des Erhitzens tunlichst abzukürzen. Aus der zu einem weißen Brei erstarrten Masse entfernt man durch wenig absoluten Äther — gewöhnlich noch besser durch Benzol — etwas unangegriffenes Phenylisocyanat, wäscht nach dem Verjagen des Äthers oder Benzols mit kaltem Wasser und krystallisiert aus Alkohol, 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⁾.

Klages benutzt als Lösungsmittel Ligroin ⁹⁾; Weehuizen ¹⁰⁾ stellt die Urethane durch Erhitzen der Komponenten in einer hauptsächlich aus Decan und Undecan bestehenden Petroleumfraktion vom Sdp. 170—200° dar. Die Anwendung des Lösungsmittels bietet ihm zufolge folgende Vorteile:

1. Die Gegenwart von Wasser ist ausgeschlossen, so daß die Bildung von Diphenylharnstoff nicht zu befürchten ist;

2. sowohl die Terpenalkohole und Phenole wie auch Phenylisocyanat sind in der Petroleumfraktion löslich;

3. die Urethane sind darin schwer löslich, so daß sie sich daraus beim Abkühlen in schönen Krystallen absetzen.

Weehuizen löst 1 g des Terpenalkohols oder Phenols in etwa 6—10 ccm der Petroleumfraktion, fügt die nötige Menge Phenylisocyanat zu und läßt das Gemisch $\frac{1}{2}$ —1 Stunden kochen; zuweilen ist längeres Erhitzen notwendig. Einige der Phenylurethane sind auch in der siedenden Petroleumfraktion schwer löslich; man setzt in diesem Fall 10—20% des Volumens an absolutem Alkohol zu. In der Kälte scheiden sich die Urethane aus; zum Umkrystallisieren verwendet Weehuizen dieselbe Petroleumfraktion. Beim

¹⁾ Tesmer, B. **18**, 969 (1885). ²⁾ E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 21.

³⁾ B. **18**, 2428 (1885). ⁴⁾ Beckmann, A. **292**, 16 (1896).

⁵⁾ Ciamician und Silber, B. **43**, 1348 (1910). ⁶⁾ A. **303**, 141 (1899).

⁷⁾ Gumpert, J. pr. (2) **31**, 119 (1885); (2) **32**, 278 (1885).

⁸⁾ Knoevenagel, A. **297**, 141 (1897). ⁹⁾ B. **35**, 2263 (1902).

¹⁰⁾ Rec. **37**, 266, 355 (1918). — Ph. W. **56**, 299 (1918). — Schimmel & Co., B. **1919**, II, 140.

Eugenol empfiehlt es sich, die Reaktion in Benzin vom Sdp. 80—100° in der Kälte vorzunehmen und das Gemisch einige Tage im geschlossenen Gefäß stehen zu lassen; es scheiden sich dann die Krystalle des Eugenolphenylurethans aus. Man kann mit Hilfe von Phenylisocyanat auch Campher und Borneol trennen; beide Körper sind leicht löslich in der Petroleumfraktion; beim Kochen mit Phenylisocyanat bildet sich Bornylphenylurethan, das in der Kälte auskrystallisiert, während Campher nicht reagiert und bei Verwendung von genügend Lösungsmittel in Lösung bleibt. Mit Linalool und Geraniol wurden keine guten Ergebnisse erzielt; besonders bei Linalool bildete sich stets viel Diphenylharnstoff.

Klobb arbeitet in Benzollösung¹⁾, Maquenne²⁾ in Pyridinlösung. Die auf diese Art dargestellten Urethane der Zuckerarten können zur quantitativen Bestimmung der letzteren durch Wägung des Derivats dienen³⁾. Auch für die Reindarstellung von Alkoholen sind die Phenylurethane geeignet⁴⁾.

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). —

Vallée⁵⁾ empfiehlt als Katalysator metallisches Natrium. Zur Darstellung der Urethane werden die Komponenten in Benzollösung mit 1/2—1% Natrium kurze Zeit (15—30) Minuten auf dem Wasserbad erwärmt oder auch längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgedunstet und der Rückstand bis zum Festwerden über Paraffin unter Feuchtigkeitsabschluß aufbewahrt, auf Ton abgepreßt und umkrystallisiert⁶⁾.

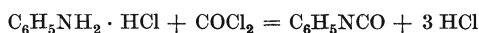
Darstellung von Phenylisocyanat⁷⁾.

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%.

Michael⁸⁾ destilliert je 50 g Phenylurethan mit 30 g Phosphorpentoxyd bei 100 mm (140—170°) aus einem Metallbad.

Nach einem patentierten Verfahren⁹⁾ kann man zweckmäßig auch folgendermaßen vorgehen: 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:



entstandene Salzsäure ab und destilliert dann.

¹⁾ Bull. (3) **35**, 741 (1906). ²⁾ Bull. (3) **31**, 854 (1904).

³⁾ Maquenne und Goodwin, Bull. (3) **31**, 430, 433 (1904).

⁴⁾ Bloch, Bull. (3) **31**, 49 (1904).

⁵⁾ Bull. (4) **3**, 185 (1908). — Thèse, Paris (1908), 81. — Tschugaeff und Glebko, B. **46**, 2752 (1913). — Ebenda Angaben über die Verwendung von Menthyl- und Fenchylisocyanat.

⁶⁾ Manchmal nützen auch diese „Aktivierungsmittel“ nichts: Abelmann, B. **43**, 1577 (1910). ⁷⁾ Goldschmidt, B. **25**, 2578, Anm. (1892).

⁸⁾ B. **38**, 22 (1905). ⁹⁾ DRP. 133 760 (1902).

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 $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NCO$.

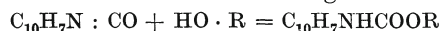
Gleich dem Phenylisocyanat liefert auch das, wie später¹⁾ ausgeführt wird, für die Abscheidung von Aminokörpern wichtige

6. α -Naphthylisocyanat

mit den Alkoholverbindungen, die in gewissen Fällen zu ihrer Identifizierung dienen können²⁾. 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 abzuschheidenden Substanz und verleiht der Verbindung gutes Krystallisationsvermögen.

Die Derivate entstehen nach der Gleichung:



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.

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 Stehen, 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 Darstellung³⁾ der Naphthylurethane der Terpenreihe läßt man das Gemisch der Komponenten entweder einige Tage lang stehen oder erhitzt einige Stunden 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 Terpeneol 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 Hocheder⁴⁾ auch zur Charakterisierung des Phytols benutzt.

Als Nebenprodukt entstand bei 281—282° schmelzender Dinaphthylharnstoff.

Die Naphthyl-derivate machen gelegentlich bei der Elementaranalyse Schwierigkeiten und liefern wesentlich zu niedrige Kohlenstoffwerte⁵⁾. Siehe übrigens Neuberg und Kansky, Bioch. **20**, 447, 449 (1909).

¹⁾ Siehe S. 932.

²⁾ Neuberg und Kansky, Bioch. **20**, 445 (1909). — Elze, Ch. Ztg. **34**, 538 (1910). — Neuberg und Hirschberg, Bioch. **27**, 339 (1910).

³⁾ Bericht von Schimmel & Co., **1906**, II, 38.

⁴⁾ A. **354**, 253 (1907). — Hämopyrrolidin: Willstätter und Asahina, B. **44**, 3707 (1911). ⁵⁾ Roure-Bertrand Fils, B. (2) **5**, 49 (1907).

7. Carboxäthylisocyanat $\text{OC} : \text{NCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ¹⁾.

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 verschlossenen 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 pulverige Beschaffenheit annimmt und das noch unangegriffene 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 letzteren 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 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.

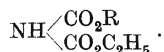
Gegen Wasser ist es äußerst empfindlich. Schon kurzes Stehen an feuchter Luft genügt, um es unter Abscheidung eines krystallinischen Produkts zu zersetzen. Dieses ist identisch mit dem bei 107° schmelzenden Carbonyldiurethan. Nachdem das Isocyanat (1 Molekül) zuerst 1 Molekül Wasser unter Bildung von Urethan aufgenommen hat, addiert dieses ein zweites Molekül Carboxäthylisocyanat.

Etwas weniger heftig, aber meist sehr glatt reagiert Carboxäthylisocyanat mit Alkoholen und Phenolen.

Die Substanz wird meist in einem indifferenten Lösungsmittel aufgelöst und mit dem Carboxäthylisocyanat, von dem zur Erzielung besserer 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.

¹⁾ Diels, B. **36**, 740 (1903). — Diels und Wolf, B. **39**, 686 (1906). — Jacoby, Diss. Berlin (1907). — Diels und Jacoby, B. **41**, 2397 (1908).

Bei dieser Reaktion entstehen mit Alkoholen und Phenolen die zum Teil sehr schön krystallisierenden gemischten Ester der Iminodicarbonsäure:



Diese Derivate können mittels der Äthoxybestimmungsmethode bequem analysiert werden. Siehe S. 901.

Nachweis von Alkoholen (auch tertiären) in Form von Allophanaten: Béhal, C. r. **168**, 945 (1919). — Schimmel & Co., Ber. 1920 (April-Oktober), 136.

8. Alkylierung der Hydroxylgruppe¹⁾.

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. (Siehe S. 892.)

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 Hydroxylgruppe²⁾.

Siehe hierüber S. 637.

Das dargestellte Produkt wird der Elementaranalyse unterworfen bzw. bei Nitrobenzylderivaten eine Stickstoff- oder Nitrobestimmung vorgenommen.

10. Einwirkung von Natriumamid siehe S. 621.

11. Darstellung von Dinitrophenyläthern³⁾.

Die leichte Beweglichkeit des Chlors im 1-Chlor-2.4-Dinitrobenzol ermöglicht die Bildung der verschiedensten Dinitrophenyläther. Man löst das Chlor-dinitrobenzol in dem 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 Landau⁴⁾ 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 Zerewitinoff⁵⁾.

Nachdem schon Hibbert und Sudborough⁶⁾ die Tschugaeffsche Reaktion⁷⁾ zu einer quantitativen auszugestalten versucht hatten, ist von Zerewitinoff⁸⁾ ein recht allgemein anwendbares Verfahren ausgearbeitet worden.

¹⁾ Siehe S. 628. — Über Phenoläther aus Kohlensäureestern: Einhorn, B. **42**, 2237, 2772 (1909). — DRP. 224 160 (1910).

²⁾ Siehe auch Haase und Wolfenstein, B. **37**, 3231 (1904).

³⁾ Willgerodt, B. **12**, 762 (1879); siehe auch Vongerichten, A. **294**, 215 (1896). — DRP. 75 071 (1894); 76 504 (1894). — Werner, B. **29**, 1151, 1156 (1896).

⁴⁾ Diss. Zürich (1905), 24.

⁵⁾ Anwendung zur Wasserbestimmung: Zerewitinoff, Z. anal. **50**, 680 (1911).

⁶⁾ B. **35**, 3912 (1902). — Proc. **19**, 285 (1904). — Soc. **95**, 477 (1909).

⁷⁾ Siehe S. 612.

⁸⁾ B. **40**, 2023 (1907); **41**, 2223 (1908); **43**, 3590 (1910); **47**, 1659 (1914). — Windaus, B. **41**, 618 (1908). — Oddo, B. **44** 2040 (1911). — Herrmann und Wächter, B. **49**, 1663—1667 (1916). — Herrmann, Arch. **258**, 203, 205 (1920). — Herzig.

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 ¹⁾.

Das käufliche Präparat wird mit Bariumoxyd 7—10 Tage stehen gelassen, unter Feuchtigkeitsabschluß destilliert und in gut verschlossenen, hohen ²⁾ Flaschen über Bariumoxyd aufgehoben.

Es bildet mit magnesiumorganischen Verbindungen Komplexe, etwa von der Zusammensetzung:



die beim Zusammentreffen mit hydroxylhaltigen Substanzen ganz ebenso wie das freie $CH_3 \cdot MgJ$ reagieren. — Nur bei längerem Stehen oder Erhitzen reagiert auch das Pyridin unter Gasentwicklung mit.

Zur Herstellung von Methylmagnesiumjodid ³⁾ werden 100 g ganz trockner, über Natrium destillierter Amyläther oder Pyridin ⁴⁾, 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.

¹⁾ Zerewitinoff, B. **47**, 2417 (1914). — Es wird auch gelegentlich Anisol, Phenetol, Xylol und Mesitylen benutzt, aber ohne sonderliche Vorteile. Dagegen haben sich Mischungen von Pyridin mit Anisol oder Xylol bewährt. Krellwitz, Diss. Freiburg i. Br. (1914), 30, 31, 32. — Über die Anwendung von Äthyläther siehe Hess, B. **48**, 1970, 1972 (1915).

²⁾ Damit beim Ausgießen des Pyridins kein Bariumhydroxyd mit herausgelangt, was sorgfältig vermieden werden muß. ³⁾ Oddo benutzt Äthylmagnesiumjodid.

⁴⁾ Käufliches Produkt von Kahlbaum (Pyridin I).

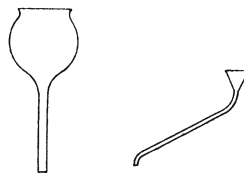


Fig. 298. Fig. 299.

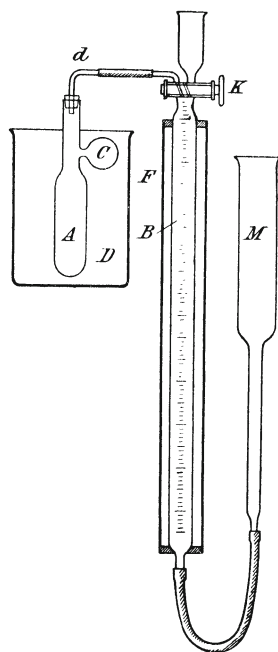


Fig. 300.

Bestimmung von Hydroxylgruppen nach Tschugaeff und Zerewitinoff.

Die Bestimmung ¹⁾ selbst wird in einem Apparat (Fig. 300) ausgeführt, der im wesentlichen aus 2 Teilen besteht: 1. aus einem Gefäß *A*, in dem sich die Reaktion abspielt, und 2. aus einem Apparat, der nach dem Typus des Lungeschen Nitrometers hergestellt ist.

Damit richtige Resultate erhalten werden, müssen Apparat und Reagenzien vollkommen trocken sein. *A* wird dadurch getrocknet, daß man etwa 15 Minuten einen trockenen Luftstrom hindurchleitet.

A wird in der Klammer des Stativs in vertikaler Lage befestigt und durch einen Trichter (Fig. 298) die Substanz aus einem kleinen Reagensgläschen eingeführt. Das Gewicht der 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 letzteren 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, so daß die Lösung nicht in die Kugel *C* hineinkommen kann. Mit Hilfe des Fig. 299 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 wieder Atmosphärendruck herzustellen, nimmt man für einen Augenblick den Zweiweghahn *K* heraus. 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 Stativkammer. Wenn der Apparat in solche Lage gebracht ist, vermischt man sofort das Methylmagnesiumjodid mit der Lösung. Dazu nimmt man *A* 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 lebhaftes 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 weiteren Berechnung zugrunde legen. Falls Amylätber angewendet wird, erfolgt keine Volumvergrößerung und das

¹⁾ Gewichtsanalytische Bestimmung: Oddo, B. 44, 2048 (1911).

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.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen wird nach der Formel:

$$x = (\% \text{ OH}) = \frac{0.000719 \cdot V \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.0764 \frac{V}{S}$$

berechnet, in der 0.000 719 das Gewicht von 1 cem Methan bei 0° und 760 mm bedeutet; 16 ist das Molekulargewicht von CH₄, 17 das von OH; V das Volumen des Methans auf 0° und 760 mm reduziert und in Kubikzentimetern ausgedrückt; S das Gewicht der Substanz in Grammen.

Bei krystallwasserhaltigen Substanzen reagieren beide Wasserstoffatome des Wassers und müssen entsprechend in Rechnung gestellt werden.

Die Formel lautet in diesem Fall:

$$x = (\% \text{ H}) = \frac{V \cdot 0.000719 \cdot 100}{16 \cdot S} = 0.00449 \frac{V}{S}$$

Wenn man die Bestimmung in einem indifferenten Gas ausführen will, was aber kaum jemals notwendig sein wird, so wird A (Fig. 300) 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.

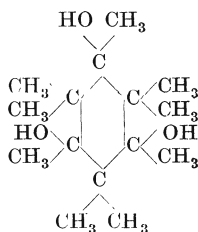
Recht bequem erscheint die Anwendung der Methode zur Bestimmung der Hydroxyle in Säuren. Kombiniert man nämlich die Resultate der Hydroxylbestimmung mit den Ergebnissen der Titration, so erhält man sofort alle Daten zur Berechnung der Basizität (Carboxylzahl) und der Atomigkeit (Carboxyl- + Alkoholhydroxylzahl) der betreffenden Säure.

Zu den Vorzügen der Methode gehört auch der Umstand, daß sich die Reaktion zwischen magnesiumorganischen Verbindungen und hydroxylhaltigen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur und in Abwesenheit von stark wirkenden Reagenzien abspielt, ein Vorzug, welcher z. B. der Acetylierungsmethode nicht zukommt. Aus diesem Grund ist die Möglichkeit sekundärer Prozesse (z. B. der Anhydrierung 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 Grignard'schen Reagens:



gegen Essigsäureanhydrid, Diazomethan, Phenylisocyanat, Dimethylsulfat und Benzoylchlorid vollkommen resistent¹⁾; nach der Methode von Zerewitinoff werden aber alle drei Hydroxylwasserstoffe quantitativ in Reaktion gebracht²⁾.

Schließlich sei bemerkt, daß der zur Hydroxylbestimmung benutzte Amyläther³⁾ aus den Rückständen leicht regeneriert werden kann. 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.

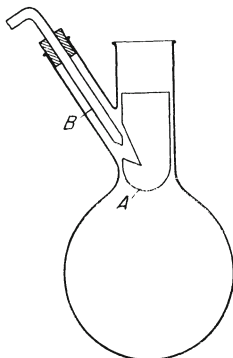


Fig. 301. Apparat von Nierenstein und Spiers.

Nach dieser Methode können auch Sulphydrylgruppen (S. 1094), Imid- und Amingruppen⁴⁾ bestimmt werden, und überhaupt alle „aktiven“ Wasserstoffatome⁵⁾.

Nierenstein und Spiers⁶⁾ haben den Apparat in der durch Fig. 301 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⁾ Herzig und Erthal, M. **32**, 505 (1911). ²⁾ Herzig, M. **35**, 74 (1914).

³⁾ Darstellungsmethode für Amyläther: Schroeter und Sondag, B. **41**, 1922 (1908). — DRP. 200 150 (1908).

⁴⁾ 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, A. **404**, 295 (1914).

⁵⁾ Zerewitinoff, B. **41**, 2233 (1908); **42**, 4806 (1909); **43**, 3590 (1910).

⁶⁾ B. **46**, 3152 (1913).

Zweites Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Carboxylgruppe¹⁾.

Erster Abschnitt.

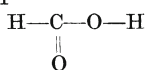
Qualitative Reaktionen der Carboxylgruppe.

1. Nachweis des Vorhandenseins einer Carboxylgruppe.

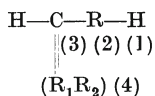
Der qualitative Nachweis einer freien Carboxylgruppe ist nicht immer leicht zu führen. Charakterisiert ist diese Gruppe vor allem durch das leicht bewegliche, ionisierbare Wasserstoffatom, das leicht durch positive Reste vertreten werden kann (Salzbildung, Esterbildung), sowie durch die Fähigkeit des 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

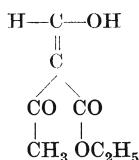


von negativen Resten (RR_1R_2) in den zum Wasserstoff relativen Stellungen

2, 3 und 4

bestimmend.

Daher sind auch nach Claisen²⁾ die Oxymethylenverbindungen vom Typus des Oxymethylenacetessigesters:



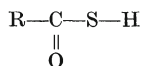
Säuren, von der Stärke der Essigsäure.

¹⁾ Über die Konstitution der Carboxylgruppe: Oddo, *Atti Linc.* (5) **15** II, 500 (1906). — Smedley *Proc.* **25**, 16 (1909). — Soc. **95**, 231 (1909). — Redgrove, *Ch. News* **99**, 109 (1909). — Hantzsch, *B.* **50**, 1422 (1917).

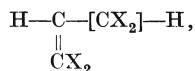
²⁾ *A.* **297**, 14 (1897). — Vgl. Knorr, *A.* **293**, 70 (1896).

Ist in (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.

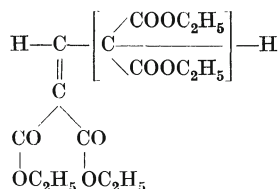
Daß auch der Sauerstoff der Hydroxylgruppen durch andere negative Elemente oder Atomgruppen vertreten werden kann, ohne daß der Säurecharakter der Substanz verschwindet, geht aus dem Verhalten der Thiosäuren:



und der Methenylverbindungen:

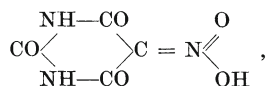


z. B. des Dicarboxyglutaconsäureesters:

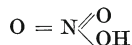


hervor.

Analog besitzt die Nitrobarbitursäure:

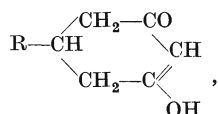


wie Claisen hervorhebt, nach Hollemans Untersuchungen etwa die Stärke der Salzsäure, was leicht verständlich erscheint, wenn man sie als Derivat der Salpetersäure:



auffaßt.

Andere Substanzen von Säurecharakter¹⁾ sind die Hydroresorcine²⁾:

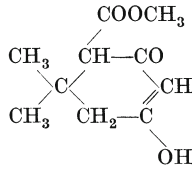


bei denen überdies noch eine Steigerung der sauren Eigenschaften durch den Ringschluß, gegenüber den acyclischen β -Diketonen usw., zu konstatieren ist.

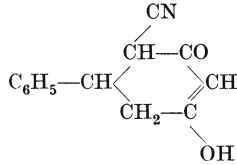
Während Hydroresorcin und seine Homologen etwas schwächer sind als Essigsäure, repräsentieren die Ester und Nitrile der Hydroresorcylsäuren, z. B. Dimethylhydroresorcylsäuremethylester:

¹⁾ Über Heterohydroxylsäuren siehe S. 737.

²⁾ Vorländer, A. **294**, 253 (1896); **308**, 184 (1899). — B. **34**, 1633 (1901).



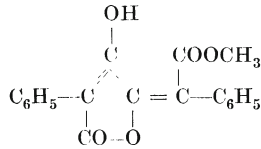
und das Nitril der Phenylhydroresorcyssäure:



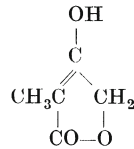
sehr starke Säuren.

Ferner sind auch die Oxy lactone¹⁾ als „Säuren“ aufzufassen, so z. B.

Vulpinsäure:

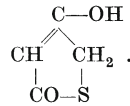
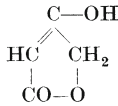


Tetrinsäure:



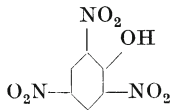
und besonders deren Stammsubstanz,

Tetronsäure²⁾: sowie Thiotetronsäure³⁾:

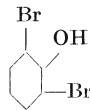


Schließlich sind hier noch die in den Orthostellungen negativ substituierten Phenole anzuführen, welche, wie:

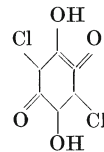
Pikrinsäure:



oo-Dibromphenol:



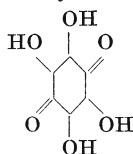
Chloranilsäure:



¹⁾ Möller und Strecker, A. **113**, 56 (1860). — Spiegel, A. **219**, 1 (1883). — Hantzsch, B. **20**, 2792 (1887). — Moscheles und Cornelius, B. **21**, 2603 (1888). — Brecht, A. **256**, 318 (1890). — Wolff, A. **288**, 1 (1895); **291**, 226 (1896). — Wislicenus und Beckhann, A. **295**, 348 (1897). — Hoene, Diss. Kiel (1904), 37.

²⁾ Auch das Anilid, Semicarbazon, Oxim und Hydrizon der α -Acetyltetronsäure sind sauer und lösen sich in Soda und Ammoniak. Benary, B. **42**, 3912 (1909); **43**, 1065 (1910).

³⁾ Benary, B. **46**, 2107 (1913).

Tetraoxychinon¹⁾:

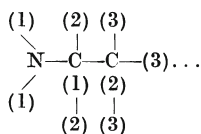
sich in vielen Stücken wie echte starke Säuren verhalten.

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 andere als carboxylhaltige Substanzen ein bewegliches, ionisierbares Wasserstoffatom aufweisen, gibt es andererseits echte Carbonsäuren, deren acider Charakter mehr oder weniger maskiert ist. Es sind dies namentlich verschiedene Arten von Aminosäuren, für deren Verhalten sich nach Hans Meyer²⁾ folgende Regeln aufstellen lassen:

Die Größe der Acidität der verschiedenen Gruppen von Aminosäuren, gemessen an der Menge Alkali, 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 durchweg neutral oder äußerst schwach sauer (primäre und 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 Aminosäuren und die Pyridin- (Chinolin-, Isochinolin-) Derivate³⁾. Der Säurecharakter der beiden letzteren 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.

¹⁾ Nietzki und Benckiser, B. **18**, 1837 (1885). — Siehe auch S. 737.

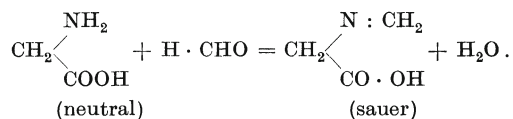
²⁾ M. **21**, 913 (1900); **23**, 942 (1902). — Müller, Diss. Halle (1905), 26, 30. — Über die Affinitätskonstanten der Aminosäuren siehe noch Winkelblech, Z. phys. **36**, 546 (1901) und Veley, Proc. **22**, 313 (1906). — Soc. **91**, 153 (1907). — Hier auch Angaben über das Verhalten von Aminosulfosäuren.

³⁾ Mit Ausnahme der γ -Aminopyridincarbonsäuren. Siehe Hans Meyer, M. **21**, 913 (1900); **23**, 942 (1902). — Kirpal, M. **29**, 229 (1908). — Kirpal und Reimann, M. **38**, 254 (1917). — Aminotetralolcarbonsäure: Schroeter, A. **426**, 151 (1922).

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 (α -Phenylglycin, Asparagine).

Um in derartigen Substanzen den Einfluß der basischen Gruppen zu eliminieren, benutzt man nach Schiff¹⁾ Formaldehyd, der mit den Aminosäuren Methylenverbindungen bildet, die sich glatt titrieren lassen.

Die Reaktion²⁾ verläuft z. B. für Glykokoll in folgender Weise:



Die Schwierigkeiten, die sich aber auch dann noch beim Titrieren ergeben, fassen König und Großfeld³⁾ wie folgt zusammen: Das Verfahren ist zunächst nur anwendbar für neutrale Aminosäuren; viele Aminosäuren reagieren aber nicht ganz neutral, sondern gegen Phenolphthalein sauer. Andererseits sind die Methylenverbindungen offenbar schwächere Säuren als Phenolphthalein, denn bei der Titrierung mit diesem Endanzeiger tritt der Umschlag zu früh ein⁴⁾, man muß folglich weiter als bis zur beginnenden Rötung titrieren⁵⁾. Ferner verhalten sich Ammoniumsalze wie die Aminosäuren, weil das Ammoniumion durch Formaldehyd in Hexamethylentetramin verwandelt wird, der entsprechende Säurerest also in freie Säure übergeht. Schließlich wirken schwache anorganische Säuren, wie Kohlensäure und Phosphorsäure, störend beim Titrieren. Die Wirkung der letzteren wird durch Zugabe von Bariumhydroxyd und Bariumchlorid ausgeschaltet.

König und Großfeld empfehlen folgende Arbeitsweise: 50 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in einem 100-ccm-Meßkolben mit 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0.5 g in 100 ccm 50 proz. Alkohol) und 10 ccm 20 proz. Bariumchloridlösung versetzt. Hierauf wird gesättigte Barytlauge bis zur Rotfärbung und dann noch ein Überschuß von etwa 5 ccm hinzugefügt. Nach dem Auffüllen auf 100 ccm läßt man 15 Minuten stehen; dann filtriert man durch ein trocknes Filter.

50 ccm des rot gefärbten Filtrats neutralisiert man möglichst genau gegen Lackmuspapier bis zur violetten Farbe. Der Umschlag ist nicht sehr scharf; die Endergebnisse sind dennoch ausreichend genau. Man gibt 20 ccm 30- bis 40 proz. Formalinlösung hinzu, die bis zur schwachen Phenolphthalein-Rosafärbung neutralisiert ist; dann titriert man die Flüssigkeit mit carbonatfreier

¹⁾ A. **310**, 25 (1900); **319**, 59, 287 (1901); **325**, 348 (1902). — H. und A. Euler, Ark. f. Kemi **1**, 347 (1904). — Sörensen, Bioch. **7**, 45, 407 (1908). — Frey und Gigon, Bioch. **22**, 309 (1909). — Henriques, Z. physiol. **60**, 1 (1909). — Henriques und Sörensen, Z. physiol. **63**, 27 (1909); **64**, 120 (1909). — Yoshida, Bioch. **23**, 239 (1910). — Henriques und Gjaldbak, Z. physiol. **75**, 363 (1911). — Jodidi, Iowa Agr. Expt. Sta. Res. Bull. **1**, 3 (1911). — Am. soc. **33**, 1226 (1911); **34**, 94 (1912). — Fellmer, Diss. Heidelberg (1912). — Benedict und Murlin, J. Biol. Ch. **16**, 385 (1913). — Micko, Z. Unt. Nahr. Gen. **27**, 493 (1914). — Abderhalden, Z. physiol. **96**, 8 (1915). — Shoule und Mitchell, Am. Soc. **42**, 1265 (1920). — Mestrézat, J. pharm. chim. (7) **23**, 137 (1921).

²⁾ Siehe dazu Grünhut, Z. anal. **56**, 116 (1917).

³⁾ Z. Unt. Nahr. Gen. **27**, 508 (1914).

⁴⁾ Böttger, Stand und Wege der analytischen Chemie. Stuttgart (1911), 32.

⁵⁾ Siehe dazu auch Jodidi, Am. soc. **40**, 1031 (1918).

$\frac{n}{5}$ -Natronlauge bis zur Farbenstärke einer Vergleichslösung. Letztere wird in folgender Weise bereitet: 50 ccm ausgekochtes Wasser werden mit 20 ccm Formalinlösung und 5 ccm $\frac{n}{5}$ -Natronlauge, sowie 1 oder 2 ccm der Phenolphthaleinlösung versetzt und mit $\frac{n}{5}$ -Salzsäure auf schwach rosa titriert; dann werden noch 3 Tropfen $\frac{n}{5}$ -Barytlauge zugegeben, so daß starke Rotfärbung eintritt. Ist beim Titrieren der Formol-Aminosäurelösung dieselbe Farbe erreicht, so gibt man noch einige Kubikzentimeter Lauge zu und wieder so viel Salzsäure, daß die Farbe schwächer als die der Vergleichslösung erscheint. Schließlich wird abermals Lauge zugefügt, bis die Farbe wieder erreicht ist. Die Differenz der insgesamt verbrauchten Kubikzentimeter Lauge und Säure entspricht dem „Formolstickstoff“ (1 ccm = 0.0028 g). Ist Ammoniak vorhanden, so muß es nach einem der bekannten Verfahren (z. B. Destillieren mit Magnesia) bestimmt und sein Stickstoffgehalt vom gefundenen Formolstickstoff abgezogen werden; die Differenz entspricht dem Aminosäurestickstoff.

Titration von Iminosäuren: Clementi, Atti Linc. (5) 24, I, 352 (1915). — Mikrotitration: Atti Linc. (5) 24, II, 51, 102 (1915).

Titration der Aminosäuren in alkoholischer Lösung S. 968.

Bestimmung des Formaldehyds¹⁾.

Die Methylengruppe in den Methylenaminosäuren läßt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren quantitativ als Formaldehyd abspalten und dann nach der Methode von Romijn²⁾ titrieren.

Eine bestimmte Menge der Methylenaminosäure — 0.1—0.3 g — wird in einem Kjeldahlkolben mit 50 ccm Wasser und 10—20 ccm 50 proz. Phosphorsäure übergossen und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis ein Tropfen des Destillats sich mit fuchsinschweflicher Säure nicht mehr rot färbt. Durch eine kleine Flamme wird verhindert, daß sich die Flüssigkeitsmenge in dem Kolben vergrößert. Aller Formaldehyd ist abgetrieben, wenn ungefähr 1 l Destillat übergegangen ist.

2. Reaktionen der Carboxylgruppe, die durch die Beweglichkeit des Wasserstoffs bedingt sind.

A. Salzbildung. Die meisten Carbonsäuren bilden mit den stärkeren 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. (Siehe S. 734.)

Da die Carbonsäuren lösliche Alkalisalze zu geben pflegen und stärker sind als Kohlensäure, lösen sie sich meist in verdünnter wäßriger Soda unter Aufbrausen³⁾ und werden andererseits aus Lösungen ihrer Alkalisalze durch Kohlensäure nicht sofort gefällt. Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich im allgemeinen von den Phenolen⁴⁾.

¹⁾ Franzen und Fellmer, J. pr. (2) 95, 301 (1917). ²⁾ Siehe S. 878.

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 kohlensaurem Natrium reichlich aufgenommen. Fulda, M. 20, 715 (1899). — Siehe übrigens S. 43, 638 und 775. Ferner van der Haar, B. 54, 3143 (1921).

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 letzterem ganz wenig Pyridin, so tritt schnell Lösung ein¹⁾.

B. Esterbildung. Über die einzelnen Methoden der Esterifikation siehe S. 628 und 743. Im allgemeinen sind die Carbonsäuren sowohl durch Mineralsäuren und Alkohol als auch durch Einwirkung von Halogenalkyl, Diazomethan, Dimethylsulfat usw. esterifizierbar.

Gewöhnlich wird man Methylester, als die am leichtesten zugänglichen und höchstschmelzenden darstellen. Reich empfiehlt die meist sehr charakteristischen p-Nitrobenzylester²⁾. p-Nitrobenzylbromid, erhalten durch Erwärmen von p-Nitrotoluol mit Brom im geschlossenen Rohr auf 125—130° (Brom wird in 2 Teilen zugesetzt) in Form rein weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 99°, gibt, mit den Alkalisalzen der Säuren in 63proz. Alkohol gekocht, die Ester, die durch Umkrystallisation aus mehr oder weniger verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Aminosäuren lassen sich nur durch „saure“ Reagenzien verestern, während man aus den Salzen die stickstoffalkylierten Säuren³⁾ 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). Andererseits 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. 747.

Auch in bezug auf Esterbildung unterscheiden sich die Carbonsäuren in nichts von den anderen 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 Hydroresorcinen⁴⁾ unterscheiden lassen. Über das kryoskopische Verhalten der Phenole siehe S. 639.

D. Über Leitfähigkeitsbestimmung siehe S. 757.

Über Unterscheidung von Carboxyl- und Enolgruppe in der Tetronsäurereihe siehe Wolff, A. 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 anderer charakteristischer Derivate (Amide, Anilide, Ester, Anhydride usw.) bilden, ist nach dem von Hans Meyer ausgearbeiteten Thionyl-

¹⁾ E. Fischer und Freudenberg, A. 372, 55 (1910).

²⁾ Am. Soc. 39, 124 (1917).

³⁾ Hans Meyer, M. 21, 913 (1900). — Siehe auch S. 754.

⁴⁾ Vorländer, A. 294, 257 (1896).

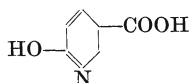
chloridverfahren mit minimalen Substanzmengen ausführbar. Siehe hierzu S. 693.

Die Anwendbarkeit des Thionylchlorids ist eine ganz allgemeine, nur sind folgende Punkte zu beachten:

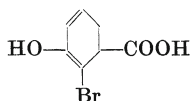
Dicarbonsäuren, die eine normale Kohlenstoffkette von 4 oder 5 Gliedern enthalten, deren Enden die Carboxyle bilden, geben Säureanhydride; fumaroide Formen werden aber nicht umgelagert, sondern in die Chloride verwandelt.

Thionylchlorid reagiert weder mit der Aldehyd- noch mit der Keton- oder Alkoxygruppe; man kann daher mittels desselben auch Aldehyd- und Ketonsäuren¹⁾ sowie Estersäuren in die Säurechloride verwandeln.

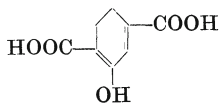
Säuren mit konjugierten Doppelbindungen, an deren einem Ende sich die Carboxylgruppe, an deren anderem Ende sich Hydroxyl oder Carboxyl befinden (z. B. Muconsäure, Paraoxybenzoesäure), reagieren nur dann, wenn sich in der Stellung (3) vom Carboxyl eine negativierende Gruppe befindet, z. B.:



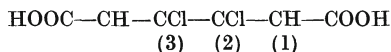
α -Oxynicotinsäure.



m-Brom-p-Oxybenzoesäure.



Oxyterephthalsäure.



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.

Auf diese Weise ist z. B. das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in den Naphthensäuren bewiesen worden²⁾.

Über den Abbau der Säureamide siehe S. 1013.

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 Meyer³⁾], Phosphorpentachlorid [Krafft und Stauffer⁴⁾] oder Phosphortrichlorid [Aschan⁵⁾] 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.

¹⁾ Aromatische α -Ketonsäuren (Phthalonsäure, Benzoylameisensäure) gehen indessen dabei in Derivate der um ein C-Atom ärmeren Säuren (Phthalsäure, Benzoesäure) über, und die Brenztraubensäure und deren aliphatische Derivate werden von Thionylchlorid überhaupt nicht angegriffen (Hans Meyer). — Tetrahydropiperinsäure und Thionylchlorid: Eberlein, Diss. Göttingen (1914), 56.

²⁾ Kozicki und Pilat, Petroleum **11**, 310 (1916).

³⁾ M. **22**, 415 (1901). — Ein Beispiel auch Schimmel & Co., B. **1909**, I, 99.

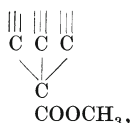
⁴⁾ B. **15**, 1728 (1882). ⁵⁾ B. **31**, 2344 (1898).

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 gehen zu lassen. Der Ester, und zwar am besten der Methyl ester (Hans Meyer), wird in einer verschließbaren Flasche mit konzentriertem oder wäßrig-alkoholischem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bis zur Beendigung der Reaktion stehen gelassen¹⁾.

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 verseift²⁾.

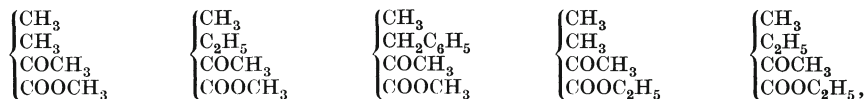
Die einschlägigen Verhältnisse lassen sich nach Hans Meyer³⁾ folgendermaßen charakterisieren:

Während im allgemeinen die Ester der Carbonsäuren durch wäßriges Ammoniak glatt in Säureamide verwandelt werden, verhalten sich Verbindungen vom Typus:

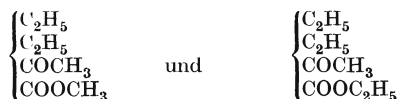


in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit drei Kohlenwasserstoffresten verbunden ist, einerlei ob der betreffende Alkylrest der Fettreihe oder der aromatischen Reihe angehört, völlig indifferent.

Ist eine dieser Valenzen durch $-\text{CO}-\text{CH}_3$ 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:

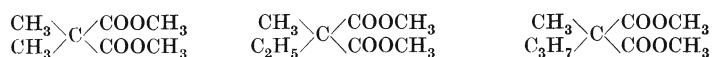


während die Verbindungen:



absolut indifferent sind.

In der Malonsäurereihe werden:

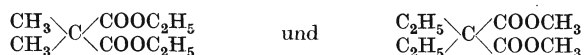


quantitativ in Amide verwandelt, während:

¹⁾ Siehe auch Bockmühl, Diss. Heidelberg (1909), 33.

²⁾ E. Fischer und Dilthey, B. **35**, 844 (1902). — Hans Meyer, B. **39**, 198 (1906). — M. **27**, 31 (1906); **28**, 1 (1907). — Buchner und Schottenhammer, B. **53**, 866 (1920).

³⁾ Verh. Ges. Naturf. f. 1906, S. 145.



ganz unangegriffen bleiben¹⁾.

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). — Preiswerk, Hel. 2, 647 (1919).

Über die Umkehrbarkeit der Reaktion Säureester + Ammoniak = Säureamid + Alkohol und über Arbeiten mit alkoholischer Ammoniaklösung siehe Hofmann, B. 4, 268 (1871). — Cahours, C. r. 76, 1387 (1873). — Bonz, Z. phys. 2, 865 (1888). — Kirpal, M. 21, 959 (1900). — Acree, Am. 41, 457 (1909). — Reid, Am. 41, 483 (1909); 45, 38 (1911).

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 ist²⁾.

C. Säureanilide³⁾ und Toluide⁴⁾ sowie

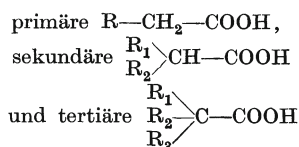
D. Säurehydrazide werden auch gelegentlich zur Charakterisierung von Carbonsäuren verwendet. Sie werden ebenfalls aus den Chloriden oder Estern erhalten⁵⁾, die Anilide oft schon durch Kochen der Säure mit Anilin, evtl. unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure⁶⁾.

4. Abspaltung der Carboxylgruppe.

Viele Säuren gehen 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 CO₂ 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 α-Carbonsäuren des Pyridins, β-Naphthol-α-carbonsäure, Trinitrobenzoesäure usw. Die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe kann daher zur Entscheidung vonstellungsfragen herangezogen werden, wie noch näher ausgeführt werden wird.

Einteilung der Säuren.

Man kann die Carbonsäuren ähnlich wie die Alkohole als:



¹⁾ Der Äthanhexacarbonsäureäthylester läßt sich weder durch alkoholisches Ammoniak bei 150° noch durch verflüssigtes Ammoniak amidieren. Methantricarbonsäureester wird in Malonamid und Urethan gespalten. Philippi, Hanusch und Wacek, B. 54, 897 (1921).

²⁾ Decker, A. 395, 282 (1912).

³⁾ Farbenreaktionen der Anilide: S. 1048.

⁴⁾ Scudder, Am. 29, 511 (1903). — Anilinsalze: Liebermann, B. 30, 695 (1897). — DRP. 169 992 (1906). — Rupe und Bürgin, B. 43, 1229 (1910). — Staudinger und Becker, B. 50, 1023 (1917).

⁵⁾ Über den Abbau der Säurehydrazide siehe S. 538.

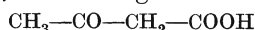
⁶⁾ Über Anilide von Aldehyd- und Ketonensäuren: Hans Meyer, M. 28, 1211 (1907).

unterscheiden. Die „Stärke“ und das Verhalten der Carboxylgruppe wird in erster Linie durch die Natur der Reste R_1 , R_2 , R_3 beeinflusst.

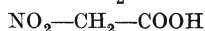
A. Verhalten der primären Säuren. $R-CH_2-COOH$.

Die primären Säuren, in denen R ein positives Radikal ist, besitzen den Charakter der Fettsäuren. Infolge des positiven 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 Schmelzpunktes. Malonsäure $HOOC-CH_2-COOH$ zerfällt bei 130° , in Eisessiglösung schon bei Wasserbadtemperatur ¹⁾; Acetessigsäure:

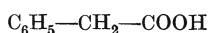


spaltet schon unter 100° stürmisch CO_2 ab und Nitroessigsäure:

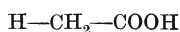


ist sogar überhaupt nicht in freier Form beständig, zerfällt vielmehr sofort unter CO_2 -Abspaltung, sobald sie aus ihren Salzen oder Estern freigemacht wird. Dagegen sind derartige Substanzen in Lösung stark ionisiert und bilden sehr beständige Ester.

Säuren mit schwach negativem Radikal R nehmen eine Mittelstellung ein. So zerfällt Phenylessigsäure:

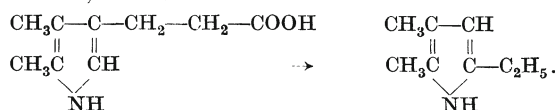


schon unter 300° in Toluol und Kohlendioxyd, während Essigsäure:



nach Engler und Löw ²⁾ noch bei 400° beständig ist.

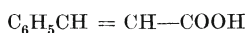
Bei der Destillation von Pyrrolcarbonsäuren kann Wanderung von Seitenketten eintreten, z. B.:



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).

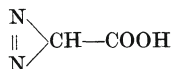
B. Sekundäre Säuren: $\begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \rangle CH-COOH$.

Für diese gelten analoge Betrachtungen. Zwei positive Reste verleihen Fettsäurecharakter, Eintritt eines oder zweier negativer Radikale verstärkt die Säure, lockert aber die Bindung der Carboxylgruppe. So zerfällt Zimtsäure:



schon bei ihrem Siedepunkt in Styrol und Kohlendioxyd, während Diazoessigsäure:

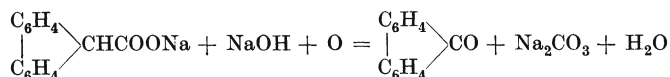
¹⁾ Pomeranz und Lindner, M. **28**, 1041 (1907). ²⁾ B. **26**, 1436 (1893).



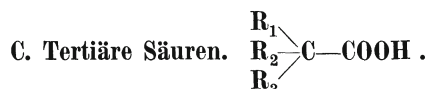
in freiem Zustand überhaupt nicht beständig ist, dagegen sehr stabile Ester bildet.

Die hexahydroaromatischen Säuren werden bei allen Versuchen, ihr Carboxyl abzuspalten, weitgehend verändert: Zelinsky und Gutt, B. **41**, 2074 (1908).

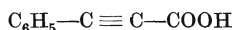
Sehr interessant ist das Verhalten der Diphenylenessigsäure, die in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff nach der Gleichung:



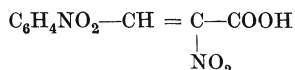
zerfällt, während sie in der Siedehitze Fluoren liefert ¹⁾.



Für die Säuren mit offener Kette gelten die gleichen Erörterungen wie für die primären und sekundären Säuren. So zerfällt Phenylpropionsäure:

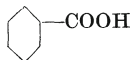


beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, die stärker saure Nitrophenylpropionsäure bei 100°. — 4.1²-Dinitrozimtsäure:

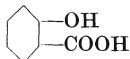


spaltet schon unter 0° Kohlendioxyd ab ²⁾.

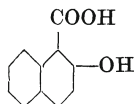
Die cyclischen Verbindungen, insbesondere die Benzolcarbonsäuren, sind weit beständiger, zeigen aber ebenfalls mit zunehmender Negativität des dem Carboxyl benachbarten C-Atoms abnehmende Festigkeit der COOH-Bindung ³⁾. So ist Benzoesäure:



bei 400° noch beständig, Salicylsäure:



zerfällt beim Erhitzen (mit Wasser) auf 220—230°, β -Naphthol- α -carbonsäure:



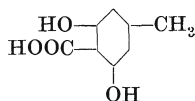
bei 120° und auch schon beim andauernden Kochen mit Wasser, ebenso Para-orsellinsäure ⁴⁾:

¹⁾ Wislicenus und Ruthing, B. **46**, 2771 (1913).

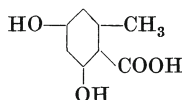
²⁾ Engler und Löw, B. **26**, 1436 (1893).

³⁾ Einfluß eintretender Nitrogruppen auf die Beständigkeit der Trimethylgallussäure: Thoms und Siebeling, B. **44**, 2119, 2121 (1911).

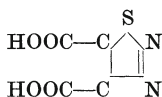
⁴⁾ Senhofer und Brunner, M. **1**, 237 (1880). — Sie zerfällt auch beim Kochen mit Lauge: Lipp und Scheller, B. **42**, 1970 (1909).



während Orsellinsäure:

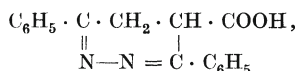


schon beim Kochen mit Methylalkohol in Orcin und Kohlendioxyd zerfällt¹⁾. *s*-Trinitrobenzoesäure wird ebenfalls bei 100° zerlegt, Thiodiazolidicarbonsäure:

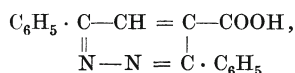


spaltet bei 75–80° oder, bei Verwendung wäßriger Lösungen, bei 60–70° das α -ständige Carboxyl ab²⁾, und Phloroglucindicarbonsäure ist in freier Form nicht mehr beständig³⁾.

Sehr instruktiv ist der Vergleich von Diphenyldihydropyridazincarbonsäure:

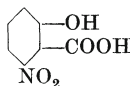


die (auch mit Salzsäure) unverändert über 200° erhitzt werden kann, und Diphenylpyridazincarbonsäure:



die beim Schmelzen glatt in Kohlendioxyd und Pyridazin zerfällt⁴⁾.

Sehr interessant ist auch, daß, während die Nitrosalicylsäure:



überhaupt nicht beständig ist, ihre Isomeren, bei denen also keine *o*-*o*-Substitution des Carboxyls statthat, sehr stabil sind⁵⁾.

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 Dorp⁶⁾ werden übrigens auch die aromatischen Säuren mit zwei zum Carboxyl orthoständigen Methylgruppen durch Schwefelsäure glatt in CO₂ und den entsprechenden Kohlenwasserstoff gespalten.

In der Pyridinreihe sind alle α -Carbonsäuren durch ihren leichten Zerfall ausgezeichnet.

Dimethylphloroglucincarbonsäure verliert beim Kochen in alkalischer Lösung ihr Carboxyl.

¹⁾ Hesse, J. pr. (2) **57**, 268 (1898). — Ihr Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser.

²⁾ Wolff, A. **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), 173.

Durch Erhitzen mit Anilin oder anderen Basen, wie Dimethylanilin, Diäthylanilin und Chinolin¹⁾, werden die aromatischen Oxy Säuren 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 beständig als die Stammsubstanzen. Am leichtesten zerfallen o-, dann p-, endlich m-Derivate. Äthersäuren sind viel beständiger als die zugehörigen Oxy Säuren.

Die Abspaltung der Carboxylgruppe aus 1 - Oxy - 4 - Chlor - 2 - Naphthoesäure 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° erhitzt²⁾.

Nach Staudinger³⁾ verlieren die Chinolin- und Pyridinsalze weit leichter als die Säuren selbst Kohlendioxyd. Benzalmalonsaures Chinolin und Pyridin gehen schon bei Zimmertemperatur in zimtsaures Salz über.

Quantitative Kohlendioxydabspaltung⁴⁾.

Wenn man das bei der Abspaltung der Carboxylgruppe entstehende Kohlendioxyd quantitativ bestimmen will, kann man es entweder in ammoniakalischer Barytlösung auffangen und als Bariumcarbonat wägen⁵⁾ oder gemessene Barytlauge benutzen und zurücktitrieren⁶⁾. Man leitet es wie bei der Elementaranalyse in gewogene Kalilauge. So gelingt nach Lefèvre⁷⁾ die quantitative Zersetzung der Glucuronsäure mit Salzsäure folgendermaßen:

Auf den Destillationskolben *A* (Fig. 302) wird ein Liebig'scher Rückflußkühler mit innerem 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 mit etwas Wasser beschickte Peligotröhren geschlossen, die die Aufgabe haben, Spuren übergegangener Salzsäure festzuhalten; hieran schließt sich ein Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat, der an seinem anderen Ende unter Einschaltung eines Chlorcalciumrohrs mit der Pumpe⁸⁾ verbunden ist. Der Destillationskolben wird ferner durch ein bis auf den Boden gehendes Rohr mit einem Kohlensäureabsorptionsapparat *C* verbunden. Dieser Apparat⁸⁾ verdient nähere Besprechung:

Er besteht aus einem ca. 30 cm hohen starken Zylinder, in dessen eingeschlifenen Glasstopfen zwei Röhren eingeschmolzen sind, von denen die

¹⁾ Kupferberg, J. pr. (2) **16**, 441 (1877). — Lauth, Bull. (3) **9**, 971 (1893). — Cazeneuve, Bull. (3) **7**, 550 (1892); **15**, 73 (1896). — Tingle, Am. **25**, 144 (1901). — Hemmelmayr, M. **34**, 388 (1913); **36**, 290 (1915). — Claisen, A. **418**, 76 (1919).

²⁾ Reissert, B. **44**, 866, 867 (1911). — Siehe hierzu Fajans, Z. phys. **73**, 35 (1910).

³⁾ B. **39**, 3067 (1906).

⁴⁾ Über die Abspaltung von CO₂ durch decarboxylierende Bakterien siehe Ackermann, Z. physiol. **65**, 504 (1910); **69**, 273 (1910). — DRP. 252 872 (1912); 256 116 (1913). — Willstätter und Fischer, A. **400**, 183 (1913). — Über Carboxylase, ein carboxylabspaltendes Ferment: Neuberg und Mitarbeiter, Bioch. **31**, 170 (1911); **36**, 68 (1911); **47**, 413 (1912); **61**, 184 (1914); **67**, 32 (1914); **71**, 57 (1915). — Rosenthal, Diss. Berlin (1914). — Neuberg und Färber, Bioch. **79**, 376 (1917). — Neuberg, Bioch. **88**, 145 (1918).

⁵⁾ Kunz-Krause, Arch. **236**, 561 (1897). — Mann, Diss. Göttingen (1901).

⁶⁾ Nach v. d. Haar besser als mit dem in der Zeichnung angegebenen Aspirator.

⁷⁾ Diss. Göttingen (1907), 32. — Staudinger und Kon, A. **384**, 80 (1911). — Verbesserungen am Apparat von Lefèvre: v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren (1920), 72. — Hier auch eine sehr detaillierte Beschreibung des Verfahrens.

⁸⁾ Von Hugerhoff, Leipzig.

eine direkt an der inneren Öffnung endet, während die andere bis fast auf den Boden geführt ist; von diesem Rohr zweigt dicht über seinem inneren Ende ein anderes ab, das sich, spiralförmig um das Hauptrohr gewunden, oben dicht unter dem Deckel öffnet. Der Apparat wird zu einem Drittel mit Kalilauge (2:3) oder Barytwasser gefüllt; wird an dem kurzen Rohr gesaugt, so muß die durch das andere 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 kohlendioxidfreie Luft aus.

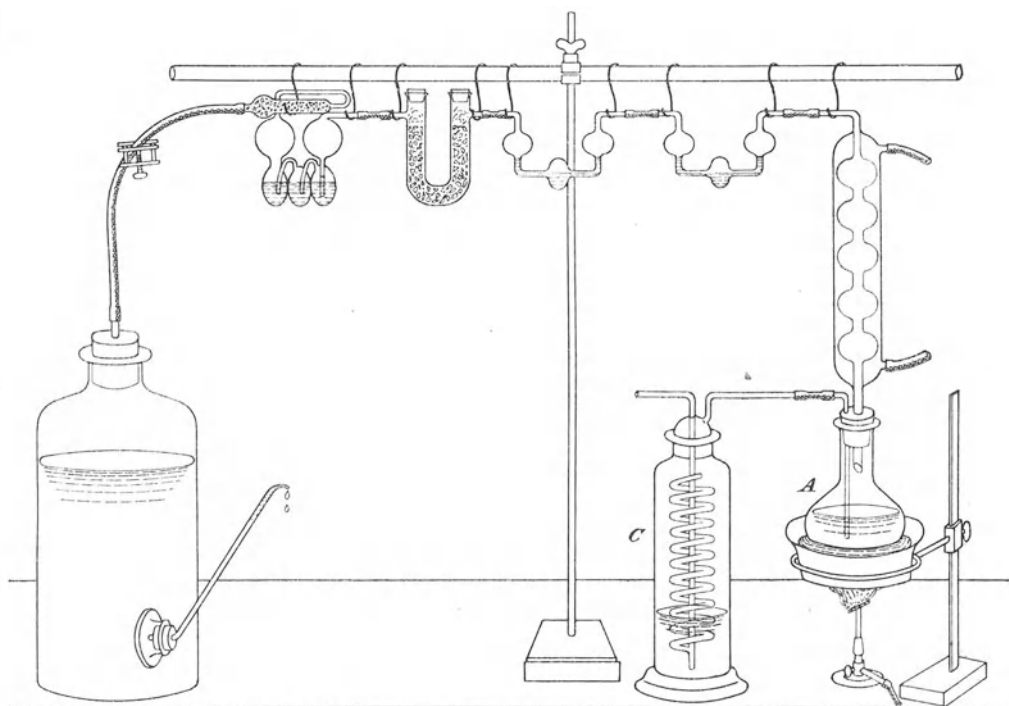


Fig. 302. Bestimmung der Carboxylgruppe durch CO_2 -Abspaltung.

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 gefülltes Becherglas taucht und mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, der das Zu- und Ableitungsrohr für die anzusaugende Luft trägt¹⁾.

Staudinger und Kon²⁾ benutzen den in Fig. 303 skizzierten Apparat, der es gestattet, bei bestimmter Temperatur zu arbeiten.

Die Substanz wird durch ein Einsatzrohr in das Reagenzrohr gebracht, das z. B. durch den Dampf von siedendem Äthylbromid auf konstante Temperatur (131°) erhitzt wird. Das entwickelte Kohlendioxyd wird, nachdem der Apparat schon in der Kälte mit Wasserstoff gefüllt war, mit einem Wasserstoffstrom durch eine Waschflasche in die Absorptionsgefäße fortgeführt, zwei hintereinander geschaltete Spiralwaschflaschen³⁾ mit ab-

¹⁾ Kunz-Krause, Arch. **231**, 632 (1893); **236**, 560 (1898); **242**, 271 (1904).

²⁾ a. a. O. ³⁾ In der Figur ist nur die erste gezeichnet.

gemessenen Mengen $\frac{n}{10}$ -Barytwasser, von denen die erste — je nach der Reaktionsfähigkeit der reagierenden Verbindung — mit etwa 20—50 ccm, die zweite, die nur als Sicherheitsflasche dienen soll, mit 10—20 ccm beschickt wird. Die Kohlensäure wird durch Zurücktiteren mit $\frac{n}{10}$ -Bernsteinsäure bestimmt.

Die zwei Ansätze am Apparat machen es möglich, durch einfaches Umstellen der Hähne das Kohlendioxyd abwechselnd in verschiedene Gefäße zu leiten, und zwar werden nach je einer Stunde die Vorlagen gewechselt. Die in der Waschflasche befindliche geringe Kohlensäuremenge wird durch einen seitlich eingeleiteten Wasserstoffstrom in die Absorptionsflasche übergeführt.

An Stelle des Erhitzens der freien Säure¹⁾ wird auch oft das Zersetzen ihrer Calcium- oder Bariums Salze, evtl. unter Zusatz von Natrium-methylat²⁾ oder Natronkalk³⁾, angewendet. Einhorn empfiehlt die Verwendung von Chlorzink⁴⁾. Sehr gut wirkt auch Zusatz von Kupfer- oder Silberpulver⁵⁾. Evtl. kann man noch etwas Calciumcarbonat zufügen.

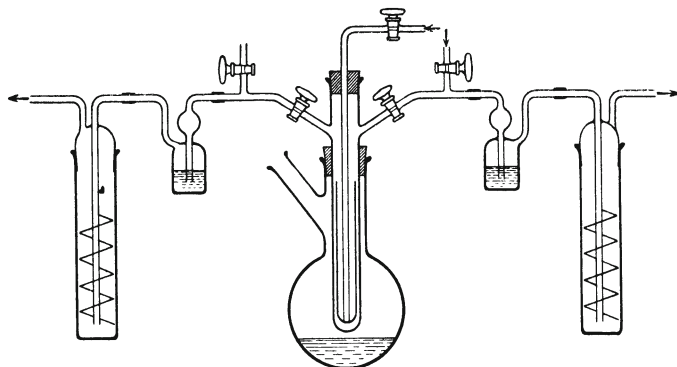


Fig. 303. Apparat von Staudinger und Kon.

Weit zweckmäßiger, namentlich dann, wenn außer dem Carboxyl noch stark saure Hydroxyle vorhanden sind, ist das Erhitzen der Silbersalze⁶⁾, evtl. Mercurosalze [Nitrocumarilsäure⁷⁾], namentlich im Wasserstoffstrom⁸⁾ oder noch besser Kohlendioxydstrom⁹⁾.

Die aliphatischen flüchtigen Carbonsäuren werden hierbei ungefähr nach dem Schema:



zersetzt¹⁰⁾. Phenyllessigsäure, Cuminsäure und Benzoesäure destillieren dagegen nahezu unzersetzt; letztere liefert auch etwas Benzol.

¹⁾ Z. B. Marckwald, B. **27**, 1320 (1894). ²⁾ Mai, B. **22**, 2133 (1889).

³⁾ 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 Reagenzrohr, vorsichtig, aber rasch und unter ständigem Bewegen, und kühlt nach Eintritt der Reaktion durch Eintauchen in eine Schale mit Metallpulver (oder Quecksilber) ab. A. **400**, 186 (1913).

⁴⁾ A. **300**, 179 (1898). — Zelinsky und Gutt, B. **41**, 2074 (1908).

⁵⁾ Willstätter, B. **37**, 3745 (1904). — Neukam, Diss. Würzburg (1908), 76.

⁶⁾ Gerhardt und Cahours, A. **38**, 80 (1841). — Königs und Körner, B. **16**, 2153 (1883). — Königs, B. **24**, 3589 (1901). — Lux, M. **29**, 774 (1908).

⁷⁾ Struss, Diss. Rostock (1907), 44.

⁸⁾ Wegscheider, M. **16**, 37 (1895). — Lux, M. **29**, 774 (1908).

⁹⁾ Kaufmann und Alberti, B. **42**, 3789 (1909).

¹⁰⁾ Iwig und Hecht, B. **19**, 238 (1886). — Kachler, M. **12**, 338 (1891).

Über einen weiteren Typus der Zersetzung von Silbersalzen (5-Nitro-2-aldehydobenzoessäure) siehe Wegscheider und Kušy von Dúbrav, M. **24**, 808 (1903). — Phenanthrencarbonsäuren: Klee, Arch. **252**, 255 (1914).

Einwirkung von Jod auf Silbersalze: Birnbaum, A. **152**, 111 (1869). — Birnbaum und Gaier, B. **13**, 1270 (1880). — Birnbaum und Reinherz, B. **15**, 456 (1882). — Simonini, M. **13**, 320 (1892); **14**, 81 (1893). — Herzog und Leiser, M. **22**, 357 (1901). — Fichter, Hel. **1**, 146 (1918). — Windaus und Klänhardt, B. **54**, 581 (1921).

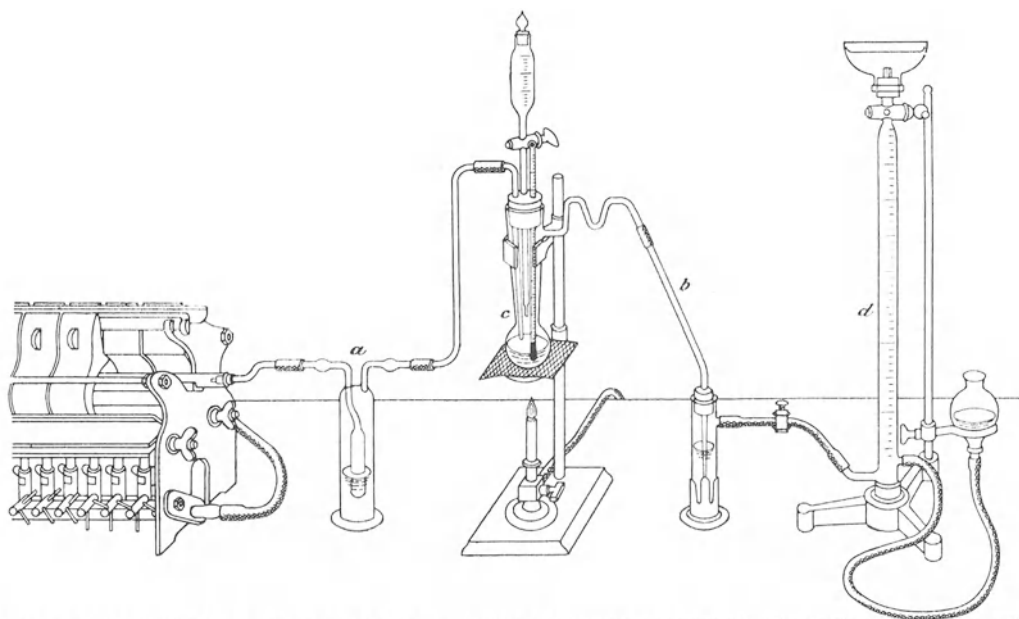


Fig. 304. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Carbonsäuren.

Abspaltung von Kohlenoxyd¹⁾.

Tertiäre Säuren mit offener Kette, also nicht die aromatischen Carbonsäuren, spalten in Berührung mit konzentrierter (ca. 94 proz.) Schwefelsäure sehr leicht, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur und in vielen Fällen quantitativ, Kohlenoxyd ab.

¹⁾ Walter, A. 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), 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), 21, 38. — Wohlleben, Diss. Freiburg (1909), 76. — Schmidlin und Massini, B. **42**, 2381 (1909). — Blaser, Diss. Freiburg (1909), 21, 29, 37, 44, 52. — Massini, Diss. Zürich (1909), 42. — Bistrzycki und Mauron, B. **43**, 1137 (1910). — Bistrzycki und Weber, B. **43**, 2504 (1910). — Czechowski, Diss. Freiburg (1913), 37. — Bistrzycki und Ryneki, Mem. Soc. frib. Sc. nat. Série Chimie **3** 169 (1913). — Bistrzycki und Brenken, Hel. **5**, 22 (1922).

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 94 proz. Schwefelsäure in einem Kölbchen, aus dem die Luft vorher durch einen während der ganzen Operation in Gang gehaltenen Strom von getrocknetem Kohlendioxyd verdrängt worden war, langsam erwärmt. Das Kohlendioxyd wird nach S. 229 aus Natriumbicarbonat entwickelt. Die aus dem Zersetzungskölbchen tretenden Gase werden zunächst zur Absorption von evtl. mitgebildetem Schwefeldioxyd durch kalt gehaltene konzentrierte Natriumbicarbonatlösung geleitet, dann im Azotometer von Schiff über konzentrierter Kalilauge aufgefangen. Das so erhaltene 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. 304).

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 weitere 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 Ketonsäuren.

Über Kohlenoxydabspaltung aus Säurechloriden: Hans Meyer, M. 22, 792 (1901). — Joist und Löb, Z. El. 11, 938 (1905). — Staudinger, A. 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.

¹⁾ Bistrzycki und Siemiradzki, B. 41, 1665 (1908).

²⁾ Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, II. Aufl. (1892), 75.

³⁾ Zu beziehen von Dr. Bender und Dr. Hobein, Zürich.

⁴⁾ Siehe S. 771. — Thiobenzilsäure: Becker und Bistrzycki, B. 47, 3151 (1914).

Die Beschreibung der Methode ist S. 611 gegeben. Zur Erreichung des Grenzwerts ist bei tertiären Säuren 480stündiges, bei den anderen Säuren 200stündiges Erhitzen auf 155° erforderlich.

Nachfolgend Menshutkins Daten¹⁾.

	Anfangs- geschwindigkeit:	Grenzwert:
Primäre Säuren: $C_nH_{2n}O$	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 auf dem kochenden Wasserbad²⁾ 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 Bernhardt⁴⁾].

Bei der Bromierung nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode nehmen aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren so viele Bromatome auf, als sie Carboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, daß sich neben jeder Carboxylgruppe mindestens ein α -Wasserstoffatom befindet.

Bernsteinsäure und ihre Alkylderivate nehmen nur ein Atom Brom auf. Tertiäre Säuren reagieren nicht mit Brom und Phosphor.

Bromierung⁵⁾ nach Hell⁶⁾ - Volhard⁷⁾ - Zelinsky⁸⁾.

In ein starkwandiges Reagensglas (Fig. 305) 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 graduirten Pipette gibt. Man vermeidet dadurch das lästige Ab-

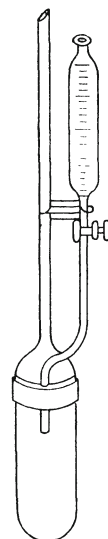


Fig. 305.
Bromierung
nach Hell-
Volhard-
Zelinsky.

¹⁾ A. 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). — Kronstein, B. 54, 1 (1921).

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).

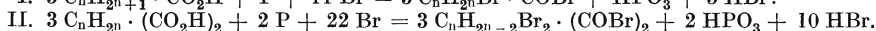
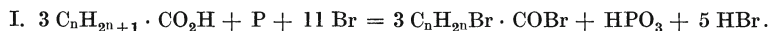
⁷⁾ A. 242, 141 (1887). ⁸⁾ B. 20, 2026 (1887). — Bauer, Diss. Leipzig (1908), 33.

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. 540.

Die Berechnung der Mengenverhältnisse der zur Reaktion gelangenden Substanzen erfolgt nach den Gleichungen:



Da auch bei vorsichtigem Arbeiten stets mehr oder weniger Brom ungenutzt entweicht, so muß in jedem Fall nach Verbrauch der theoretischen Menge weiteres 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 bis 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 vorhandene Brom abdestilliert und darauf das gelb bis dunkelrotbraune, ölige Reaktionsprodukt auf Säure oder auf Ester verarbeitet.

In letzterem Fall läßt man das Öl direkt in das Zwei- bis Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols einlaufen, wobei 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 näheren 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. 541.

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- α -carbonsäuren siehe S. 619.

Zur
Ermittlung der Stellung der Carboxylgruppen in aliphatischen Dicarbonsäuren¹⁾

dampft man mit Essigsäureanhydrid ein und erhitzt im Ölbad auf 260—280°. Glatter Übergang in ein Keton weist auf eine Pimelin- oder Adipinsäure; glatter Übergang in Anhydrid auf eine Glutar- oder Bernsteinsäure. In diesem Fall erhitzt man das Silbersalz mit Jod unter Zusatz von Sand vorsichtig bis gegen 150°, extrahiert mit Äther, schüttelt mit konz. Kaliumcarbonat und etwas schwefligsaurem Natrium, trocknet und verdampft den Äther. Das zurückbleibende Lacton wird durch Destillation gereinigt (Glutarsäureaktion).

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 durch Analyse der 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 cantharidinsäure Silber mit einem²⁾, das dimethylviolansäure Silber mit zwei³⁾, das Silbersalz der Camphoglucuronsäure mit drei⁴⁾, das metachinaldinacrylsäure Silber mit vier⁵⁾ Molekülen Krystallwasser, das hydroxonsäure Silber bald mit drei⁶⁾ Molekülen, bald mit einem⁷⁾.

Auch saure Silbersalze sind, wenngleich selten, beobachtet worden⁸⁾ und Oxyssäuren, die stark mit negativen Gruppen beladen sind, wie o.o-Dibrompara-

¹⁾ Windaus und Klänhardt, B. **54**, 584 (1921).

²⁾ Homolka, B. **19**, 1083 (1886).

³⁾ Die Dimethylviolansäure ist freilich keine Carbonsäure. — Lifschitz, B. **46**, 3248 (1913). ⁴⁾ Schmiedeberg und Meyer, Z. physiol. **3**, 433 (1879).

⁵⁾ Eckhardt, B. **22**, 276 (1889). ⁶⁾ Ponomarew, Russ. **11**, 47 (1879).

⁷⁾ Biltz und Giesler, B. **46**, 3419 (1913).

⁸⁾ 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). — Weitere anormale Silbersalze: Theobald, Diss. Rostock (1892), 44. — Fussenegger, Diss. Kiel (1901), 42. — R. Schulze, Diss. Kiel (1906), 65.

oxybenzoesäure, 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 Lutidoncarbonsäure¹⁾, der Apophyllensäure²⁾ und der Chinolintricarbonsäure³⁾, wclch letzteres außerdem sehr hygroskopisch ist⁴⁾.

Über die Analyse solcher Salze siehe S. 371.

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 Aminosäuren⁵⁾, 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-⁶⁾ und Magnesiumsalze⁷⁾, sowie Ammonium-⁸⁾, Cadmium-⁹⁾, Thallium-¹⁰⁾ und Bleisalze⁶⁾, sogar Rubidiumsalze¹¹⁾ sind zur Basizitätsbestimmung von organischen Säuren herangezogen worden¹²⁾.

Dabei sei erwähnt, daß sich oftmals gerade die sauren Salze¹³⁾ von Polycarbonsäuren durch besondere Beständigkeit oder Schwerlöslichkeit auszeichnen. So läßt sich das saure chinolinsäure Kupfer aus Salpetersäure¹⁴⁾, das saure dipicolinsäure Kalium aus Salzsäure¹⁵⁾ unverändert umkrystallisieren (s. auch S. 44).

Da übrigens von vielen Säuren gut definierte, neutrale Salze überhaupt nicht darstellbar sind, andererseits auch andere Atomgruppen Metall zu fixieren vermögen, hat diese Methode nur beschränkte Anwendbarkeit.

2. Titration der Säuren.

Ist das Molekulargewicht einer carboxylhaltigen Substanz bekannt, so kann ihre Basizität oftmals durch Titration bestimmt werden.

Bedeutet S das Gewicht der Substanz in Milligrammen,

a die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ -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 $\frac{n}{10}$ -Kali- oder Natronlauge oder mit wäßriger $\frac{n}{10}$ -Barythydratlösung arbeiten.

¹⁾ Sedgwick und Collie, Soc. **67**, 407 (1895).

²⁾ Roser, A. **234**, 118 (1886). ³⁾ Bernthsen und Bender, B. **16**, 1809 (1883).

⁴⁾ Perkin, Soc. **75**, 176 (1899).

⁵⁾ E. Fischer, Unters. üb. Aminosäuren (1906), 17.

⁶⁾ Z. B. Krauz, B. **43**, 485 (1910). ⁷⁾ Kiliiani, B. **43**, 3569 (1910).

⁸⁾ Knorr und Hörlein, B. **42**, 3501 (1909).

⁹⁾ Neuberger, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 156 (1910).

¹⁰⁾ Freudenberg, B. **53**, 1729 (1920). Chebulinsäure.

¹¹⁾ Windaus, B. **41**, 613, 2560 (1908).

¹²⁾ Über Strontiumsalze: Holmberg, B. **47**, 169, 171 (1914).

¹³⁾ Zur Kenntnis der sauren Salze der Carbonsäuren siehe auch Pfeiffer, B. **47**, 1580 (1914). — Weinland und Denzel, B. **47**, 2246 (1914).

¹⁴⁾ Boeseken, Rec. **12**, 253 (1893). ¹⁵⁾ Pinner, B. **33**, 1229 (1900).

Titration mit $\frac{n}{2}$ -Ammoniak haben Haitinger und Lieben¹⁾ sowie Kehrer und Hofacker²⁾ vorgenommen.

Substanzen, die sehr schwer lösliche Kalium-(Natrium-)Salze geben, lassen sich manchmal vorteilhaft mit Lithiumhydroxydlösung titrieren³⁾.

Diels und Abderhalden fanden⁴⁾, daß die bei der Oxydation des Cholesterins entstehende Säure $C_{27}H_{44}O_4$ mit Kalilauge glatt als zweibasische Säure titrierbar ist, während $\frac{n}{10}$ -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 entstehen, Hydrolyse usw., durch geeignete Wahl des Mediums begegnen⁵⁾.

So lassen sich die hochmolekularen Fettsäuren nur in starkem (mindestens 40 proz.) Alkohol titrieren. Als Endreaktion gilt der erste bleibende rosa Schein⁶⁾.

Manche Substanzen (Oxymethylene) müssen mit Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphthalein) titriert werden⁷⁾. Bedingt saure Carbonsäuren; Vorländer. — Aminosäuren: S. 968.

Anschütz und Schmidt⁸⁾ titrieren in Pyridinlösung mit Natronlauge und Phenolphthalein.

Hans und Astrid Euler lösen Harzsäuren in Amylalkohol und titrieren mit Barytlösung⁹⁾.

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 $\frac{n}{10}$ -Lauge genau neutralisiert werden.

Als Indikatoren werden Phenolphthalein¹⁰⁾, Methylorange, Lacmoid, seltener Rosolsäure, Curcuma oder Lackmus verwendet. Auf Kohlensäure ist immer entsprechend Rücksicht zu nehmen. Bei dunkel gefärbten Flüssigkeiten ist oft Alkaliblau¹¹⁾ mit Vorteil anwendbar.

Bei Verwendung von Methylorange ist für gelb gefärbte Flüssigkeiten Zusatz von indigosulfosaurem Natrium zu empfehlen¹²⁾.

Fast noch wichtiger scheint nach Luther der Indigozusatz bei der genauen Titration farbloser Lösungen mit Methyl- bzw. Äthylorange zu sein.

¹⁾ M. **6**, 292 (1895). ²⁾ A. **294**, 171 (1896).

³⁾ Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), 469. — A. **351**, 269 (1907).

⁴⁾ B. **37**, 3096 (1904).

⁵⁾ Vesterberg, Arkiv för Kemi etc. **2**, Nr. 37, 1 (1907).

⁶⁾ 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).

⁷⁾ Rabe, A. **332**, 32 (1904). — Vorländer, A. **341**, 71 (1905). — B. **52**, 311 (1919).

⁸⁾ B. **35**, 3467 (1902). ⁹⁾ B. **40**, 4763 (1907).

¹⁰⁾ Noch besser soll Phenoltetrachlorphthalein sein: Delbridge, Am. **41**, 401 (1909). — Thiel, Sitzb. Med. Nat. Münster, 19. Juli 1913. — Thiel und Strohecker, B. **47**, 948 (1914).

¹¹⁾ Marke II OLA der Höchster Farbwerke; siehe Freundlich, Öst. Ch. Ztg. **4**, 441 (1901).

¹²⁾ Hällström, B. **38**, 2288 (1905). — Kirschnick, Ch. Ztg. **31**, 960 (1907). — Luther, Ch. Ztg. **31**, 1172 (1907).

Um bei der Titration mit carbonathaltigen Laugen deutliche Endpunkte zu erhalten, verfährt man nach dem Vorschlag von Küster¹⁾ derart, daß man sich durch Sättigen einer Methylorangefärbung 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 über den Endpunkt im Unsicheren 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 Methylrot²⁾, Hewitt³⁾ p-Nitrobenzolzazo- α -naphthol ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ bzw. $\text{KNO}_2 : \text{C}_6\text{H}_4 : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}$), das in neutraler Lösung gelbbraun ist und durch Alkali violett wird, und ganz besonders auch Nitrosulfobenzolzazo- α -Naphthol ($\text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$). 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 Richards⁴⁾ und Kastle⁵⁾ erwähnt, den Neutralisationspunkt durch den Geschmackssinn oder [Sacher⁶⁾] durch den Geruchssinn (Isovaleriansäure, Phenol, Ammoniak, Essigsäure) zu bestimmen.

Elektrometrische Titration: Whitney, Z. phys. **20**, 40 (1896); Miolatti, Z. an. **22**, 445 (1900). — Küster, Grüters und Geibel, Z. an. **35**, 454 (1903); **42**, 225 (1904). — Thiel, Schumacher und Roemer, B. **38**, 3860 (1905). — Michaelis, Bioch. **79**, 1 (1917).

Nicht nur Carbonsäuren, sondern auch gewisse Phenole, wie Pikrinsäure⁷⁾, Nitrotetrasalicylsäure⁸⁾, Dibrom-p-Kresol⁹⁾, Salicylamid¹⁰⁾, Salicylsäurehydrazid¹⁰⁾, Oxymethylenverbindungen¹¹⁾, wie z. B. Acetyldiben-

¹⁾ Z. an. **13**, 134 (1897). Die theoretischen Ausführungen daselbst S. 144 sind übrigens nach Luther nicht richtig.

²⁾ B. **41**, 3905 (1908). Siehe auch S. 244 und 737. ³⁾ Analyst **33**, 85 (1908).

⁴⁾ Am. **20**, 125 (1898). ⁵⁾ Am. **20**, 466 (1898). — Siehe S. 180.

⁶⁾ Ch. Ztg. **37**, 1222 (1913).

⁷⁾ 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. 46 und 957.

⁸⁾ Schroeter, B. **52**, 2232 (1919). Die Phenolgruppe ist hier vollständig austitrierbar, während sie in der 5-Nitrosalicylsäure gar keine Säurewirkung zeigt (a. a. O. S. 2231).

⁹⁾ Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 86 (1913). — Dibromphenoltricarbonsäure reagiert dementsprechend vierbasisch, Nitroresorcylnsäure dreibasisch: Hemmelmayr, M. **25**, 21 (1904), Dioxyhemimellithsäure fünfbasisch: Dean und Nierenstein, B. **46**, 3872 (1913) ¹⁰⁾ Hans Meyer, M. **28**, 1382 (1907).

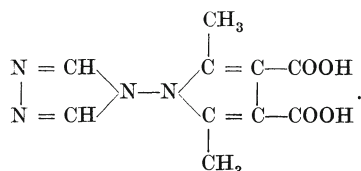
¹¹⁾ Siehe auch Diels und Stern, B. **40**, 1622 (1907).

zoylmethan¹⁾, Oxymethylenacetessigester²⁾, Oxymethylenacetylaceton³⁾, Oxylactone wie Tetrinsäure¹⁾ und Tetronsäure⁴⁾, Naphthooxycumarin⁵⁾-Hydroresorcine⁶⁾, 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon¹⁾, Oxybetaine⁷⁾, 4-Hydroxy-6-Alkyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazine (Heterohydroxylsäuren⁸⁾ und manche Hydrazone⁹⁾ und endlich Saccharin¹⁰⁾ lassen sich glatt in wäßriger oder alkoholischer Lösung titrieren.

Ebenso reagieren manche Aldehyde, wie Glyoxal¹¹⁾, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Vanillin, die Dioxybenzaldehyde¹²⁾, ferner substituierte Ketone, wie Monochloraceton und Bromacetophenon, mit Phenolphthalein als Indicator wie einbasische Säuren¹³⁾.

Andererseits zeigen, wie schon S. 716 erwähnt, gewisse Aminosäuren in wäßriger Lösung eine Abschwächung des sauren Charakters, die bis zur vollständigen Neutralität gehen kann. Siehe S. 968.

Bei Dicarbonsäuren ist auch öfters die zweite Carboxylgruppe nicht austitrierbar, so bei der Triazol-2.5-dimethylpyrroldicarbonsäure¹⁴⁾:



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 Lackmus¹⁵⁾.

Über Titration der Säureimide und Lactone sowie über verzögerte Neutralisation (Pseudosäuren) siehe S. 777 und 1018¹⁶⁾.

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.

¹⁾ Knorr, A. **293**, 70 (1896). ²⁾ Claisen, A. **297**, 14 (1897).

³⁾ Claisen, A. **297**, 6, 59 (1897).

⁴⁾ Wolff, A. **291**, 226 (1896). ⁵⁾ Runkel, Diss. Bonn. (1902), **31**.

⁶⁾ Schilling und Vorländer, A. **308**, 184 (1899).

⁷⁾ Hans Meyer, M. **26**, 1311 (1905). — Kirpal, M. **29**, 472 (1908).

⁸⁾ Bülow, B. **42**, 2596 (1909). ⁹⁾ Bülow, B. **42**, 3313 (1909).

¹⁰⁾ Hans Meyer, M. **21**, 945 (1900). — Glücksmann, Pharm. Post. **34**, 234 (1901).

¹¹⁾ Siehe auch Harries und Temme, B. **40**, 165 (1907).

¹²⁾ Pauly, Schübel und Lockemann, A. **383**, 288 (1911).

¹³⁾ 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.

¹⁴⁾ Bülow, B. **42**, 2487 (1909). ¹⁵⁾ Claisen und Eisleb, A. **401**, 87 (1913).

¹⁶⁾ Über die Acidimetrie organischer Säuren siehe auch noch Degener, Festschrift der Herzogl. Techn. Hochschule in Braunschweig, Friedr. Vieweg & S. (1897), 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).

A. Carbonatmethode [Goldschmiedt und Hemmelmayr¹⁾].

Eine gewogene 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, ausgezogenes und am unteren Ende hakenförmig nach aufwärts gebogenes Glasrohr; die dritte Bohrung trägt einen kleinen Tropftrichter mit Hahn, dessen unteres Ende ebenfalls ausgezogen und hakenförmig aufgebogen ist und unter das Niveau der Flüssigkeit taucht.

Durch diesen kleinen Trichter läßt man in siedendem Wasser aufgeschwemmtes kohlen-saures Barium zur schwach kochenden Lösung sukzessive hinzutreten.

Das entbundene Kohlendioxyd wird durch einen langsamen Strom kohlen-säurefreier Luft durch zwei Chlorcalciumröhrchen in einen gewogenen Absorptionsapparat übergeführt.

Man läßt erkalten, kocht nochmals auf und wägt das Absorptionsrohr nach dem Erkalten im Luftstrom²⁾.

B. Ammoniakmethode [Mc Jlhiney³⁾].

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 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 Kaliumsälz 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 schwächeren Fettsäuren gute Resultate und wird namentlich bei dunkel gefärbten Lösungen, die keine Titration gestatten, mit Vorteil angewendet.

Jean⁴⁾ 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 gemessener überschüssiger Kalilauge versetzt, Ammoniumsulfat zugesetzt und das bei der Destillation übergehende Ammoniak in Rechnung gestellt.

¹⁾ M. **14**, 210 (1893).

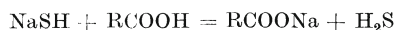
²⁾ Über ein auf der Zersetzung von Natriumbicarbonat beruhendes Verfahren siehe Vohl, B. **10**, 1807 (1877) und Jehn, B. **10**, 2108 (1877).

³⁾ Am. **16**, 408 (1894).

⁴⁾ A. chim. anal. appl. **1897**, II, 445.

C. Schwefelwasserstoffmethode [Fuchs¹⁾].

Bringt man einen carboxylhaltigen Körper mit in Schwefelwasserstoffatmosphäre befindlicher Sulphydratlösung zusammen, so entwickelt er nach der Gleichung:



für jedes Volum durch Metall ersetzbaren Wasserstoff zwei Volumina Schwefelwasserstoff.

Phenolisches und alkoholisches Hydroxyl, sowie Hydroxyl der Oxysäuren reagieren nicht mit den Sulphydraten.

Lactone (Phthalid, Phenolphthalein) sind im allgemeinen ohne Einwirkung. Alkalilösliche Lactonsäuren (Cantharsäure) können aber partiell aufgespalten werden [Hans Meyer und Krezmar²⁾].

Bereitung der Lösung.

Die Lauge darf nicht konzentriert sein, weil die meisten Alkalisalze in konzentrierter Sulphydratlösung schwer löslich sind und so die vollständige und schnelle Einwirkung verhindert würde.

Man benutzt daher höchstens 10-proz. Kalilauge, die vor Anstellung des Versuchs zur Entfernung von Kohlensäure mit Barytwasser aufgekocht wird. Man läßt das Bariumcarbonat in geschlossener Flasche 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.

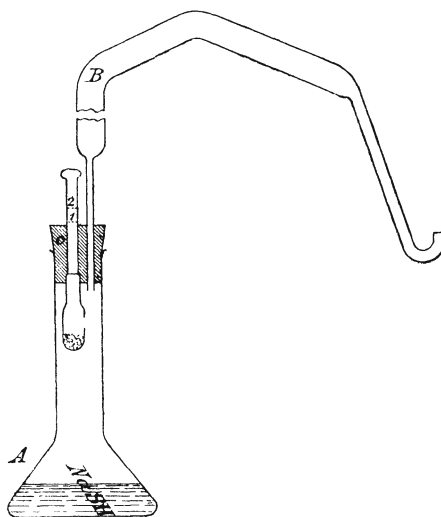


Fig. 306. Apparat zur volumetrischen Bestimmung des Carboxyls nach Fuchs.

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. 306) besteht aus einem langhalsigen Kölbchen A aus dickwandigem Glas und dem erweiterten Gasentwicklungsrohr B. Die Ver-

¹⁾ M. 9, 1132, 1143 (1888). ²⁾ M. 19, 715 (1898).

bindung 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 oberen Teil des Halses befindet sich etwas Luft.

B ist mit trockner Luft gefüllt. Geht die Schwefelwasserstoffentwicklung vor sich, so verdrängt das entbundene Gas ein gleiches Volumen Luft, das über Wasser in einer kubizierten Röhre aufgefangen wird.

Man wägt die feinerriebene, getrocknete Substanz (ca. 0.5 g) in dem Röhrchen ab, schiebt von oben den Glasstab bis zur Marke 1, die in Form eines Feilstrichs an letzterem 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 stehen, 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:

$$G = \frac{\frac{1}{2} V (b-w)}{760 (1 + 0.00367 t)} \cdot 0.0000896 = \frac{V \cdot (b-w) \cdot 0.0000005895}{1 + 0.00367 t},$$

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. 307).

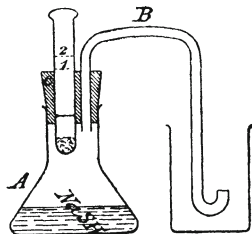


Fig. 307. Titrimetrische Bestimmung der Carboxylgruppe nach Fuchs.

Wenn die Substanz in den Stopfen justiert ist, wirft man in das Kölbchen ein Stückchen Weinsäure oder Oxalsäure — ca. $\frac{1}{4}$ 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 Sulphydratlösung 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 gezogene Entwicklungsrohr ab, verdünnt mit Wasser auf ca. $\frac{1}{2}$ l, neutralisiert mit Essigsäure und titriert nach Zusatz von etwas Stärke mit Jodlösung.

Es entspricht:



Man hat bloß das Gewicht des verbrauchten Jods durch 2×126.5 zu dividieren, um das Gewicht des ersetzbaren Wasserstoffs zu erhalten.

Der Fehler, der durch das Hinabdrücken des Glasstabs entsteht, kann durch eine blinde Probe bestimmt werden, ist aber so klein, daß er meistens vernachlässigt werden darf.

Hunter und Edwards¹⁾ haben den Apparat folgendermaßen modifiziert (Fig. 308). 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 $t = 22.5^\circ$) kann der Prozentgehalt an COOH direkt an der Bürette abgelesen werden.

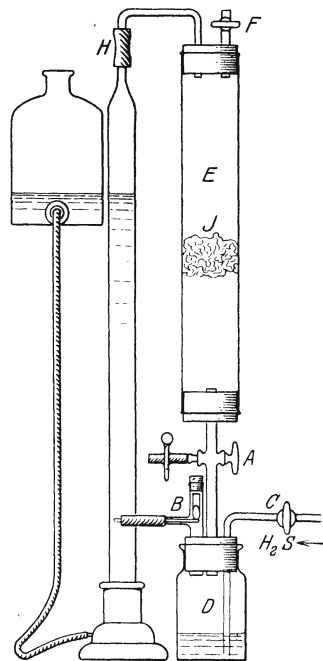


Fig. 308. Apparat von Hunter und Edwards.

Nach einer zweiten Mitteilung von Fuchs²⁾ über das Verhalten der substituierten Phenole usw. gegen Alkalisulphydrat lassen sich folgende Regeln aufstellen:

1. Einatomige, halogensubstituierte Phenole wirken gar nicht, zweiatomige mit einem Hydroxyl auf die Sulphydratlösung.
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).

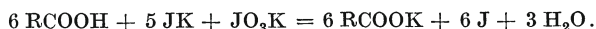
Von diesen Fällen abgesehen, gibt die Methode ein Mittel an die Hand, Phenol- resp. Alkohol-Hydroxyl von Carboxyl zu unterscheiden, was durch die beiden vorhergenannten Methoden nicht mit Bestimmtheit erreicht wird.

D. Jod-Sauerstoffmethode [Baumann und Kux]³⁾.

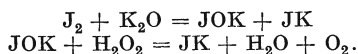
Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und jodsaurem Kalium durch selbst ganz schwache⁴⁾ organische Säuren nach der Gleichung:

¹⁾ Am. soc. **35**, 452 (1913). ²⁾ M. **11**, 363 (1890). ³⁾ Z. anal. **32**, 129 (1893). Nierenstein, Soc. **121**, 25 (1922). Gallussäure und Pyrogallolcarbonsäure gaben keine befriedigenden Zahlen.

⁴⁾ Siehe übrigens Dimroth, A. **335**, 4 (1904).



Das ausgeschiedene Jod wird mit alkalischer Wasserstoffsperoxydlösung gemischt und der entwickelte Sauerstoff gemessen:



Man benutzt zu den gasvolumetrischen Bestimmungen ein etwas modifiziertes Wagner - Knopsches Azotometer¹⁾ (Fig. 309).

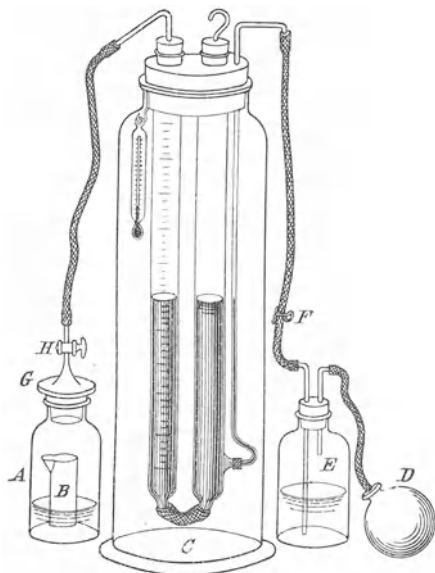


Fig. 309.

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. Wasserstoffsperoxyd in 2—3 proz. Lösung,
4. Kalilauge, aus gleichen Teilen Kaliumhydroxyd und Wasser bereitet,
5. frisch ausgekochtes (kohlenensäurefreies) 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 $\frac{1}{2}$ Stunde bei 70 bis 80° stehengelassen, bis das Jod vollständig ausgeschieden ist. Hierauf spült

¹⁾ Z. anal. **13**, 389 (1874).

man den Inhalt des Stöpselglases mit höchstens 10 ccm Wasser in den äußeren Raum des Entwicklungsgefäßes.

Dann stellt man eine Mischung von 2 ccm Wasserstoffsperoxydlösung und 4 ccm Kalilauge her, wobei schwache Erwärmung eintritt, die man durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser beseitigt.

Das Wasserstoffsperoxyd darf erst kurz vor der Analyse alkalisch gemacht werden, da sich alkalisches Wasserstoffsperoxyd bei längerem Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Die alkalische Lösung wird mittels eines 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 *H* gelüftet war, drückt man ihn fest und beobachtet nach weiteren 5 Minuten, ob sich der Flüssigkeitsspiegel in den Büretten, die vorher auf 0 eingestellt wurden, verändert.

Eventuell wäre *H* nochmals 5 Minuten offen zu halten.

Nach Ausgleich der Temperatur läßt man durch Öffnen von *F* ungefähr 30–40 ccm Wasser aus den Büretten abfließen, nimmt das Entwicklungsgefäß aus dem Wasser, faßt es mit einem kleinen Handtuch am oberen Rand, ohne die Wandungen mit der Hand zu berühren, und bringt die Flüssigkeit in eine drehende Bewegung, ohne jedoch Wasserstoffsperoxyd 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 Baumannschen¹⁾ Tabelle (siehe S. 744 und 745) und erhält so direkt das Gewicht des Carboxylwasserstoffs.

Eine jodometrische Methode zur Bestimmung von Säuren hat auch Gröger ausgearbeitet²⁾.

Mit diesem Verfahren konnte Dimroth³⁾ 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, höheren Schmelzpunkt besitzen⁴⁾ und sich leichter bilden⁵⁾.

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. 647. — Ferner: Feder, Ztschr. Unters. Nahr. Gen. **12**, 216 (1906). (Titration der Pikrinsäure.) ⁴⁾ Siehe S. 140.

⁵⁾ Siehe hierzu die interessanten Angaben von W. Küster, Z. physiol. **54**, 501 (1908). — Ferner: Brunner, M. **34**, 928 (1913).

Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff in Milli-

(Werte von

Nach Anton

Man bringe — zur Reduktion der Quecksilbersäule auf 0° — von dem Barometerstand für

Barometer- stand mm	10°	11°	12°	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°.

$$\frac{(b-w) 0.089 523}{760 (1 + 0.00366 t)}.$$

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

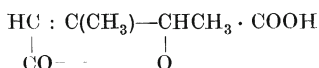
Es ist auch nicht immer gleichgültig, ob man Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet.

Bei ungesättigten Säuren der Fettreihe (Crotonsäure, Linolensäure) kann¹⁾ Salzsäure addiert werden, so daß auf diese Weise überhaupt kein reiner Ester erhältlich ist. Schwefelsäure führt aber hier zum Ziel²⁾.

Kocht man Jodpropionsäure mit 1 proz. alkoholischer Salzsäure, so entsteht Chlorpropionsäureester. Dagegen wird reiner Jodpropionsäureester erhalten, wenn an Stelle von Salzsäure Schwefelsäure genommen wird³⁾.

Über das verschiedene Verhalten von Stereoisomeren gegen methylalkoholische Schwefelsäure siehe Windaus, Z. physiol. **117**, 147 (1921).

Zur Esterifizierung mit Salzsäure oder Schwefelsäure⁴⁾ und Alkohol empfiehlt sich in vielen Fällen, namentlich auch für ungesättigte Säuren⁵⁾, die Vorschrift von E. Fischer und Speier⁶⁾, wonach die zu veresternde Säure mit der zwei- bis sechsfachen Menge absolutem Alkohol, der einige Procente (1—5) Salzsäuregas⁷⁾ oder vielfach noch besser Schwefelsäure enthält, etwa 4 Stunden 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 2 Stunden gekocht werden, weil sonst, statt des erwarteten, der Ester der β -Methylävinlensäure entsteht, neben durch Aufspaltung des Lactonringes gebildetem Ester der zweibasischen Oxyssäure⁸⁾.

Diacetylvaleriansäure wird schon in der Kälte durch 3 proz. methylalkoholische Salzsäure anhydriert⁹⁾. Guvacin-Hydrochlorid ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in starker methylalkoholischer Salzsäure nicht esterifizierbar, aber leicht in verdünnter¹⁰⁾.

Schwerlösliche 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 [Schleimsäure¹¹⁾]. Dieses

¹⁾ Fumarsäure: Purdie, Soc. **39**, 346 (1881). Cinensäure: Rupe, B. **33**, 1136 (1900). — Rupe und Altenburg, B. **41**, 3952 (1908). o-Nitrophenylpropionsäure: Pfeiffer, A. **411**, 98 (1916).

²⁾ Purdie, a. a. O. — Bedford, Diss. Halle (1906), 39. — Erdmann und Bedford, B. **42**, 1327 (1909).

³⁾ Fittig und Wolff, A. **216**, 128 (1882). — Otto, B. **21**, 97 (1888). — Flürscheim, J. pr. (2), **68**, 345 (1903).

⁴⁾ Esterifizieren mit Salpetersäure: Wolfenstein, B. **25**, 2780 (1892). — DRP. 80711 (1895). — Fischer, Diss. Leipzig (1908), 13. — Mit Kaliumbisulfat: DRP. 23775 (1882). — Benzol-(Naphthalin-) Sulfosäure: Krafft, B. **26**, 2829 (1893). — DRP. 69115 (1894); 76574 (1894). — Mit Sulfosäureestern: Ullmann und Wenner, A. **327**, 109 (1903). — Földi, B. **53**, 1839 (1920). — Siehe auch unter Dimethylsulfat.

⁵⁾ Z. B. Heider, Diss. Breslau (1916), 24.

⁶⁾ B. **28**, 1150, 3252 (1895). — Vgl. Markownikoff, B. **6**, 1177 (1873). — Anschütz, B. **30**, 2650 (1897).

⁷⁾ 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.

⁸⁾ Pauly, Gilmore und Will, A. **403**, 126 (1914).

⁹⁾ Harries und Adam, B. **49**, 1034 (1916).

¹⁰⁾ Freudenberg, B. **51**, 979 (1918).

¹¹⁾ Malaguti, A. Chim. Phys. (2), **63**, 86 (1836).

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 [Acetondicarbonsäure¹⁾, Cumalinsäure].

Auch läßt man die Mineralsäure auf ein in Alkohol suspendiertes Salz der Carbonsäure einwirken²⁾.

Die Pyridincarbonensäuren geben beim Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung zuerst eine Ausscheidung der unlöslichen Chlorhydrate, die sich erst beim andauernden Einleiten von Salzsäuregas in die kochende Flüssigkeit unter Esterbildung lösen.

Auch andere Säuren [Salicylsäuren³⁾] erfordern zur vollständigen Esterifizierung andauerndes Kochen unter Einleiten von Salzsäuregas.

Nach Salkowski⁴⁾ gehen dagegen aromatische Aminosäuren, deren Carboxyl sich in einer aliphatischen Seitenkette befindet, in Form ihrer mineralischen Salze (auch Nitrate) beim Kochen mit Alkohol in die Ester über.

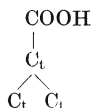
Andere Säuren wiederum vertragen keinen Zusatz von Mineralsäure, wie die Brenztraubensäure, deren Ester am besten durch mehrstündiges Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht⁵⁾, und die Furalbrenztraubensäure⁶⁾.

Orsellinsäure wird durch Erhitzen mit Alkohol auf 150° esterifiziert⁷⁾.

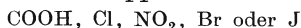
Auch die Menge des zugesetzten Alkohols ist nicht immer gleichgültig⁸⁾.

Über die kombinierte Wirkung von Schwefelsäure und Salzsäure siehe Einhorn⁹⁾.

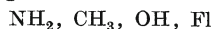
Nach Viktor Meyer¹⁰⁾ bilden Säuren, welche die Gruppierung:



enthalten, mit Alkohol und Salzsäure keinen Ester, wenn sich an den tertiären äußeren Kohlenstoffatomen die Gruppen:



befinden, während die Gruppen mit kleinerem Molekulargewicht:



die Esterifikation stark verzögern und erschweren.

Diese These, als die Regel der „sterischen Hinderungen“ bekannt, ist nach neueren Forschungen nicht mehr aufrechtzuerhalten. Nachdem schon früher einige Ausnahmen von der Esterregel aufgefunden worden waren, die nur unzureichend erklärt werden konnten¹¹⁾, zeigte Hans Meyer, daß

¹⁾ DRP. 32 245 (1884). — Pechmann, A. **261**, 155 (1891).

²⁾ Melsens, A. **52**, 283 (1844). — Hlasiwetz und Habermann, A. **155**, 127 (1870). — Pierre und Puchot, A. **163**, 272 (1872). — Conrad, A. **204**, 126 (1880); **218**, 131 (1883). — Tiemann, B. **27**, 127 (1894).

³⁾ V. Meyer und Sudborough, B. **27**, 1581 (1894).

⁴⁾ B. **28**, 1922 (1895). — J. pr. (2), **68**, 347 (1903). ⁵⁾ Simon, Thèse Paris (1895).

⁶⁾ Römer, B. **31**, 281 (1898). — Siehe auch Berthelot, A. ch. ph. (3) **56**, 51 (1858). — Erlenmeyer, N. Rep. Pharm. **23**, 624 (1874) und ferner S. 22 und 40.

⁷⁾ Zopf, A. **336**, 47 (1904).

⁸⁾ E. Müller, Diss. Berlin (1908), 33. — Rosanoff und Prager, a. a. O.

⁹⁾ A. **311**, 43 (1900). — DRP. 97 333 (1898). — Fortner, M. **22**, 939 (1901).

¹⁰⁾ Literatur: M. u. J. **2**, 543, Anm.

¹¹⁾ Graebe, A. **238**, 327 (1887). — V. Meyer, B. **28**, 182 (1895). — Graebe, B. **33** (1900). — Marckwald und McKenzie, B. **34**, 486 (1901).

für die als unesterifizierbar geltende Mellithsäure bei höheren Temperaturen (von etwa 100° an) die „sterische Hinderung“ nicht mehr existiert¹⁾. Rosanoff und Prager²⁾ kamen dann zum Schluß, daß sich die aromatischen Säuren, bei denen eine oder beide der der Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch substituierende Gruppen besetzt sind, mit Alkoholen langsamer, aber nicht in geringerem Grad als anders konstituierte Säuren vereinigen³⁾.

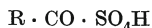
Praktisch lassen sich natürlich trotzdem auf Grund der Unterschiede im Verhalten der „sterisch behinderten“ und der nicht behinderten Säuren Trennungen⁴⁾ und Konstitutionsbestimmungen ausführen, wie das ja schon wiederholt mit Erfolg geschehen ist⁵⁾.

Auch die von Sudborough und Zillins⁶⁾ bestimmte geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit der α β -ungesättigten Säuren wird sich zu ihrer Erkennung und Isolierung anwenden lassen.

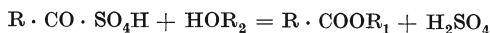
Die Esterifizierung mit Schwefelsäure und Alkohol kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen: erstens nach der bisher beschriebenen, bei welcher der Alkohol das Lösungsmittel bildet und die Mineralsäure als Katalysator dient, zweitens in der Form, in der die Acetylierungen und Acylierungen überhaupt vorgenommen werden, wobei die Carbonsäure (resp. ein Derivat derselben) das Medium bildet, in dessen Schoß sich die Esterifikation abspielt, und endlich drittens nach folgendem von Hans Meyer⁷⁾ beschriebenen Verfahren.

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 längerem Stehen zu erzielen ist. Man beobachtet dann, 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 Acylschwefelsäuren⁸⁾:



reagieren nun ebenso glatt und rasch auf zugefügten Alkohol nach der Gleichung:



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 Falles es erfordern⁹⁾, im offenen 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.

¹⁾ M. **25**, 1210 (1904).

²⁾ Am. soc. **30**, 1895 (1909). — Z. phys. **66**, 275, 292 (1909). — Prager, Am. soc. **30**, 1908 (1909).

³⁾ Siehe auch Michael, B. **42**, 310 (1909). — Michael und Oechslin, B. **42**, 317 (1909). — Montagne, Ch. W. **6**, 272 (1909).

⁴⁾ Siehe S. 22, Anm. 2.

⁵⁾ Z. B. Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1398 (1920).

⁶⁾ Soc. **95**, 315 (1909).

⁷⁾ M. **24**, 840 (1903); **25**, 1201 (1904). — Feibelmann, Diss. München (1907), 26, 57.

⁸⁾ Siehe S. 665.

⁹⁾ Beim Erhitzen auf ca. 100° wird so die Mellithsäure in den Neutralester verwandelt.

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 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 besondere 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 entstandene Ester wird 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 längere Zeit in der Kälte stehenlassen.

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 Kohlendioxidstrom — wenn notwendig im Vakuum — ab, versetzt mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Äther, Chloroform oder Benzol. Viele Ester fallen schon auf Wasserzusatz 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 längeres Schütteln mit gepulvertem kohlenausem 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 Pyridin-carbonsäuren gewinnt man nach Hans Meyer²⁾ am besten durch Lösen ihrer Chlorhydrate in Chloroform und Waschen mit sehr verdünnter Sodalösung.

Über den Zusatz weiterer Kondensationsmittel bei Esterifizierungen siehe S. 666 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. — DPA. E. 21 984 (1920); Chlorcalcium.

Über Esterbildung mit schwachen Säuren als Katalysatoren: Goldschmidt, *Z. phys.* **70**, 627 (1910); Goldschmidt und Thuesen,

¹⁾ Isolieren von Aminosäureestern: Curtius, *J. pr.* (2), **37**, 150 (1888). — E. Fischer, *B.* **34**, 433 (1901). ²⁾ M. **22**, 112, Anm. (1901).

Z. phys. **81**, 30 (1913); Piloty und Dormann, B. **46**, 1003, 1005 (1913); Piloty, Stock und Dormann, A. **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. 22. Durch ultraviolettes Licht: Stoermer und Ladewig, B. **47**, 1803 (1914).

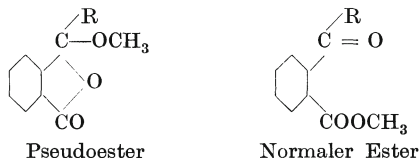
Darstellung der Ester aus den Säurechloriden.

Da nach der bereits beschriebenen¹⁾ 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.

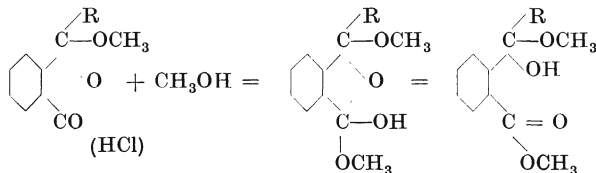
Dabei ist es übrigens nicht immer nötig, das Säurechlorid zu isolieren. So erhitzt man z. B. ein Gemisch von 276 Teilen Salicylsäure und 188 Teilen Phenol 1—2 Stunden mit 236 Teilen Thionylchlorid auf 100—110°. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird das Phenylsalicylat aus Alkohol umkrystallisiert²⁾.

Es sei im übrigen betont, daß o-Aldehyd-³⁾ und Ketonsäuren beim Behandeln mit Thionylchlorid meist Derivate liefern, die den, durch die übrigen Esterifikationsmethoden erhältlichen, isomere Ester ergeben. Und zwar pflegen die mit diesem Reagens erhaltenen Säurechloride die echten Aldehydsäureester und die Pseudoester der Ketonsäuren zu liefern [Hans Meyer⁴⁾].

Speziell für die Ketonsäureester hat sich folgendes ergeben⁵⁾:



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:



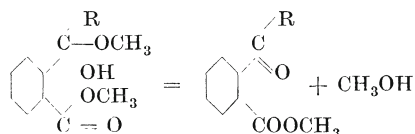
zunächst ein labiles Zwischenprodukt und durch Wiederabspaltung von Alkohol:

¹⁾ S. 693. — Reaktionserleichterung durch Pyridin: Oesterle und Haugseth, Arch. **253**, 331 (1915). ²⁾ Fr. P. 223188 (1890).

³⁾ Wegscheider und Späth, M. **37**, 277 (1916).

⁴⁾ M. **22**, 787 (1901); **25**, 475, 491, 1177 (1904); **28**, 1231 (1907). — Goldschmiedt und Lipschitz, B. **36**, 4034 (1903). — M. **25**, 1164 (1904). — Lang, M. **26**, 971 (1905). — Rainer, M. **29**, 434 (1908). — Pérard, C. r. **146**, 934 (1908). — Alice Hofmann, M. **36**, 810 (1915). — Hantzsch und Schwiete, B. **49**, 213 (1916); **52**, 1572 (1919). — Schulenburg, B. **53**, 1452 (1920).

⁵⁾ Grete Egerer und Hans Meyer, M. **34**, 69 (1913). — Ganz ähnlich verhält sich die o-Thenoylbenzoesäure: Steinkopf, A. **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 ψ -Ester erhält, muß man bei anderen Säuren und auch Alkoholen dafür sorgen, daß der Ester möglichst rasch der weiteren 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 stehen oder erhitzt man sie, so verliert der Ester infolge einer mehr oder weniger großen Beimengung des Isomeren seine Krystallisationsfähigkeit oder geht evtl. ganz in den normalen evtl. homologen über.

Die beiden Reihen von Estern sind im übrigen außerordentlich beständig; weder durch Erhitzen auf über 300° , noch durch Impfen, noch auf irgendeine andere Art ist es bis jetzt gelungen, sie direkt ineinander überzuführen.

In allen Fällen ist der ψ -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 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 ψ -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 Trichlorbenzoesäure¹⁾, lassen sich nur sehr schwer oder — wie das Chlorid der 2.3.4.6-Tetrabrombenzoesäure²⁾ — überhaupt nicht durch Kochen mit Alkohol in den Ester verwandeln. Weitere Beispiele für schwer in ihr Chlorid überführbare Säuren sind Trinitrobenzoesäure³⁾, Triphenylessigsäure⁴⁾, Dinaphthylessigsäure⁵⁾, Tritolylessigsäure⁶⁾ und 4-Methoxy 4'-4''-Dimethyltriphenylessigsäure⁶⁾.

Mittels schwefliger Säure und Alkohol ist zuerst der ψ -Ester der Opian-säure gewonnen worden⁷⁾.

Esterifizierungen mit äthylschwefelsaurem Kalium haben in der Pyridinreihe gute Dienste geleistet⁸⁾.

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), 28, 35.

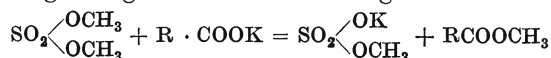
⁷⁾ Wöhler, A. **50**, 1 (1844). — Anderson, A. **86**, 194 (1853).

⁸⁾ Hans Meyer, M. **15**, 164 (1894). — Methylschwefelsaures Kalium: Graebe, A. **340**, 244 (1905).

Weit aussichtsvoller ist noch die Anwendung des Dimethylsulfats¹⁾, das indessen wegen seiner großen Giftigkeit²⁾ mit aller Vorsicht zu verwenden ist.

Mit demselben haben schon im Jahre 1835 Dumas und Peligot³⁾ 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-⁴⁾ und Amin⁵⁾-Gruppen, sondern unter Umständen auch mit Lactonen, die aufgespalten werden⁶⁾.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



unter Bildung von methylschwefelsaurem Salz.

Auch Polycarbonsäuren können nach diesem Verfahren in Neutral-ester verwandelt werden⁷⁾⁸⁾.

Um beispielsweise neutralen Camphersäuremethylester zu erhalten, trägt man 2 Gewichtsteile Rechtscamphersäure unter Rühren in 3,7 Gewichtsteile Kalilauge (1.34) ein, wobei in kurzer Zeit unter starker Selbsterwärmung Lösung erfolgt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur läßt man im Rührwerk oder in der Schüttelmaschine 2,75 Gewichtsteile Dimethylsulfat einfließen. Die Temperatur des Gemisches 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 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 angeführt⁹⁾.

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

¹⁾ 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. 631.

²⁾ Ch. Ind. **23**, 559 (1900). — Weber, A. Path. **47**, 113 (1901). — Waliaschko, **242**, 242 (1904). — Wenner, Diss. Basel (1902), 37. — Graebe, A. **340**, 206 (1905).

³⁾ J. pr. (4) **7**, 369 (1835).

⁴⁾ Nef, A. **309**, 186 (1899). — Baeyer und Villiger, B. **33**, 3388 (1900).

⁵⁾ Claesson und Lundvall, B. **13**, 1700 (1880). — DRP. 102 634 (1898). — Siehe auch Kaufler und Pomeranz, M. **22**, 494 (1901).

⁶⁾ Fr. P. 291 690 (1899). — E. P. 16 068 (1899), Alkylierung von Dialkylrhodaminen. — H. v. Liebig, B. **37**, 4036 (1904). — Herzog und Tscherne, A. **351**, 24 (1907). — Epstein, M. **29**, 288, Anm. (1908).

⁷⁾ DRP. 189 840 (1906); 196 152 (1907).

⁸⁾ Wegscheider, M. **20**, 692 (1899). — Hans Meyer, B. **37**, 4144 (1904). — Feibelman, Diss. München (1907), 66.

⁹⁾ Herold, Diss. Zürich (1907), 27.

Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit verdünnter Natronlauge kräftig durch, trocknet und fraktioniert. Bei 252° geht der Methylsalicylsäureester als wasserhelles Öl über. Die Ausbeute variiert zwischen 85 und 90%.

Als Verdünnungsmittel für Dimethylsulfat dient für niedrigere Temperaturen Alkohol oder Aceton¹⁾, für höhere Eisessig²⁾ und Nitrobenzol³⁾; auch wird in wäßriger Suspension erwärmt⁴⁾.

Diäthylsulfat eignet sich im Gegensatz zu seinem niedrigeren Homologen weniger gut für Alkylierungen⁵⁾, ist aber doch manchmal recht brauchbar⁶⁾.

Öfters empfiehlt sich hier andauerndes Kochen am Rückflußkühler⁷⁾.

Überschüssiges Dimethylsulfat läßt sich im sog. absoluten Vakuum weg-dampfen⁸⁾.

Esterifizierungen mit Halogenalkyl.

Zumeist wird Jodalkyl, seltener Bromalkyl auf die Silber-, Blei- oder Alkalisalze einwirken gelassen. Als Verdünnungsmittel empfehlen sich Benzol⁹⁾, Ligroin¹⁰⁾, Chloroform¹¹⁾, Äther¹²⁾, Aceton¹³⁾, nicht aber die Alkohole¹⁴⁾. Die Ester der Phloroglucincarbonsäure können nur durch Einwirkenlassen von Jodalkyl ohne Verdünnungsmittel auf phloroglucincarbonsaures Silber erhalten werden [Herzig und Wenzel¹⁵⁾], und das Silbersalz der Dimethylnitrobarbitursäure (die freilich keine Carbonsäure ist) reagiert nur mit Jodmethyl und Acetonitril¹⁶⁾, welch letzteres Verdünnungsmittel (ebenso wie andere Nitrile) auch sonst gelegentlich angewendet wird¹⁷⁾.

Die Reaktion erfolgt oft schon von selbst, manchmal mit außerordentlicher Heftigkeit (Feuererscheinung), so daß man eine Kältemischung anwenden muß¹⁸⁾, sonst beim Kochen unter Rückflußkühlung, besser unter Druck bei 100°, auch bei noch höherer Temperatur.

Meist ist absolute Trockenheit des Silbersalzes notwendig¹⁹⁾.

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). — DRP. 125 576 (1901); 142 565 (1903). — Kehrman und Stépanoff, B. **41**, 4137 (1908). — Kehrman und Berg, B. **46**, 3021 (1913). ⁴⁾ Houben und Brassert, B. **39**, 3236 (1906).

⁵⁾ Z. B. Auwers und Dereser, B. **52**, 1351 (1919). — Auwers und Schmel-lenkamp, B. **54**, 626 (1921).

⁶⁾ Henstock, Diss. Zürich (1906), 45. — DRP. 189 840 (1906); 196 152 (1907). — Hans Meyer, B. **40**, 2430 (1907). — Sachs und Brigl, B. **44**, 2097 (1911). — Bauer, Diss. Erlangen (1915), 26. ⁷⁾ Voigt, Diss. Rostock (1908), 49.

⁸⁾ Willstätter und Fritzsche, A. **371**, 71 (1910).

⁹⁾ Haller und Guyot, C. r. **129**, 1214 (1899).

¹⁰⁾ Weir, Diss. Würzburg (1909), 28.

¹¹⁾ Marckwald und Chwolles, B. **31**, 787 (1898). — Rohde und Schwab, B. **38**, 318, 319 (1905). — Braun, B. **49**, 984 (1916). Basen.

¹²⁾ Dimroth, A. **335**, 78 (1904). — Steinle, Diss. Heidelberg (1909), 29. — Pauly und Weir, B. **43**, 669 (1910). — Zinke und Lieb, M. **39**, 634 (1918).

¹³⁾ Busse und Kraut, A. **177**, 272 (1875). — Stohmann, J. pr. (2) **40**, 352 (1889). — Gordin, Am. soc. **30**, 270 (1908).

¹⁴⁾ Siehe erste Auflage dieses Buches 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).

¹⁵⁾ B. **32**, 3541 (1899). — M. **22**, 215 (1901). — Siehe aber S. 630, Anm. 6.

¹⁶⁾ Salway, Diss. Leipzig (1906), 68. — Siehe Michael, Am. **25**, 419 (1901) und Brunner und Rapin, Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. **46**, 457 (1908).

¹⁷⁾ Hantzsch, B. **42**, 77—81 (1909). — Donnan und Potts, Soc. **97**, 1889 (1910)

¹⁸⁾ Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2237 (1910).

¹⁹⁾ Mechttersheimer, Diss. Heidelberg (1909), 37.

Auch das Jodmethyl muß ganz rein sein. Manche Handelsprodukte reagieren überhaupt nicht¹⁾.

Zur Reinigung der Ester löst man in Äther oder Chloroform und wäscht zuerst mit verdünnter Sodalösung, der man etwas Bisulfit zugefügt hat, dann mit reinem Wasser, trocknet mit Pottasche oder Natriumsulfat und destilliert die Lösungsmittel ab.

Die Methode ist bei Aminosäuren und Pyridincarbonsäuren im allgemeinen nicht verwertbar²⁾ 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 Meyer³⁾ gehen alle Pyridincarbonsäuren, die nicht in beiden α -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 letzteren 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 trockenem Silberoxyd siehe S. 632.

Bei der Einwirkung von Jodalkyl auf die Silbersalze mancher Säuren (Phloroglucincarbonsäure, β -Resorcyssäure, Malonsäure) findet zum Teil Kernmethylierung statt⁴⁾.

Esterifizierung mit Diazomethan [v. Pechmann⁵⁾].

Von den gebräuchlicheren Methoden der Methylierung unterscheidet sich diese Reaktion dadurch, daß sie in Abwesenheit dritter Körper, bei gewöhnlicher Temperatur und in der Regel quantitativ vor sich geht.

Praktische Bedeutung hat sie in solchen Fällen, wo andere Methoden versagen oder wo es sich um Operationen im kleinsten Maßstab handelt.

Diazomethan ist ungemein giftig.

Auch auf manche Alkohole⁶⁾ und auf die meisten Aldehyde⁷⁾ und Aldehydsäuren⁸⁾ wirkt Diazomethan ein. Aus den Aldehyden entstehen dabei im wesentlichen die zugehörigen Methylketone⁹⁾.

Verdrängung von Acetylgruppen durch Diazomethan: Herzig und Tichatschek, B. **39**, 268, 1557 (1906).

¹⁾ Hantzsch, B. **54**, 1242 (1921).

²⁾ Siehe S. 719. ³⁾ B. **36**, 616 (1903).

⁴⁾ 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)

⁵⁾ B. **27**, 1888 (1894); **28**, 856, 1624 (1895); **31**, 501 (1898). — Ch. Ztg. **22**, 142 (1898) — DRP. 92 789 (1897).

⁶⁾ Hans Meyer und Hönigschmid, M. **26**, 387, 389 (1905).

⁷⁾ 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).

⁸⁾ Hans Meyer, M. **26**, 1295 (1905).

⁹⁾ Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Chlorhydrate von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen u. dgl. wird Chlormethyl gebildet. Krystallviolett wird dabei zur Leukobase reduziert. — Küster, Z. physiol. **109**, 108 (1920).

Darstellung der Diazomethanlösung.

I. Nach v. Pechmann.

Käufliches Methylurethan wird mit dem gleichen Volum trockenem Äther verdünnt und die aus Arsenik und Salpetersäure entwickelten roten Dämpfe 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 getrocknet¹⁾.

1—5 ccm Nitrosomethylurethan werden hierauf in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen mit 30—50 ccm Äther und 1.2 Raumteilen 25 proz. reiner, farbloser methylalkoholischer²⁾ Kalilösung auf dem Wasserbad erwärmt. Als bald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, während ebenfalls gelb gefärbter Äther überzugehen beginnt. Man destilliert, 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 Kupfer³⁾.

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 ($1\frac{1}{4}$ 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 weitergeführt 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 Diazomethanlösungen⁴⁾.

20 ccm Diazomethanlösung werden unter Kühlung in überschüssige ätherische n_{10} -Benzoessäure eingetragen. Die unveresterte Benzoessäure wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit n_{10} -Barytwasser und Phenolphthalein zurücktitriert.

Wertbestimmung der Lösung mit Jod siehe v. Pechmann, B. 27, 1888 (1894) und S. 1022.

¹⁾ Nitrosomethylurethan wird jetzt auch in genügender Reinheit in den Handel gebracht. — Es ist, wie Diazomethan, außerordentlich giftig.

²⁾ 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 Wasserzusatzen 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.

³⁾ B. 45, 505 (1912).

⁴⁾ 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).

Zur Ausführung der Alkylierung wird man etwa nach Herzig und Wenzel¹⁾ verfahren. 5 g Carbonsäure werden fein zerrieben und getrocknet, in 100 ccm trockenem Äther verteilt, eine verdünnte ätherische Lösung von Diazomethan (1 g in 100 ccm) allmählich zugefügt, solange bei weiterer 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 un-
veresterter Säure durch Ausschütteln mit Bicarbonat²⁾ entfernt.

Man kann übrigens ebensogut in alkoholischer³⁾, amyalkoholischer⁴⁾, wäßrig-alkoholischer⁵⁾, Methylal-⁶⁾, Methylacetat-⁷⁾ oder Chloroformlösung⁸⁾ arbeiten. Besonders empfiehlt sich Amyläther als Lösungsmittel⁹⁾.

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 Mengen von Diazomethan zu unterziehen. (Dies gilt freilich nicht von carboxylhaltigen Substanzen, die stets sehr energisch reagieren.)

Zu Carboxyl orthoständige Hydroxylgruppen behindern die Alkylierbarkeit¹⁰⁾.

Oft arbeitet man vorteilhaft mit naszierendem Diazomethan¹¹⁾.

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 entstandene Kodein wird aus der eingedampften Lösung durch Extraktion mit Benzol gewonnen.

3 g Cephaelinchlorhydrat werden in 35 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit in Eiswasser abgekühlt, hierauf 3 ccm Nitrosomethylurethan und dann tropfenweise unter Umschütteln 20 ccm 5 proz. methylalkoholischer Kalilauge zugefügt. Nach zweistündigem Stehen in Eiswasser gibt man abermals 3 ccm Nitrosomethylurethan hinzu und wieder 20 ccm der methylalkoholischen Natronlauge. Dieses Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zum nächsten Morgen stehengelassen, hierauf der größte Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbad abgedunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser angerieben und die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert¹²⁾.

Über Diazopropan und Diazobutan siehe Nirdlinger und Acree, Am. **43**, 358 (1910).

Esterifizieren durch Chlorkohlensäureester: R. und W. Otto, B. **21**, 1516 (1888). — DRP. 117 267 (1901). — Herzog, B. **42**, 2557 (1909). — Einhorn, B. **42**, 2772 (1909).

Gegenseitige Verdrängung von Alkylen in Estern¹³⁾ (Umesterung, Alkohololyse): Berthelot, A. Chim. Phys. (3) **41**, 311 (1853). — Friedel und

¹⁾ M. **22**, 229 (1901).

²⁾ Besser als Soda, wie es a. a. O. heißt. (Privatmitteilung von Herzig.)

³⁾ DRP. 92 789 (1897). — Herzig und Schönbach, M. **33**, 673 (1912).

⁴⁾ Pschorr, Jaeckel und Fecht, B. **35**, 4387 (1902). — Über Amyläther siehe Anm. 9.

⁵⁾ Hans Meyer, M. **25**, 1194 (1904). — Biltz und Paetzold, B. **55**, 1069 (1922).

⁶⁾ O. Fischer und König, B. **47**, 1081 (1914).

⁷⁾ E. Fischer und Brauns, B. **47**, 3183 (1914).

⁸⁾ E. Fischer und Freudenberg, B. **46**, 1123 (1913).

⁹⁾ Gadamer, Arch. **249**, 661 (1911). — Klee, Arch. **252**, 244, 246 (1914). Phenolbasen.

¹⁰⁾ Herzig, M. **33**, 683 (1912). — Siehe auch S. 634.

¹¹⁾ DRP. 95 644 (1897). — Siehe auch S. 630.

¹²⁾ Karrer, B. **49**, 2074 (1916).

¹³⁾ Siehe auch unter Ketonsäureester, S. 750.

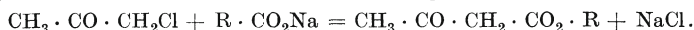
Crafts, A. **130**, 198 (1864); **133**, 207 (1865). — Bertoni, G. **12**, 435 (1882). — Bertoni und Truffi, G. **14**, 23 (1884). — Purdie, Soc. **47**, 862 (1885); **51**, 628 (1887). — B. **20**, 1555 (1887). — Claison und Lowman, B. **20**, 651 (1887). — Purdie und Marshall, Soc. **53**, 391 (1888). — Bruni und Contardi, Atti Linc. (5), **15**, I, 637 (1906). — 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). — E. Fischer und Bergmann, B. **52**, 830 (1919). — E. Fischer, B. **53**, 1634 (1920). — Reimer und Downes, Am. soc. **43**, 945 (1921).

Katalytische Esterifizierung: Mit Titansäureanhydrid: Sabatier und Mailhe, C. r. **152**, 494 (1911). — Mit Thoriumoxyd oder Zirkonoxyd: Mailhe und Godon, Bull. (4) **29**, 101 (1921).

Esterifizierung von Fettsäuren mit Chloraceton.

Die Semicarbazone, die man aus den Ketonsäureestern erhalten kann, welche die verschiedenen Säuren mit Acetol oder Oxyaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ liefern, krystallisieren leicht, lassen sich leicht reinigen und besitzen sehr scharfe Schmelzpunkte.

Locquin¹⁾ benutzt zu ihrer Darstellung das Monochloraceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. 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:



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 höheren Siedepunkt als die zugrunde liegende Säure. Die entsprechenden Semicarbazone erhält man, indem man den Ketonsäureester mit Semicarbaacid 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 Ostwald²⁾ ist die Messung der Leitfähigkeit des Natriumsalzes ein sicheres Mittel, um über die Basizität einer Säure zu entscheiden.

¹⁾ Ch. Ztg. **28**, 564 (1904); siehe S. 814.

²⁾ Z. phys. **2**, 901 (1888); vgl. Z. phys. **1**, 74 (1887). — Valden, Z. phys. **1**, 529 (1887); **2**, 49 (1888).

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 entstehen 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 kann¹⁾.

Zum Kalibrieren des Rheochords bedient man sich der Methode von Strouhal und Barus²⁾.

3. Eines Rheostaten als Vergleichswiderstands.

4. Eines Widerstandsgefäßes für den Elektrolyten, für besser leitende Flüssigkeiten in der von Kohlrausch angegebenen Form (Fig. 310),

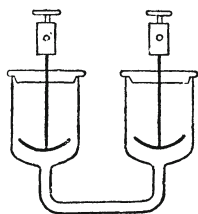


Fig. 310.
Widerstandsgefäß.

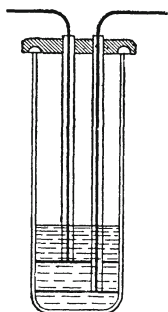


Fig. 311. Apparat
von Arrhenius.

für große Widerstände, wie sie stark verdünnte Lösungen bilden, am besten in der Arrheniusschen Form (Fig. 311). Die Elektroden müssen platinieren sein.

Ausgezeichnete Tonminima erhält man nach Kohlrausch, wenn man die Platinierung mit der Lummer-Kurlbaumschen Lösung vornimmt.

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 lange, bis jede Elektrode eine gute Viertelstunde Kathode gewesen ist.

Nach dem Platinieren müssen die Elektroden lange 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.

6. Eines Wasserbades mit Rührer und Thermometer, oder eines Thermostaten³⁾.

¹⁾ Noch bequemer ist die Kohlrauschsche Walzenbrücke. Zu beziehen von Fritz Köhler, Leipzig. — Siehe hierzu Wilson und Sidgwick, Soc. **103**, 1959 (1913).

²⁾ Wied. **10**, 326 (1881).

³⁾ Ostwald, Z. phys. **2**, 564 (1888), wo auch über alle anderen Apparate ausführliche Angaben zu finden sind. — Siehe vor allem auch Kohlrausch, Wied. **1897**, 315: „Über platinierete Elektroden und Widerstandsbestimmung“, ferner Cohen, Z. phys. **25**, 15 (1898).

Die Anordnung der Apparate geschieht nach der Kirchhoffschen Modifikation der Wheatstoneschen Brücke. Die Verbindungen der Apparate bestehen aus starkem Kupferdraht (siehe Fig. 312).

Das Induktorium stellt man in ein vollständig auswattiertes Kästchen oder bringt es ins Nebenzimmer auf eine Filzplatte.

An Stelle von Telephone und Induktorium kann man auch nach Cahart und Patterson („Electrical Measurements“, S. 109) einen Doppelkommutator und ein Galvanometer benutzen.

Der kommutierende Apparat, ein sog. Secohmmeter, ist so eingerichtet, daß ein Kommutator in den Batteriestromkreis, der andere in den Galvanometerstromkreis eingeschaltet ist. Der Strom wechselt seine Richtung in der Flüssigkeit so oft, daß die Polarisation annulliert wird.

Über Thermostaten: Kurt Arndt, Ztschr. f. App.-Kunde 1, 255 (1906) und F. Köhler, Katalog „Thermostaten“. Siehe auch S. 159.

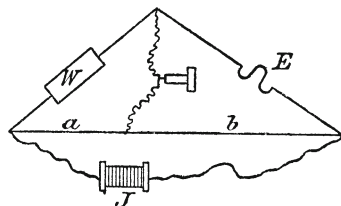


Fig. 312. Wheatstonesche Brücke.

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 Lösung herauspipettiert und durch Wasser, das im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt.

Das Telephone 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:

$$\mu = k \cdot \frac{v \cdot a}{w \cdot b}.$$

Hierin ist:

- μ die molekulare Leitfähigkeit, d. h. das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit κ 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 Grammmolekulargewicht 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.

¹⁾ Die älteren Messungen (vor 1898) sind in Quecksilbereinheiten angegeben. Der Wert der molekularen Leitfähigkeit ist dann um 6.6% kleiner als in der jetzt üblichen Einheit.

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

Um k zu bestimmen, benutzt man¹⁾ eine $n/50$ -Chlorkaliumlösung, die nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit

$$\mu = 120.0 \text{ bei } 18^\circ$$

und

$$138.4 \text{ bei } 25^\circ$$

besitzt.

Die Verhältniszahlen $\frac{a}{b}$ für einen Draht von 1000 mm hat Obach be-

rechnet; eine abgekürzte Tabelle ist auf S. 760 und 761 mitgeteilt.

Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers bestimmt man in gleicher Weise wie die der Lösung und berechnet nach der Formel den Wert, den sie für jedes v der Lösungen annimmt. Die so erhaltenen Korrektionszahlen müssen von dem unmittelbar gefundenen μ der Lösungen subtrahiert werden.

Der Unterschied Δ 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 Poole²⁾ empfehlen hierzu nachfolgende Vorrichtung (Fig. 313, $1/9$ natürl. Größe).

In dem aus Kupfer oder verzinnem Eisen bestehenden, 10 l fassenden Kessel A wird gewöhnliches destilliertes Wasser³⁾ erhitzt. Der Dampf geht durch das Rohr W , das Glaswolle enthält, und B . Kondensiertes Wasser fließt von hier durch D ab.

In dem aus bestem verzinnem 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 Wassertropfen 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.

Man destilliert zuerst eine halbe Stunde, ohne das Wasser in G aufzufangen. Dann wird G angesetzt.

¹⁾ Über andere brauchbare Flüssigkeiten von bekannter Leitfähigkeit siehe Wiedemann - Ebert, Physik. Praktikum, S. 389.

²⁾ Soc. **93**, 428 (1908). — Der Apparat wurde von Thole, Soc. **101**, 207 (1912), etwas vereinfacht, liefert dann aber kein so reines Wasser. — Weitere Apparate zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser: Bourdillon, Z. anal. **57**, 455 (1918). — Clevenger, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 964 (1919). ³⁾ Siehe hierzu S. 763.

Das in den nächsten 2 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 2½ 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 anderen 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 diesem 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 ³⁾ zu verdanken, daß sie bei einer

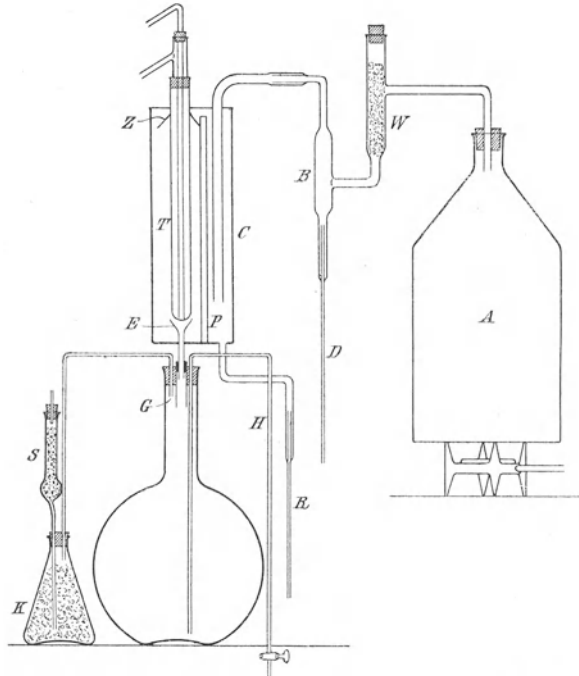


Fig. 313.
Apparat von Hartley, Campbell und Poole.

¹⁾ Zu beziehen von Wilh. Bitter in Bielefeld. ²⁾ Z. El. **20**, 179 (1914).

³⁾ 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.“

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 Lösung¹⁾ sollen kontinuierlich und so vorgenommen werden, daß neue Verunreinigungen nicht stattfinden können.

4. Da sich die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft bei größeren 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 äußeren Ende mit einem Quetschhahn verschlossene 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 unteren Ende nach oben umgebogen und zu einer Spitze ausgezogen, damit die austretenden Luftblasen recht klein werden. Sie dient zum Einleiten der kohlenstofffreien 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 2¹/₂ cm inneren 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.

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 Fensterahmen 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

¹⁾ 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 gehen 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 · 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 besonderen 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 · 10⁻⁶.

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 irgendeinem Grund Überdruck in dem Röhrensystem auftritt. Die U-Röhren werden am besten in einen Holzkasten mit Sand eingebettet. Dieser Kasten sowie die vier Waschflaschen stehen 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.

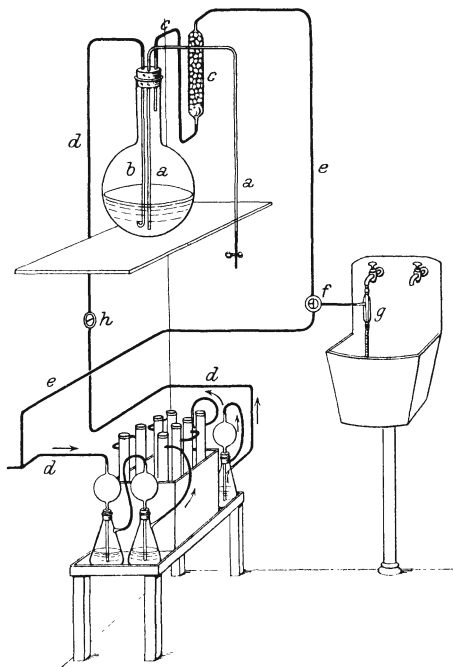


Fig. 314. Apparat von Paul.

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-förmigen Heberrohrs *a* das im Sammelgefäß befindliche destillierte Wasser in das Vorratsgefäß überzuführen. Andererseits kann man auf diese Weise auch die in den vier Natronkalkröhren gereinigte, atmosphärische Luft mit Hilfe von *b* durch das Wasser des Vorratsgefäßes hindurchleiten, bis es von Kohlensäure befreit ist. Für gewöhnlich ist, wie in der Fig. 314 angegeben, *h* geschlossen und *f* so gestellt, daß *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 zugänglich ist, muß dickwandiger Gummischlauch verwendet werden, der das Kohlendioxyd nicht leicht diffundieren läßt.

Nach 24stündigem, langsamem Durchleiten von kohlendioxidfreier Luft ist die Kohlensäure aus 10 l Wasser 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 Erlenmeyerkölbchen, das auf einer weißen Papierunterlage steht, werden 200 ccm Wasser nach dem Hinzufügen von etwas Phenolphthaleinlösung mit einem Tropfen $\frac{n}{10}$ -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 3 Tropfen einprozentiger Phenolphthaleinlösung durchschnittlich 0.9—1.3 ccm $\frac{n}{10}$ -Barytwasser zur dauernden Rosafärbung nötig sind.

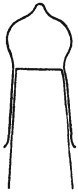


Fig. 315.
Gefäßkappe für
Leitfähigkeits-
wasser.

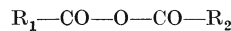
Für große Laboratorien, in denen sehr viel reines Wasser gebraucht wird, empfiehlt es sich, gleichzeitig zwei Vorratsflaschen von je 10—15 l Inhalt aufzustellen, die in geeigneter Weise mit dem Röhrensystem verbunden sind. Wenn die eine geleert ist, kann sie gefüllt werden, während der Inhalt der anderen zur Entnahme zur Verfügung steht.

Gefäße, aus denen Leitfähigkeitswasser entnommen wird, sollen keine eingeriebenen Stopfen, sondern aufgeschliffene Verschlusskappen haben¹⁾ (Fig. 315).

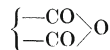
Dritter Abschnitt.

Säureanhydride.

Bei den Säureanhydriden muß man ebenso wie bei den Äthern acyclische, aus zwei Molekülen Säure hervorgegangene:

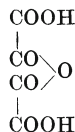


und cyclische, aus Orthodicarbonsäuren abgeleitete:



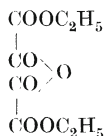
unterscheiden.

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:

¹⁾ Hartley, Thomas und Applebey, Soc. **93**, 539 (1908).

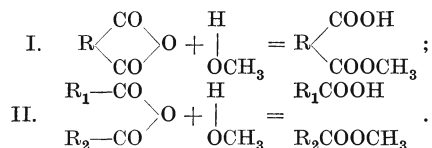


dargestellt worden ¹⁾).

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:



Bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol bildet sich im ersteren Fall stets etwas Neutralester. Die Reaktion tritt meist schon sofort beim Auflösen des Anhydrids in dem Alkohol ein: indes lassen sich resistenter Anhydride unverändert aus kochendem Alkohol umkrystallisieren ³⁾. Andauerndes Kochen führt aber in allen Fällen, wo nicht durch besondere Verhältnisse übergroße Stabilität des Rings vorhanden ist (Pyrocinchonsäureanhydrid), zum Ziel.

Bei unsymmetrischen Säuren wird dabei vorwiegend das stärkere ⁴⁾ Carboxyl esterifiziert ⁵⁾, in geringerer Menge kann der isomere saure Ester entstehen.

Über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Anhydriden: Sprinkmeier, Diss. Münster (1906). — Geschwindigkeit der Hydratbildung: Wildon und Sidgwick, Soc. **103**, 1959 (1913). — Verkade, Rec. **40**, 199 (1921).

Mit Natriumalkoholat bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol erhält man ebenfalls glatte Aufspaltung der Anhydride ⁵⁾ ⁶⁾, bei unsymmetrischen Säuren indes in der Regel ein Gemisch der beiden möglichen sauren Ester (Wegscheider).

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, **23**, 401 (1902). — Siehe auch Anm. 5.

³⁾ Diphenylessigsäureanhydrid: Staudinger, B. **38**, 1738 (1905). — Dibenzylelessigsäureanhydrid: Leuchs, Wutke und Gieseler, B. **46**, 2208 (1913).

⁴⁾ Nach Kahn das sterisch behinderte Carboxyl, B. **35**, 3875 (1902).

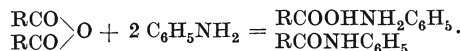
⁵⁾ Hoogewerff und Van Dorp, Rec. **12**, 23 (1893); **15**, 329 (1896); **16**, 329 (1897). — Wegscheider, M. **16**, 144 (1895); **18**, 418 (1897); **20**, 692 (1899); **23**, 360 (1902). — Graebe und Leonhard, A. **290**, 225 (1896). — Neelmeier, Diss. Halle (1902). — Kahn, B. **35**, 3857 (1902). — Siehe auch Kahn, B. **36**, 2535 (1903).

⁶⁾ Wislicenus und Zelinsky, B. **20**, 1010 (1887). — Brühl und Braunschweig, B. **26**, 286 (1893).

Mit Ammoniak und Aminen bilden sich Säureamide und Amidosäuren. Letztere können unter Ringschluß in Säureimide (Anile usw.) übergehen.

Quantitative Bestimmung acyclischer Säureanhydride nach Menschutkin und Wasilijew¹⁾.

Das Anhydrid wird nach dem Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel mit einer gewogenen Anilinmenge versetzt. Es werden genau 50% des Anhydrids in Anilid verwandelt:



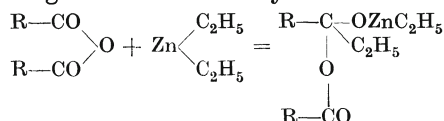
In dem nebenbei gebildeten Anilinsalz läßt sich die Säure mit Barythydrat titrieren. Man kann auf diese Art z. B. Essigsäureanhydrid neben freier Essigsäure bestimmen.

Bestimmung kleiner Mengen Anhydrid in Eisessig: Edwards und Orton, Soc. **99**, 1181 (1911). — Orton und Jones, Soc. **101**, 1720 (1912). Eine weitere Methode: Wolgast, Svensk kem. Tidskr. **32**, 110 (1920).

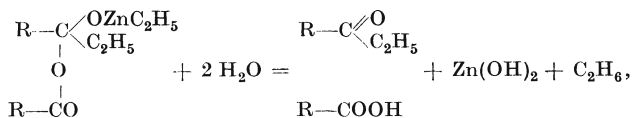
Natürlich kann man auch mit titrierter Barythydratlösung verseifen, oder — oftmals — auch durch Stehenlassen und Erwärmen mit Wasser²⁾, aber bei Gegenwart freier Säure sind diese Methoden nicht sehr genau.

2. Verhalten gegen Zinkäthyl³⁾.

Säureanhydride reagieren mit Zinkäthyl nach der Gleichung:



Beim Zersetzen mit Wasser zerfällt dieses Additionsprodukt in gleiche Teile Äthylketon und Säure:



das daneben entstehende Äthan kann aufgefangen und gemessen werden.

3. Einwirkung von Hydroxylamin.

Bei der Einwirkung von Säureanhydriden der Fettreihe auf salzsaures Hydroxylamin entstehen Hydroxamsäuren⁴⁾.

Wenn man ein Molekül fein gepulvertes und trocknes, salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr zwei Molekülen Säureanhydrid am Rückflußkühler kocht, so löst es sich allmählich auf, während Salzsäure in großer Menge entweicht. Hat die Gasentwicklung 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

¹⁾ Russ. **21**, 192 (1889).

²⁾ Radcliffe und Medofski, Soc. Ind. **36**, 628 (1917). — Verhalten der hochmolekularen acyclischen Säureanhydride gegen alkoholische Lauge und Sodalösung: Holde und Smelkus, B. **53**, 1891 (1920). — Holde und Tacke, B. **53**, 1901 (1920).

³⁾ Saytzeff, Z. **1870**, 107. — Granichstädten und Werner, M. **22**, 316 (1901).

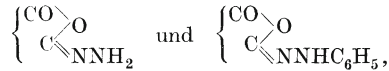
⁴⁾ Miolatti, B. **25**, 699 (1892). — Errera, G. **25**, (2) 25 (1895).

Kupfersalz der Hydroxamsäure fällt in reichlicher Menge als grasgrünes Pulver aus. Das trockne Kupfersalz wird in absolutem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure¹⁾.

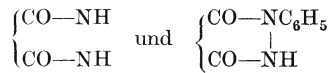
Auch in der aromatischen Reihe wirkt Hydroxylamin in derselben Weise ein, wenn man das Anhydrid in sehr konzentrierter alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt [Lach²⁾].

4. Einwirkung von Hydrazinhydrat

führt zur Bildung von Hydraziden³⁾, und analog wirkt Phenylhydrazin, und zwar erhält man in der Fettreihe vorwiegend oder ausschließlich die durch Benzaldehyd leicht spaltbaren α -Hydrazide:



während in der aromatischen Reihe ausschließlich die stabilen β -Hydrazide:



gebildet werden.

5. Phthaleinreaktion.

Die Anhydride von Dicarbonsäuren geben beim Erhitzen mit Resorcin⁴⁾ Fluoresceine, gelbe, rote oder braune Substanzen, die sich in Alkalien mit intensiver grüner oder blauer Fluorescenz lösen.

Um die Reaktion anzustellen, schmilzt man ein wenig Anhydrid mit der mehrfachen Menge Resorcin zusammen und nimmt das Reaktionsprodukt in verdünnter Lauge auf. Die Reaktion gelingt besonders leicht, wenn man dem Resorcin ein Körnchen Chlorzink zusetzt.

Diese Reaktion ist indessen nicht sehr verlässlich, denn wie wiederholt, u. a. von Damm und Schreiner⁵⁾, beobachtet wurde, zeigen auch andere 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, verschiedenes Verhalten.

¹⁾ Über Hydroxamsäuren siehe ferner S. 833ff. ²⁾ B. **16**, 1781 (1883).

³⁾ Hötte, J. pr. (2) **35**, 265 (1887). — Försterling, J. pr. (2) **51**, 371 (1895). — Davidis, J. pr. (2) **54**, 66 (1896).

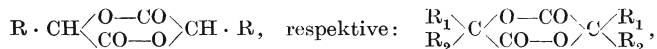
⁴⁾ Noch schöner ist die Reaktion mit 2.6-Dioxyppyridin: Gattermann und Skita, B. **49**, 496 (1916).

⁵⁾ B. **15**, 556 (1882).

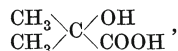
1. Reaktionen der aliphatischen Oxysäuren.

A. α -Oxysäuren $R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$.

α) Beim Erhitzen zerfallen die primären und sekundären α -Oxysäuren in Wasser und Lactide, das sind Anhydride der Form:



während die tertiären Säuren, wie z. B. Oxyisobuttersäure:



unzersetzt sublimieren ¹⁾.

β) Beim Kochen mit Bleisuperoxyd (oder Braunstein) und ebenso mit Wasserstoffsuperoxyd ²⁾ oder Mercurisalzen ³⁾ werden die meisten α -Oxysäuren zu dem um ein C ärmeren Aldehyd (evtl. der Säure) respektive Keton und Kohlendioxyd oxydiert ⁴⁾. Eine Ausnahme bildet α -Oxy-as-dimethylbernsteinsäure, die von diesem Reagens kaum angegriffen wird.

Bei der Oxydation ⁵⁾ bildet sich, im Verhältnis wie Bleioxyd entsteht, ein Bleisalz der Säure, das gewöhnlich unlöslich ist und nicht mehr recht vom Bleisuperoxyd angegriffen wird. Man muß daher eine andere stärkere Säure hinzusetzen. Hierfür ist Phosphorsäure besonders geeignet.

So wurden z. B. 60 g dioxysebacinsaures Barium mit 98 g Bleisuperoxyd ($2\frac{1}{2}$ 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 übergelagerte Wasser scheidet mit salzsaurem Hydroxylamin sofort die schwerlöslichen Krystalle des entstandenen Dioxims aus.

Verhalten gegen Manganioxydhydrat.

Manganioxydhydrat wird durch Vermischen von lauwarmen Lösungen von 50 g krystallisiertem Mangansulfat und 20 g Permanganat dargestellt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert. Die wäßrige Lösung der Säure wird kurze Zeit mit der Manganisuspension geschüttelt.

Alle in Wasser leichtlöslichen α -Oxysäuren liefern beim Schütteln mit der Manganisuspension eine stark braune Lösung, die sich nach einiger Zeit (sehr rasch und unter Gasentwicklung in der Siedehitze) entfärben. Die in Wasser unlöslichen oder wasserlöslichen α -Oxysäuren zeigen dieselbe Reaktion, wenn sie als Alkalisalzlösungen bei Gegenwart von überschüssigem Alkali angewandt werden. Andere Säuren zeigen die Reaktion nicht ⁶⁾.

¹⁾ Markownikow, A. **153**, 232 (1870). — Le Sueur, Soc. **85**, 827 (1904); **87**, 1888 (1905); **91**, 1365 (1907); **93**, 716 (1908).

²⁾ Dakin, J. Biol. Chem. **4**, 91 (1908).

³⁾ Guerbet, Bull. (3) **27**, 803 (1902); (4) **3**, 427 (1908). — C. r. **146**, 132 (1908). — J. Pharm. Chim. (6) **27**, 273 (1908).

⁴⁾ Liebig, A. **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, A. **359**, 265 (1908).

⁵⁾ Über Oxydation der α -Oxysäuren siehe auch S. 538.

⁶⁾ Boeseken und Verkade, Ch. W. **14**, 34 (1916).

Die

Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Oxysäureamide

bildet ein bequemes Mittel zum Nachweis von α -Oxygruppen: Beim Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Hydrazinsulfat und Benzaldehyd und Behandeln des Niederschlages mit Äther bleibt in Gegenwart einer α -Oxysäure Benzalsemicarbazon zurück. Vermeidet man überschüssiges Natriumhypochlorit, so kann man noch leichter das gebildete Natriumisocyanat nachweisen (im Falle einer α -Oxysäure bildet sich Hydrazodicarbonamid). Die Reaktion kann mit 0.2 bis 0.3 g Amid durchgeführt werden und findet (bei Zimmertemperatur) auch dann statt, wenn der gebildete Aldehyd nicht isoliert werden kann¹⁾.

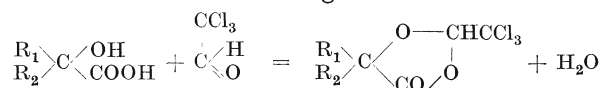
γ) Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Thionylchlorid²⁾ oder verdünnter Schwefelsäure zerfallen die Oxysäuren mehr oder weniger leicht in Ameisensäure und Aldehyde (Ketone), während nur evtl. wenig α -Halogensäure sich bildet³⁾. Noch sicherer wirkt Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure⁴⁾, nur entstehen dabei an Stelle der Ameisensäure Kohlenoxyd und Wasser.

Homologe Milchsäuren verhalten sich anormal, indem sie neben Ameisensäure statt Aldehyden Ketone liefern⁵⁾.

δ) Zusatz von Borsäure zu einer Lösung der Säuren in wäßrigem Alkohol erhöht deren elektrische Leitfähigkeit⁶⁾.

ε) Chloralidreaktion von Wallach⁷⁾.

Beim mehrstündigen Erhitzen von α -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 (evtl. mit Wasserdampf) gereinigt werden können.

ζ) Charakteristisch für α -Oxysäuren ist auch die Schwerlöslichkeit ihrer Natriumsalze⁸⁾.

η) Beim Erhitzen der α -Oxysäuren mit Natronkalk entstehen nicht, wie man erwarten könnte, nach der Gleichung:



Alkohole, sondern unter Oxydation und Wasserabspaltung Oxyde und Ketone, z. B. aus Milchsäure Aceton und Mesityloxyd⁹⁾.

¹⁾ Weerman, *Rec.* **37**, 16 (1917).

²⁾ Hans Meyer, *M.* **22**, 698 (1901). — Lux, *M.* **29**, 771 (1908).

³⁾ Erlenmeyer, *B.* **10**, 635 (1877); **14**, 1319 (1881). — McKenzie und Barrow, *Soc.* **99**, 1910 (1911).

⁴⁾ Döbereiner, *Schweigers J. f. Ch. u. Ph.* **26**, 276 (1819). — Gilberts *A. d. Ph.* **72**, 201 (1822). — Robiquet, *A. Chim. Phys.* (1) **30**, 229 (1839). — Dumas und Piria, *A. Chim. Phys.* (2) **5**, 353 (1842). — Pelouze, *A.* **53**, 121 (1845). — Bouchardat, *Bull.* (2) **34**, 495 (1880). — Vangel, *B.* **13**, 356 (1880); **17**, 2542 (1884). — DRP. 32 245 (1884). — Klinger und Standke, *B.* **22**, 1214 (1889). — Pechmann, *A.* **261**, 155 (1891); **264**, 262 (1891). — Störmer und Biesenbach, *B.* **38**, 1958 (1905). — Bistrzycki und Siemiradzki, *B.* **39**, 52 (1906); siehe auch S. 730.

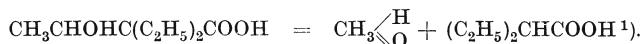
⁵⁾ Glücksmann, *M.* **12**, 358 (1891). — Schindler, *M.* **13**, 647 (1892). — Braun und Kittel, *M.* **27**, 803 (1906). ⁶⁾ Magnanini, *G.* **22** (1), 541 (1892).

⁷⁾ *B.* **9**, 546 (1876). — Hausen, *Diss. Bonn* (1877). — Wallach, *A.* **193**, 35 (1878). — Schiff, *B.* **31**, 1305 (1898). ⁸⁾ Wallach, *A.* **356**, 228 (1907).

⁹⁾ Carpenter, *Ch. News* **109**, 5 (1914).

B. β -Oxysäuren $R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

α) 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.:



β) Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure usw. tritt Zerfall in Wasser und ungesättigte Säuren ein²⁾, die sich dann mit der Salzsäure zu Halogensäuren verbinden, wobei das Chlor der Hauptsache nach in die β -Stellung, in manchen Fällen zum kleineren Teil in die α -Stellung geht³⁾. Tertiäre Säuren werden hierbei (durch rauchende Brom- oder Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte (im Sinn der unter α) angeführten Gleichung gespalten.

γ) Beim Kochen mit 10proz. Natronlauge entstehen $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren in nahezu gleicher Menge⁴⁾.

C. γ -Oxysäuren $R \cdot \text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diese Säuren sind in freiem Zustand sehr unbeständig und gehen schon in der Kälte sehr leicht unter Wasserabspaltung in γ -Lactone über. Sie liefern kristallisierbare, sehr beständige Silbersalze⁵⁾.

D. δ -Oxysäuren $R \cdot \text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ sind nur wenig beständiger als die γ -Oxysäuren⁶⁾.

Bestimmung der Oxysäuren in Fetten nach Zerewitinoff⁷⁾.

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. 708 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Die Carboxylhydroxyle werden durch Titration mit Lauge bestimmt und in Abzug gebracht.

Die Differenz wird als „Alkoholhydroxylzahl“ bezeichnet.

Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen⁸⁾ 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 Molgewicht 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.

2. Reaktionen der aromatischen Oxysäuren.

A. o-Oxysäuren.

α) Die Orthooxysäuren sind leicht mit Wasserdämpfen flüchtig,

¹⁾ Ebenso bei der Einwirkung von Phosgen in Pyridinlösung: Einhorn und Mettler, B. **35**, 3639 (1902).

²⁾ Schnapp, A. **201**, 65 (1880). — Burton, Am. **3**, 395 (1881).

³⁾ Erlenmeyer, B. **14**, 1318 (1881).

⁴⁾ Fittig, A. **208**, 116 (1881). — B. **26**, 40 (1893).

⁵⁾ Fittig, A. **283**, 60 (1894).

⁶⁾ Fittig und Wolff, A. **216**, 127 (1882). — Fittig und Christ, A. **268**, 111 (1891).

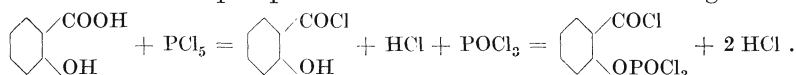
⁷⁾ Z. anal. **52**, 729 (1913).

⁸⁾ Die in der Originalarbeit gegebene Formel ist unrichtig.

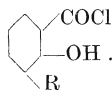
leicht löslich in kaltem Chloroform¹⁾ und zeigen intensive (meist violettrote bis blaue) Eisenchloridreaktion²⁾.

β) Die Chloralidreaktion (S. 771) läßt sich, wenn auch nicht so leicht wie bei den aliphatischen α-Oxysäuren, ebenfalls ausführen.

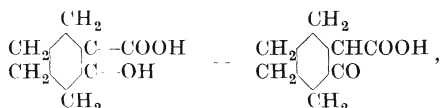
γ) Mit Phosphorpentachlorid³⁾ reagieren diese Säuren unter Bildung eines Esters des Orthophosphorsäurechlorids nach den Gleichungen:



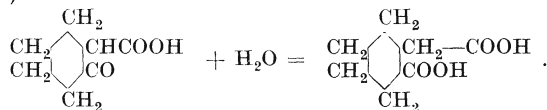
Jene Salicylsäuren indessen, bei denen auch die zweite Orthostellung zur Hydroxylgruppe substituiert ist (selbst durch Methyl), geben in normaler Weise Carbonsäurechloride:



δ) Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (Methode von Ladenburg) liefern die Orthooxysäuren zweibasische Säuren der Pimelinsäurereihe⁴⁾, indem zuerst entstehende Tetrahydrosäure sich in 1.3-Keton-säure umlagert:



die dann analog der „Säurespaltung“ des Acetessigesters hydrolytisch aufgespalten wird⁵⁾:



ε) Bei der Einwirkung von Phosgen (weniger gut Phosphoroxychlorid) in Pyridinlösung entstehen neben amorphen Reaktionsprodukten kristallisierte, dimolekulare, cyclische Anhydride. Diese sind in Soda und kalter Lauge unlöslich und gehen erst beim Erwärmen mit ätzenden Laugen in die zugehörigen Säuren über. Bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung⁶⁾ erhält man höher molekulare Anhydride, von denen das in Chloroform lösliche und mit Krystallchloroform ausfallende Tetrasalicylid von Interesse ist⁷⁾.

ζ) Nur die Orthooxybenzoesäureester liefern mit Hydroxylamin in wäßriger Lösung Hydroxamsäuren [Jeanrenaud⁸⁾] Übrigens versagt diese Reaktion auch bei der β-Naphthol-β-carbonsäure, während andererseits in alkoholischer Lösung auch der m-Oxybenzoesäureester Hydroxamsäure liefert⁹⁾.

¹⁾ Wegscheider und Bittner, M. **21**, 650 (1900). ²⁾ Siehe S. 616.

³⁾ Anschütz, A. **228**, 308 (1885); **239**, 314, 333 (1887). — B. **30**, 221 (1897). — Über die Einwirkung von Thionylchlorid siehe Kopetschni und Karczag, B. **47**, 235 (1914). ⁴⁾ Einhorn, A. **286**, 257 (1895); **295**, 173 (1897).

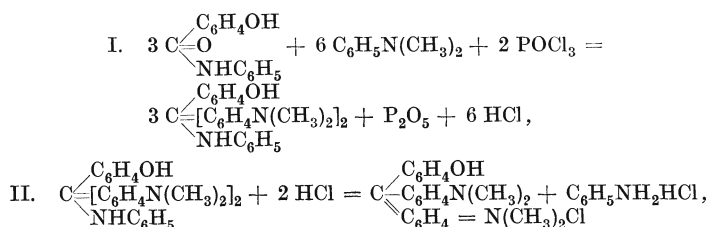
⁵⁾ Einhorn und Pfeiffer, B. **34**, 2951 (1901). — Einhorn und Mettler, B. **35**, 3644 (1902).

⁶⁾ Schiff, A. **163**, 220 (1872). — Goldschmiedt, M. **4**, 121 (1883). — Anschütz, A. **273**, 73, 94 (1893). — DRP. 68 960 (1893); 69 708 (1893). — Schroeter, A. **273**, 97 (1893). — B. **26**, R. 651, 912 (1893). — Einhorn und Pfeiffer, B. **34**, 2951 (1901).

⁷⁾ Siehe S. 14. ⁸⁾ B. **22**, 1273 (1889).

⁹⁾ Angeli und Castellana, Atti Linc. (5) **18**, I, 376 (1909).

η) Reaktion von Nölting¹⁾. Während die m- und p-Oxysäureanilide mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid Auramine, resp. durch Verseifung der letzteren Dimethylaminobenzophenone liefern²⁾, werden die o-Oxysäureanilide nach dem Schema:

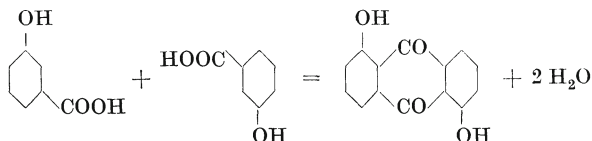


in Farbstoffe der Malachitgrünreihe verwandelt.

Z. B. werden gleiche Gewichtsmengen o-Oxynaphthoesäureanilid, Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid 4 Stunden 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.

α) Während o- und p-Oxysäuren beim Erhitzen für sich oder mit Säuren oder Basen relativ leicht unter CO₂-Abspaltung in Phenole übergehen³⁾, werden m-Oxysäuren durch konzentrierte Schwefelsäure nach dem Schema:



in Oxyanthrachinone übergeführt [Liebermann und Kostanecki⁴⁾].

Über eine analoge Kondensation mit Chloral siehe Fritsch A. **296**, 344 (1897).

β) Bei der Reduktion nach Ladenburg werden glatt Oxyhexamethylen-carbonsäuren gebildet⁵⁾.

Reduktion in saurer Lösung: Velden, J. pr. (2) **15**, 165 (1876).

γ) Über die Eisenchloridreaktion siehe S. 617.

C. p - Oxysäuren.

α) In Chloroform sind die p-Oxysäuren vollkommen unlöslich und auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

β) Eisenchloridreaktion siehe S. 618.

γ) Gegen Thionylchlorid verhalten sich Paraoxysäuren, die nicht in Orthostellung zum Hydroxyl einen negativen Substituenten tragen, vollkommen indifferent⁶⁾.

Neutralisationswärme der Oxysäuren: Berthelot und Werner, A. 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, A. Chim. Phys. (6) **8**, 573 (1886).

¹⁾ B. **30**, 2589 (1897). ²⁾ DRP. 41 751 (1887).

³⁾ Graebe, A. **139**, 143 (1866). — Limpricht, B. **22**, 2907 (1889). — Graebe und Eichengrün, A. **269**, 325 (1892). — Cazeneuve, Bull. (3) **15**, 75 (1896). — Vaubel, J. pr. (2) **53**, 556 (1896); siehe auch S. 725.

⁴⁾ B. **18**, 2142 (1885). — Heller, B. **28**, 313 (1895).

⁵⁾ Einhorn, A. **291**, 297 (1896). ⁶⁾ Hans Meyer, M. **22**, 415 (1901).

Fünfter Abschnitt.

Verhalten der Lactongruppe: $\text{C}-\text{CO}$ $\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}$.

Die Lactone¹⁾ sind innere (cyclische) Ester von Oxysäuren; sie zeigen dementsprechend zwei Gruppen von Reaktionen:

1. Umwandlungen, die von Ringsprengung begleitet sind,
2. Substitutionen im Lactonring.

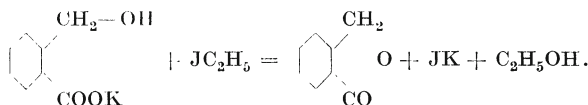
1. Verhalten gegen Alkalien.

Je nach der Festigkeit der Bindung des Brückensauerstoffs werden die Lactone mehr oder weniger leicht zu Oxysäuren verseift. Die Tendenz, in Oxysäuren überzugehen, ist von verschiedenen Faktoren abhängig, und zwar hauptsächlich von der Spannung im Ring²⁾: (δ -Lactone öffnen sich im allgemeinen leichter als γ -Lactone), ferner von der Stärke der Carboxylgruppe und dem Charakter des Hydroxyls der Oxysäure. ϵ -Oxysäuren sind die letzten, die (bei der Destillation) ein normales Lacton liefern; ζ -Lactone existieren nicht.

Bei der evtl. (durch Kochen mit 50 proz. Schwefelsäure) erzwungenen Wasserabspaltung tritt Verminderung der Ringglieder ein. So entsteht aus *n*-Octanolsäure γ -*n*-Butylbutyrolacton, aus Nonanolsäure γ -*n*-Amylbutyrolacton³⁾.

Die Lactone der Fettreihe, die den Fettsäureestern an die Seite zu stellen sind, zeigen ganz entsprechendes Verhalten: sie werden leicht und vollständig durch Alkalien verseift⁴⁾ und schon langsam beim Stehen mit Wasser gespalten⁵⁾. 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 Säurecharakter⁶⁾ der Stammsubstanzen: während man die Fettsäurelactone durch Verseifen mit überschüssigem Alkali und Zurücktitrieren quantitativ bestimmen kann⁵⁾, ist dies bei den aromatischen Lactonen in der Regel nicht möglich. Während man aus dem Silbersalz der γ -Oxybuttersäure mit Jodmethyl den Ester erhält⁷⁾, entsteht aus dem (Kalium-) Salz der Benzylalkohol-*o*-carbonsäure bei analoger Behandlung ausschließlich Phthalid⁸⁾:



¹⁾ Über Dilactone: Fittig, A. **314**, 1 (1901); **353**, 1 (1907).

²⁾ β -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 β -Lacton: Baeyer und Villiger, B. **30**, 1954 (1897). — Fichter und Hirsch, B. **33**, 3270 (1900). — Komppa, B. **35**, 534 (1902). — Siehe ferner Hjelt, „Über die Lactone“, Stuttgart, Enke (1903). — Ott, „Neuere Untersuchungen über Lactone“, Stuttgart, Enke (1920).

³⁾ Blaise und Koehler, C. r. **148**, 1772 (1909).

⁴⁾ Benedikt, M. **11**, 71 (1890). ⁵⁾ Fittig und Christ, A. **268**, 110 (1892).

⁶⁾ In Bicarbonatlösung sind die Lactone meist, aber nicht ausnahmslos, unlöslich. — Siehe S. 718, Anm. 4.

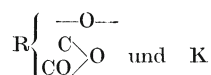
⁷⁾ Neugebauer, A. **227**, 102 (1885). ⁸⁾ Hjelt, B. **25**, 524 (1892).

Untersuchungen über die Schnelligkeit der Lactonbildung aus den Oxyssäuren: 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 ¹⁾, namentlich daß zunehmende Größe oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schließenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den Oxyssäuren begünstigen.

Es müssen auch für die Lactone, als innere Ester, dieselben Betrachtungen Geltung haben, die E. Fischer ²⁾ 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 ³⁾.

Andererseits hat auch Hjelt gelegentlich seiner Untersuchungen über die relative Geschwindigkeit der Lactonbildung bei zweibasischen γ -Oxyssäuren darauf hingewiesen ⁴⁾, daß bei diesen Säuren die Lactonbildung viel schneller vonstatten geht als bei den einbasischen Oxyssäuren: „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 ⁵⁾.

Während die Lactone der Fettreihe durch Kochen mit Sodalösung zu Salzen der Oxyssäuren 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 längeren Stehen in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ⁶⁾, als auch rasch beim Kochen ⁷⁾, sowie beim Einleiten von Kohlendioxyd ⁸⁾ unter Abscheidung freien Alkalis Lactonisierung eintritt.

Methylalkoholisches Kali kann zu Esterbildung führen ⁹⁾.

¹⁾ Siehe auch Bischoff, B. **23**, 620 (1890).

²⁾ B. **31**, 3277 (1898). ³⁾ Hans Meyer, M. **20**, 338 (1899).

⁴⁾ B. **25**, 3174 (1892). — Fittig, A. **353**, 32 (1907).

⁵⁾ v. Baeyer und Villiger, B. **30**, 1958 (1897). — Hans Meyer, M. **19**, 712 (1898). — Siehe auch Fittig, A. **330**, 316 (1903).

⁶⁾ Haller und Guyot, C. r. **116**, 481 (1893). — Herzog und Hâncu, Arch. **246**, 408 (1908). ⁷⁾ Guyot, Bull. (3) **17**, 971 (1897).

⁸⁾ Herzig und Hans Meyer, M. **17**, 429 (1896).

⁹⁾ Staudinger und Endle, A. **401**, 266, 289 (1913).

β -Lactone zerfallen beim Erhitzen unter CO_2 -Abspaltung und Bildung von Äthylenderivaten, oder in Carbonylverbindungen und Ketone¹⁾ (S. 775). Ähnlich verhalten sich gewisse ungesättigte δ -Lactone²⁾.

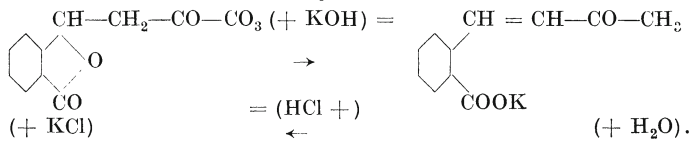
2. Lactone als Pseudosäuren³⁾.

Manche 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 Stehen 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 gehen die farblosen Lactone in die gelben Salze ungesättigter Säuren über. (Änderung der Konstitution bei der Salzbildung. Farbenänderung.)

Fulda⁴⁾ beschreibt als solche Pseudosäuren das Phthaliddimethylketon, Mekonindimethylketon, Phthalidmethylphenylketon und Mekoninmethylphenylketon.

Die gelben Salze der ungesättigten Säuren zeigen bei Säurezusatz „abnorme Neutralisationsphänomene“, indem jede zugesetzte Säuremenge ($\frac{n}{10}$ -HCl) erst nach längerem Stehen verschwindet — wobei ein entsprechender Teil der farblosen Pseudosäure ausfällt —, bis endlich, nach Zusatz von einem Molekül Salzsäure, selbst nach Tagen die saure Reaktion bestehen bleibt, während die Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat. Der Vorgang entspricht z. B. beim Phthaliddimethylketon dem Schema:



3. Verhalten der Lactone gegen Ammoniak.

[Hans Meyer⁵⁾.]

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 Oxysäureamid⁶⁾, das leicht das Lacton regeneriert, oder

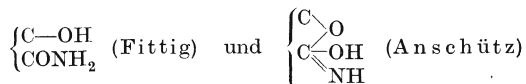
¹⁾ Staudinger und Bereza, A. **380**, 253 (1911). — B. **44**, 525 (1911).

²⁾ Staudinger und Endle, A. **401**, 277 (1913).

³⁾ Über Pseudosäuren überhaupt siehe S. 646. ⁴⁾ M. **20**, 702 (1899).

⁵⁾ M. **20**, 717 (1899). — Luksch, M. **25**, 1062 (1904). — Kühling und Falk, B. **38**, 1215 (1905). — Weber, Diss. Berlin (1905), 15. — Köhler, Diss. Heidelberg (1907), 17. — Mohr, J. pr. (2) **80**, 527, 528 (1909); **81**, 53 (1910). — Siehe dazu Mohr und Strohschein, J. pr. (2) **81**, 473 (1910).

⁶⁾ Die Konstitution dieser Oxysäureamide, für die früher die Formeln:

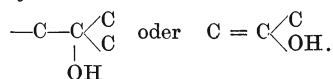


diskutiert wurden, ist von Cramer, B. **31**, 2813 (1898), als der ersteren Formel entsprechend erwiesen worden. — Siehe auch Paulus, Diss. Freiburg (1909), 33. — Störmer, A. **313**, 86 (1900).

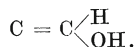
3. das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht durch bloßes Umkrystallisieren, Erwärmen oder Digerieren mit Alkalien oder Säuren unter Wasserabspaltung in ein Imid (Lactam) über.

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 β -, γ - und δ -Lactonen):

1. Wenn das Hydroxyl tertiär ist:

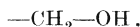


2. Wenn es sekundär und ungesättigt ist:

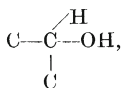


Die Reaktion führt hingegen bloß zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn

3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:



4. oder einem gesättigten sekundären Alkohol:



oder endlich

5. Phenolcharakter besitzt.

Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls Reaktion erzwungen werden, analog wie im Ortho-nitrophenol¹⁾ 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 ein²⁾.

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: $-\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ Fluoran³⁾, Diphenylphthalid³⁾, Phenolphthalein⁴⁾, Fluorescein⁴⁾;

II. Schema: $-\text{C} \text{C}$ Benzalphthalid⁵⁾.

¹⁾ Merz und Ris, B. **19**, 1751 (1886). ²⁾ Graebe, B. **17**, 2598 (1884).

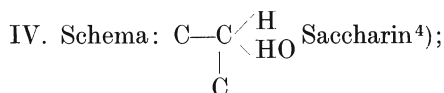
³⁾ R. Meyer und Saul, B. **26**, 1273 (1893).

⁴⁾ Gattermann und Ganzert, B. **32**, 1133 (1899).

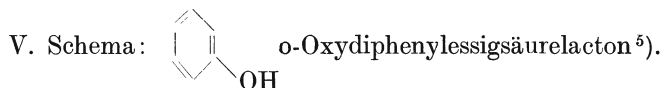
⁵⁾ Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).

2. Es tritt Aufspaltung des Lactonrings und Addition der Base unter Bildung eines Oxysäurehydrazids ein, wenn das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört:

III. Schema: $-\text{CH}_2-\text{OH}$: Valerolacton¹⁾, Phthalid^{2) 3)};
oder einem gesättigten sekundären Alkohol:



oder endlich Phenolcharakter besitzt:



Die von Wedel⁵⁾ 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 Substanzen Kondensationsprodukte [Reaktion von Curtius und Struve⁶⁾].

5. Einwirkung aliphatischer und aromatischer Amine:

Cramer, B. **31**, 2814 (1898).

6. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Lactone:

Hans Meyer und Krezmař, M. **19**, 715 (1898), siehe auch S. 739.

7. Einwirkung von Hydroxylamin:

Im allgemeinen wirkt Hydroxylamin auf Lactone nicht ein⁷⁾. Vgl. in dessen Hans Meyer, M. **18**, 407 (1897). — R. Meyer und Spengler, B. **36**, 2953 (1903). — Francesconi und Cusmano, G. **39**, I. 189 (1909).

8. Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Lactone:

Roser, A. **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**,⁴44 (1889).

Cramer, B. **31**, 2813 (1898).

9. Reduktion durch naszierenden Wasserstoff:

Kiliani, B. **20**, 2715 (1887). — E. Fischer, B. **22**, 2204 (1889). — Helfferich und Speidel, B. **54**, 2634 (1921).

¹⁾ Wislicenus, B. **20**, 401 (1887).

²⁾ R. Meyer und Saul, B. **26**, 1273 (1893).

³⁾ Wedel, Diss. Freiburg (1900), 63. — B. **33**, 766 (1900). — Blaise und Luttringer, C. r. **140**, 790 (1905). — Bull. (3) **33**, 1095 (1905). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), 37. ⁴⁾ E. Fischer und Paßmore, B. **22**, 2733 (1889).

⁵⁾ Wedel, Diss. Freiburg (1900), 63. — B. **33**, 766 (1900). — Blaise und Luttringer, C. r. **140**, 790 (1905). — Bull. (3) **33**, 1095 (1905).

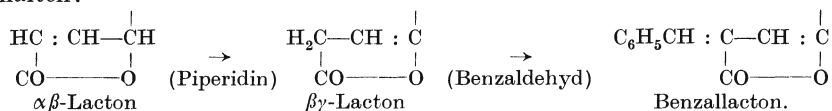
⁶⁾ J. pr. (2). **50**, 301 (1893). ⁷⁾ Lach, B. **16**, 1782 (1883).

10. Einwirkung von Thionylchlorid.

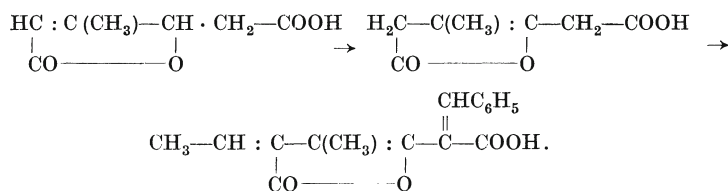
Durch Thionylchlorid (in Benzollösung) werden die aliphatischen γ -Lactone in die Chloride der entsprechenden Oxysäuren verwandelt. In Lactonsäuren wird dagegen der Lactonring nicht gesprengt¹⁾.

11. Unterscheidung $\alpha\beta$ - und $\beta\gamma$ -ungesättigter γ -Lactone.

$\beta\gamma$ -ungesättigte γ -Lactone lassen sich in Gegenwart von Anilin zu Benzalverbindungen kondensieren, $\alpha\beta$ -ungesättigte nur unter dem Einfluß von Piperidin²⁾. In Wirklichkeit kondensieren sich also nur die $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactone, die sich durch Umlagerung unter dem Einfluß des Piperidins bilden, weil nur sie eine von zwei „reaktiven“ Gruppen eingefasste Methylengruppe enthalten:



In Lactonsäuren können dementsprechend zwei Benzylidenreste eintreten³⁾:



Ob die Doppelbindung im Lactonring befindlich ist oder nicht, ist daran zu erkennen, daß im ersteren Fall die Verbindung momentan ammoniakalische Silberlösung reduziert und sich mit alkoholischem Kali intensiv gelb bis rotbraun färbt.

¹⁾ Barbier und Locquin, Bull. (4) **13**, 223, 229 (1913).

²⁾ Thiele, A. **319**, 144 (1901).

³⁾ Pauly, Gilmour und Will, A. **403**, 132 (1914).

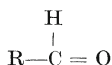
Drittes Kapitel.

Nachweis und Bestimmung der Carbonylgruppe.

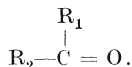
Erster Abschnitt.

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:



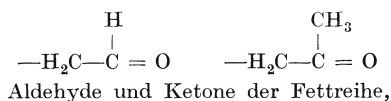
Die Reaktionen der Carbonylgruppe sind hauptsächlich durch ihren ungesättigten Charakter bedingt; die Aldehyde und Ketone addieren dementsprechend verschiedene Arten von Substanzen, die man von den durch die Hydratform der Aldehyde und Ketone gebildeten Glykolen:



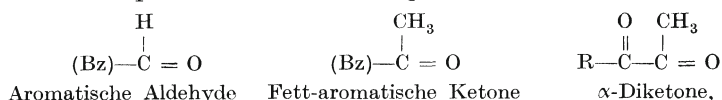
ableiten kann ¹⁾.

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 verbundenen Radikale bestimmt überhaupt das Verhalten der ersteren gegen Reagenzien. Man kann daher die carbonylhaltigen Substanzen einteilen in solche, die zwei elektropositive Reste besitzen:

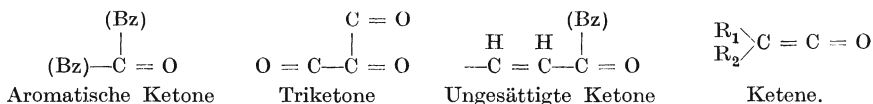


solche, die einen positiven und einen negativen Rest tragen:



¹⁾ In manchen Fällen auch von vierwertigem Sauerstoff.

und endlich solche, die nur mit sauren Resten verbunden sind:

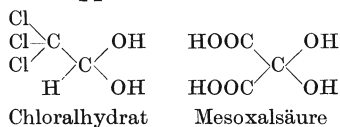


Soweit die Reaktionen dieser Substanzen durch das elektrochemische Verhalten der Komponenten bestimmt sind, zeigen sich infolgedessen Unterschiede innerhalb der einzelnen Gruppen, und man kann daher spezifische Aldehydreaktionen usw. beobachten.

1. Reaktionen, welche der C:O-Gruppe überhaupt eigentümlich sind.

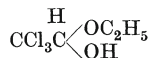
a) Acetalbildung.

Während, wie schon erwähnt, Glykole, die beide Hydroxylgruppen am selben C-Atom enthalten, nur dann beständig sind, wenn sich neben letzteren noch eine stark negative Gruppe befindet:



sind die entsprechenden Alkyläther (Acetale) sehr stabile Substanzen¹⁾.

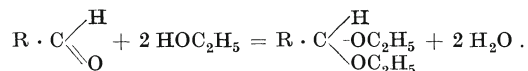
Als halbseitiges Acetal ist das Chloralalkoholat:



aufzufassen.

Derartige Substanzen können nach Zeisel (S. 892) analysiert werden²⁾.

Die Acetalisierung von Aldehyden kann nach E. Fischer und Giebe durch Digerieren mit Alkohol bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff erfolgen:



Ha worth und Lap worth katalysieren mit Salmiak oder Natriumäthylat³⁾.

Nach Claisen kann die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone auf zweierlei Art bewirkt werden: erstens durch Behandlung mit freiem und zweitens mit nascerendem Orthoameisensäureester, d. h. mit einer Mischung von Alkohol und salzsaurem Formiminoester.

Letztere Methode⁴⁾, als die bequemere, sei an Beispielen erläutert.

Vorher sind aber einige Bemerkungen von Wichtigkeit.

¹⁾ Claisen, B. **26**, 2731 (1893); **29**, 1005, 2931 (1896); **31**, 1010, 1019, 1022 (1898); **33**, 3778 (1900); **36**, 3664, 3670 (1903); **40**, 3903 (1907). — A. **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), 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. = Arbusow, Russ. **40**, 637 (1908). — E. Fischer, B. **41**, 1021 (1908). — Gerhardt, Diss. Bonn (1910). — Treusch von Buttlar-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910).

²⁾ Schmidinger, M. **21**, 36 (1900). ³⁾ Soc. **121**, 76 (1922). — Siehe auch S. 116.

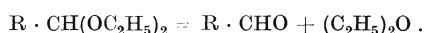
⁴⁾ Über die Verwendung der Iminoester anderer Säuren siehe DRP. 197 804 (1908).

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, evtl. auch mehr, auflöst, $1\frac{1}{10}$ Molekül Orthoameisensäureester zufügt, dann den Katalysator zusetzt und nun kurze Zeit erwärmt oder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen 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:



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 Benutzung eines guten Fraktionieraufsatzes, Erkaltenlassen, Zugabe von etwas Wasser, Ausäthern, Trocknen des Auszuges 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 weitere Einwirkung der Salzsäure abzuschneiden, mit ein paar Tropfen alkoholischem Kali eben alkalisch gemacht. Die weitere 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 Ketonacetaten ist dies notwendig.

II. Acetalisierung von Ketonen.

Aceton¹⁾. Angewendet 11.6 g Aceton (aus der Bisulfitverbindung), 32.6 g Orthoester, 27.6 g Alkohol und 1 g Salmiak. Damit von dem letzteren sich möglichst viel löse, wird zunächst der Alkohol allein einige Zeit mit dem sehr fein gepulverten Salmiak gekocht; nach dem Erkalten werden dann die anderen Bestandteile zugesetzt. Nach achttägigem Stehen 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 vorsichtiger Destillation (anfangs mit langem Hempelrohr) 21 g rohes und $17\frac{1}{2}$ g reines Acetonacetal, entsprechend 80 bzw. 66% der Theorie.

¹⁾ Siehe hierzu noch Claisen, B. **47**, 317 (1914).

III. Ketonsäureester und 1.3-Diketone.

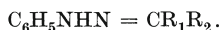
1. Acetonoxalester. 16 g Ester und 16.3 g Orthoester werden in 23 g Alkohol (5 Moleküle) gelöst und nach Zusatz von 1 g Salmiak eine Woche lang unter gelegentlichem Durchschütteln stehengelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird mit Äther verdünnt, vom Salmiak abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich so oft mit 10 proz. Sodalösung ausgeschüttelt, bis die durch etwas unverändert gebliebenen 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.

2. Benzoylacetone. 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; anderenfalls 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-Äthylbenzoylacetone.

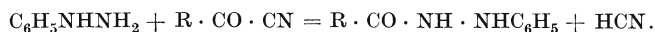
In allen Fällen wird der benutzte Alkohol vor den Versuchen durch Destillation mit etwas Natrium von jeder Spur Säure befreit.

b) Darstellung von Phenylhydrazonen¹⁾.

Carbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt²⁾ zu Hydrazonen der Formel:



Indessen sind nicht alle carbonylhaltigen Substanzen dieser Kondensation fähig: solche der Formel $R \cdot CO \cdot CN$ reagieren vielmehr³⁾ nach der Gleichung:



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 Base und 50 proz. 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 kleineren Proben fügt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einfach die gleiche Anzahl Tropfen Base und 50 proz. Essigsäure.

Die Reaktion erfolgt nämlich in der Regel am leichtesten in (schwach) essigsaurer Lösung, oft schon in der Kälte, fast immer in kurzer Zeit beim

¹⁾ E. Fischer, A. **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, A. **270**, 289, 300, 319 (1892). — Sachs und Kemp, 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).

Erhitzen auf Wasserbadtemperatur, oft auch am besten beim Stehen mit konzentrierter Essigsäure in der Kälte [Overton¹]).

In letzterem Fall kann aber als Nebenprodukt Acetylphenylhydrazin gebildet werden.

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrtümern Anlaß geben²). Nach Milrath³) 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. Fischer⁴), das oben 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-essig-saurer 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 andere ölige Produkte erzeugt⁵). Sie muß durch Harnstoff zerstört werden. — Siehe auch S. 1046.

Böeseken empfiehlt⁶) 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.

Darstellung von Hydrazonen aus den Bisulfitverbindungen: Engelberg, Diss. Berlin (1914), 37.

Reinigen des Phenylhydrazins⁷). 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 werden⁸).

Es ist ratsam, die Base wegen ihrer Luftempfindlichkeit in zugeschmolzenen Glasgefäßen aufzuheben.

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) Ost. Ch. Ztg. **11**, 84 (1908). — Z. physiol. **56**, 132 (1908).

⁴) B. **41**, 77 (1908).

⁵) Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazone: Busch und Kunder, B. **49**, 317 (1916).

⁶) Ch. W. **7**, 934 (1910). — Siehe auch Pellizzari und Cantoni, G. **41**, I, 21 (1911). — Kolthoff, Ch. W. **13**, 887 (1916).

⁷) Overton, B. **26**, 19 (1893). — E. Fischer, B. **41**, 74 (1908). — Siehe dazu Milrath, M. **29**, 343 (1908).

⁸) Zum Nachweis des Phenylhydrazins ist das in Alkohol und Wasser schwerlösliche Oxalat geeignet. — Bamberger, B. **45**, 2752 (1912).

Um Phenylhydrazinlösungen haltbar zu machen, setzt man ihnen eine kleine Menge Alkalibisulfit zu¹⁾.

Aldehyde und α -Diketone²⁾, sowie Ketonsäuren und Lutidon, nicht aber die einfachen Ketone³⁾ reagieren auch mit salzsaurem Phenylhydrazin.

Besonders empfindliche Hydrazone werden schon durch überschüssiges Phenylhydrazin angegriffen⁴⁾.

Manche Hydrazone müssen auch, vor Licht geschützt, in offenen Gefäßen aufgehoben werden, weil sie sonst der Selbstersetzung anheimfallen⁵⁾.

Das bei Lichtabschluß dargestellte farblose, gutkrystallisierte Hydraxon der Ketonsäure $C_7H_{12}O_4$ z. B. färbt sich im Tageslicht bald gelb und zerfließt zu einem schmierigen Brei⁶⁾.

Nach einigem Stehen oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuscheiden. In letzterem 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 evtl. durch Benzol, Ligroin oder Äther, manchmal auch Wasser zu fällen [Neuberg⁷⁾]. Zur Extraktion von Hydrazonen aus komplexen Mischungen ist Essigester sehr empfehlenswert [Tanret⁸⁾].

Manchmal empfiehlt es sich, mit Phenylhydrazinbase ohne Verdünnungsmittel zu erhitzen⁹⁾, selbst unter Druck¹⁰⁾, 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:



Tolyhydrazine und besonders p-Bromphenylhydrazin zerfallen noch leichter¹¹⁾.

Man gießt nach Beendigung der Reaktion in Wasser und preßt das ausgeschiedene Hydraxon 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 Wasser¹²⁾.

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 Bamberger¹³⁾

¹⁾ Denigès, Bull. trav. soc. Bordeaux **52**, 513 (1910).

²⁾ Petrenko - Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901).

³⁾ 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).

⁴⁾ Knick, B. **35**, 1166 (1902). ⁵⁾ Meister, B. **40**, 3443 (1907).

⁶⁾ Fittig, A. **353**, 29 (1907).

⁷⁾ 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. Med. (1902). — Mayer, Diss. Göttingen (1907), 26.

⁸⁾ Bull. (3) **27**, 392 (1902).

⁹⁾ Ciamician und Silber, B. **24**, 2985 (1891). — Baeyer, B. **27**, 813 (1894).

¹⁰⁾ Hemmelmayr, M. **14**, 395 (1893).

¹¹⁾ Chattaway und Aldridge, Soc. **99**, 404 (1911). — Siehe auch S. 1042.

¹²⁾ Thoms, B. **29**, 2988 (1896).

¹³⁾ B. **19**, 1430 (1886). — Phthalaldehydsäure: Miller und Sen, Soc. **115**, 1145 (1919).

als Natriumsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensieren [Elbers¹⁾].

Über die Darstellung von Hydrazonen aus Oximen siehe S. 1074.

Hydrazonbildung nur durch Anilinverdrängung aus Anilen. Walther, B. **35**, 1656 (1902). — Eibner und Hofmann, B. **37**, 3018 (1904). — Reddelien, B. **46**, 2714 (1913); **54**, 3124 (1921). — Hydrazonbildung durch Verdrängung des Isoxazolrests: Meyer, Bull. (4) **13**, 1000, 1106 (1913); — Thèse Paris (1913), 17, 18, 110. — Dains und Griffin, Am. soc. **35**, 959 (1913).

Auch das Carbonyl mancher Lactone und Säureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagieren²⁾, ein Verhalten, das diese Verbindungen gegen Hydroxylamin nicht zeigen³⁾.

Dagegen⁴⁾ sind manche Chinone teils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagieren nur mit einem Molekül wie die Naphthochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydierend auf das Reagens unter Bildung von Kohlenwasserstoff [Benzochinon, Toluchinon, amphinaphthochinon⁵⁾ usw.]. Auch ortho-disubstituierte Ketone reagieren oft nicht mit Phenylhydrazin [Kehrmann⁶⁾, Baum⁷⁾, V. Meyer⁸⁾].

Manchmal gelingt aber auch hier die Hydrazonbildung auf einem Umweg — ähnlich wie die Oximbildung aus Thioderivaten möglich ist⁹⁾. — Siehe auch S. 832.

Tetramethyldiaminobenzaldehyd gibt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin ein Kondensationsprodukt, liefert aber ein Semicarbazon¹⁰⁾.

Durch einen eigentümlichen Oxydationsvorgang, wobei aus einem Teil des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehen, werden aus den Oxyketonen und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet [E. Fischer und Tafel¹¹⁾].

Auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf halogenhaltige Aldehyde und Ketone kann das Halogen (evtl. unter Osazonbildung) eliminiert werden¹²⁾.

Die Hydrazone ungesättigter Carbonylverbindungen mit α -ständiger Doppelbindung lagern sich leicht in Pyrazoline um, manchmal spontan, öfters erst beim Erhitzen¹³⁾, namentlich mit Eisessig¹⁴⁾.

Über die Schmelzpunktsbestimmung von Hydrazonen und Osazonen siehe S. 122.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl läßt sich in diesen Substanzen ausführen, wenn man mit größeren Mengen reinem Zinkpulver und

¹⁾ A. **227**, 353 (1885).

²⁾ Hemmelmayr, M. **13**, 667 (1892). — R. Meyer und Saul, B. **26**, 1271 (1893). — Ephraim, B. **26**, 1376 (1893).

³⁾ V. Meyer und Münchmeyer, B. **19**, 1706 (1886). — Hötte, J. pr. (2) **33**, 99 (1886).

⁴⁾ Siehe S. 862. ⁵⁾ Willstätter und Parnas, B. **40**, 3971 (1907).

⁶⁾ B. **21**, 3315 (1888); **41**, 4357 (1908). — Siehe auch R. Meyer und Desamari, B. **42**, 2815 (1909). ⁷⁾ B. **28**, 3209 (1895). ⁸⁾ B. **29**, 830, 836 (1896).

⁹⁾ S. 807. — Hydrazone aus Azinen: Knöpfer, M. **30**, 29 (1909).

¹⁰⁾ Sachs und Appenzeller, B. **41**, 99 (1908). ¹¹⁾ B. **20**, 3386 (1887).

¹²⁾ Hess, A. **232**, 234 (1886). — Nastvogel, A. **248**, 85 (1888). — R. Meyer und Marx, B. **41**, 2470 (1908).

¹³⁾ Knorr und Blank, B. **18**, 931 (1885). — Knorr, A. **238**, 137 (1887). — E. Fischer und Knoevenagel, A. **239**, 194 (1887).

¹⁴⁾ Auwers und Müller, B. **41**, 4230 (1908). — Kohler, Am. **42**, 375 (1909). — Auwers und Voss, B. **42**, 4411 (1909). — Auwers und Lämmerhirt, B. **54**, 1000 (1921).

starker Schwefelsäure in der Wärme reduziert und schließlich neben einem Tropfen Quecksilber auch etwas Kaliumpersulfat zusetzt¹⁾.

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 gehen läßt. Die Hydrazonbildung erfolgt dann rascher, und die Hydrazonpikrate pflegen schwer löslich und (z. B. aus Eisessig) krystallisierbar zu sein²⁾.

Reduktion der Phenylhydrazone von Ketonsäuren mit Aluminiumamalgam zu Aminosäuren: E. Fischer und Groh, A. **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). — Siehe auch S. 533.

Phenylhydrazinparasulfosäure²⁾

bildet mit aromatischen Aldehyden und Ketonen fast ausschließlich Additionsprodukte. Aliphatische Diketone dagegen reagieren unter Pyrazolbildung³⁾.

Über Farbstoffbildung mit Phenylhydrazinsulfosäure und Aldehyden (Kohlenhydraten): Wacker, B. **41**, 266 (1908). — Kitching, Ch. News **122**, 46 (1921).

e) 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:

Ortho-, Meta- und Paratolyldiazin,
 Parabromphenylhydrazin,
 Ortho-, Meta- und Paranitrophenylhydrazin,
 2,4-Dinitrophenylhydrazin,
 Methylphenylhydrazin,
 Benzylphenylhydrazin,
 Diphenylhydrazin,
 β -Naphthylhydrazin.

o-, m- und p-Tolyldiazin

sind von van der Haar für die Charakterisierung einiger Monosaccharide benutzt worden.

Gleiche Teile Zucker und Hydrazin werden mit 20 Teilen 96proz. Alkohol im Wasserbad bis zur Lösung und dann noch eine Viertelstunde erhitzt. Nach 24stündigem Stehen wird das Hydrazon aus 96proz. Alkohol umkrystallisiert.

Das o-Tolyldiazin⁴⁾ ist ein spezifisches Reagens auf d-Galaktose. Das Hydrazon schmilzt bei 176°.

¹⁾ Milbauer, Böhm. Ztschr. f. Zuckerind. **28**, 339 (1904).

²⁾ Kaufmann, B. **46**, 1829 (1913).

³⁾ Claisen und Roosen, A. **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). — Auwers, B. **50**, 1593 (1917).

⁴⁾ Rec. **37**, 108, 251 (1917). — Monosaccharide usw. (1920), 206.

m-Tolylhydrazin¹⁾ ist ebenfalls zum Nachweis der Galaktose, ferner auch für l-Arabinose, Rhamnose und Fucose geeignet.

p-Tolylhydrazin²⁾ gibt vor allem mit Mannose ein schwerlösliches Hydrazon (Temp. 190—191°), gibt aber auch brauchbare Resultate mit Arabinose, Rhamnose, Fucose und Galaktose sowie Glucuronsäure.

Parabromphenylhydrazin.

Dieses Reagens ist namentlich zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Ribose, Arabinose) sehr geeignet [E. Fischer³⁾].

Von Tiemann und Krüger⁴⁾ 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-Bromphenylhydrazid⁵⁾. Auch in methyl-⁶⁾ oder äthylalkoholischer⁷⁾ Lösung kann es verwendet werden, man kann dann die Lösung am Rückflußkühler kochen. Alkohol und Eisessig verwenden Rupe, Luksch und Steinbach⁸⁾.

Zum Umkrystallisieren der Hydrazone wird schwach verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroin (bei Luftabschluß) verwendet. Die anderen Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rotfärbung.

Neuberg⁹⁾ empfiehlt, die ursprüngliche Fischersche Vorschrift der Hydrazonbereitung anzuwenden. Eine p-Bromphenylhydrazinverbindung der Glucuronsäure (Bromphenylosazonglucuronat?) erhielt er folgendermaßen¹⁰⁾:

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—5 malige Wiederholung dieser Operation gelingt es in 2—3 Stunden, fast die gesamte Glucuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Die verschiedenen, auf einem Filter gesammelten Niederschläge der Hydrazinverbindung wäscht man an der Saugpumpe (am besten auf einer Porzellannutsche mit großer Oberfläche) gründlich mit warmem Wasser und dann mit absolutem Alkohol, bis dieser ganz schwach gelb gefärbt abläuft. Hierdurch entfernt man eine anhaftende dunkle Substanz und erhält die Verbindung als leuchtend hellgelbe Krystallmasse¹¹⁾.

¹⁾ Rec. **39**, 191 (1920).

²⁾ Rec. **36**, 346 (1917). — Monosaccharide usw. (1920), 205.

³⁾ B. **24**, 4221. Anm. (1891). — La Forge, J. Biol. Chem. **28**, 511 (1917).

⁴⁾ B. **28**, 1755 (1895). ⁵⁾ Michaelis, B. **26**, 2190 (1893).

⁶⁾ Liebermann und Lindenbaum, B. **41**, 1615 (1908).

⁷⁾ Weil, M. **29**, 903 (1908). — Winzheimer, Arch. **246**, 352 (1908).

⁸⁾ B. **42**, 2519 (1909).

⁹⁾ B. **32**, 2395 (1899). — Siehe auch Mayer und Neuberg, Z. physiol. **29**, 256 (1900).

¹⁰⁾ Siehe dazu Goldschmiedt und Zerner, M. **33**, 1217 (1912).

¹¹⁾ Andere 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, Z. Unt. Nahr. Gen. **3**, 535 (1900). — Levene und Jacobs, B. **43**, 3147 (1910). — Morgan und Vining, Soc. **119**, 178 (1921) usw.

Darstellung von Parabromphenylhydrazin¹⁾ [Michaelis²⁾].

20 g Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure 1.19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt.

Man kühlt auf 0° ab und läßt unter starkem Schütteln in 10—15 Minuten 22.5 g Brom eintropfen. Nach 24stündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und zersetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich in festen, krystallinischen Flocken ab, die mit Äther wiederholt extrahiert und nach dem Verdampfen des letzteren aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolechlorid, zu dessen Reduktion man 60 g Zinnchlorür einträgt. Den 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.

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 Lindenbaum³⁾ mit an Salzsäure gesättigtem Eisessig auf 125 bis 130°.

Metanitrophenylhydrazin⁴⁾.

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 niedriger Temperatur mit 5 g Natriumnitrit — gelöst in 35 g Wasser — diazotiert. Die braune Flüssigkeit läßt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehen, bis das auskrystallisierte salzsaure Nitroanilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 g Zinnchlorür, im gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure gelöst, tropfenweise gegeben; 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, mit gesättigter Kochsalzlösung⁵⁾ 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 kurzen, durchsichtigen, gelben Tafeln aus⁶⁾.

¹⁾ B. **26**, 2190 (1893). — Stiegler, Diss. Rostock (1907), 31.

²⁾ Darstellung aus p-Bromanilin: Neufeld, A. **248**, 94 (1888).

³⁾ B. **40**, 3571 (1907).

⁴⁾ Bischler und Brodsky, B. **22**, 2809 (1889). — Behn, B. **33**, 2595 (1890). — Ekenstein und Blanksma, Rec. **24**, 33 (1905).

⁵⁾ V. d. Haar, Ch. W. **14**, 147 (1917).

⁶⁾ Graff, Diss. Rostock (1908), 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.

Die freie Base gewinnt man mit Natriumacetat. Man wäscht mit konzentrierter Kochsalzlösung. Aus Benzol mit Petroläther gefällt, bildet sie orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 93° .

Zur Darstellung von Hydrazonen erwärmt man einige Zeit in alkoholischer Lösung.

Wichtiger als dieses, nur gelegentlich ¹⁾ verwendete Produkt, ist das namentlich von Bamberger empfohlene

Paranitrophenylhydrazin.

Darstellung²⁾: 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 evtl. filtrierte Lösung wird, nachdem sie mit gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in die auf 0° abgekühlte Sulfitleauge (50 ccm), zu der vorher noch 10 g festes Kaliumcarbonat hinzugefügt werden, einlaufen gelassen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Krystallbrei des Salzes $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NSO}_3\text{KNHSO}_3\text{K}$ 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 ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in konzentrierter wäßriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluß mit Natriumacetat versetzt; die ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiters rein. Aus der Mutterlauge erhält man durch Neutralisieren noch weitere Mengen Hydrazin.

Zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen³⁾ 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 löst⁴⁾ die carbonylhaltige Substanz in wenig Wasser, Eisessig⁵⁾ 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

¹⁾ Bischler und Brodsky, B. **22**, 2809 (1889). — Behn, B. **33**, 2595 (1890). — Ekenstein und Blankma, Rec. **24**, 33 (1905).

²⁾ Bamberger und Kraus, B. **29**, 1834 (1896). — Borsche und Reclaire, B. **40**, 3806 (1907).

³⁾ Bamberger und Sternitzki, B. **26**, 1306 (1893). — Bamberger, B. **32**, 1804 (1899). — Hyde, B. **32**, 1810 (1899). — Feist, B. **33**, 2098 (1900). — Wohl und Neuberger, B. **33**, 3095 (1900). — Bamberger und Grob, B. **34**, 546, Anm. (1901). — Ekenstein und Blankma, 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), 43. — Schmidt, Retzlaff und Haid, A. **390**, 227, 233 (1912). — v. Braun und Kruber, B. **45**, 400, 401 (1912). — Feinberg, Am. **49**, 87 (1913). — Smith, Diss. Kiel (1914), 24, 27. — Scheibler und Schmidt, B. **54**, 139 (1921).

⁴⁾ Dakin, J. Biol. Chem. **4**, 235 (1908). — Auwers, B. **49**, 2407 (1916); **50**, 1178 (1917).

⁵⁾ Schmitt und Widmann, B. **42**, 1884 (1909).

empfiehlt sich Umkrystallisieren aus Alkohol¹⁾, Petroläther²⁾; oder Lösen in Pyridin und Ausfällen mit Äther³⁾, Wasser oder Toluol⁴⁾.

Die Schmelzpunkte der p-Nitrophenylhydrazone sind aber oft wenig charakteristisch und hängen zum Teil von Nebenumständen ab⁵⁾.

Es ist auch als mikrochemisches Reagens sehr geeignet⁶⁾.

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 hervor⁷⁾.

Dagegen sind die Phenylhydrazone vieler Oxyaldehyde in Kalilauge unlöslich⁸⁾.

Verhalten gegen Chinonoxime siehe S. 863.

Verhalten gegen Cumaranone: Auwers und Müller, B. 50, 1149 (1917).

— Auwers, B. 50, 1585 (1917).

p-Nitrophenylhydrazin und Formaldehyd: Zerner, M. 34, 957 (1913).

Orthonitrophenylhydrazin

haben Ekenstein und Blanksma⁹⁾ auch für die Diagnose von Zuckerarten empfohlen; ebenso Borsche¹⁰⁾ für die Überführung von Chinonen in Hydrazone (Oxyazoverbindungen); Busch und Weiß¹¹⁾ haben das

p - Dinitrodibenzylhydrazin

auf seine Verwendbarkeit geprüft. Es hat vor den Nitrophenylhydrazinen keine Vorzüge.

2 · 4 - Dinitrophenylhydrazin¹²⁾.

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 abgeschiedenen 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 auszukristallisieren. Seine Menge beträgt nach halbstündigem Erhitzen 3.2 g. Etwa dieselbe Quantität läßt sich aus den Mutterlaugen gewinnen, wenn sie noch einmal etwas längere Zeit mit 4 g Dinitrobenzol und 3.5 g krystallisiertem Natriumacetat als salzsäurebindendem Mittel erwärmt werden. Ausbeute ca. 65%.

¹⁾ Dakin, J. Biol. Ch. 4, 235 (1908). — Auwers, B. 49, 2407 (1916); 50, 1178 (1917).

²⁾ Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. 24, 165 (1910).

³⁾ Neuberg, B. 32, 3385, Anm. (1899).

⁴⁾ Neuberg, B. 41, 962 (1908). — Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. 24, 159 (1910).

⁵⁾ Auwers und Thies, B. 53, 2285 (1920). — Siehe auch B. 50, 1585 (1917); 52, 99 (1919). ⁶⁾ Behrens, Ch. Ztg. 27, 1105 (1903).

⁷⁾ Bamberger, B. 32, 1806 (1899). — Bamberger und Djierdjian, B. 33, 536 (1900). — Blumenthal und Neuberg, Dtsche. med. Woch. 1901, Nr. I. — Meister, B. 40, 3445 (1907). — Zerner, M. 34, 960 (1913).

⁸⁾ Anselmino, B. 35, 4099 (1902). — Siehe Torrey und Adams, B. 43, 3227 (1910). — Siehe auch S. 638.

⁹⁾ Rec. 24, 33 (1905). — Phenylcarbaminsäure-o-nitrophenylhydrazid: Borsche und Reclaire, B. 40, 3812 (1907). — Zuckerarten: Reclaire, B. 42, 1424 (1909).

¹⁰⁾ A. 357, 175 (1907). ¹¹⁾ Rec. 22, 439 (1903).

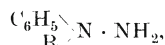
¹²⁾ Siehe Purgotti, G. 24, 555 (1899). — Borsche, A. 357, 180 (1907). — Chinone.

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 Farbumschlag nach Dunkelrot bemerkbar. Man verdünnt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. Nunmehr kristallisieren feine, braune Nadeln in großer Menge aus, die, noch einmal in derselben Weise umkristallisiert, bei 185—186° schmelzen. Spielend leicht löslich in absolutem Alkohol. Sie werden auch von Alkalien leicht mit prachtvoller, blaustichigroter 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:



speziell das Methylphenylhydrazin nach den Angaben von Neuberg¹⁾, 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 letzteren 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 Osombildung beruht, kann nach diesen Beobachtungen nur bei Ketoalkoholen — $\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, nicht aber bei Aldehydalkoholen $\text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{O}$ stattfinden. Nach Ofner²⁾ 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 vorhandenen Radikals ab, während nach Lobry de Bruyn und Ekenstein³⁾ die Schwerlöslichkeit der Osazone 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 auf dem Wasserbad und läßt dann das Osazon auskristallisieren. 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 [Rhodose, Rhamnose⁴⁾].

¹⁾ 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), 26.

²⁾ B. **37**, 3362, 3848, 3854, 4399 (1904). — M. **25**, 592, 1153 (1904); **26**, 1165 (1905); **27**, 75 (1906). — Ost, Z. ang. **18**, 30 (1905).

³⁾ Rec. **15**, 225 (1896).

⁴⁾ Votoček, B. **43**, 478, 480 (1910).

Methylphenylhydrazon des Triacetotriketohexamethylens: Göschke und Tambor, B. **45**, 1238 (1912).

Bestimmung von Raffinose mit *as*-Methylphenylhydrazin: Ofner, Böhm. Ztschr. f. Zuckerind. **31**, 326 (1907). — Pieraerts a. a. O.

Das Methylphenylhydrazon der Galaktose krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser¹⁾.

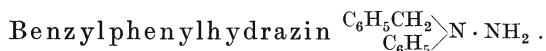
Darstellung des Methylphenylhydrazins²⁾.

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 öfterem Umrühren noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, wird bis nahe zum Sieden erhitzt, nach einiger Zeit heiß filtriert und der zurückbleibende Zinkstaub mehrmals mit warmer, stark verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

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 ausgeschiedene 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). — Amylphenylhydrazin: Neuberg und Federer, B. **38**, 868 (1905).



Dieses Reagens^{3) 4)} ist namentlich für die Isolierung von Zuckern wertvoll, da es sehr schwer lösliche Hydrazone bildet.

Darstellung⁵⁾: 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. Salzsäures Phenylhydrazin geht in Lösung, während α -Benzylphenylhydrazin als schweres Öl völlig ungelöst zurückbleibt. Zur Reinigung nimmt man mit Äther auf, trennt die wäßrige Schicht ab, wäscht den Äther mit destilliertem Wasser und schüttelt dann mit verdünnter Salzsäure, in 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°.

¹⁾ Votocek, Bull. (4) **29**, 408 (1921).

²⁾ E. Fischer, A. **190**, 153 (1877); **236**, 198 (1886).

³⁾ Minunni, G. **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), 32. — Levene und Jacobs, B. **43**, 3144 (1910).

⁴⁾ 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). ⁵⁾ Milrath, Privatmitteilung.

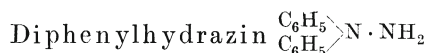
Die freie Base, durch Ätzkali abgeschieden, bildet ein schweres, schwach bräunlich gefärbtes Öl, das sich, nach dem Trocknen in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat, bei 38 mm Druck zwischen 216 und 218° unzersetzt destillieren läßt. Die reine Base ist in verdünnter Salzsäure vollkommen löslich.

Beim Stehen geht ¹⁾ Benzylphenylhydrazin partiell in Benzalbenzylphenylhydrazin (Smp. 111°) über, das in Alkohol schwer löslich ist und zu Täuschungen ²⁾ Veranlassung geben kann.

Zur Darstellung von Hydrazonen arbeitet man am besten in neutraler alkoholischer Lösung.

So krystallisiert z. B. 1-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 ³⁾.



ist hauptsächlich in der Zuckerreihe verwendet worden ⁴⁾, kann aber auch mit Vorteil bei Aldehyden benutzt werden ⁵⁾.

Im Gegensatz zum Phenylhydrazin verbindet sich das weniger basische Diphenylhydrazin in der Kälte erst nach längerem Stehen mit den gewöhnlichen Zuckerarten, liefert dann aber beständige, in Wasser schwer lösliche und schön krystallisierende Hydrazone. Rascher erfolgt die Reaktion beim Erwärmen. Da die Base sowohl in Wasser als auch in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich ist, benutzt man alkoholische Lösungen.

Darstellung ⁶⁾: Zu einer gut gekühlten Lösung von 40 Teilen käuflichem Diphenylamin in 200 Teilen Alkohol und 30 Teilen Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) werden allmählich 35 Teile salpetrinsaures Natrium (28% N₂O₃ 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 letzteren ziemlich vollständig ausgefällt, während die dunkelgefärbten öligen, vorzüglich von Verunreinigungen des Diphenylamins herstammenden Nebenprodukte größtenteils in Lösung bleiben. Durch Abfiltrieren und Auswaschen mit kleinen Mengen Alkohol erhält man eine hellgelbe Krystallmasse, die nach Entfernung

¹⁾ Ofner, M. **25**, 593 (1904). — Goldschmiedt, B. **41**, 1862 (1908).

²⁾ Minunni, G. **27** (2), 242 (1897). — Michaelis, B. **41**, 1427 (1908). — Siehe Goldschmiedt, a. a. O. und Milrath, B. **41**, 1865 (1908).

³⁾ Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 312 (1908).

⁴⁾ 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, Ph. W. **42**, 685 (1905). — Ch. Ztg. **29**, 991 (1905).

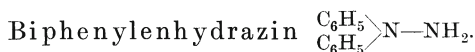
⁵⁾ Maurenbrecher, Ztschr. f. Zuckerind. **56**, 1046 (1906). — B. **39**, 3583 (1906). — Graziani und Bovini, Atti Linc. (5) **22**, I, 793 (1913). — Hier auch Ditoluylhydrazone. Vgl. Lehne, B. **13**, 1546 (1880).

⁶⁾ E. Fischer, A. **190**, 174 (1878). — Stahel, A. **258**, 242 (1891). — Overton, B. **26**, 19 (1893).

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 $\frac{1}{4}$ ihres Volums eingedampft und unter Abkühlen und Umrühren allmählich mit einem großen Überschuß rauchender Salzsäure versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chlorhydrat wird zur Trennung von zurückbleibendem Diphenylamin dreimal in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure gefällt und schließlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert, worauf es vollkommen farblose, feine Nadeln bildet. Die mit Natronlauge abgeschiedene Base erstarrt nach mehrtägigem Stehen in der Kälte oder wird durch Vakuumdestillation in krystallisierbare Form gebracht (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 Rückstandes 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 Ligroin¹⁾.



Bloom²⁾ hat die Beobachtung gemacht, daß das Biphenylenhydrazin im allgemeinen höher schmelzende Hydrazone gibt als das Diphenylhydrazin. Die Kondensationsprodukte sind zum Teil sehr schwer löslich und zeigen großes Krystallisiervermögen. Das *as*-Biphenylhydrazin bietet den weiteren Vorteil, daß es leicht völlig rein hergestellt werden kann.

Zur Darstellung der Hydrazone müssen die Komponenten meist in absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure oder Eisessig, durch Erwärmen zur Reaktion gebracht werden. Auch unter diesen Bedingungen konnte von einigen Ketonen das Hydrazon nicht erhalten werden. Die Hydrazone der *o*-substituierten Aldehyde sind sehr schwer, die übrigen leicht löslich.

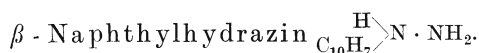
Darstellung des Biphenylenhydrazins³⁾.

17 g Carbazol werden in siedendem Eisessig (250—300 ccm) gelöst und dann rasch abgekühlt. Während des Kühlens und ehe wieder Carbazol auskrystallisiert, setzt man unter Schütteln zu der noch warmen Lösung nach und nach die gesättigte wäßrige Lösung von 12 g Natriumnitrit, dabei die Kühlung möglichst verstärkend. Hierauf spritzt man die noch klare Lösung mit Wasser aus und gewinnt so das Nitrosamin in schönen gelben Nadeln. Die Ausbeute ist quantitativ.

¹⁾ Tollens und Maurenbrecher, B. **38**, 500 (1905).

²⁾ J. pr. (2) **94**, 77 (1916). ³⁾ Wieland und Süßner, A. **392**, 179 (1912).

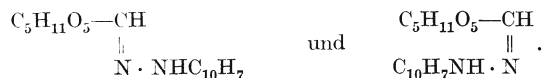
20 g des Nitrosamins werden in 250 ccm feuchten Äthers gelöst, mit 50 ccm Eisessig versetzt und am besten in einer Glasstöpselflasche, unter starker Kühlung im Kältegemisch nach und nach durch Eintragen von Zinkstaub (80 g) reduziert. Die Temperatur soll nicht über 10° steigen, nach Zugabe des Zinkstaubes muß jeweils tüchtig geschüttelt werden. Die Reaktion ist beendet, wenn die Farbe der Lösung hellgelb geworden ist und wenn eine Probe, auf einem Uhrglas verdunstet, nichts mehr von den charakteristischen langen Nadeln des Nitrosamins hinterläßt. Auch darf eine Probe mit ätherischer Salzsäure nur eine ganz schwache Färbung geben. Man saugt vom Zinkstaub ab, wäscht mit Äther gut nach, schüttelt aus den vereinigten Ätherlösungen den Eisessig mit Soda aus, trocknet mit Stangenchlorcalcium und fällt das Hydrazin aus der trocknen Ätherlösung mit ätherischem Chlorwasserstoff aus. Zur Isolierung der Base wird die heißgesättigte alkoholische Lösung des Salzes mit der berechneten Menge Ammoniak zersetzt, worauf beim Erkalten das Hydrazin auskrystallisiert. Schöne, farblose, breite Nadeln. Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol 157° unter Zersetzung.



Darstellung¹⁾: 50 g β -Naphthylamin werden mit der gleichen Menge starker Salzsäure sehr fein verrieben, dann mit 400 g Salzsäure (spez. Gewicht 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 Natriumcarbonat oder Bicarbonat, unter Vermeidung großen Überschusses²⁾. 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 Zustand³⁾. 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 β -Naphthylhydrazone der Zuckerarten^{3) 4)} zeichnen sich durch große Krystallisationsfähigkeit und Schwerlöslichkeit aus, doch ist zu bemerken, daß man je nach der Darstellungsweise (verdünnt essigsäure oder schwach alkalisch-alkoholische Lösung) verschiedene Produkte erhalten kann. Wahrscheinlich entstehen Stereoisomere nach den Formeln:



Im allgemeinen entstehen in schwach saurer Lösung die Naphthylhydrazone

¹⁾ E. Fischer, A. **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).

der labileren Form (größere Löslichkeit, niedrigerer Schmelzpunkt, leichtere Zersetzlichkeit durch Licht und höhere Temperatur). Es empfiehlt sich daher gewöhnlich, statt vom salzsauren Salz auszugehen, das mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt, mit der konzentrierten wäßrigen Lösung des Zuckers zur Reaktion gebracht wird (Ekenstein und Lobry de Bruyn), etwa nach dem folgenden, für die Darstellung von Galaktose-, Dextrose- und Arabinose- β -Naphthylhydrazon ausgearbeiteten Verfahren vorzugehen¹⁾:

1 g Zucker wird in 1 ccm Wasser unter Erwärmung gelöst und andererseits 1 g freies β -Naphthylhydrazin in 20—40 ccm Alkohol von 96%. Beide Lösungen werden warm zusammengegossen, filtriert und in verschlossener Flasche unter zeitweisem Umschütteln bis zur Abscheidung des Hydrazons stehengelassen. Das Hydrazon wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Auch für die Darstellung von Kondensationsprodukten mit Aldehyden²⁾ und Ketonen ist Arbeiten in alkoholischer Lösung von Vorteil.

Beispiel: Citralnaphthylhydrazon. 16 g salzsaures Naphthylhydrazin und 13 g trocknes Natriumacetat werden auf dem Wasserbad in 160 g 96proz. Alkohol gelöst. Man filtriert vom ausgeschiedenen 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 farblos, färbt sich aber an der Luft nach und nach gelb bis rot, ebenso am Licht³⁾.

Zur Analyse der Naphthylhydrazone dient ihre Spaltbarkeit durch Formaldehyd oder Benzaldehyd.

Man erwärmt z. B. mit Benzaldehyd und Salzsäure und wägt das gebildete Benzaldehydnaphthylhydrazon.

β -Naphthylhydrazinsulfosäure.

Über die Verwendung dieser Substanz, sowie der Phenylhydrazin-*m*-sulfosäure, der *m*-Hydrazinbenzoesäure u. dgl. schreiben Willstätter, Schuppli und Mayer⁴⁾:

Wenn man Ketone oder Aldehyde mittels der Oxime, Semicarbazone oder Arylhydrazone zu isolieren oder reinigen sucht, so hängt der Erfolg vom Krystallisationsvermögen der Verbindungen ab. Indessen auch gut krystallisierende Derivate von Carbonylverbindungen scheiden sich aus Gemischen mit indifferenten Produkten schwierig aus. Es ist deshalb nützlich, den gebräuchlichen Substitutionsprodukten und Analogen des Phenylhydrazins noch Reagenzien anzureihen, die außer der kondensationsfähigen Gruppe noch eine saure enthalten. Das Hydrazon läßt sich dann infolge der Löslichkeit seiner Alkalisalze in Wasser von indifferenten Substanzen quantitativ trennen und durch Ansäuern der wäßrigen Lösung isolieren, auch wenn nur wenig und verdünnte Carbonylverbindung vorlag. Am geeignetsten erwies sich Naphthylhydrazin-4-sulfosäure. Die freie Säure kondensiert sich zum

¹⁾ Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 1841, Anm. 4444 (1902).

²⁾ Reich und Turkus, Bull. (4) **22**, 107 (1917).

³⁾ Rothenfußer, Arch. **245**, 370 (1907). ⁴⁾ A. **418**, 126 (1919).

Unterschied von Hydrazinbenzoesäure schwierig, dagegen leicht ihre Alkalisalze. Daher wird dieses Reagens als Kaliumsalz in konzentrierter wäßriger Lösung angewandt, das Keton z. B. mit Holzgeist verdünnt. Das Kaliumsalz des Kondensationsproduktes fällt entweder krystallinisch aus und wird nach dem Abfiltrieren mit Methyl- oder Äthylalkohol und Äther gewaschen, oder es ist in Wasser leicht löslich und wird durch Ausäthern von Begleitstoffen befreit. Die ausgeätherte Lösung oder besser das isolierte Alkalisalz der Hydrazonsulfosäure hydrolysiert man durch Kochen mit etwa 17 proz. Schwefelsäure oder oft besser nach der Methode von E. Fischer¹⁾ mit Hilfe von Brenztraubensäure.

Brenztraubensäurenaphthylhydrazon-4-sulfosäure.

Bei der Hydrolyse der Ketonnaphthylhydrazonsulfosäuren mit Hilfe der Brenztraubensäure tritt ihr Hydrazon als primäres Kaliumsalz in gelben Blättchen auf. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich, in Alkohol auch heiß sehr schwer. Es verliert sein Krystallwasser bei 100—110° und schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°.

Reinigung des Ketons $C_{17}H_{34}O$ mit Naphthylhydrazinsulfosäure.

Das Keton wurde in 25 ccm Holzgeist gelöst, das Kaliumsalz der Sulfosäure (13.3 g) in 20 ccm heißem Wasser. Beim Vermischen beider Lösungen fällt das Keton aus, aber die Ölschicht verschwindet beim Erwärmen rasch, und in höchstens einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei, der mit gekühltem Methylalkohol und schließlich mit Äther gewaschen wird. Das ausgeschiedene Kaliumsalz (15 g, d. i. 82% d. Th.) nimmt man in 25 ccm Wasser auf und erhitzt mit überschüssiger, frisch destillierter Brenztraubensäure (2.4 g) 1 Stunde unter Rückfluß. Um die Ausscheidung des Brenztraubensäurehydrazons zu vermeiden, verdünnt man mit 100 ccm Wasser und äthert das abgeschiedene Keton aus, dessen ätherische Lösung mit Soda gewaschen wurde.

Derivate der m-Hydrazinbenzoesäure²⁾.

Die Säure ist in Alkohol äußerst schwer löslich. Man erkennt daher Eintreten und Ende der Kondensation an ihrer Auflösung, wenn man molekulare Mengen von Hydrazinbenzoesäure und einem Keton mit Alkohol am Rückflußkühler erwärmt. Beim Verdunsten im Vakuum hinterbleiben manche Verbindungen krystallisiert, in anderen Fällen stellt man die gut krystallisierenden Ammoniumsalze dar.

Darstellung der m-Hydrazinbenzoesäure³⁾.

100 g m-Aminobenzoesäure werden in 400 g Wasser und 190 g konzentrierter Salzsäure (2½ Mol.) suspendiert und unter Abkühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt; dabei geht die Aminobenzoesäure als Diazoverbindung in Lösung. Die letztere gießt man sofort in eine möglichst kalt gehaltene Lösung von Natriumsulfit, die auf 1 Mol. der Aminobenzoesäure 4 Mol. des Salzes enthält, das man aus der käuflichen 40 proz. Lösung von Natriumdisulfit durch Neutralisieren mit Natronlauge und Abkühlen in Eiswasser erhält.

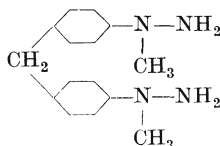
¹⁾ Siehe S. 802. ²⁾ Willstätter, Schuppli und Mayer, A. **418**, 127 (1919).

³⁾ Roder, A. **236**, 164 (1886).

Die Flüssigkeit enthält jetzt das hydrazinsulfonsaure Salz; zur Zerlegung desselben fügt man ohne zu erwärmen, konzentrierte Salzsäure, wobei sofort die Abscheidung der salzsauren *m*-Hydrazinbenzoesäure erfolgt. Ist die Operation richtig verlaufen, so besitzt das Produkt nur ganz schwache gelbe Farbe; es ist in der Regel durch Kochsalz verunreinigt, von dem man es durch einmalige Krystallisation aus Wasser trennen kann.

Aus der Lösung des Hydrochlorats der Hydrazinbenzoesäure wird durch Natriumacetat die freie Säure abgeschieden.

Diphenylmethandimethyldihydrazin¹⁾



wird von v. Braun speziell als Aldehydreagens, sowie für die Charakterisierung gewisser Zuckerarten empfohlen. Auf cyclische Ketone, welche die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-$ 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.

Über das Verhalten des Reagens gegen Zuckerarten sagt v. Braun²⁾: Damit eine Aldose mit Diphenylmethandimethyldihydrazin reagiert, müssen von den drei der Aldehydgruppe folgenden $\text{CH}\cdot\text{OH}$ -Komplexen mindestens zwei zueinander benachbarte dieselbe Konfiguration aufweisen. Demzufolge ist z. B. zu erwarten, daß sich die Gulose und Talose als reaktionsfähig erweisen werden, während sich die Idose der Glucose anschließen dürfte. Es ist außerordentlich bemerkenswert, ein wie empfindliches Konfigurationsreagens das Diphenylmethandimethyldihydrazin darstellt; es erinnert schon stark an das Verhalten mancher Enzyme.

Darstellung von Diphenylmethandimethyldihydrazin:

85.6 g Methylamin, 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

¹⁾ 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). — Rinkes und Hasselt, Ch. W. **14**, 888 (1917). — Votoček, B. **50**, 40 (1917). ²⁾ B **50**, 42 (1917).

innerhalb einer Stunde 90 g Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur soll dabei nicht über 20° steigen.

Die farblose, essigsäure Lösung wird abfiltriert und der Zinkschlamm zweimal mit verdünnter Essigsäure extrahiert. Zur weiteren Verarbeitung werden mehrere Portionen vereinigt.

Man erwärmt die Lösung bis fast zum Sieden und setzt ebenso vorgewärmte überschüssige Natronlauge zu. Das 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 weitere 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° unter Zersetzung.

Zersetzte Präparate werden zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, wiederholt ausgeäthert, filtriert und in der oben angegebenen 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, A. **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 Dichlor-Dibromphenylhydrazin, symm. Tribromphenylhydrazin, Tetrabromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod-, sowie m-Dijodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe Neufeld, A. **248**, 93 (1888). — Chattaway und Ellington, Soc. **109**, 582—587 (1916).

Piperylhydrazone: Weinhausen, Soc. **113**, 585 (1918).

Benzyldihydromethylketolhydrazin für Galaktose: v. Braun, B. **49**, 1266 (1916).

Über Pikrylhydrazone: Purgotti¹⁾, G. **24** (I), 554 (1894). — Borsche, B. **54**, 1287 (1921), Chinone.

Als Lösungsmittel für schwer lösliche Hydrazone und Osazone²⁾ haben

¹⁾ Siehe ferner: Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 125 (1910).

²⁾ Neuberg, B. **32**, 3384 (1899). — Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 4444 (1902).

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 Baly und Tuck, Soc. **89**, 988 (1906). — Stobbe und Nowak, B. **46**, 2887 (1913). — Busch und Dietz, B. **47**, 3277 (1914). — Kunder, Diss. Erlangen (1915). — Busch und Kunder, B. **49**, 2345 (1916).

Über Spaltung der Hydrazone und Osazone:

Mit Salzsäure: E. Fischer, B. **22**, 3218 (1889).

„ Schwefelsäure: Charrier, G. **46**, I, 360 (1916). — Willstätter, Schuppli und Mayer, A. **412**, 131 (1919).

„ Salpetersäure: Charrier, G. **45**, I, 502 (1915).

„ Brenztraubensäure: E. Fischer, A. **253**, 69 (1889). — Willstätter, Schuppli und Mayer a. a. O.

„ Natriumäthylat: Hess und Eichel, B. **50**, 1197 (1917). — Hess und Fink, B. **53**, 797 (1920).

„ Benzaldehyd: Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, A. **288**, 144 (1895). — B. **35**, 2000 (1902). — Siehe S. 590 u. 874.

„ Formaldehyd: Ruff und Ollendorf, B. **32**, 3234 (1899). — Neuberg, B. **33**, 2245 (1900). — Browne, Diss. Göttingen (1901). — B. **35**, 1457 (1902). — Hilger und Rothenfußer, B. **35**, 1941 (1902). — Siehe auch S. 590.

„ 2,4-Dinitrobenzaldehyd: Kaufmann und Vallette, B. **46**, 51 (1913).

Gegenseitige Verdrängung¹⁾ von Hydrazinresten in Hydrazone und Osazonen: Votoček und Vondráček, B. **37**, 3848, 3854 (1904).

Gegenseitige Verdrängung von Zuckergruppen in Hydrazone: 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

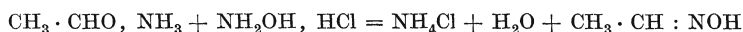
Hydroxylaminmonosulfosaures Kalium oder als

Zinkchloridbihydroxylamin

verwendet.

Zur Darstellung von Aldoximen läßt man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) oder Bicarbonat²⁾ in der Kälte einwirken.

Manchmal erweist es sich auch als zweckmäßig, von dem betreffenden Aldehydammoniak auszugehen. So stellt man nach Dunstan und Diamond³⁾ Acetaldoxim dar, indem man die der Gleichung:



entsprechenden Mengen der Materialien trocken zusammen verreibt. Dabei

¹⁾ Siehe auch Pinkus, B. **31**, 35 (1898). — Neuberg, B. **32**, 3387 (1899). — Ofner, B. **37**, 2624, 3362 (1904).

²⁾ Beckmann, A. **250**, 330 (1889). — E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 14, 27, 45.

³⁾ Soc. **61**, 473 (1892); **65**, 209 (1894).

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 $46,5^{\circ}$ 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 hinzu¹⁾.

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wäßrig-alkoholischer oder in methylalkoholischer Lösung.

Man läßt 12 Stunden, evtl. länger (bis zu 8 Tagen) stehen, 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 Rückflußkühler²⁾.

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximiert man in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Flasche³⁾.

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 Stehen krystallisiert das Aldoxim aus⁴⁾.

Die alkoholische Hydroxylaminlösung bereitet man nach Volhard⁵⁾, 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 arbeitet⁶⁾.

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 [Wohl⁷⁾].

Darstellung von Hydroxylamin aus dem Sulfat: Baudisch und Jenner, B. **49**, 1182 (1916).

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 Schott⁸⁾].

Mit freiem Hydroxylamin kann man auch in alkoholisch-ätherischer Lösung arbeiten.

In derartiger Lösung unter Kochen am Rückflußkühler wird nach Beckmann und Pleißner⁹⁾ das Pulegonoxim gewonnen, ebenso das Dioxyacetoxim¹⁰⁾.

¹⁾ Houben und Doeschel, B. **40**, 4579 (1907).

²⁾ B. **40**, 2455 (1907). ³⁾ Petraczek, B. **15**, 2783 (1882).

⁴⁾ Wohl und List, B. **30**, 3103 (1897). — Siehe auch Winterstein, B. **29**, 1393 (1896). — Schröter, B. **31**, 2191 (1898). ⁵⁾ A. **253**, 206 (1889).

⁶⁾ B. **24**, 994 (1891). — Siehe auch S. 834. ⁷⁾ B. **33**, 3105 (1900).

⁸⁾ Ch. Ztg. **31**, 742 (1907). ⁹⁾ A. **262**, 6 (1891).

¹⁰⁾ Piloty und Ruff, B. **30**, 1663 (1897). — Siehe auch Haars, Arch. **243**, 172 (1905).

Über die Anwendung von destilliertem ¹⁾ 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°²⁾.

Dabei kann man aber statt der Oxime deren Umlagerungsprodukte (Amide) erhalten³⁾. Es ist daher besser, bei Zimmertemperatur stehen zu lassen: allerdings kann dann die Beendigung der Umsetzung wochenlang auf sich warten lassen⁴⁾.

Leicht der Oximierung zugänglich sind die α -Diketone, die ja überhaupt in ihrem Verhalten den Aldehyden nahestehen. Die Monoxime dieser Verbindungen werden als Isonitrosoketone, die Dioxime als Glyoxime bezeichnet. Letztere gehen manchmal beim Behandeln mit Alkalien oder mit Wasser unter Druck⁵⁾ in innere Anhydride (Furazane) über.

Die Glyoxime bilden mit Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Platin farbige Komplexverbindungen von großer Beständigkeit⁶⁾.

Über Oximbildung bei β -Diketonen siehe S. 860.

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vorteil, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die Carbonylverbindung einwirken zu lassen [Auwers⁷⁾].

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, daß auf 1 Molekül der in Alkohol gelösten Substanz 1 $\frac{1}{2}$ —2 Moleküle salzsaure Base und 4 $\frac{1}{2}$ —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 andere Basen bewirken; so mischt Schiff⁸⁾ 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 empfiehlt⁹⁾ Natriumaluminat (und 85 proz. Alkohol).

Unanwendbar ist die Methode von Auwers bei der Darstellung von Dioximen, die unter dem Einfluß von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximierung¹⁰⁾ 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 Kehrman¹¹⁾].

¹⁾ Uhlenhuth, A. **311**, 117 (1900).

²⁾ Homolka, B. **19**, 1084 (1886). — Schunck und Marchlewski, B. **27**, 3464 (1894).

³⁾ Auwers und Meyenburg, B. **24**, 2386, 2388 (1891). — Smith, B. **24**, 4051 (1891). — Thorp, B. **26**, 1261 (1893).

⁴⁾ Harries und Osa, B. **36**, 2998 (1903). ⁵⁾ Wolff, B. **28**, 69 (1895).

⁶⁾ Tschugaeff, B. **39**, 2692, 3382 (1906). — Siehe auch S. 857.

⁷⁾ B. **22**, 604 (1889). ⁸⁾ B. **28**, 2731 (1885). ⁹⁾ C. r. **150**, 1336 (1910).

¹⁰⁾ Siehe auch Harries, A. **330**, 191 (1903). — Harries und Majima, B. **41**, 2521 (1908).

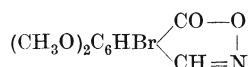
¹¹⁾ B. **20**, 614 (1887). — Schunck und Marchlewski, B. **27**, 3464 (1904).

Phenylglyoxyssäure hingegen ist sowohl in alkalischer als auch neutraler und saurer Lösung der Oximierung zugänglich.

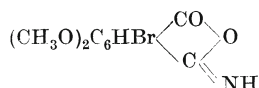
Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bamberger¹⁾ zur neutralen Alkalisalzlösung der Ketonsäure salzsaures Hydroxylamin; die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, namentlich beim Erwärmen. Ist die Ketonsäure in Wasser unlöslich, so fügt man noch ein weiteres Molekül Lauge hinzu, um das lösliche Alkalisalz zu erhalten [Mylius²⁾].

Garelli³⁾ empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin, wegen evtl. Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methylester zu oximieren.

Aldoximsäuren (resp. deren Anhydride) können sehr labil sein; so geht das Brompianoximsäureanhydrid



schon durch Kochen mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Bromhemipinimid



über⁴⁾. Ebenso verhält sich Opiansäure⁵⁾ und ähnlich Phthalaldehydsäure⁶⁾.

Nach Lapworth⁷⁾ 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 Aminosafuranone⁸⁾, falls nicht die Reaktion überhaupt sterisch behindert ist⁹⁾.

Manchmal (Phenanthrenchinon) ist die Verwendung völlig salmiakfreien Hydroxylaminchlorhydrats zur Vermeidung von Chinonimidbildung¹⁰⁾ notwendig.

Beim Stehen in geschlossenen Gefäßen erleiden die Oxime oftmals Selbstzersetzung¹¹⁾, und zwar um so leichter, je reiner sie sind. Dabei entstehen nitrose Gase und salpetrige Säure. Man hebe die gereinigten Oxime daher stets in gut evakuierten Exsiccatoren auf¹²⁾.

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). —

¹⁾ B. **19**, 1430 (1886). — Schimmel & Co., B. **1909**, I, 153. ²⁾ B. **19**, 2007 (1886).

³⁾ G. **21** (2), 173 (1891). ⁴⁾ Tust, B. **25**, 1998 (1892).

⁵⁾ Liebermann, B. **19**, 2278 (1886). ⁶⁾ Racine, A. **239**, 85 (1887).

⁷⁾ Soc. **91**, 1138 (1907). — Acree und Johnson, Am. **38**, 258 (1907). — Banett und Lapworth, Soc. **93**, 85 (1908). — Acree, Am. **39**, 300 (1908).

⁸⁾ Kehrman und Gottran, B. **38**, 2574 (1905). — Fischer und Hepp, B. **38**, 3435 (1905); **39**, 3807 (1906). — Kehrman und Prager, B. **40**, 1234 (1907).

⁹⁾ Fischer und Römer, B. **40**, 3406 (1907).

¹⁰⁾ Schmitt und Söll, B. **40**, 2455 (1907).

¹¹⁾ Holleman, Rec. **13**, 429 (1895). — Konowalow und Müller, Russ. **37**, 1125 (1906). ¹²⁾ Angeli und Alessandri, Atti Linc. (5) **22**, I, 735 (1913).

Flüssige Oxime können krystallisierbare Chlorhydrate geben: Beckmann, A. **250**, 340 (1889). — E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 36. — Ebenso Pikrate: Hess, B. **52**, 985, 992 (1919).

Zerlegen von Oximen durch Oxalsäure: Rosenbach, Diss. Göttingen (1908), 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 um¹⁾.

Mit hydroxylaminsulfosaurem Kalium, dem „Reduziersalz“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik, hat Kostanecki²⁾ Oximierung in wäßrig-alkalischer Lösung durchgeführt.

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im Status nascens zur Einwirkung gelangt³⁾. Es besitzt übrigens den Vorteil großer Wohlfeilheit.

Von Crismer⁴⁾ wird das Zinkchloridbhydroxylamin ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \text{OH}$) namentlich auch zur Darstellung von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Chlorzink und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert.

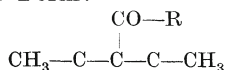
Zur Darstellung dieser Verbindung⁵⁾ wird in eine kochende, alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Teile) Zinkoxyd (5 Teile) eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflußkühlers einige Minuten im Kochen erhalten.

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) verwenden⁶⁾.

Nach Kehrman⁷⁾, sowie Herzig und Zeisel⁸⁾ 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-Chinonen⁹⁾, sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form:



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer¹⁰⁾ und Petrenko-Kritschenko¹¹⁾ der Oximierung nicht zugänglich und wo dennoch eine Reaktion erzwungen wird, erhält man an Stelle der Oxime die Produkte der Beckmannschen Umlagerung¹²⁾.

¹⁾ Fecht, B. **40**, 3899 (1907). — Siehe aber S. 805.

²⁾ B. **22**, 1344 (1889). ³⁾ Raschig, A. **241**, 187 (1887).

⁴⁾ Bull. (3) **3**, 114 (1890). — Haller und Bauer, C. r. **148**, 70, 1643 (1909). — Zerner, M. **32**, 681 (1911). — Die nach Crismer dargestellten Oxime enthalten öfters schwer entfernbare Asche. ⁵⁾ Crismer, Bull. (3) **3**, 114 (1890).

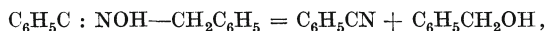
⁶⁾ Bouveault und Locquin, Bull. (3) **35**, 656 (1906). ⁷⁾ B. **21**, 3315 (1888).

⁸⁾ B. **21**, 3494 (1888). ⁹⁾ Vgl. dagegen Kostanecki, B. **22**, 1344 (1889).

¹⁰⁾ Feit und Davies, B. **24**, 3546 (1891). — Dittrich und V. Meyer, A. **264**, 166 (1891). — Claus, J. pr. (2) **45**, 383 (1892). — Biginelli, G. **24** (1), 437 (1894). — Baum, B. **28**, 3209 (1895). — V. Meyer, B. **29**, 830, 836, 2564 (1896). — Harries und Hübner, A. **296**, 301 (1897). ¹¹⁾ B. **32**, 1744 (1899).

¹²⁾ Smith, B. **24**, 4058 (1891). — Auwers und Meyenburg B. **24**, 2370 (1891). — Davies und Feith, B. **24**, 2388 (1891). — Thorp, B. **26**, 1261 (1893).

Bei höheren Temperaturen oder als Nebenreaktion erfolgt, z. B. nach der Gleichung:



Nitrilspaltung.

Acetoxim und Cyclohexanonoxim destillieren unzersetzt bei gewöhnlichem Druck.

In sehr gutem Vakuum sieden fast alle Ketoxime unzersetzt.

Doppelverbindungen der Ketoxime.

Viele Ketoxime besitzen die Fähigkeit, sich mit den verschiedenartigsten organischen und anorganischen Verbindungen zu vereinigen. Oft lassen sich für die Zusammensetzung derartiger Doppelverbindungen gar keine rationellen Formeln finden, so daß man annehmen muß, daß je nach Temperatur und Konzentration verschiedene Körper (nach Art der Hydrate) entstehen, die dann in Mischung vorliegen.

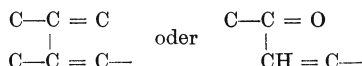
Als solche Substanzen, die Verbindungen mit Ketoximen eingehen, sind zu erwähnen: Wasser [Wallach¹⁾, Goldschmidt²⁾, Knoop und Landmann³⁾], Blausäure [Miller⁴⁾], Phenylisocyanat [Goldschmidt⁵⁾], Jodnatrium [Goldschmidt²⁾], Alkohol, Benzol [V. Meyer und Auwers⁶⁾], Petrenko - Kritschenko und Rosenzweig^{7) 8) 9)}], Glycerin^{7) 8)}, Äthylenglykol^{7) 8)}, Tetrachlorkohlenstoff⁷⁾, Chinolin⁷⁾, Malonsäureester⁸⁾, Acetessigester⁸⁾, Äthyläther⁷⁾, Amylalkohol⁷⁾, Valeriansäure⁷⁾, Äthylbromid⁷⁾, Nitrobenzol⁷⁾, Essigsäure^{7) 8)}, Anilin⁷⁾, Pyridin^{7) 8)}, Aceton^{7) 8)}, Methylalkohol⁷⁾, Chloroform⁷⁾.

Namentlich die Oxime der Tetrahydropyronverbindungen zeigen diese Eigentümlichkeit.

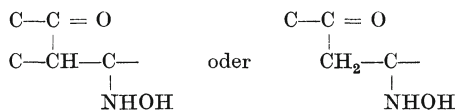
Die Doppelverbindungen der Oxime mit hoch siedenden organischen Lösungsmitteln schmelzen niedriger als die entsprechenden Oxime, die anderen zeigen den Schmelzpunkt der reinen Oxime⁸⁾.

Verhalten ungesättigter Carbonylverbindungen gegen Hydroxylamin.

α β -ungesättigte Verbindungen vom Typus:



reagieren mit Hydroxylamin derart, daß sich die Base zunächst an die doppelte Bindung addiert:



¹⁾ A. **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).

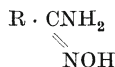
⁹⁾ Petrenko - Kritschenko und Rosenzweig, B. **32**, 1744 (1899).

und erst überschüssiges Hydroxylamin greift auch die Carbonylgruppe unter Bildung der sog. Oxaminooxime an^{1) 2)}. Die primär gebildeten Additionsprodukte geben dann oft noch weiter unter Ringschluß cyclische Anhydride [Isoxazole¹⁾].

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 alkali-freiem Hydroxylamin Oxaminooxime, während die $\Delta\beta\gamma$ -Ketone (Allylketone) nur Monooxime liefern³⁾. Dieses Verhalten kann zur Erkennung $\alpha\beta$ -ungesättigter Verbindungen dienen⁴⁾.

Bei der Oxydation einer wäßrigen Lösung von Oxaminoketonen und Oxaminooximen 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 Lösungen liefern [Bildung eines wahren Nitrosokörpers⁵⁾].

An dreifache Bindungen findet Addition des Hydroxylamins ganz analog statt, wie bei der Bildung von Amidoximen:



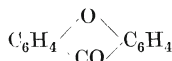
aus Nitrilen:



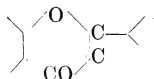
durch Hydroxylamin⁶⁾.

Verhalten der Xanthon- und Flavonderivate gegen Hydroxylamin.

Weder das Xanthon:



noch das Euxanthon reagieren mit Hydroxylamin [und Phenylhydrazin⁷⁾], und ebenso verhalten sich die Flavonderivate⁸⁾:



Während es nun Graebe gelungen ist, das Xanthon im Umweg über

¹⁾ Tingle, Am. **19**, 408 (1897).

²⁾ Wallach, A. **277**, 125 (1893). — Tiemann, B. **30**, 251 (1897). — Harries und Lehmann, B. **30**, 231, 2726 (1897). — Minunni, G. **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, A. **299**, 160 (1898). — Knoevenagel und Goldsmith, B. **31**, 2465 (1898). — Harries, B. **31**, 2896 (1898); **32**, 1315 (1899). — Knoevenagel, A. **303**, 224 (1899). — Harries und Matffus, B. **32**, 1340 (1899). — Tiemann und Tigges, B. **33**, 2960 (1900). — Harries, A. **330**, 191 (1903). — Harries und Gollnitz, A. **330**, 229 (1903). — B. **37**, 1341, 3102 (1904). — Semmler, B. **37**, 950 (1904). — Minunni und Ciusa, G. **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).

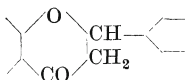
⁵⁾ Harries, A. **330**, 207 (1903). — Schimmel & Co., B. **1910**, II, 81.

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).

das Xanthion zu oximieren¹⁾, konnte Kostanecki²⁾ zeigen, daß diese merkwürdige Passivität des γ -Pyronrings aufgehoben wird, sobald der Pyronring in einen Dihydro- γ -Pyronring übergeht, wie ihn die von Kostanecki, Levi und Tambor²⁾ und von Kostanecki und Oderfeld³⁾ 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 Flavanone⁴⁾.

Auch Xanthidrol reagiert leicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid⁵⁾, dagegen reagieren die Thioflavanone nicht⁶⁾.

e) Darstellung von Semicarbazonen⁷⁾.

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 Semicarbazidsalze⁸⁾.

1. Semicarbazid-Chlorhydrat $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

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 Tage werden einige Gramme Hydrazodicarbonamid abfiltriert, das Filtrat mit 120 g Aceton versetzt und 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Das abgeschiedene 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 eingeeengten alkoholischen Mutterlauge auf Zusatz von etwas Äther aus. Die Ausbeute beträgt 80% der berechneten.

Die Überführung des Acetonsemicarbazons in das chlorwasserstoffsäure Semicarbazid gelingt quantitativ nach folgender Vorschrift:

¹⁾ Siehe S. 807. 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). — A. **283**, 19 (1894). — Biltz und Arndt, A. **339**, 250, Anm. (1905).

Je 11.5 g Acetonsemicarbazone 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 Nadelchen. 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 Heuser¹⁾].

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 stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 g essigsaurem Natrium und gibt schließlich 100 g Aceton zu. Nach mehrstündigem Stehen in Eis oder besser einer Kältemischung scheidet sich das Acetonsemicarbazonechlorzink 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 Stehen das Zink abfiltriert.

Der Rückstand ist Acetonsemicarbazone, das nach der oben gegebenen Vorschrift auf Semicarbazidsalze zu verarbeiten ist.

Das käufliche Semicarbazid enthält häufig salzsaures Hydrazin²⁾, das zur Bildung flüssiger Hydrazone Veranlassung gibt, die das Hauptprodukt unreinigen 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 Krüger³⁾].

Das nach Thiele dargestellte Filtrat vom Hydrazodicarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskrystallisierende Acetonsemicarbazone 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 Heidenreich⁴⁾.

Zur Darstellung des Semicarbazids erhitzt man molekulare Mengen Harnstoff und Hydrazinhydrat während 20 Stunden im Rohr auf 100°. Die Röhren zeigen beim Öffnen sehr geringen Druck und enthalten eine Krystallmasse, die dem Harnstoff sehr ähnlich sieht; man spült das Reaktionsprodukt mit

¹⁾ A. 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).

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 Herzfeld¹⁾.

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 abgedampft²⁾.

c) Nach Michael und Wohlgast³⁾.

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 Locquin⁴⁾.

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 ($\frac{1}{2}$ Mol.) trocknes, reines, pulverisiertes Kaliumcarbonat eingetragen. Kohlendioxyd entweicht, 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 stehen. 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 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 weitere 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 Semicarbazone⁵⁾.

Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit alkoholischem Kaliumacetat⁶⁾ in entsprechender Menge und dem betreffenden Alde-

¹⁾ Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1895**, 853.

²⁾ Andere Methoden sind von Bräuer, B. **31**, 2199 (1898) und Thiele und Stange, A. **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, A. **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 hinzugesetzt¹⁾.

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4—5 Tagen (Baeyer), ja bis zu mehreren Wochen²⁾.

Zelinski³⁾ 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, evtl. leitet man die Abscheidung durch Zufügen einiger Tropfen acetonfreien Methylalkohols ein. — Die erhaltenen Verbindungen werden meist aus Methylalkohol umkrystallisiert.

d-Camphersemicarbazon wird dargestellt⁴⁾, 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 Semicarbazon wird mit Wasser gefällt.

Aldehyde⁵⁾ können auch direkt in Eisessiglösung mit Semicarbazidchlorhydrat zur Reaktion gebracht werden; Chinone werden mit in wenig Wasser gelöstem Chlorhydrat erwärmt⁶⁾.

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 stehen, einerlei, ob sich noch ein Carboxäthyl an demselben C-Atom befindet oder nicht⁷⁾.

Iononsemicarbazon kann nur mit schwefelsaurem Semicarbazid erhalten werden⁸⁾.

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 stehen, damit schwefelsaures Semicarbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsurem Semicarbazid umsetzen, fügt sodann die iononhaltige Flüssigkeit hinzu und läßt 3 Tage stehen.

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 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 Stehenlassen 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). — Ebenso kann sich Hydrazodicarbonamid $\text{NH}_2\text{CONHNHCONH}_2$, Smp. 255°, bilden. — Auwers und Keil, B. **35**, 4215 (1902). — Lipp und Padberg, B. **54**, 1327 (1921).

²⁾ Semmler und Hoffmann, B. **40**, 3525 (1907).

³⁾ B. **30**, 1541 (1897). — Curtius und Franzen, A. **404**, 126 (1914).

⁴⁾ Tiemann, B. **28**, 2192 (1895). ⁵⁾ Biltz und Stepf, B. **37**, 4025, 4028 (1904).

⁶⁾ Thiele, A. **302**, 329 (1898). ⁷⁾ Kötzt und Michels, A. **350**, 204 (1906).

⁸⁾ Tiemann und Krüger, B. **28**, 1754 (1895).

namentlich bei den Zuckerarten¹⁾ und Chinonen²⁾. In diesen Fällen wird meist eine alkoholische Lösung von freiem Semicarbazid benutzt.

Mit freiem Semicarbazid ohne Lösungsmittel haben übrigens auch Curtius und Heidenreich³⁾ und A. und W. Herzfeld⁴⁾ gearbeitet.

Man kann auch, ohne den Aldehyd isolieren zu müssen, Bisulfitverbindungen durch Erhitzen mit Wasser und salzsaurem Semicarbazid in Carbazone verwandeln⁵⁾.

Semicarbazid und chlorierte Aldehyde: Kling, C. r. **148**, 568 (1909). — Bull. (4) **5**, 412 (1909).

Semicarbaziddinatriumphosphat benutzt Michael⁶⁾.

Zur Darstellung von Semicarbazonen nach Bouveault und Locquin mischt man entweder die essigsäuren⁷⁾ 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 der zu kondensierenden Substanz. Die fast immer unter Selbsterwärmung eintretende Reaktion wird durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad beendet.

Fällt das 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 Zuckerarten⁸⁾ und der Cumaranone⁹⁾ pflegen Krystallwasser zu enthalten und unscharf zu schmelzen. Ketosen scheinen überhaupt nicht mit Semicarbazid zu reagieren¹⁰⁾.

Leicht zersetzliche Semicarbazone krystallisiert Fecht¹¹⁾ bei Gegenwart von überschüssigem Semicarbazid aus verdünnter Salzsäure um.

Sterische Behinderung der Semicarbazonbildung: Bouveault und Locquin, Bull. (3) **35**, 655 (1906). — Kötze, A. **350**, 208 (1906). — Michels, Diss. Göttingen (1906), 22. — Siehe auch Mannich, B. **40**, 158 (1907). — Auwers und Hessenland, B. **41**, 1792 (1908). — Kárpáti, Diss. Göttingen (1910), 43.

Stereoisomerie bei Semicarbazonen: Forster und Zimmerli, Soc. **97**, 2156 (1910). — Heilbronn und Wilson, Soc. **101**, 1482 (1912).

Über Charakterisierung von Alkoholen und Säuren durch Überführung in die Semicarbazone ihrer Brenztraubensäureester: Bouveault, C. r. **138**, 984 (1904). — Von Säuren durch Überführen in die Semicarbazone ihrer Ester mit Oxyaceten $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{OH}$: Locquin, C. r. **138**, 1274 (1904); siehe S. 757.

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) **84**, 809 (1911). — Fiedler, Diss. Basel (1912). — Semicarbazone und Phenylhydrazin: Knöpfer, M. **31**, 87 (1910).

¹⁾ Herzfeld, Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1897**, 604. — Bräuer, B. **31**, 2199 (1898). — Glucuronsäure: Giemsa, B. **33**, 2997 (1900).

²⁾ Thiele und Barlow A. **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). — Engelberg, Diss. Berlin (1914), 38.

⁶⁾ B. **39**, 2146 (1906). — Siehe S. 816.

⁷⁾ Fest gebundene Krystall-Essigsäure: Biltz und Stepf, B. **37**, 4025 (1904).

⁸⁾ Maquenne und Godwin, Bull. (3) **31**, 1075 (1904).

⁹⁾ Auwers, B. **50**, 1595 (1917).

¹⁰⁾ Kahl, Z. Ver. Rübenz.-Ind. **1904**, 1091. ¹¹⁾ B. **40**, 3899 (1907).

Beim Kochen mit Anilin gehen die Semicarbazone in Phenylcarbaminsäurehydrazone über. Man wird durch diese Reaktion öfters schlecht krystallisierende Semicarbazone in die schwerer löslichen und leichter krystallisierenden Phenylsemicarbazone verwandeln können¹⁾.

Phenylsemicarbazid selbst wird auch²⁾ verwendet. — Diphenylsemicarbazid: Toschi und Angiolani, *G.* **45**, I, 205 (1915). — Busch, *J. pr.* (2) **93**, 25 (1916).

p-Bromphenylsemicarbazid, p-Nitrophenylsemicarbazid: Wheeler und Edwards, *Am. soc.* **38**, 391 (1916).

Spalten kann man die Semicarbazone mit Benzaldehyd (Herzfeld), verdünnter³⁾ Schwefelsäure⁴⁾, Phthalsäureanhydrid⁵⁾ oder wäßriger konzentrierter Oxalsäurelösung⁶⁾.

Bei der Spaltung mit Phthalsäureanhydrid können gelegentlich Zersetzungen eintreten⁷⁾, durch Schwefelsäure können Umlagerungen erfolgen⁸⁾ oder fein suspendiertes Hydrazinsulfat Störungen verursachen⁹⁾.

Durch Natriumamalgam lassen sich viele Semicarbazone zu Semicarbaziden reduzieren¹⁰⁾.

Semicarbazid und ungesättigte Ketone: Harries und Kaiser, *B.* **32**, 1338 (1899). — Harries, *A.* **330**, 208 (1903). — Rupe und Lotz, *B.* **36**, 2802 (1903). — Rupe und Schlochoff, *B.* **36**, 4377 (1903). — Wallach, *A.* **331**, 326 (1904). — Rupe und Hinterlach, *B.* **40**, 4764 (1907). — *Ch. Ztg.* **32**, 892 (1908). — Keßler, *Diss. Basel* (1909), 83. — Rupe und Keßler, *B.* **42**, 4503, 4715 (1909). — Steinle, *Diss. Heidelberg* (1909), 21. — Mazurewitsch, *Russ.* **45**, 1925 (1913). — Auwers, *A.* **421**, I (1920). — *B.* **54**, 987 (1921).

Semicarbazid und p-Chinone: Borsche, *A.* **334**, 143 (1904); **340**, 85 (1905). — Heilbron und Henderson, *Soc.* **103**, 1404 (1913).

Chinonimidderivate: Auwers, Borsche und Weller, *B.* **54**, 1297, (1921).

Hinterlach¹¹⁾ stellt folgende Regeln auf:

I. Semicarbazid wirkt bei aliphatischen ungesättigten α -, β -Ketonen mit zwei Molekülen unter Wasserabscheidung ein. Es bilden sich Semicarbazid-Semicarbazone.

¹⁾ Borsche, *B.* **34**, 4299 (1901). — Borsche und Merkwitz, *B.* **37**, 3177 (1904).

²⁾ Braun und Steindorff, *B.* **38**, 3097 (1905). — Gerhardt, *Diss. Göttingen* (1914), 31, 55. — Wheeler und Edwards, *Am. soc.* **38**, 390 (1916). — Busch, *J. pr.* (2) **93**, 339, 352 (1916). ³⁾ 30proz.: Auwers und Schütte, *B.* **52**, 86 (1919).

⁴⁾ Semmler, *B.* **35**, 2047 (1902). — Wallach, *A.* **331**, 323 (1904). — Bouveault und Locquin, *Bull.* (3) **33**, 165 (1905). — Michael und Hartmann, *B.* **40**, 144 (1907). — Billard, *Bull.* (4) **29**, 441 (1921). — Ozékhoft und Tiffeneau, *Bull.* (4) **29**, 457 (1921).

⁵⁾ Tiemann und Schmidt, *B.* **33**, 3721 (1900). — Harries, *A.* **330**, 209 (1903); **336**, 45 (1904). — Monosson, *Diss. Berlin* (1907), 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).

⁶⁾ Wallach, *A.* **353**, 293 (1907); **359**, 270, 278, 310 (1908). — Rupe, Luksch und Steinbach, *B.* **42**, 2518 (1909).

⁷⁾ Semmler und Hoffmann, *B.* **40**, 3523 (1907). — E. Müller, *Diss. Leipzig* (1908), 34. — Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht immer Phthalsäurehydrazid-carbonamid: Bromberg, *Diss. Berlin* (1903), 32.

⁸⁾ Wallach, *A.* **359**, 270 (1908). — Semmler und Jakubowicz, *B.* **47**, 1147 (1914).

⁹⁾ Willstätter, Schuppli und Mayer, *A.* **418**, 135 (1919).

¹⁰⁾ Keßler und Rupe, *B.* **45**, 26 (1912). — Rupe und Oestreicher, *B.* **45**, 30 (1912).

¹¹⁾ *Diss. Basel* (1907), 60.

2. Semicarbazid bildet gleichfalls Semicarbazid-Semicarbazone bei aliphatischen Estern, die eine Ketogruppe in α -, β -Stellung zu einer Doppelbindung haben.

3. Semicarbazid wirkt auf aliphatische ungesättigte α -, β -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 Ketonen¹⁾. Er verhindert auch hier eine Anlagerung und demgemäß auch die Verseifung.

Trennung und Bestimmung von Carbonylverbindungen nach der Michaelschen Semicarbazidmethode²⁾.

Die neutralen Lösungen des Semicarbazids in Säuren verschiedener 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 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$, 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 mit der Reagenslösung unter häufigem Schütteln stehengelassen, dann der Niederschlag abgesaugt und gewaschen, schließlich im Vakuum getrocknet.

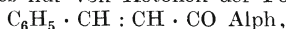
Die Analyse der Semicarbazide und Semicarbazone führt Rimini³⁾ im Schultze-Tiemannschen Apparat auf gasometrischem Weg aus. Kocht man nämlich ein Hydrazinsalz mit Sublimatlösung, bis alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, und fügt dann etwas konzentriertes Alkali zu, so zersetzt sich das Hydrazin unter Abgabe seines ganzen Stickstoffs, dessen Menge bestimmt werden kann:



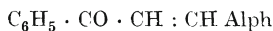
f) Darstellung der Thiosemicarbazone⁴⁾.

Die Verbindungen des Thiosemicarbazids mit Aldehyden und Ketonen $\text{RR}_1\text{C} : \text{NNHCSNH}_2$ besitzen die wertvolle Eigenschaft, mit einer Reihe von

¹⁾ Nach Auwers gilt dies nur von Ketonen der Formel



während solche der Formel



an die Doppelbindung addieren. A. **421**, 1 (1920). — B. **54**, 988 (1921).

²⁾ J. pr. (2) **60**, 350 (1899); **72**, 543, Anm. (1905). — B. **34**, 4038 (1901); **39**, 2144 (1906); **40**, 144 (1907). — Siehe auch Michael, Am. soc. **41**, 393 (1919).

³⁾ Atti Linc. (5) **12**, II, 376 (1903). — Über die Bestimmung von Semicarbazid und Semioxamazid siehe auch Maselli, G. **35**, I, 267 (1905). — Datta und Chondhury, Am. soc. **38**, 2736 (1916).

⁴⁾ Schander, Diss. Berlin (1894), 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). — Neuberg und Liebermann, Bioch. **121**, 323 (1921).

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. Dies gelingt leicht, da das Reagens in Alkohol schwer und in anderen 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, überkonzentrierter Schwefelsäure unzersetzt trocknen lassen.

Die Silberbestimmung kann entweder durch energisches Glühen und Schmelzen¹⁾ oder durch Titration nach Volhard erfolgen; in letzterem Fall muß die Substanz im Erlenmeyerkölbchen 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 Phthalsäureanhydrid zur Zerlegung²⁾.

Die Silbersalzmethode ist allgemeinsten Anwendung fähig, nur die Zuckerarten geben keine schwerlöslichen Salze, bilden aber dafür oftmals sehr schön krystallisierende Thiosemicarbazone.

Darstellung des Thiosemicarbazids³⁾.

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 ($\frac{1}{2}$ 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 zu, kocht einige Minuten, setzt zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskrystallisierten Kaliumsulfats 200—300 ccm heißen Alkohol zu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das rhodanwasserstoffsäure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren

¹⁾ Siehe S. 372. ²⁾ Siehe S. 815.

³⁾ Freund und Schander, B. **29**, 2500 (1896). — Schander, Diss. Berlin (1896), 17.

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—6 malige 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°.

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 Stehen auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich das gesuchte Produkt in dem Maß, wie der Alkohol verdampft, krystallinisch ab. Es wird aus 50 proz. 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 zu 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 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.

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, A. **302**, 302 (1898).

³⁾ Z. f. Rübenz.-Ind. **1895**, 743. ⁴⁾ B. **27**, 971 (1894); **28**, 2613 (1895).

⁵⁾ A. **302**, 312 (1898). ⁶⁾ A. **270**, 23 (1892); **302**, 332 (1898).

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 $\frac{1}{2}$ l ein.

In die schwach essigsäure Flüssigkeit bringt man nach dem Erkalten eine konzentrierte Bicarbonatlösung, der man etwas Chlorammonium zugesetzt hat.

Man läßt 24 Stunden stehen und wäscht das ausgeschiedene Aminoguanidincarbonat $\text{CN}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ mit kaltem Wasser.

Aus diesem Salz sind leicht alle anderen darzustellen.

Schmelzpunkt des Bicarbonats: 172° unter Zersetzung, Smp. des Chlorhydrats: 163°.

h) Benzhydrazid und seine Derivate.

Diese, von Curtius und seinen Schülern¹⁾ 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 Dienste²⁾ und können nach Kahl als Reagens auf Aldehydzucker verwendet werden³⁾.

Darstellung von Benzhydrazid⁴⁾.

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 erhalten⁵⁾, indem man zu den Estern etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat fügt und die Mischung am Rückflußkühler 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Krystallbrei auf Tontellern getrocknet und aus Wasser umkrystallisiert.

Orthonitrobenzhydrazid Smp. 123°. — Metanitrobenzhydrazid⁶⁾ Smp. 152°. — Paranitrobenzhydrazid Smp. 210°.

Benzhydrazid und die Nitrobenzhydrazide verbinden sich mit Aldehyden schon beim Schütteln der wäßrigen oder alkoholischen Lösungen in der Kälte. Ketone⁷⁾ reagieren meist erst in der Wärme, manchmal (Diketone) erst unter

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), 43.

⁷⁾ Siehe auch Wheeler und Edwards, Am. soc. **38**, 392 (1916).

Druck. Am besten arbeitet man in Eisessiglösung. α -Ketonsäuren reagieren sehr energisch, während die Resultate mit β - und γ -Ketonsäuren nicht befriedigend sind.

Ketosen und Biosen reagieren überhaupt nicht. (Kahl.)

Weitere Benzhydrazide.

p-Brombenzhydrazid: 10 g Brombenzoesäureäthylester werden mit 8.2 g 50proz. wäßriger Hydrazinlösung und 12 ccm 90proz. Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Smp. 164°. Das analog dargestellte p-Chlorbenzhydrazid schmilzt bei 163°.

β -Naphthylhydrazid. Smp. 137—139°. Aus Naphthalinsulfochlorid und 50proz. 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 $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{NH} - \text{NH}_2$

wird von Kerp und Unger¹⁾ für Identifizierungen — namentlich von Aldehyden — empfohlen, wo infolge der Bildung stereoisomerer Semicarbazone²⁾ 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 unlöslich³⁾ und werden bereitet, indem man die Aldehyde zu einer etwa 30° warmen, gesättigten Lösung des Hydrazids in äquimolekularer Menge fügt und schüttelt. Der Aldehyd verschwindet binnen weniger Minuten, und das Reaktionsprodukt scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus. Prins erhitzt die Komponenten in 50proz. Alkohol.

Über Verwendung des Semioxamazids zur Pentosanbestimmung siehe S. 883.

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 Kaliumsulfat wird 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 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.

¹⁾ B. 30, 585 (1897). — Schäfer, Diss. Halle (1909). — Erdmann, B. 43, 2393, 2396 (1910). — Erdmann und Schäfer, B. 43, 2402, 2404 (1910). — Philips, Pharm. Journ. (4) 39, 129 (1914). — Prius, Ch. W. 14, 692 (1917).

²⁾ Wallach, B. 28, 1955 (1895).

³⁾ Das Oxymethylfurfurof gibt ein aus heißem Wasser krystallisierbares Semioxamazon.

k) Paraaminodimethylanilin¹⁾

haben Calm²⁾, Nuth³⁾ und Naar⁴⁾ mit Aldehyden kondensiert.

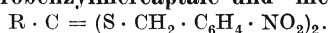
Um die Reaktion auszuführen, mischt man Aldehyd und Aminobase entweder für sich oder in alkoholischer Lösung.

Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich, und das Kondensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus.

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 Base⁵⁾.

Vogtherr⁶⁾ 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.



p-Nitrobenzylmercaptan eignet sich nach Schaeffer⁷⁾ 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, dem man die berechnete Menge der Substanz zusetzt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich meist sofort, sonst nach einigem Stehen 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 kann⁶⁾.

Das Furfurylidenmercaptal wird daraus durch einstündiges Kochen der Komponenten in absolut alkoholischer Lösung am Rückflußkühler erhalten.

Darstellung von p-Nitrobenzylzinkmercaptid⁸⁾.

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 stehen, gießt dann in viel Eiswasser und krystallisiert den ausfallenden Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester bis zur Konstanz des Schmelzpunkts (142—143°) um.

¹⁾ Darstellung der freien Base aus dem Chlorhydrat, Haars, Anm. 6.

²⁾ B. **17**, 2938 (1884). ³⁾ B. **18**, 573 (1885). ⁴⁾ B. **25**, 635 (1892).

⁵⁾ Moore und Gale, Am. soc. **30**, 394 (1908).

⁶⁾ B. **24**, 244 (1891). — Dehydrocorydalin reagiert dagegen schon ohne Zusätze in ätherischer Lösung. Haars, Arch. **243**, 173 (1905).

⁷⁾ Diss. München (1896). — Schaeffer und Murúa, B. **40**, 2007 (1907).

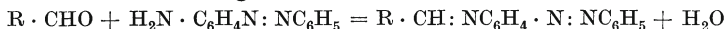
⁸⁾ Waters, Diss. München (1905), 20, 29, 32.

Die alkoholische Lösung des Esters wird etwa eine Stunde mit Zinkacetat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird in viel Wasser gegossen, der 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.

m) Aminoazobenzol¹⁾

gibt ebenfalls mit aromatischen Aldehyden gut krystallisierende Kondensationsprodukte. Zu einer heiß gesättigten Lösung von reinem Aminoazobenzol fügt man die nach der Gleichung:



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—0.5proz. Nitroprussidnatriumlösung und macht dann mit wenig Kalilauge vom spez. Gew. 1.14 schwach alkalisch, so nimmt die Lösung intensive Färbung an, die aber beim längeren Stehen oder Ansäuern schwächer wird und schließlich verschwindet, besser gesagt vergilbt²⁾.

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 Farbumschlag, 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 $\frac{1}{2}$ —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 Reaktion³⁾ 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 Eintrag tun würde, wieder an ein substituiertes Kohlenwasserstoffradikal gebunden sein.

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, A. **267**, 372 (1892); **269**, 377 (1892). — Denigès, Bull. (3) **15**, 1058 (1896); (3) **17**, 381 (1897). — Fuchs und Eisner, B. **53**, 896 (1920).

³⁾ Siehe auch Giral y Pereira und López, Ch. Ztg. **33**, 872 (1909).

Ist mit aromatischen Radikalen keine andere Gruppe als CHO oder CO verbunden, so tritt keine Reaktion ein. Wenn aber auch noch andere, der Fettreihe angehörige Kohlenwasserstoffradikale vorhanden sind, so fällt die Reaktion positiv aus (z. B. $C_3H_7C_6H_4COH$). Orthoaldehydsäuren [Opiansäure¹⁾] zeigen dagegen keine Färbung. Diese tritt aber ein, wenn mit dem aromatischen Radikal eine längere, die CHO- oder CO-Gruppe enthaltende Seitenkette verbunden ist (z. B.: $C_6H_5-CH=CH-CHO$), 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 Substanzen²⁾.

In manchen Fällen läßt sich das Ätzkali bei der Bittó'schen Reaktion durch Dimethylamin³⁾, Diäthylamin⁴⁾ oder überhaupt sekundäre aliphatische Amine oder durch Piperidin⁵⁾ ersetzen.

2. Reaktion mit Metadiaminen⁶⁾.

Man stellt sich eine am besten 0.5—1.0 proz. wäßrige oder alkoholische Lösung eines beliebigen salzsauren Metadamins 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 solche zu benutzen, was keine Schwierigkeiten bietet, da diese geringe Menge Wasser nie ausreicht, um etwa die Aldehyde oder Ketone aus der alkoholischen Lösung auszuschleiden. Die 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.

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 Metatolylendiamin sowie andere Diamine analoger Konstitution.

¹⁾ Wegscheider, M. **17**, 111 (1896).

²⁾ Auch andere Nitrokörper (m-Dinitrobenzol, m-Dinitrotoluol, α - und β -Dinitronaphthalin) zeigen ähnliche, aber weniger charakteristische Reaktionen. — Andererseits geben auch andere 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, A. **269**, 382 (1892). — Z. anal. **36**, 369 (1897).

³⁾ Rimini, Annali Farmacoterap. e. Chim. **1898**, 249. — Simon, C. r. **125**, 1105 (1897). ⁴⁾ Neuberg und Kerb, Bioch. **47**, 409, 415, 420 (1912).

⁵⁾ Lewin, B. **32**, 3388 (1899).

⁶⁾ Windisch, Z. anal. **27**, 514 (1888). — v. Bittó, Z. anal. **36**, 370 (1897).

Hingegen tritt bei Anwendung von o- oder p-Diaminen bloß Färbung ein, ohne Fluorescenz.

3. Bildung von Bromnitrosokörpern¹⁾.

Um die Bildung der Bromnitrosoverbindung als Reaktion auf Ketone zu verwenden, versetzt man die zu prüfende Lösung, die möglichst neutral sein soll, im Reagensglas mit je einem Tropfen ca. 10 proz. Hydroxylaminchlorhydratlösung und ca. 5 proz. Natronlauge. Nach Zugabe eines größeren 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, die 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 andere, 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. 825.

Unterscheidung aliphatischer und aromatischer Aldehyde mit Acenaphthen und Schwefelsäure: Fazi, G. **46**, I, 334 (1916).

2. Reaktionen, die speziell den Aldehyden eigentümlich sind.

I. Reduktionswirkungen.

Die Aldehyde sind sehr leicht oxydable Substanzen und üben daher verschiedene Reduktionswirkungen aus, durch die sie charakterisiert werden können.

a) Über Sauerstoffaktivierung durch Aldehyde²⁾ siehe Radziszewski, B. **10**, 321 (1887). — Ludwig, B. **29**, 1454 (1896).

b) Silberspiegelreaktion³⁾. Darstellung des Reagens⁴⁾. Man löst 3 g salpetersaures Silber in 30 g Wasser und andererseits 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 äußere Veranlassung Explosionen eintreten können, wie dies mehrfach beobachtet wurde⁵⁾.

¹⁾ Stock, Diss. Berlin (1899). — Blumenthal und Neuberger, Deutsche med. Woch. **1901**, Nr. 1. — Piloty, B. **35**, 3099 (1902). — Fuchs und Eisner, B. **53**, 896 (1920).

²⁾ 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). ³⁾ Liebig, A. **98**, 132 (1856). — Dingl. **140**, 199 (1856).

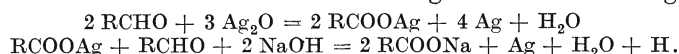
⁴⁾ Tollens, B. **14**, 1950 (1881); **15**, 1635, 1828 (1882). — Eine andere Vorschrift: Einhorn, B. **26**, 454 (1893).

⁵⁾ Salkowski, B. **15**, 1738 (1882). — Matignon, Ch. Ztg. **32**, 607 (1908). — Bull. (4) **3**, 618 (1908). — Witzemann, J. Ind. Eng. Ch. **11**, 893 (1919).

Setzt man zu mäßig verdünnten Aldehydlösungen einige Tropfen des Tollensschen Reagens, so entsteht ein mehr oder weniger schöner Silber-
spiegel, dessen Bildung man durch sehr gelindes Erwärmen beschleunigen
kann¹⁾. Besser ist es aber, die Silberabscheidung allmählich in der Kälte vor
sich gehen zu lassen. Wesentlich für das gute Gelingen der Reaktion ist die
vollständige Sauberkeit der benutzten Epruvetten.

Übrigens geben nicht nur Aldehyde die Silber Spiegelreaktion, sondern
auch manche aromatische Amine, Alkaloide und mehrwertige Phenole²⁾, α -
Diketone³⁾, Cyclohexenone⁴⁾, Trioxypicolin⁵⁾, Phenylaminomalonsäureester⁶⁾
usw., siehe auch S. 913 (Alkylenoxyde).

Wenn man die Reaktion dazu benutzen will, die Oxydation der Aldehyde
zu Säuren auszuführen, gibt man⁷⁾ direkt in die wäßrige, evtl. wäßrig-alkoho-
lische oder rein-alkoholische Lösung des Aldehyds Silbernitrat und trägt in die
Flüssigkeit unter ständigem Rühren innerhalb zweier Stunden in Zwischen-
räumen von 5—10 Minuten in gleichen Mengen so viel $\frac{n}{3}$ -Alkali — am besten
Bariumhydroxyd — ein, daß nicht nur das Silberoxyd freigemacht, sondern
auch die Säure neutralisiert wird. Nach 12stündigem Stehen wird aufgearbeitet:



Überschuß von Silbernitrat verzögert die Zersetzung des organischen
Silbersalzes.

c) Reduktion der Fehlingschen Lösung. Die Aldehyde der Fett-
reihe, nicht aber die aromatischen Aldehyde⁸⁾ reduzieren alkalische Kupfer-
lösungen sehr lebhaft.

II. Farbenreaktionen.

a) Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure⁹⁾.

Eine durch schweflige Säure entfärbte Lösung von reinem Rosanilin wird
durch Aldehyde intensiv rot bis rotviolett gefärbt¹⁰⁾.

Nach Schiff bereitet man sich das Reagens durch Einleiten von Schwefel-
dioxid in eine 0.025proz. Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit
nur noch schwach gelb gefärbt ist. In verschlossenen Flaschen läßt es sich
lange unverändert aufbewahren. Es ist um so empfindlicher, je geringer der
Überschuß an schwefliger Säure ist.

Guyon¹¹⁾ gibt das folgende Rezept für ein sehr empfindliches Reagens:

¹⁾ Immerhin läuft man beim Erwärmen Gefahr, eine durch Zersetzung der Lösung
etwa entstandene Trübung als Reaktion aufzufassen.

²⁾ Tombeck, A. Chim. Phys. (7) **21**, 383 (1900). — Morgan und Micklethwait,
Soc. Ind. **21**, 1373 (1902). — Kauffmann und Pay, B. **39**, 324 (1906).

³⁾ Locquin, Bull. (3) **31**, 1173 (1904).

⁴⁾ Blumann und Zeitschel, B. **46**, 1179 (1913).

⁵⁾ Lapworth und Collie, Soc. **71**, 845 (1897).

⁶⁾ Curtius, Am. **19**, 694 (1897).

⁷⁾ Delépine und Bonnet, C. r. **149**, 39 (1909). — Bull. (4) **5**, 879 (1909). — Masson,
C. r. **149**, 795 (1909). — Tieffenau und Orékhoff, Bull. (4) **29**, 429 (1921).

⁸⁾ Tollens, B. **15**, 1950 (1882).

⁹⁾ Über die Reaktion, die aromatische Äthylenoxyde mit fuchsinschwefliger Säure
zeigen, siehe S. 910.

¹⁰⁾ Schiff, A. **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). —
Hantzsch und Oswald, B. **33**, 278 (1900). — McKay Chace, Am. **28**, 1472 (1906). —
DRP. 105 862 (1907). — Wieland und Scheuing, B. **54**, 3527 (1921). — Siehe auch
S. 583. ¹¹⁾ C. r. **105**, 1182 (1887).

20 ccm Natriumbisulfidlösung von 30° Bé werden in einen Liter $\frac{1}{10}$ 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 verschlossener Flasche stehen, wobei die Empfindlichkeit noch zunimmt.

Wenige Tropfen Aldehyd werden mit 1—2 ccm dieser Lösung in verschlossener Epruvette geschüttelt, feste Substanzen fein gepulvert damit übergossen¹⁾. Die Reaktion tritt in kurzer Zeit ein²⁾.

Über Ausnahmen siehe Meyer, B. **13**, 2343 Anm. (1880). — Perkin, Soc. **51**, 808 (1887). — Bittó, Z. anal. **36**, 375 (1897).

Ob reine Ketone nicht auch die Reaktion zeigen können, erscheint nicht ganz sichergestellt.

Nach Villiers und Fayolle³⁾ reagiert reines Aceton ebensowenig wie die anderen Ketone (vgl. dagegen Bitto, a. a. O., wonach Aceton, Methylpropylketon, Methylhexylketon und Methylnonylketon reagieren).

Nach Harries⁴⁾ 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 entstehen. Ganz sorgfältig im Vakuum rektifizierte Ketone reagieren meistens nicht.

Nach Faktor⁵⁾ kann die Reaktion auch mit einer durch Magnesium entfärbten Fuchsinlösung ausgeführt werden.

Es ist auch mit Erfolg⁶⁾ versucht worden, diese Reaktion zu quantitativen Bestimmungen zu verwerten.

Mc Kay Chace⁷⁾ 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 SO₂ enthält, läßt das Gemisch bis zur Entfärbung stehen und verdünnt es dann mit Wasser auf einen Liter. Eine solche Lösung kann nur 2 oder 3 Tage unverändert aufbewahrt werden.

Ferner stellt man sich 95proz., völlig aldehydfreien Alkohol her.

Schließlich bereitet man sich noch eine 0.1proz. Lösung von Citral in 50grädigem Alkohol.

Diese verschiedenen 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 fuchsin-schweflige Säure hinzu und füllt schließlich mit Alkohol auf 50 ccm auf. Nach gutem Durchmischen bringt man die Lösungen für 10 Minuten in ein 15° warmes Wasserbad und vergleicht die Intensität ihrer Färbungen entweder direkt oder mit Hilfe eines Colorimeters.

¹⁾ E. Fischer und Penzoldt, B. **16**, 657 (1883). — Neuberger, B. **32**, 2397 (1899).

²⁾ γ -Oxyaldehyde mit tertiärem Hydroxyl reagieren nur langsam. Helferich und Gehrke, B. **54**, 2640 (1921).

³⁾ C. r. **119**, 75 (1894). — Bull. (3) **11**, 691 (1894).

⁴⁾ A. **330**, 190, 218 (1903). ⁵⁾ Pharm. Post. **38**, 153 (1905).

⁶⁾ Siehe übrigens Schimmel & Co., Bericht **1907**, 123. — Berichte von Roure-Bertrand Fils, Grasse **1907**, 85. ⁷⁾ Am. soc. **28**, 1472 (1906).

b) Verhalten gegen Diazobenzolsulfosäure [E. Fischer und Penzoldt¹⁾].

Man löst reine, kristallisierte Diazobenzolsulfosäure in etwa 60 Teilen kalten Wassers und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und läßt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—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.

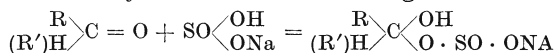
Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsinschwefligsäure indifferent ist.

c) Alkoholische Pyrollösung ist nach Ihl²⁾ 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.

I. Verhalten gegen Sulfite³⁾.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien und alkalischen Erden vereinigen sich die Aldehyde nach der Gleichung:



zu kristallinischen Salzen von sauren Schwefligsäure-O-Estern der zweiwertigen Alkohole:



die namentlich in überschüssiger Bisulfitlösung schwer löslich sind und sich dadurch zur Erkennung, Abscheidung⁵⁾ und Reinigung der Aldehyde eignen. Durch verdünnte Säuren und Soda, besser Baryt, werden die Bisulfitverbindungen leicht wieder gespalten⁶⁾.

Hochmolekulare Aldehyde reagieren nur langsam und erfordern großen Überschuß an Bisulfitlösung⁷⁾.

¹⁾ B. **16**, 657 (1883). — Petri, Z. physiol. **8**, 291 (1884). — Mann, Diss. Gießen (1907), 26. — H. Fischer und Bartholomäus, B. **45**, 466 (1912). — Die Reaktion versagt bei vielen Oxyaldehyden: Trensche von Buttler-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910), 14.

²⁾ Ch. Ztg. **14**, 1571 (1890). — Mann, Diss. Gießen (1907), 27.

³⁾ Siehe auch Bucherer und Schwalbe, B. **39**, 2814 (1906).

⁴⁾ Knoevenagel, B. **37**, 4039, 4060 (1904).

⁵⁾ Aldehydbestimmung durch Wägung der Bisulfitverbindung: Rosenmund und Zetzsche, B. **54**, 432 (1921).

⁶⁾ Redtenbacher, A. **65**, 40 (1848). — Bertagnini, A. **85**, 179, 268 (1853). — Grimm, A. **157**, 262 (1871). — Bunte, A. **170**, 311 (1873). — Spaltung durch Natriumnitrit: Freundler und Bunel, C. r. **132**, 1338 (1901).

⁷⁾ Berg, Diss. Heidelberg (1905), 14.

.Phenyldimethylacetaldehyd, Diphenylmethyl- und Diphenyläthylacetaldehyd verbinden sich nicht mit Bisulfit¹⁾, ebensowenig p-Thymotinaldehyd²⁾ und p-Carvakrotinaldehyd³⁾.

In gleicher Weise addieren Aldehyde die Bisulfite von Ammonium, primären Basen und Aminosäuren.

Andererseits zeigen auch Methylketone diese Additionsfähigkeit⁴⁾.

Diese Eigenschaft ist namentlich auch bei den α -Diketonen⁵⁾, beim Alloxan⁶⁾ und bei einzelnen cyclischen Ketonen⁷⁾ konstatiert worden, ebenso bei ungesättigten Ketonen⁸⁾, die aber an die Doppelbindung addieren. — Das Pulegon zeigt normale Ketonreaktion⁹⁾.

Auch manche andere 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 Aldehyde¹⁰⁾. Auch Indol gibt eine Natriumbisulfitverbindung¹¹⁾ und ebenso viele Azoverbindungen. Siehe S. 1040.

Über die Bisulfitreaktion aromatischer Äthylenoxyde siehe S. 910.

Zur Ausführung der Reaktion wird die betreffende Carbonylverbindung entweder direkt oder in wenig Alkohol gelöst, mit konzentrierter Bisulfitlösung (spez. Gew. 1.33) geschüttelt¹²⁾, wobei gewöhnlich Erwärmung eintritt. Bei Ketonen muß das Schütteln manchmal mehrere Stunden fortgesetzt werden [Pulegon, 1-Methyl-3-cyclohexanon, Menthon, Isomenthon¹³⁾]. Zur Vervollständigung der Fällung kann sich Alkoholzusatz empfehlen¹⁴⁾. Die Bisulfitlösung soll möglichst wenig freie schweflige Säure enthalten, in der sich die meisten Bisulfitverbindungen leicht lösen¹⁵⁾.

Vielfach noch geeigneter als Bisulfit- sind neutrale Natriumsulfitlösungen¹⁶⁾.

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). — Tie-

¹⁾ Tiffeneau und Dorlencourt, A. chim. phys. (8) **16**, 237 (1909).

²⁾ Kobek, B. **16**, 2097 (1883).

³⁾ Nordmann, B. **17**, 2634 (1884). — Lustig, B. **19**, 15 (1886).

⁴⁾ Bei den Ketonen ist diese Fähigkeit indessen nicht allgemein. Siehe Limpricht, A. **94**, 246 (1856). — Grimm, A. **157**, 262 (1871). — Popoff, A. **186**, 236 (1877). — Schramm, B. **16**, 1683 (1883). — Stewart, Proc. **21**, 13, 78, 84 (1905). — Soc. **87**, 185 (1905). — Jolles, B. **39**, 1306 (1906). ⁵⁾ Locquin, Bull. (3) **31**, 1173 (1904).

⁶⁾ Pellizari, A. **248**, 147 (1888). — Piloty und Finkh, A. **333**, 97 (1904).

⁷⁾ Petrenko-Kritschenko und Kestner, Russ. **35**, 406 (1903). — Petrenko-Kritschenko, A. **341**, 163 (1905). — Scholl und Schwarzer, B. **55**, 325 (1922).

⁸⁾ Pinner, B. **15**, 592 (1882). — Kerp, A. **290**, 123 (1896). — Knoevenagel, A. **297**, 142 (1897). — Harries, B. **32**, 1326 (1899). — A. **330**, 188 (1903). — Labbé, Bull. (3) **23**, 280 (1900). — Ciamician und Silber, B. **41**, 1932 (1908).

⁹⁾ Baeyer und Henrich, B. **28**, 652 (1895).

¹⁰⁾ Credener, Diss. Tübingen (1869). — Valet, A. **154**, 63 (1870). — Messel, A. **157**, 15 (1871). — Wieland, A. **157**, 34 (1871). — Müller, B. **6**, 1442 (1873). — Hofmann, A. **201**, 81 (1880). — Pinner, B. **15**, 592 (1882). — Looft, B. **15**, 1538 (1882). — Rosenthal, A. **233**, 37 (1886). — Haymann, M. **9**, 1055 (1888). — Haubner, M. **12**, 1053 (1891). — Looft, A. **271**, 377 (1892). — Marckwald und Frahne, B. **31**, 1864 (1898). — Tiemann, B. **31**, 842, 851, 3297 (1898). — Labbé, Bull. (3) **21**, 756 (1899).

¹¹⁾ Hesse, B. **32**, 2612 (1899). — Weisgerber, B. **43**, 3527 (1910).

¹²⁾ Limpricht, A. **93**, 238 (1856). ¹³⁾ Schimmel & Co., B. **1919**, II, 39.

¹⁴⁾ Ziegler, B. **54**, 740 (1921). — Scholl und Schwarzer, B. **55**, 325 (1922).

¹⁵⁾ Coppock, Ch. News **96**, 225 (1907).

¹⁶⁾ Siehe „Methode von Tiemann“, S. 830.

mann, B. **31**, 3304 (1898); **32**, 816 (1899). — Sommelet, A. 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 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 DRP. 154 499 (1904).

Quantitative Bestimmung der Aldehyde nach Ripper¹⁾.

Auf das Verhalten der Aldehyde gegen Alkalibisulfit hat Ripper eine Methode zu ihrer maÑanalytischen Bestimmung gegründet.

Versetzt man eine wäßrige Aldehydlösung mit überschüssiger Alkalibisulfitlösung, so wird nach kurzer Zeit aller Aldehyd an das Alkalibisulfit gebunden sein.

Dieses angelagerte saure, schwefligsaure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz zwischen der gesamten und der gebundenen schwefligen Säure ein Maß für die Menge des Aldehyds.

Von der Aldehydlösung wird eine ungefähr halbprozentige, womöglich wäßrige Lösung hergestellt. Zu 25 ccm davon werden in einem ca. 150 ccm fassenden Kölbchen 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. $\frac{1}{4}$ Stunde gut verkorkt beiseite. Während dieser Zeit wird der Jodwert von 50 ccm der Alkalibisulfitlösung mit Hilfe einer $\frac{n}{10}$ -Jodlösung bestimmt. Dann titriert man mit derselben $\frac{n}{10}$ -Jodlösung die Menge der nicht gebundenen schwefligen Säure in der Aldehydlösung zurück.

Der Berechnung der Aldehydmenge A sind zugrunde zu legen: M = das Molekulargewicht des Aldehyds und J = die Menge Jod, welche der gebundenen schwefligen Säure entspricht nach der Formel:

$$A = \frac{J \times M}{126.53} = \frac{J \times M}{253.06}$$

Konzentrierte Lösungen vom Kaliumbisulfit auf Aldehydlösungen einwirken zu lassen, empfiehlt sich nicht, weil die in größerer 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%) die Jodstärkereaktion ausbleibt. Da jedoch nur sehr verdünnte Lösungen, wie schon erwähnt, nicht über $\frac{1}{2}\%$ Aldehyd enthaltend, zur Anwendung gelangen

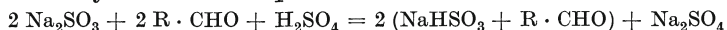
¹⁾ M. **21**, 1079 (1900). — Petrenko - Kritschenko, A. **341**, 163 (1905). — Jerusalem, Bioch. **12**, 368 (1908). — Rosario, Philippine J. Sci. **5**, 29 (1910). — In gleicher Weise kann man Aceton bestimmen: Sy, Am. soc. **29**, 786 (1907).

dürfen, wird man in den meisten Fällen mit einem sehr geringen Alkoholzusatz auskommen.

Die Einstellung der Jodlösung wird mit Kaliumbijdodat vorgenommen. In der Jodlösung werden auf 12 g Jod rund 35 g Jodkalium pro Liter verwendet. Ein ganz ähnliches Verfahren gibt Rocques¹⁾ an.

Methode von Tiemann²⁾.

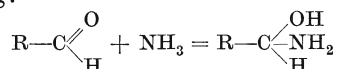
Viele Aldehyde lassen sich quantitativ durch Titration nach der Gleichung:



bestimmen. Als Indicator kann Phenolphthalein oder Rosolsäure, evtl. auch Lackmus dienen.

2. Bildung von Aldehydammoniak³⁾.

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 NH₃ mit 3 Molekülen Aldehyd unter Austritt von 3 Molekülen Wasser die 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, A. **247**, 325 (1888). — DRP. 124 229 (1901).

3. Aldolkondensation⁴⁾.

Nach Lieben kann man die Aldehyde in drei Gruppen teilen:

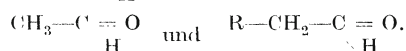
¹⁾ J. Pharm. Chim. (6) **8**, 9 (1900). — Ch. News **79**, 119 (1900). — Siehe auch Kerp, Arb. Kais. Gesundh. **21**, 180 (1904). — Mathieu, Rev. intern. falsif. **17**, 43 (1904). — Stewart, Proc. **21**, 13 (1905). — Bucherer und Schwalbe, B. **39**, 2814 (1906).

²⁾ B. **31**, 3315 (1898); **32**, 412 (1899). — Kleber, Pharm. Review. **22**, 94 (1904). — Burgers, Analyst **29**, 78 (1904). — Sadtler, Am. J. 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 & Co., Ber. f. 1905, 51.

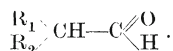
³⁾ Liebig, A. **14**, 133 (1835). — Strecker, A. **130**, 218 (1864). — Wurtz, C. r. **74**, 1361 (1872). — Erlenmeyer und Siegel, A. **176**, 343 (1875). — Lipp, A. **205**, 1 (1880); **211**, 357 (1882). — Waage, M. **4**, 709 (1883).

⁴⁾ Wurtz, C. r. **74**, 1361 (1872); **76**, 1165 (1873); **83**, 255 (1876); **92**, 1438 (1881); **97**, 1169 (1883). — Lieben, M. **4**, 11 (1883); **22**, 289 (1901). — Franke und Kohn, M. **19**, 354 (1898). — Franke, M. **21**, 1122 (1900). — Nef, A. **318**, 160 (1901). — Rosinger, M. **22**, 545 (1901). — A. **322**, 131 (1902). — Euler, B. **38**, 2551 (1905). — Neustädter, M. **27**, 879 (1906). — A. **351**, 294 (1907). — McLeod, Am. **37**, 20 (1907). — Hammarsten, A. **420**, 262 (1920); **421**, 293 (1920).

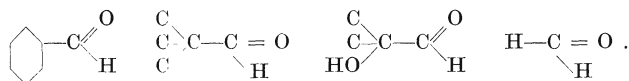
1. Solche, in denen die $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ -Gruppe an einen primären Rest gebunden ist:



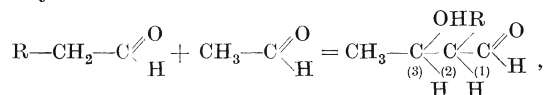
2. Sekundäre Aldehyde:



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 Gruppe mit solchen derselben oder der dritten Gruppe genügen diesen Bedingungen stets, die Aldole, die mit Aldehyden der zweiten Gruppe entstehen, 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 anderen 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 Cannizzaro¹⁾ (siehe weiter unten).

Die Bildung der Aldole erfolgt in der Weise, daß ein Wasserstoff, welcher an das der COH-Gruppe benachbarte C-Atom des einen Aldehydmoleküls gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des zweiten Aldehydmoleküls geht, während sich gleichzeitig die freiwerdenden C-Valenzen der beiden Aldehyde gegenseitig absättigen.

Als 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 bis 150°), ferner Kalilauge, verdünnte Säuren oder saure Salze. Auch einfaches

¹⁾ Nach Lieben, M. 22, 398, Anm. (1901), sind übrigens wahrscheinlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch die anderen Gruppen von Aldehyden der Reaktion von Cannizzaro zugänglich.

Erhitzen der Aldole führt zur Wasserabspaltung. Kaliumverbindungen wirken energischer und rascher als die entsprechenden Natriumverbindungen¹⁾.

Reaktion von Cannizzaro²⁾. Aldehyde, die in direkter Bindung keinen wasserstoffhaltigen Kohlenstoff besitzen (Gruppe 3 nach Lieben), werden durch Alkalien derart angegriffen, daß gleiche Mengen Alkohol und Säure gebildet werden.

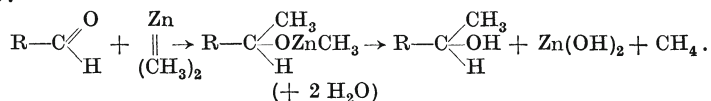
Aromatische Aldehyde schüttelt man mit einer Lösung von 3 Teilen Kaliumhydroxyd in 2 Teilen Wasser und läßt diese Emulsion mehrere Stunden stehen. Das Kaliumsalz der entstandenen Säure krystallisiert aus, der Alkohol wird ausgeäthert oder mit Wasserdampf übergetrieben und von anhaftendem Aldehyd mit Bisulfittlösung³⁾ befreit.

Bei den Aldehyden der Fettreihe usw. ist im allgemeinen [Formaldehyd, Furaldehyd⁴⁾ und Bromisobutyraldehyd⁵⁾, Formisobutyraldol⁶⁾ usw.] der Reaktionsverlauf der gleiche. Einzelne Aldehyde indes [Isobutyraldehyd⁷⁾] liefern neben der entsprechenden Säure den Alkohol des zugehörigen Aldols, also ein Glykol⁸⁾. — 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 Tischtschenko, Russ. **38**, 355, 482 (1906).

4. Verhalten gegen Zinkalkyl⁹⁾ 10).

Mit Zinkmethyl und Zinkäthyl reagieren alle Aldehyde derart, daß 1 Molekül Zinkalkyl addiert wird. Auf Zusatz von Wasser entstehen daraus sekundäre Alkohole:



Die höheren Zinkalkyle bewirken Reduktion der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen¹⁰⁾. Bei den chlorierten Aldehyden erfolgt diese Reduktion schon durch Zinkäthyl¹¹⁾.

¹⁾ Michael und Kopp, Am. **5**, 182 (1884). — Hans Meyer und Beer, M. **34**, 649 (1913).

²⁾ Wöhler und Liebig, A. **3**, 249 (1832); **22**, 1 (1837). — Cannizzaro, A. **88**, 129 (1853). — Kraut, A. **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, A. **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, A. **239**, 374 (1887); **261**, 254 (1891). — Wissel und Tollens, A. **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. Andererseits 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).

⁹⁾ Wagner, A. **181**, 261 (1876). — B. **10**, 714 (1877); **14**, 2556 (1881).

¹⁰⁾ Wagner, Russ. **16**, 283 (1884).

¹¹⁾ Garzarolli-Thurnlackh, A. **210**, 63 (1881). — B. **14**, 2759 (1881); **15**, 2619 (1882). — A. **213**, 369 (1882); **223**, 149, 166 (1883).

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 Radikale¹⁾ 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 Werner²⁾ 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, zu füllen. Zur Eintragung des Zinkäthyls, das in Röhrcchen eingeschmolzen gewogen wird, dient ein Vorstoß, in den das Röhrcchen 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 geschlossenen und mit Kohlendioxyd gefüllten Apparat einzuführen. Der Kork mit der entleerten Röhre wird rasch durch einen anderen 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 nach dem Eintreten dieses Moments stehen zu lassen und dann erst die Zersetzung vorzunehmen. Zu dem durch kaltes Wasser abzukühlenden Reaktionsprodukt muß entweder viel Wasser mit einemal zugesetzt werden, oder das Reaktionsprodukt muß allmählich in kaltes Wasser gegossen werden. Letzteres ist zu empfehlen, wenn das Reaktionsprodukt nicht ganz dickflüssig ist.

5. Reaktion von Angeli und Rimini³⁾. (Nitroxylreaktion.)

Die Salze der Nitrohydroxylaminsäure zerfallen leicht in salpetrige Säure und den Rest: NOH [Nitroxyl⁴⁾]:



¹⁾ Siehe S. 914. ²⁾ M. **22**, 316 (1901).

³⁾ Angeli, G. **26**, II, 17 (1896). — Ch. Ztg. **20**, 176 (1896). — Atti Linc.⁶(5), **5**, 120 (1896). — B. **29**, 1884 (1896). — G. **27**, II, 357 (1897). — Angeli und Angelico, G. **30**, I, 593 (1900). — Atti Linc. (5) **9**, II, 44 (1900); **10**, I, 164 (1901). — Angelico und Fanara, G. **31**, II, 15 (1901). — Rimini, G. **31**, II, 84 (1901). — Angeli, Angelico und Scurti, Atti Linc. (5) **11**, I, 555 (1902). — Angeli und Angelico, G. **33**, II, 239 (1903). — Velardi, Soc. chim. di Roma 24. April (1904). — G. **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, G. **37**, II, 87 (1907). — Ciamician, B. **41**, 1073 (1908). — Ciamician und Silber, B. **41**, 1930, 1932 (1908); **43**, 1342 (1910). — Baudisch, B. **44**, 1009 (1911). — Baudisch und Coert, B. **45**, 1775 (1912). — Rimini, R. J. Lomb. Rend. **47**, 110 (1914).

⁴⁾ NOH kann als Anhydrid des Dioxyammoniakts betrachtet werden.

der von Aldehyden und Dialdehyden [Glyoxal¹⁾] unter Bildung einer Hydroxamsäure addiert wird (Angeli):



Die Reaktion verläuft quantitativ und die Hydroxamsäuren sind leicht mit der Eisenreaktion nachzuweisen, aber die gleichzeitig entstehende salpetrige Säure wirkt in saurer Lösung zerstörend auf die Reaktionsprodukte.

Man verwendet daher zur Ausführung der Nitroxylreaktion die von Piloty²⁾ entdeckte Benzsulhydroxamsäure, die in derselben Weise auf Aldehyde einwirkt, indem sie nach der Gleichung:



in Nitroxyl und Benzolsulfinsäure zerfällt (Rimini).

Darstellung der Benzsulhydroxamsäure.

Man bereitet sich eine Hydroxylaminlösung, nach der Vorschrift von Wohl³⁾, 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 ausgeschiedenen Chlornatrium filtriert. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfochlorid ein, wobei geringe Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird der Alkohol auf dem Wasserbad verjagt. Außer salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzolsulfosaures Hydroxylamin und Benzsulhydroxamsäure. Zur Isolierung der letzteren wird der weiße Krystallbrei dreimal mit je 200 ccm absolutem Äther durchgerührt und filtriert. Nach dem 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% 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 Stehen der wässerigen Lösung tritt unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulhydroxamsäure 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.

¹⁾ Mit Nitrosoprodukten entstehen Nitrosohydroxylamine, mit sekundären Aminen Tetrazone. Angeli und Angelico, G. **33**, (II), 239 (1903).

²⁾ B. **29**, 1559 (1896). ³⁾ B. **26**, 730 (1893). — Siehe auch S. 803.

Ausführung der Reaktion¹⁾.

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 $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, destilliert den Alkohol ab, läßt erkalten und neutralisiert mit verdünnter Essigsäure, filtriert und fällt die gebildete Hydroxamsäure mit Kupferacetat.

Das blaue oder grüne Kupfersalz $\text{R}-\overset{\text{N}\cdot\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{Cu}$ wird gut mit Wasser und

Aceton oder Äther gewaschen, in wenig Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis 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 abzuscheiden 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 20 proz. Schwefelsäure, so werden sie hydrolysiert und man erhält die dem Aldehyd entsprechende Säure²⁾.

Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonal zeigen die Nitroxylreaktion nicht³⁾, ebensowenig Salicylaldehyd, Helicin, Aminovalerianaldehyd, Formylacetophenon, Lävulinaldehyd, Glucoson, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Glucose, Lactose, Opiansäure und Pyrrol-, Indol- und Methylindolaldehyd⁴⁾.

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 Ketone⁵⁾ die Reaktion⁶⁾. In solchen Fällen ist Überschuß von Alkali zu vermeiden und die Reaktion am besten mit dem Natriumsalz der Pilotyschen Säure auszuführen⁷⁾.

Die Flüssigkeit soll deutlich, aber nicht stark alkalisch sein.

Nach Lebedew⁸⁾ versagt die Reaktion bei Gegenwart von Ammoniak.

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).

⁴⁾ Angeli und Angelico, G. **33**, II, 245 (1903). — Ciusa, G. **37**, II, 538 (1907).

⁵⁾ Die durch überschüssiges Alkali leicht Benzaldehyd od. dgl. geben, z. B. Benzoin oder Benzil.

⁶⁾ Balbiano, Atti Linc. (5) **20**, II, 245 (1911); (5) **22**, I, 575 (1913).

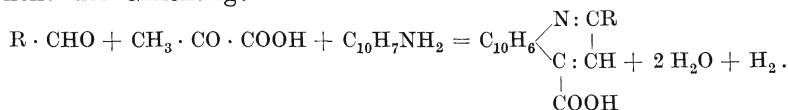
⁷⁾ Angeli, Atti Linc. (5) **20**, II, 445 (1911); **21**, I, 622, 851 (1912).

⁸⁾ B. **47**, 672 (1914).

IV. Kondensationsreaktionen.

a) Die Doebnersche Reaktion¹⁾.

Wenn irgendein Aldehyd (1 Mol.) mit Benztraubensäure (1 Mol.) und β -Naphthylamin (1 Mol.) in alkoholischer oder ätherischer Lösung zusammen trifft, so findet Bildung von α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäure statt, entsprechend der Gleichung:



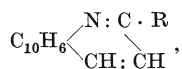
Die Reaktion geht, besonders in ätherischer Lösung, schon in der Kälte vor sich, wird aber durch Wärmezufuhr beschleunigt. Es ist zweckmäßig, folgende Vorschrift zu befolgen:

Brenztraubensäure und der Aldehyd (je 1 Mol.) mit einem geringen Überschuß des letzteren — bzw. eine hinreichende Menge des auf Aldehyd zu prüfenden Öls — werden in mindestens 90 proz. Alkohol²⁾ gelöst, zu der Mischung wird β -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 α -Alkyl- β -naphthocinchoninsäure, die das in dem Aldehyd $R \cdot \text{CHO}$ 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.

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 organgegelbe 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 weiteres Kennzeichen bilden die Schmelzpunkte der aus den Säuren durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstehenden α -Alkyl- β -naphthochinoline:

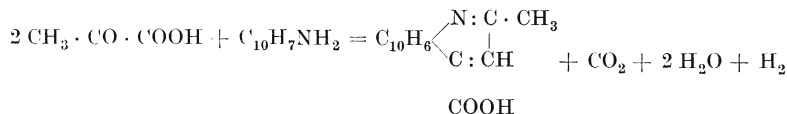


die größtenteils gut krystallisieren und durch die Bildung gelbroter Bichromate als Chinolinbasen kenntlich sind. Nur wenige der Basen besitzen ölige Beschaffenheit.

¹⁾ B. **27**, 352 (1894). — Borsche, B. **41**, 3884 (1908). — v. Buttler-Brandenfels, Diss. Würzburg (1910), 12. — Über den Mechanismus dieser Reaktion siehe Simon und Mauguin, C. r. **144**, 1275 (1907). — Ciusa, Atti Linc. (5) **23**, II, 262 (1914). — Ciusa und Zerbini, G. **50** (II), 317 (1920). Als Nebenprodukte entstehen Tetrahydro-naphthocinchoninsäuren und andere Substanzen.

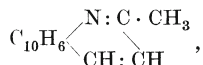
²⁾ Methylalkohol verbessert die Ausbeute: Boehm u. Bournot, B. **48**, 1571 (1915).

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. Krystallwasser¹⁾, das schon bei längerem Stehen im Exsiccator abgegeben wird, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 310° und geht beim Erhitzen in β -Naphthochinaldin:



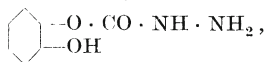
Smp. 82°, über.

Sind aber andere Aldehyde als Acetaldehyd in hinreichender Menge zugegen, so findet die Bildung der Methyl- β -naphthocinchoninsäure nicht statt, vielmehr entstehen 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 anderen 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 letzteren Reagenzien unter Bildung der α -Methyl- β -naphthocinchoninsäure aufeinander^{1) 2)}. — Es reagieren auch manche Aldehyde (Pyrrolaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd), welche die Reaktion von Angeli nicht zeigen³⁾.

b) Die Reaktion von Einhorn⁴⁾.

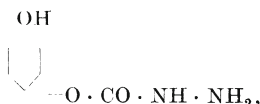
Brenzcatechinkohlensäurehydrazid:



Smp. 164—165°, Resorcinkohlensäurehydrazid:



Smp. 160°, und Hydrochinonkohlensäurehydrazid:



Smp. 174°, sind nach Einhorn spezifische Aldehydreaktionen, die gegenüber ähnlichen Verbindungen die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich in Alkalien zu lösen und mit Säuren wieder unzersetzt auszufallen.

¹⁾ Wegscheider, M. **17**, 114 (1896).

²⁾ Andererseits kann es vorkommen, daß eine sehr reaktive Aldehydsäure direkt und ausschließlich mit dem β -Naphthylamin reagiert: Liebermann, B. **29**, 174 (1896).

³⁾ Ciusi, Atti Linc. (5) **16**, II, 199 (1907).

⁴⁾ A. **300**, 135 (1898); **317**, 190 (1901).

Darstellung der Kohlensäurehydrazide.

α) 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 20proz. Phosgen-Toluollösung durch, wobei sich sofort etwa 47 g Brenzcatechincarbonat abscheiden, die man abfiltriert, während beim Destillieren der Toluollösung noch weitere 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 Schultz¹⁾ erhältlichen, bei 105—117° destillierenden wäßrigen Hydrazinlösung, nach dem Versetzen mit Alkohol, unter Köhlen in einer Kältemischung. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt schließlich zu einem Krystallbrei, den man absaugt und mit absolutem Alkohol auskocht.

Es hinterbleibt dann reines Hydrazid, das aus sehr verdünntem Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert. Smp. 165°.

β) Resorcinkohlensäurehydrazid. In eine mit Eis gekühlte Lösung von 30 g Resorcin und 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 gebracht. Durch Einengen der alkoholischen Mutterlauge erhält man weitere 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.

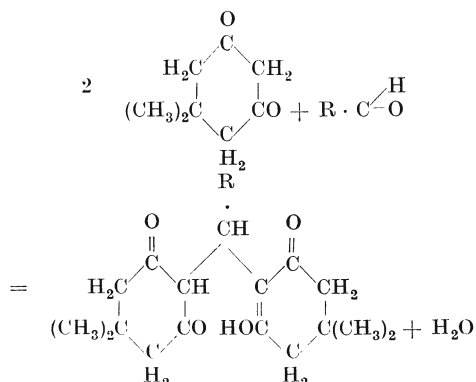
Diese werden leicht erhalten, wenn man zu der verdünnten alkoholischen Hydrazidlösung die molekulare Menge Aldehyd gibt und unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt, dann nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, oder, falls keine Fällung eintritt, stark eindampft.

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.

¹⁾ J. pr. (2) 42, 522 (1890).

c) Kondensation der Aldehyde mit Dimethylhydroresorcin.

Bei dieser von Vorländer¹⁾ 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 Kondensationsproduktes. Es entstehen gut krystallisierende Verbindungen aus aliphatischen und aromatischen Aldehyden, die Alkyldenbisdimethylhydroresorcine.

Von den Hydroresorcinen eignet sich das Dimethylhydroresorcin besonders als Aldehydreagens, weil es leicht und in guter Ausbeute aus Mesityloxid und Malonsäurerester 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 Alkyldenderivaten mitteilt.

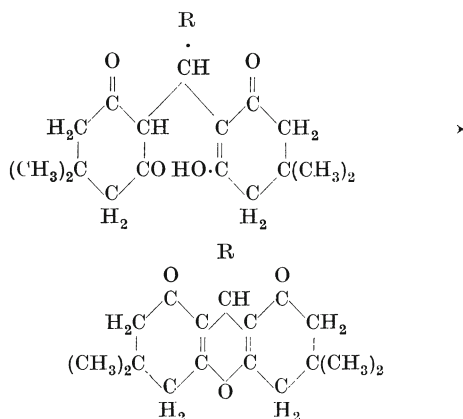
Die Alkyldenbisdimethylhydroresorcine sind Säuren; sie kennzeichnen sich durch ihre Löslichkeit in Soda und durch die Färbungen, die ihre alkoholischen Lösungen als Ketoenole mit Eisenchlorid hervorrufen. Ihre Schmelzpunkte sind oft nicht ganz scharf, da die Verbindungen beim Erhitzen teilweise in Anhydride übergehen.

Diese Umwandlung in Anhydride vollzieht sich mit verschiedener Leichtigkeit bei Behandlung der Säuren mit wasserentziehenden Mitteln. Während einige Kondensationsprodukte schon bei fortgesetztem Kochen mit Alkohol oder Schwefelsäure und Alkohol anhydriert werden, wie die Acet-, Propion- und Benzaldehydverbindungen, erfolgt bei anderen 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:

¹⁾ A. **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 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 anderen 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 erhitzt¹⁾.

Darstellung von Dimethylhydroresorcin²⁾.

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 18proz. Kalilauge (spez. Gew. 1.157) und kocht weitere 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 weiterem Erhitzen, wiederum verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion auf Methylorange hinzu, so fällt Dimethylhydroresorcin aus. Man läßt bis zum völligen Erkalten stehen. Beim Aufkochen des Filtrats scheidet sich noch ein Teil des Reaktionsprodukts ab. Ausbeute etwa 120 g.

d) Weitere 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 Ryder³⁾]. Einige Tropfen der flüssigen Substanz oder eine konzentrierte alkoholische Lösung werden mit einer alkoholischen Resorcinlösung und einer Spur Salzsäure versetzt und eine Minute gekocht.

¹⁾ Neumann, Diss. Leipzig (1906), 53.

²⁾ Volkholz, Diss. Halle (1902), 12.

³⁾ 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).

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 bestehen, denen man 2 Tropfen konzentrierte Salzsäure zufügt.

Oftmals tritt die Reaktion schon beim Stehen in der Kälte ein und es scheidet sich auch ohne Wasserzusatz ein Harz aus.

Bei der Opiansäure¹⁾ 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 Strache²⁾.

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:



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 essigsauerm Natrium und eine ca. 5 proz. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorrätig.

Ausführung der Carbonylbestimmung.

Die Substanz (0.1–0.5 g) wird in einem mit Marke versehenen 100-ccm-Kolben mit einer genau gemessenen Hydrazinlösung und deren 1 $\frac{1}{2}$ facher Menge essigsauerm Natrium und Wasser auf etwa 50 ccm gebracht und $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde³⁾ auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 ccm heraus und bringt sie in den Hahntrichter des weiter unten beschriebenen 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 $\frac{3}{4}$ —1 l fassenden Kolben A (Fig. 316) 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.

¹⁾ Wegscheider, M. **17**, 113 (1896).

²⁾ M. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892). — Jolles, Ost. Apoth.-Ztg. **30**, 198 (1892). — Benedikt und Strache, M. **14**, 270 (1893). — Kitt, Ch. Ztg. **22**, 338 (1898).

³⁾ Erforderlichenfalls auch länger (2 Stunden): Fuchs und Eisner, B. **53**, 894 (1920).

Sobald dem Rohr *R* ein starker Dampfstrom entweicht, wird es unter Wasser in die Wanne *W* gebracht. Das umgebogene Ende *E* ist mit einem Kautschukschlauch überzogen.

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 Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, in absehbarer Zeit die Luft vollkommen zu verdrängen; wenn daher in einer aufgesetzten Meßröhre die aufsteigenden Blasen bis auf einen verschwindend kleinen Rest kondensiert werden, ermittelt man den Wirkungswert der Phenylhydrazinlösung für den Apparat und legt den so gefundenen Wert statt des theoretischen der Rechnung zugrunde.

Titerstellung der Phenylhydrazinlösung.

Da 1 g salzsaures Phenylhydrazin rund 155 ccm Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 ccm der 5proz. Lösung, die auf 10 ccm mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlösung versetzt werden usw., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde.

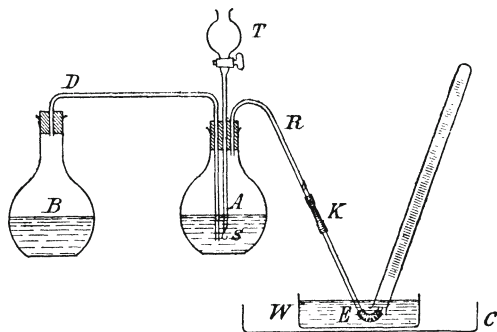


Fig. 316. Apparat von Strache.

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 unteren 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 von *R* durch kaltes Wasser. Die flache Tasse *C* nimmt das Überlaufende auf.

Ausführung des Versuchs.

Nach der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, evtl. 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 umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und liest nach einiger Zeit 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 Regnault'schen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache¹⁾, das Benzol vor der Messung zu eliminieren. Man bringt zu diesem Zweck in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Zylinder (siehe Fig. 317), der nahezu die Höhe des Meßrohrs hat, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes 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 offene Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist durch ein Stückchen dickwandigen Kautschukschlauch mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Meßröhre, die den Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man läßt nun etwa 200 ccm Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren 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 weiteren, 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:

$$O = (v \cdot V - 2 V_0) \cdot 0.0012562 \cdot \frac{16}{28.02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g \cdot V - 2 V_0) \cdot \frac{0.0718}{s} \%$$

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.

¹⁾ M. 14, 273 (1893).

Wenn das 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 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 gebogenes Glasröhrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschhahn trägt, und bläst, während man den Glasrohr vorsichtig öffnet, ein wenig Flüssigkeit in den Kolben. Da der nun plötzlich entstehende Alkoholdampf zum Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, evtl. selbst zu einer Explosion Anlaß geben kann, wenn man das Zufließenlassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, andererseits namentlich Ketone bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht immer quantitativ mit der Base reagieren, empfiehlt es sich, den Versuch mit reinem, frisch ausgekochtem Amylalkohol vorzunehmen, der ein ausgezeichnetes Lösungsmittel von genügend hohem Siedepunkt bildet [Hans Meyer¹⁾].

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angegeben, mit Äthylalkohol und Wasser zu entfernen.

Nach Riegler²⁾ kann man bei Zimmertemperatur arbeiten, wenn man an Stelle der Fehlingschen Lösung ein Gemisch gleicher Teile 15 proz. Kupfersulfatlösung und 15 proz. Natronlauge verwendet.

Man nimmt alsdann die Bestimmung im Knop-Wagnerschen Azotometer³⁾ vor.

Modifikation des Stracheschen Verfahrens durch Kaufler und Smith⁴⁾.

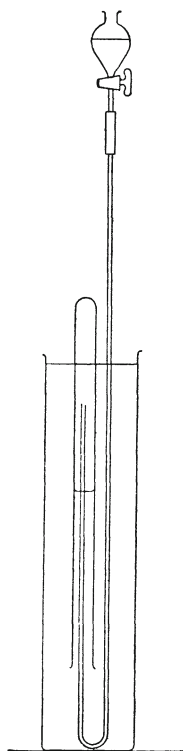


Fig. 317. Apparat nach Benedikt und Strache.

Die wesentlichen Abänderungen der Stracheschen Vorschrift bei diesem Verfahren beziehen sich auf das Auffangen und die Messung des Stickstoffs. Sie bestehen 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 schwimmt.

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 Schiffschenschen Azotometer aufgefangen.

Ausführung der Bestimmung.

Ein gut gewaschener Kohlendioxydstrom wird aus dem Kippischen Apparat in die Flasche *B*, welche 750—1000 ccm faßt, geleitet. In *B* befinden sich

¹⁾ Siehe S. 1052.

²⁾ Z. anal. **40**, 94 (1901).

³⁾ Siehe S. 742.

⁴⁾ Ch. News **93**, 83 (1906).

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 5 proz. Phenylhydrazinlösung gemacht, um den individuellen Wirkungswert des Apparats zu ermitteln.

Hierzu werden 10 ccm genau abgemessene Phenylhydrazinlösung mit 15 ccm Natriumacetatlösung gemischt und auf 100 ccm verdünnt. 50 ccm Mischung werden in den Tropftrichter *C*, dessen capillar ausgezogenes Ende sich unterhalb der Flüssigkeit befindet und aufwärts gebogen ist, hinein pipettiert. Der Stiel des Tropftrichters ist natürlich schon vor Beginn des Versuchs mit Wasser gefüllt worden.

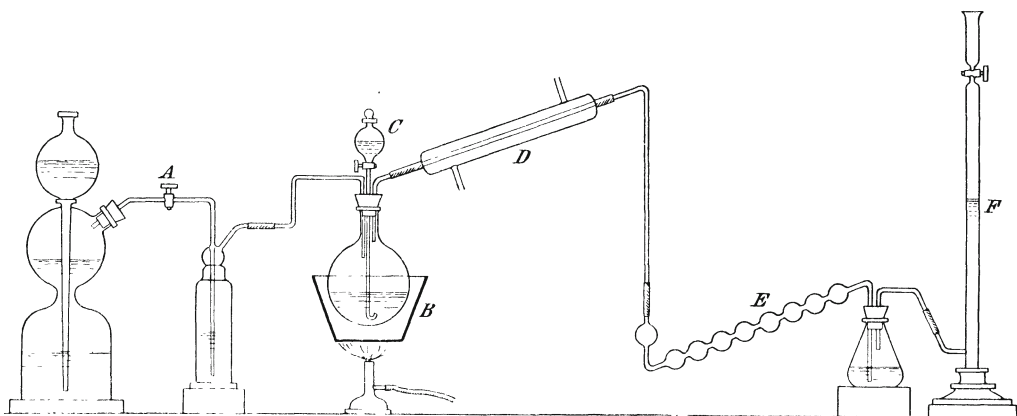


Fig. 318. Verfahren nach Kaufler und Smith.

Man läßt nun den Inhalt des Tropftrichters einfließen und spült zweimal mit heißem Wasser nach.

Der Rückflußkühler *D* verhindert das Überdestillieren irgendwelcher Flüssigkeiten, nur der 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 zurückgehalten¹⁾ 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).

¹⁾ Siehe dazu auch S. 1042.

$(5 \times 12.08) = 60.40 - 39.46 \text{ ccm} = 20.94 \text{ ccm}$ 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:

$$\text{CO} = \frac{0.02622 \times 100}{0.1343} = 19.52.$$

2. Methode von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze¹⁾.

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 $\frac{1}{100}$ normaler Konzentration erhalten wird.

Als Indicator dient Methylorange.

3. Jodometrische Methode von E. v. Meyer²⁾.

Diese bequeme Methode (siehe S. 1051) läßt sich nicht anwenden, wenn die Hydrazone nach der meist geübten Weise unter Benutzung von essigsaurem Natrium dargestellt wurden [Strache³⁾], ist aber gut ausführbar, wenn man neben dem Hydrazon nur freies oder salzsaures Phenylhydrazin in Lösung hat⁴⁾.

Rother⁵⁾ 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 verschlossenem Gefäß und vor Zutritt des Lichts geschützt aufbewahrt werden. Den Titer der Lösung ermittelt man in folgender Weise: In einen Literkolben bringt man 300 ccm Wasser und gibt dann genau 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung hinzu; andere seits 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

¹⁾ B. **34**, 1702 (1901). — Walther, Ph. C.-H. **41**, 613 (1900). — Roure-Bertrand Fils, B. (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, G. **38**, II, 32 (1908). — Acree, Am. **39**, 300 (1908). — Bennett, Analyst **34**, 14 (1909).

²⁾ J. pr. (2) **36**, 115 (1887). ³⁾ M. **12**, 526 (1891).

⁴⁾ Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901). — Petrenko-Kritschenko und Dolgopolow, Russ. **35**, 146, 406, (1903); **36**, 1505 (1904). — Kanschin, Russ. **35**, 404 (1903). — Kediaschwili, Russ. **35**, 515 (1903). — Petrenko-Kritschenko, A. **341**, 15, 150 (1905).

⁵⁾ Diss. Dresden (1907). — Roure-Bertrand Fils, B. (2) **7**, 48 (1908).

hierbei in lebhafter rotierender Bewegung erhält. Nach ungefähr einer Minute kann man das unverbrauchte Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumhyposulfidlösung zurückmessen: 0.1 g Phenylhydrazin entsprechen 37 ccm $\frac{1}{10}$ -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 Jodlösung enthält; das Filtrat wäscht man mit Wasser nach und titriert mit Hyposulfidlösung zurück, unter Benutzung 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 Hanuš¹⁾.

Dieses Verfahren, das speziell für die Bestimmung von Vanillin ausgearbeitet wurde, beruht auf der quantitativen Fällung der carbonylhaltigen Substanz mit β -Naphthylhydrazin oder p -Bromphenylhydrazin.

Auf 1 Teil Substanz werden 2—3 Teile Hydrazin genommen, die Fällung bei etwa 50° ausgeführt, nach 4—5 Stunden auf einen Goochtiegel filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 90—100° getrocknet.

Für derartige quantitative Fällungen eignen sich auch m -Nitrobenzhydrazid²⁾ und Semioxamazid³⁾.

Über Titration von Aldehyden durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd siehe Blank und Finkenbeiner, B. **31**, 2979 (1898).

Über weitere Bestimmungsmethoden von Oximen und Hydrazonen siehe S. 846.

¹⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. **3**, 531 (1900). — Schimmel & Co., B. **1916**, 100.

²⁾ Curtius und Reinke, B. d. d. botan. Ges. **15**, 201 (1897). — Hanuš, Z. Unters. Nahr. Gen. **10**, 585 (1906).

³⁾ Hanuš, Z. Unters. Nahr. Gen. **6**, 817 (1903). — Roure-Bertrand Fils, B. (1) **10**, 68 (1904). — Schimmel & Co., B. **1916**, 100.

Dritter Abschnitt.

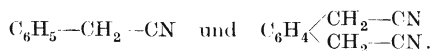
Nachweis von der Carbonylgruppe benachbarten Methylene-(Methyl-)Gruppen¹⁾.**1. Reaktion mit Benzaldehyd³⁾.**

Bei der Kondensation von Ketonen mit Benzaldehyd (mit verdünnter Lauge, Natriumäthylat oder Salzsäure) können nur in solche Methyl- und Methylengruppen, die mit dem Carbonyl direkt verbunden sind, Aldehydreste eintreten; die Anzahl der in ein Keton einföhrbaren Aldehydradikale entspricht daher der Zahl der an Carbonyl gebundenen CH₃- und CH₂-Gruppen. Diese Regel gilt sowohl für Ketone mit offener 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 entstehen.

Bei diesen Kondensationen können sich sterische Hinderungen geltend machen; so verläuft die Reaktion beim Dipropylketon sehr träge⁴⁾.

¹⁾ Sowie „saurer“ Methylengruppen überhaupt. — Ebenso verhalten sich auch die Verbindungen:



V. Meyer, A. **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, A. **347**, 249 (1906). — Thiele und Henle, A. **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). — Rebeck, M. **34**, 1519 (1913). — Weishut, M. **34**, 1547 (1913). — Lammer, M. **35**, 171 (1914). — Über die Reaktionsfähigkeit α - und γ -ständigen Methyls in Pyridin- und Chinolinderivaten siehe S. 1141.

²⁾ Oxoniumverbindungen mit reaktivem Methylene: Borsche und Geyer, A. **393**, 29 (1912). — Borsche und Wunder, A. **411**, 38 (1916).

³⁾ 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, A. **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). — A. **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 Hohohm, 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). — Hohohm, 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). — Hess, B. **50**, 380 (1917). — Siehe auch Anm. 2 auf S. 849. ⁴⁾ Hohohm, Diss. Halle (1897), 9, 11.

Auch die cyclischen Ketone der hydroaromatischen Reihe lassen sich mit 1 oder 2 Mol. Aldehyd (am besten Zimtaldehyd) kondensieren¹⁾. Zur Carbonylgruppe orthoständiges Methyl, Hydroxyl und Methoxyl verhindert die Kondensierbarkeit.

In Ketonen der Formel $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ 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 fähig²⁾.

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 weiteren Benzylidenrestes (in die Methylgruppe) nicht mehr ausführbar³⁾.

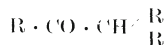
2. Reaktion mit Furol⁴⁾.

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.

Willstätter überschichtet 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 Furol (2 Moleküle) in 50 ccm Äther zu. 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 zu und hebt die braungelbe, ätherische Schicht ab, die einen kleinen Teil des Difuraltropinons gelöst enthält. Die Hauptmenge befindet sich ungelöst in der tiefvioletten, wäßrig-alkalischen Flüssigkeit. Ausbeute 7.5 g.

3. Reaktion mit Oxalsäureester⁵⁾.

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:



¹⁾ Wallach, Terpene und Campher (1908), 103. — Kütz, Blendermann, Rosenbusch und Siringhaus, A. **400**, 60 (1913).

²⁾ Goldschmiedt und Knöpfer, M. **18**, 437 (1897); **19**, 406 (1898); **20**, 734 (1899). — Willstätter, B. **31**, 1588 (1898). — Goldschmiedt und Krzmar, 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). — Scholtz, Arch. **254**, 551 (1916).

³⁾ 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).

⁴⁾ Claisen und Ponder, A. **223**, 136 (1884). — Vorländer und Hobohm, B. **29**, 1836 (1896). — Willstätter, B. **30**, 2785 (1897).

⁵⁾ 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). — A. **284**, 245 (1895). — Willstätter, B. **30**, 2684 (1897). — Thiele, B. **33**, 66 (1900). —

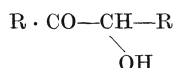
ein. In eine Methyl- (Methylene-) Gruppe tritt nur je ein Säureradikal. Un-erläßlich zum guten Gelingen der Kondensation ist vollständige Trockenheit der Reagenzien. Die Einführung des zweiten Oxalsäurerests in ein Keton mit zwei CH_2 -Gruppen erfolgt weit schwieriger als die erstmalige Kondensation.

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 $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$, auch Ringketonen, zu Formylketonen:



zusammen¹⁾.

Die so erhaltenen Formylketone sind durch die charakteristische Färbung, die sie mit Eisenchlorid geben, leicht nachzuweisen.

Wenige Tropfen des Ketons werden in 2—3 ccm Äther gelöst und mit etwas Ameisensäureester (am besten Amylformiat) und einigen feingeschnittenen Natriumschnitzeln zusammengebracht. Unter öfterem Schütteln, damit die entstehende Rinde sich vom Natrium ablöst, läßt man $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen, 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 zu und trennt die ätherische Schicht von der wäßrigen; die erstere verdünnt man mit Alkohol und prüft, ob durch Eisenchlorid Färbung (dunkelgelbrot, blutrot oder violettrot, seltener blauviolett) bewirkt wird.

Über Formylierung mit Orthoameisensäureester: Claisen, A. **297**, 1 (1897). — Bellemont, Bull. (3) **25**, 18 (1901).

5. Einwirkung von salpetriger Säure²⁾

führt zur Bildung von Isonitroso- bzw. Diisonitrosoverbindungen:



Diese Oxime pflegen leicht krystallisierende Benzoylderivate zu geben.

Wislicenus, B. **33**, 771 (1900). — Bieber, Diss. Göttingen (1905), 40. — Kötz und Schüler, A. **342**, 314 (1905); **348**, 91, 111 (1906); **350**, 212 (1906); **357**, 192 (1907). — Kárpáti, Diss. Göttingen (1910), 53. — Ruhemann, Soc. **101**, 1729 (1912). — Sirringhaus, Diss. Göttingen (1912), 41. — Kötz, A. **400**, 61 (1913). — J. pr. (2) **88**, 257, 261 (1913). — Auwers, B. **49**, 2397 (1916). — Hess, B. **50**, 371, 378 (1917).

¹⁾ Claisen, A. **281**, 306 (1894). — Wallach, Terpene und Campher (1908), 107. — Kötz, A. **400**, 60 (1913). — Iselin, Diss. Basel (1916). — Burckhardt, Diss. Basel (1916), 30.

²⁾ Pechmann und Wehsarg, B. **19**, 2465 (1886); **21**, 2990 (1888). — Claisen und Manasse, B. **20**, 656, 2194 (1887); **22**, 526 (1889). — A. **274**, 71 (1893). — Willstätter, B. **30**, 2701 (1897). — Ponzio, G. **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: DRP. 107 095 (1900).

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.

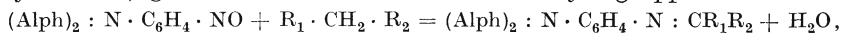
So gehen z. B. Knorr und Hörlein¹⁾ folgendermaßen vor:

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 Stehen 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 ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen in Chloroform gelöst, 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 Nitroverbindungen

[Reaktion von Ehrlich und Sachs²⁾].

Mit Nitrosodimethylanilin und ähnlichen Substanzen (auch den Mono-*o*-phylanilinen) geben Substanzen mit saurer Methylengruppe Azomethine:



wobei R_1 und R_2 verschiedene 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:

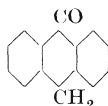
Cyan- und Nitrogruppe (am stärksten),
Acetyl-, Benzoyl- und $-\text{C} : \text{C}-$ Gruppe,
Phenyl-, Carboxalkyl-, Carbamidrest.

Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Azomethine in Keton und Dialphylphenylendiamin gespalten:



Mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht beim Kochen in verdünnt-alkoholischer Lösung neben Dialphylphenylendiamin das Oxim der Ketons.

In ähnlicher Weise wie die genannten Methylenverbindungen reagiert³⁾ Anthranol:



ebenso Substanzen mit stark sauren Methylgruppen [2·4-Dinitrotoluol⁴⁾ und Nitromethan].

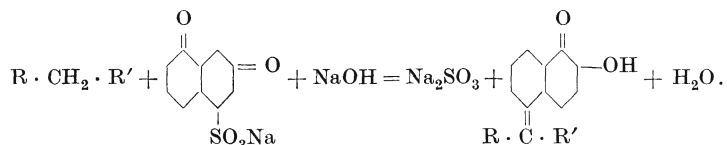
¹⁾ B. **40**, 3353 (1907).

²⁾ 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). — Fuchs und Eisner, B. **53**, 897 (1920).

³⁾ Suchannek, Diss. Zürich (1907), 11. — Kaufler und Suchannek, B. **40**, 519 (1907). ⁴⁾ Sachs und Kempf, B. **35**, 1224 (1902).

7. Kondensationen mit 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure¹⁾.

Nach Ehrlich und Herter kondensiert sich das naphthochinonsulfosaure Natrium [Kalium²⁾], wie mit anderen Substanzen³⁾, auch mit solchen, die eine saure Methylene- 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 Methyleneverbindung 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 letzteren 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.

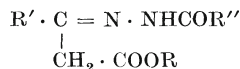
8. Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid.

Bamberger, B. 27, 147 (1894).

Willstätter, B. 30, 2688 (1897), woselbst auch weitere Literaturangaben. — M. u. J. 2, 328ff.

Schneider, Diss. Jena (1906). — Knorr und Hörlein, B. 40, 3353 (1907). Burckhardt, Diss. Basel 1916, 24, 25.

Nach Bülow⁴⁾ zeigt das Methylene in der Atomgruppierung:



gegen Diazoniumchlorid dieselbe Reaktionsfähigkeit wie in aliphatischen 1.3-Ketonsäureestern oder 1.3-dialkylsubstituierten Pyrazolonen.

9. Reaktion von Traube⁵⁾.

Wie Traube gefunden hat, vermögen Substanzen mit reaktionsfähigen Methyl-, Methylene- oder Methingruppen bei Gegenwart von Natriumalkoholat überaus energisch mit Stickoxyd zu stickstoffhaltigen Verbindungen mit sauren

¹⁾ Ehrlich und Herter, Z. physiol. 41, 379 (1904). — Herter, J. 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, H. 5, 6, 8. — Sachs und Öholm, B. 47, 955 (1914).

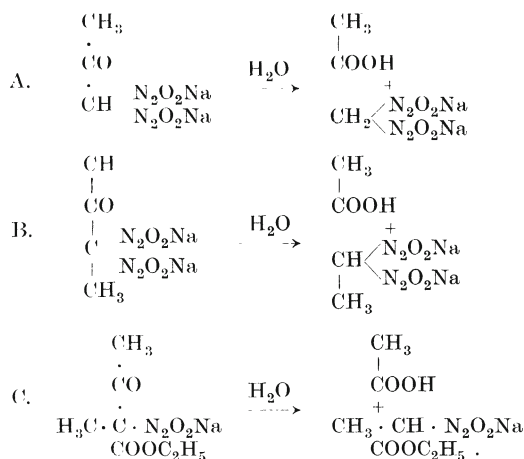
²⁾ Zu beziehen von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz. ³⁾ Siehe S. 933.

⁴⁾ B. 40, 3787 (1907). ⁵⁾ A. 300, 81 (1898).

Eigenschaften zu reagieren. In erster Linie wurde diese Reaktion bei Ketonen studiert, die je nach dem Vorliegen einer in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe befindlichen Methyl-Methylen- oder Methingruppe unter Aufnahme von 2 oder 4 Molekülen Stickoxyd reagieren und die sog. Isonitramine oder Di-isonitramine liefern. So geben Aceton, Methyläthylketon, α -Methylacetessigester mit 4 bzw. 2 Molekülen Stickoxyd¹⁾ die Umsetzungsprodukte A, B und C.

Für die Konstitution der Gruppe N_2O_2H hat Traube die Anordnung als Nitrosohydroxylamin, $-N \begin{smallmatrix} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$, wahrscheinlich gemacht.

An mannigfachen Beispielen hat es sich ergeben, daß in einfachen Ketonen eine dem Carbonyl benachbarte Methylengruppe leichter mit Stickoxyd reagiert als eine Methylgruppe. Die primären Additionsprodukte von Stickoxyd an Ketone oder Ketonensäureester zeigen wichtige Spaltungsreaktionen. So werden die Isonitramine des Acetons, Methyläthylketons und des α -Methylacetessigesters in folgender Weise hydrolysiert:



Durch diese Spaltungsreaktionen, die nach den Beobachtungen Traubes glatt verlaufen, ist nun nach Hess und Fink²⁾ eine wichtige Möglichkeit zur Erkennung der Konstitution von Ketonen gegeben. Während durch die Bildung von Isonitrosoketonen mit Hilfe der salpetrigen Säure, z. B. in Form von Amylnitrit, nur entschieden werden kann, ob eine oder zwei reaktionsfähige Methyl- oder Methylengruppen in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe stehen, wobei die Entscheidung, ob es sich um eine Methyl- oder Methylengruppe handelt, ausgeschlossen ist, ermöglicht die Traubesche Reaktion zu entscheiden, ob eine Methyl-, Methyl- oder Methingruppe von der in Frage stehenden Art vorliegt. Dabei reagieren Methylgruppen der Ketone unter Aufnahme von 4 Molekülen Stickoxyd und nach Hydrolyse unter Bildung des einfachsten Gliedes der Reihe, des leicht charakterisierbaren Methylendiisonitramins,

¹⁾ A. 300, 81 (1898).

²⁾ Dabei ist nicht gesagt, daß die eine Methylengruppe enthaltenden Ketone oder Ketonensäureester unter allen Umständen die beim Methyläthylketon beobachtete Reaktion mit Stickoxyd geben. Beim Acetessigester beobachtete Traube z. B. — wie bei dessen α -Methylderivat — die Addition von nur 2 Molekülen Stickoxyd. Durch weitere Spaltungen ist aber auch in diesen Fällen die Möglichkeit gegeben, zu entscheiden, ob eine Methin- oder Methylengruppe vorhanden ist. ²⁾ B. 53, 784 (1920).

Methylengruppen unter Bildung von dessen ebenfalls charakteristischen höheren Homologen, während Methingruppen sich durch die Aufnahme von nur 2 Molekülen Stickoxyd unter Bildung der einfachen Isonitramine zu erkennen geben. Allerdings erwähnt Traube keinen Fall, nach dem in derselben Verbindung zwei vorhandene reaktionsfähige Gruppen gleichzeitig reagiert haben.

Beispiel:

30 g Cuskhygrin wurden in einer Auflösung von 9.5 g Natrium (3 Moleküle) in 400 ccm absolutem Alkohol (über Calcium gekocht) mit Stickoxyd behandelt. Dieses wurde im Kippischen Apparat aus Salpetersäure mit Kupfer entwickelt, durch Waschflaschen mit Kalilauge von Stickstoffdioxyd befreit und durch eine lange Schicht festen Ätzkalis sorgfältig getrocknet. Vor der Behandlung mit Stickoxyd wurde aus der gesamten Apparatur die Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt. Die Absorption erfolgte in dem Apparat von Traube. Die Aufnahme des Stickoxyds erfolgte bei kräftigem Umschütteln mit sehr großer Geschwindigkeit und unter deutlicher Erwärmung. Bei sehr kräftigem Umschütteln gelang es, bis zu einem Liter in der Minute zur Absorption zu bringen. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde durch zeitweilige Kühlung auf etwa 10—15° gehalten. Gegen Ende der Reaktion trat eine Verlangsamung der Absorptionsgeschwindigkeit ein. Dabei wurde die Lösung allmählich dickflüssiger und gelatinierte zuletzt vollends. Während der Absorption färbte sich die Lösung nur schwach gelb. Beim Eintritt der vollkommenen Gelatinierung waren 20 g Stickoxyd aufgenommen, was unter Berücksichtigung einer während des Aufarbeitens wiedergewonnenen Menge von 4.3 g Cuskhygrin einer Aufnahme von 5.8 Molekülen Stickoxyd entspricht. Dieses Verhältnis wurde bei mehreren Versuchen wieder gefunden. Weder bei Anwendung von bis zu 5 Molekülen Natriumäthylat, noch durch Erwärmen, noch durch Arbeiten mit verdünnteren Lösungen gelang es, eine größere Menge als etwa 6 Moleküle Stickoxyd zur Absorption zu bringen, auch konnte man dadurch nicht erreichen, daß alles Cuskhygrin in Reaktion gesetzt wurde. Nach der Reaktion wurde alles Stickoxyd sorgfältig durch trocknen Wasserstoff verdrängt.

Zu dem Kolbeninhalt wurden 30—40 ccm Wasser gegeben, wobei sich ein brauner, zum Teil krystallinischer Niederschlag ausschied, während sich die Lösung dunkelbraun verfärbte. Der Niederschlag wurde möglichst schnell abgesaugt, wobei er an der Oberfläche zerfloß. Nach möglichst scharfem Abpressen wurde der Niederschlag, der immer noch reichliche Mengen Alkohol enthielt, mit wenig Wasser in ein Becherglas gespült, wobei Trennung in zwei Schichten erfolgte, von denen die schwerere, wäßrig-alkalische, dunkelbraun gefärbte von der heller gefärbten, alkoholischen durch Dekantieren und Auswaschen mit Alkohol unter gelindem Erwärmen getrennt wurde. Die wäßrig-alkalische Lösung enthält die Natriumverbindung des Methylendiisonitramins und trotz des Auswaschens mit Alkohol etwas Natriumsalz der α -Pyrrolylessigsäure bzw. das ihrer Bildung zugrunde liegende Nonoisnitramin.

Aus der wäßrig-alkalischen Lösung wurde das Methylendiisonitramin durch Verdünnen mit Wasser auf das Zwei- bis Dreifache des ursprünglichen Volumens, Ansäuern mit 50 proz. Essigsäure und Zugabe von Bleiacetatlösung als Bleisalz ausgefällt. Erhalten wurden 33.2 g, das sind 85% der Theorie.

Zur Aufnahme der Lösungen dient eine enghalsige Flasche von etwa zwei Litern Rauminhalt, die durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Rohr, das bis fast auf den Boden des Gefäßes reicht und der Zuführung des Stickoxyds dient, durch die

andere ist ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr geführt. Das Gefäß wird zuerst mit Stickoxyd gefüllt und dann die Flüssigkeit hineingegeben. Diese besteht aus 6- bis 8proz., absolut alkoholischen Lösungen der Verbindungen, zu denen dann noch die Lösung des notwendigen Natriumäthylates gefügt wird.

Das Ableitungsrohr wird durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen und der Hahn des Stickoxydentwicklers völlig geöffnet. Die Flüssigkeit steht dann unter dem im Kippischen Apparate herrschenden geringen Überdruck, und es kann nur so viel Gas in das Absorptionsgefäß hineingelangen, als von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Das dem Kipp entströmende Gas geht zuerst durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche und darauf durch einen mit Natronkalk beschickten Trockenapparat. An der Stärke des die Waschflasche passierenden Gasstromes kann man die Lebhaftigkeit der Aufnahme des Stickoxyds beobachten.

Ist die Flüssigkeit im Absorptionsgefäß in Ruhe, so ist der Gasstrom verhältnismäßig nicht sehr stark; schüttelt man dasselbe jedoch andauernd um, so wird die Geschwindigkeit der Absorption ungemein gesteigert, was sogleich durch die Verstärkung des die Waschflasche passierenden Gasstromes kenntlich wird. Die Absorption ist dann stets von lebhafter Wärmeentwicklung begleitet.

Um andauerndes Schütteln des Absorptionsgefäßes zu bewirken, kann man sich eines durch einen Motor betriebenen Schüttelapparates bedienen.

Es ist zu beachten, daß das Kupfer aus der Salpetersäure nicht unbedeutliche Mengen Stickoxydul entwickelt, die nicht aufgenommen werden, sich deshalb im Reaktionsgefäß ansammeln und die Absorption des Stickoxyds beeinträchtigen. Von Zeit zu Zeit muß man daher den Quetschhahn öffnen und einen lebhaften Strom frischen Stickoxydgases durch den ganzen Apparat streichen lassen zur Austreibung des Stickoxyduls.

Das Ende der Reaktion kennzeichnet sich dadurch, daß auch nach dem Durchleiten frischen Stickoxydgases keine oder doch nur mehr sehr langsame Aufnahme stattfindet.

Vierter Abschnitt.

Verhalten der Diketone.

Die Diketone zeigen in vielen Fällen verschiedene Reaktionen, je nach der relativen Lage der beiden CO-Gruppen und je nachdem, ob die Carbonylgruppen einer offenen Kette oder einem Ring angehören.

1. Verhalten der α -Diketone oder 1.2-Diketone.

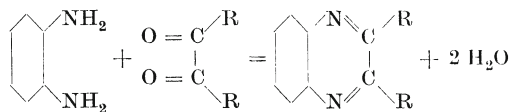
Reinigung und Abscheidung der α -Diketone durch Benzamidinchlorhydrat: Diels und Schleich, B. **49**, 1711 (1916).

Die α -Diketone nehmen eine Zwischenstellung zwischen Aldehyden und Monoketonen ein, welche letzteren sie an Reaktionsfähigkeit sehr überlegen sind¹⁾.

¹⁾ Petrenko-Kritschenko und Eltschaninoff, B. **34**, 1699 (1901). — Siehe auch S. 781.

a) Chinoxalinbildung.

Die α -Diketone verbinden sich mit *o*-Phenylendiaminen (*o*-Naphthylendiaminen) nach der Gleichung:



zu Chinoxalinen [Hinsberg¹].

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 Paraacetoluid werden in Portionen von 1—1.5 g in 400 g Salpetersäure (1.45) eingetragen, wobei man die Temperatur durch Kühlen auf 30—40° hält. Die rotbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, das in Form gelber Flocken ausgeschiedene *m*-Nitro-*p*-Acetoluid einmal aus Wasser umkristallisiert (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°²).

Das fein gepulverte Nitrotoluidin wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und nach und nach die doppelte Menge Zinnspäne zugesetzt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte, verdünnte Lösung wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit pulverisiertem Ätzkalk innig gemengt und im Verbrennungsröhr erhitzt. Man erwärmt zunächst nur schwach, um das meiste Wasser auszutreiben, und dann stärker, so daß die Base überdestilliert. Das Toluylendiamin bildet weiße Schuppen, Smp. 88.5°, Sdp. 265°. Die völlig trockne Base ist recht beständig.

Bildung von Phenanthrazinen mit Phenanthrenchinon: Schroeter, A. 426, 75, 77 (1922).

b) Glyoxalinbildung³).

Mit Aldehyden und Ammoniak und ähnlich⁴) mit primären Aminen der Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ lassen sich 1.2-Diketone zu Glyoxalinen (Lophinen) kondensieren.

c) Einwirkung von Hydroxylamin.

Mit Hydroxylamin werden sowohl Monoxime (Isonitrosoketone) als auch Dioxime (Glyoxime) erhalten.

¹) A. 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).

²) Gattermann, B. 18, 1483 (1885).

³) Radziszewski, B. 15, 2706 (1882). — Pechmann, B. 21, 1415 (1888).

⁴) Japp und Davidson, Soc. 67, 32 (1895).

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 Alkalisalze¹⁾.

Über Salze der Glyoxime mit Schwermetallen siehe Tschugaeff, Z. an. **46**, 144 (1905). — B. **39**, 3382 (1906). — Untersuchungen über Komplexverbindungen, Moskau 1906, S. 67ff. — B. **41**, 1678, 2226 (1908). — Tschugaeff und Spiro, B. **41**, 2219 (1908). — Ponzio, G. **51**, II, 213 (1921). Siehe auch S. 1073.

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.

Die Dihydrazone der α -Diketone werden als Osazone bezeichnet.

Nach v. Pechmann²⁾ 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. 1049.

Nur die von rein aliphatischen oder fettaromatischen Diketonen abgeleiteten Osazone geben die Reaktion. Dagegen versagt sie beim Benzilosazon, beim Tartrazin, bei der Osazonacetylglyoxyssäure 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 essigsäures Phenylhydrazin zu Hydrochinonen reduziert, geben aber mit salzsaurem Phenylhydrazin Monohydrazone³⁾.

e) Verhalten gegen Semicarbazid:

Thiele, A. **283**, 37 (1894). — Posner, B. **34**, 3973 (1901). — Biltz und Arnd, B. **35**, 344 (1902). — Diels, B. **35**, 347 (1902). — Biltz, A. **339**, 243 (1905). — Schmidt, Schairer und Glatz, B. **44**, 276 (1911).

¹⁾ Schramm, B. **16**, 150 (1883). — Scholl, B. **23**, 3498 (1890).

²⁾ B. **21**, 2752 (1888). — Wislicenus und Schwanhäuser, A. **297**, 110 (1897). — Mann, Diss. Gießen (1907), 25. — Halberkann, Diss. Rostock (1908), 69. — Diels und Farkas, B. **43**, 1962 (1910).

³⁾ Schmidt und Kämpf, B. **35**, 3123 (1902).

f) Verhalten gegen Aminoguanidin:

Thiele und Bihan, A. **302**, 299 (1898). — Glatz, Diss. Stuttgart (1912), 15, 40.

g) Verhalten gegen Bisulfit:

Bouveault und Locquin, Bull. (3) **35**, 650 (1906).

h) 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).

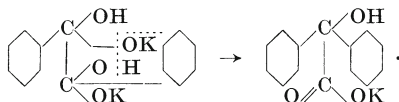
Einwirkung auf aromatische o-Diketone. Nach Bamberger¹⁾ zeigen die aromatischen Orthodiketone mit Kalilauge eine charakteristische Farbenreaktion. Man löst eine Spur der Substanz in Alkohol und fügt zu der heißen Lösung einen Tropfen Lauge, indem man Luftzutritt möglichst zu hindern sucht; es tritt dunkelrote bis violett-schwarze 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 Laurent²⁾ aufgefundene Reaktion beruht wahrscheinlich auf Bildung von Benzilaldol³⁾.

Sicherer gelingt die Reaktion, wenn man entweder dem betreffenden Diketon von Anfang an eine Spur Benzoin zufügt oder nach Liebermann und Homeyer⁴⁾ in überschüssigem absolutem Alkohol löst, $\frac{1}{4}$ der Substanz an Stangenkali zusetzt und einkocht.

Ein negatives Resultat ist nicht immer als Beweis gegen die Orthostellung der beiden CO-Gruppen zu betrachten, da die Substanz möglicherweise durch die Einwirkung alkoholischen Kalis spontan unter Sprengung der Orthobindung der Carbonyle zersetzt werden kann [Bamberger⁵⁾].

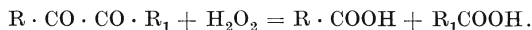
Durch weitere Einwirkung des Alkalis gehen die o-Diketone in substituierte Glykolsäuren über⁶⁾, nach dem Schema:



Weitere Erklärungsversuche dieser Reaktion: Nef, A. **298**, 372 (1897). — Montagne, Rec. **21**, 9 (1902).

i) Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd.

Nach Holleman⁷⁾ spaltet Wasserstoffsperoxyd α -Diketone und 1.2-Chinone nach dem Schema:



¹⁾ B. **18**, 865 (1885). — Scholl, B. **32**, 1809 (1899).

²⁾ A. **17**, 91 (1836). ³⁾ Hantzsch, B. **40**, 1519 (1907).

⁴⁾ B. **12**, 1975 (1879). — Bamberger, B. **17**, 455 (1884). — Graebe und Jouillard, B. **21**, 2003 (1888). ⁵⁾ B. **18**, 866 (1885).

⁶⁾ Liebig, A. **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). — A. **247**, 214 (1888). — Hoogewerff und van Dorp, Rec. **9**, 225 (1890). — Klimont, Diss. Heidelberg (1891). — Marx, A. **263**, 255 (1891). ⁷⁾ Rec. **23**, 170 (1904). — Böeseken, Rec. **30**, 142 (1911).

2. Verhalten der β -Diketone oder 1.3-Diketone¹⁾.a) Bildung von Metallverbindungen²⁾³⁾.

Durch die Nachbarschaft der beiden CO-Gruppen erlangt die ent-carbonyle 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.

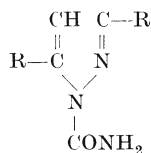
Wenn die ent-carbonyle Methylengruppe durch einen Alkylrest substituiert ist, zeigt sich die Säurenatur so weit herabgesetzt, daß die Substanzen nicht mehr imstande sind, Kupferacetat zu zersetzen, doch geben sie gewöhnlich noch mit ammoniakalischem Kupferoxyd eine Fällung³⁾.

Eintritt von Schwefel in die Methylengruppe läßt die Vertretbarkeit des zweiten Wasserstoffatoms durch Metalle fortbestehen [Vaillant⁴⁾].

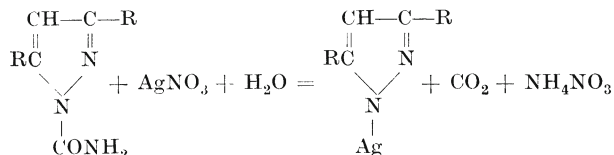
Ringförmige β -Diketone (hydrierte Resorcine): Vorländer, A. **294**, 253 (1897). — Leitfähigkeit von Acetylaceton: Schilling und Vorländer, A. **308**, 199 (1899).

b) Verhalten gegen Semicarbazid⁵⁾.

Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen der β -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 CONH₂-Gruppe entstandener Pyrazole.

Fettaromatische und aromatische β -Diketone reagieren mit Semicarbazid erst in der Wärme. Aus Benzoylacetophenon entsteht dabei direkt das entsprechende Pyrazol.

¹⁾ Siehe auch S. 848 ff.

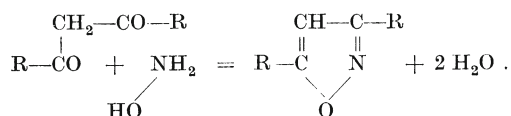
²⁾ Combes, C. r. **105**, 868 (1887); **108**, 405 (1889). — A. chim. (6) **12**, 199 (1887). — Bull. (2) **48**, 474 (1887); **50**, 145 (1888). — C. r. **119**, 1221 (1894). — Fette, Diss. München (1894). — Urbain, Bull. (3) **15**, 349 (1896). — Urbain und Debierne, C. r. **129**, 302 (1899). — Gach, M. **21**, 99 (1900).

³⁾ Claisen und Ehrhardt, B. **22**, 1015 (1889). — Claisen, A. **277**, 170 (1893).

⁴⁾ Bull. (3) **15**, 514 (1896); **19**, 246 (1898). ⁵⁾ Posner, B. **34**, 3975 (1901).

c) Verhalten gegen Hydroxylamin¹⁾.

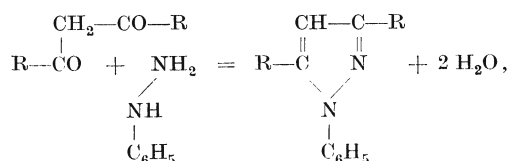
Die gesättigten β -Diketone liefern mit einem Molekül Hydroxylamin Oximanhydride (Isoxazole), nach dem Schema:



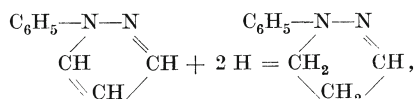
Nur von den cyclischen β -Diketonen sind sowohl Mono- als auch Dioxime erhältlich²⁾.

d) Verhalten gegen Phenylhydrazin³⁾.

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 Pyrazolinreaktion⁴⁾.

Ein Probchen der Pyrazolbase wird im Reagensglas 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 Pyrazolinbase durch Ausäthern und verdunstet den Äther. Eine Spur⁵⁾ der Base wird in ziemlich viel starker Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen Natriumnitrit- oder Pyrochromatlösung zugefügt, worauf fuchsinrote bis blaue Färbung auftritt.

Über das Verhalten der β -Diketone gegen Benzaldehyd, Oxalessigester, Diazobenzol usw. siehe S. 848ff. und Vorländer, A. **294**, 192 (1897); gegen Diphenylmethandimethyldihydrazin: S. 800.

Kondensation mit Phenolen zu Benzopyranolderivaten: Bülow und Wagner, B. **34**, 1189 (1901). — Bülow und Deseniss, B. **39**, 3664 (1906).

¹⁾ Zedel, B. **21**, 2178 (1888). — Combes, Bull. (2) **50**, 145 (1888). — Claisen, B. **24**, 3900 (1891). — Dunstan und Dymond, Soc. **59**, 428 (1891).

²⁾ Vorländer, A. **294**, 192 (1897).

³⁾ Knorr, B. **18**, 311, 2259 (1885); **20**, 1104 (1887). — A. **238**, 37 (1887). — Combes, Bull. **50**, 145 (1888). — Kohlrausch, A. **253**, 15 (1889). — Posner, B. **34**, 3973 (1901).

⁴⁾ Knorr, B. **26**, 101 (1893). — Trener, M. **21**, 1120 (1900). — Gläsel, Diss. Jena (1909). — Auwers und Voss, B. **42**, 4417 (1909).

⁵⁾ Oxydiert man die Pyrazoline in konzentrierteren Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Aussehen.

Einwirkung von nitrosen Gasen: Wieland und Bloch, B. **37**, 1524 (1904).

Einwirkung von Acylierungsmitteln: Claisen und Haase, B. **36**, 3674 (1903).

3. Verhalten der γ -Diketone oder 1.4-Diketone.

Die 1.4-Diketone sind durch die Leichtigkeit, mit der sie in Derivate des Furans, Pyrrols¹⁾ und Thiophens²⁾ übergehen, charakterisiert³⁾.

Am einfachsten gestaltet sich der Nachweis von 1.4-Diketonen auf folgende Weise⁴⁾:

Man löst eine kleine Probe in Eisessig, fügt eine Lösung von Ammoniak in überschüssiger Essigsäure zu und kocht etwa $\frac{1}{2}$ Minute, 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 an⁵⁾. (Pyrrolreaktion.)

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 γ -Diketone: Paal und Schulze, B. **33**, 3796 (1900). — Japp und Wood, Proc. **21**, 154 (1905). — Soc. **87**, 107¹(1905).

Isatinreaktion: V. Meyer, B. **16**, 2974 (1883).

4. Verhalten der 1.4-Chinone⁶⁾.

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 Hydrochinonen⁷⁾, während mit salzsaurem Hydroxylamin Monoxime⁷⁾ erhalten werden, die durch weiteres Oximieren in saurer Lösung in Dioxime⁸⁾ übergeführt werden können.

Gegen alkalische Hydroxylaminlösung reagieren die Parachinonmonoxime als wahre Nitrosophenole, die nach dem Schema:

¹⁾ 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).

²⁾ Holleman, Rec. **6**, 73 (1887).

³⁾ 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).

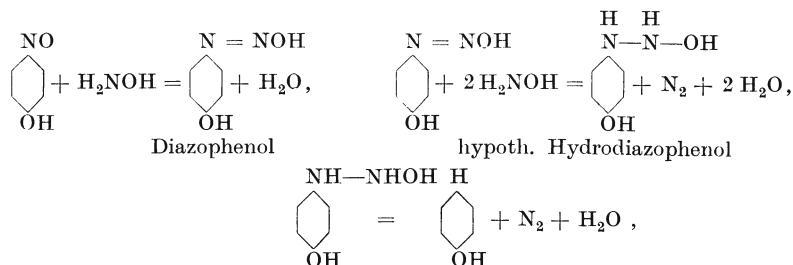
⁴⁾ Knorr, B. **18**, 299 (1885); **19**, 46 (1886). — A. **236**, 295 (1886).

⁵⁾ Über die Pyrrolreaktion siehe ferner: Neuberg, Festschrift für Salkowski, 71 (1904). — Über Pyrrol- (und Indol-) Nachweis mit Nitroprussidnatrium: Herzfeld, Bioch. **56**, 82 (1913).

⁶⁾ Über die Konstitution der Chinone: Haakh, J. pr. (2) **82**, 546 (1910).

⁷⁾ H. Goldschmidt, B. **17**, 213 (1884). — H. Goldschmidt und Schmid, B. **17**, 2060 (1884); **18**, 568 (1885). — Kehrman, B. **22**, 3266 (1889). — Bridge, A. **277**, 90, 95 (1893).

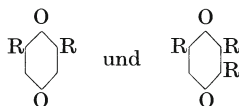
⁸⁾ Nietzki und Kehrman, B. **20**, 613 (1887). — Nietzki und Guiterman, B. **21**, 428 (1888). — O. Fischer und Hepp, B. **21**, 685 (1888).



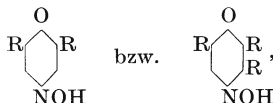
in der Hauptsache Phenole und Stickstoff liefern¹⁾.

Die Chinondioxime werden in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium zu p-Dinitrosokörpern²⁾ oxydiert, ebenso durch Salpetersäure, die indes oft auch bis zu p-Dinitrokörpern³⁾ führt. Letztere lassen sich durch Kochen mit wäßrigem Hydroxylaminchlorhydrat wieder zu Chinondioximen reduzieren.

Sterische Behinderung der Oximierung von Chinonen⁴⁾.
Chinone der Formeln:



geben nur Monoxime:



aber keine Dioxime; tetrasubstituierte Chinone reagieren überhaupt nicht mit Hydroxylamin.

b) Verhalten gegen Phenylhydrazin⁵⁾.

Die p-Chinone der Benzolreihe wirken oxydierend auf Phenylhydrazin, das in Benzol verwandelt wird⁶⁾, dagegen geben die Naphthochinone Monophenylhydrazone⁷⁾, während Anthrachinon sich gegen Phenylhydrazin indifferent verhält (sterische Behinderung).

Auf dem Umweg über das Anthron (Anthranol):



läßt sich aber auch das Anthrachinonmonophenylhydrazon gewinnen⁸⁾.

¹⁾ Kehrman und Messinger, B. **23**, 2820 (1890).

²⁾ Ilinski, B. **19**, 349 (1886). — Nietzki und Kehrman, B. **20**, 615 (1887). — Mehne, B. **21**, 734 (1888). ³⁾ Kehrman, B. **21**, 3319 (1888).

⁴⁾ Kehrman, 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).

⁵⁾ Auffassung der Chinonoxime als Pseudosäuren: Farmer und Hantzsch, B. **32**, 3101 (1899). Auffassung der Chinonhydrazone als Pseudosäuren: Farmer und Hantzsch, B. **32**, 3089 (1899).

⁶⁾ 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. 863.

⁷⁾ Zincke und Bindewald, B. **17**, 3026 (1884).

⁸⁾ Suchanek, Diss. Zürich (1907), 18.

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.

8 g Anthranol werden in heißem Alkohol gelöst, 6 g reines Ätzkali in konzentrierter, wäßriger Lösung zugegeben und das Ganze erwärmt, bis das teilweise ausgeschiedene 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 tritt grüne Färbung auf, der jedoch sofort sattes Gelb folgt, während sich gelbe Flocken abscheiden. Diese Farbe behält das Reaktionsgemisch längere Zeit bei.

Nach einigen Stunden geht der Niederschlag in einen intensiv roten Farbstoff über.

Nun wird abgesaugt, mit Wasser, verdünnter Essigsäure und nochmals mit Wasser gewaschen, auf Ton gestrichen und das nahezu trockne Produkt im Dampftrockenschrank völlig von Wasser befreit. — Ausbeute 11.4 g Rohprodukt, d. i. 93% der Theorie. Man reinigt durch Umkrystallisieren aus Alkohol.

2. Aus Mesodibromanthron. Goldmann¹⁾ und Suchanek erhielten aus 5 g Anthranol in 300—400 ccm Schwefelkohlenstoff und 9 g Brom nach völligem Abdunsten des Lösungsmittels ziemlich große gelbe Krystalle, die, fein verrieben, in den Vakuumexsiccator gestellt wurden und nun 6.5 g eines fast weißen, schweren Pulvers bildeten.

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 stehen, 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.

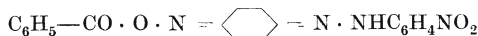
Durch wiederholtes Ausziehen des Produkts mit warmem Alkohol ließ sich die Hauptmenge des Kondensationsprodukts in Lösung bringen, während der größte Teil des Anthrachinons zurückblieb. Aus den roten, alkoholischen Filtraten fielen nach einigem Stehen 0.25 g nadelige, rote Krystalle aus, die bei 164° schmolzen. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigerte den Schmelzpunkt auf 173—175°.

Acetyl- und Benzoyl-phenylhydrazin reagieren mit den p-Chinonen der Benzolreihe unter Bildung von Monohydrazonen²⁾ und ebenso mit den Chinonoximen³⁾. Letztere lassen sich auch, namentlich in Form ihrer Benzoylverbindungen, aber auch in freier Form, mit o- und p-Nitrophenylhydrazin zu Hydrazonen, wie z. B.:

¹⁾ B. **20**, 2436 (1887).

²⁾ Mc Pherson, B. **28**, 2414 (1895). — Am. **22**, 364 (1899). — Am. soc. **22**, 141 (1900). **30**, 816 (1908).

³⁾ Kühl, Diss. Göttingen (1904).



kondensieren, noch leichter mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, nicht aber mit *m*-Nitrophenylhydrazin und 2,4,6-Trinitrophenylhydrazin¹⁾.

c) Verhalten gegen Alkohole und Chlorzink:

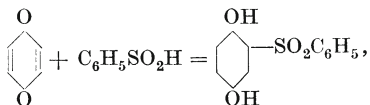
Knoevenagel und Bückel, B. **34**, 3993 (1901).

d) Verhalten gegen Aminoguanidin und Semicarbazid²⁾.

Durch diese Reagenzien werden sowohl Mono- als auch Diderivate erhalten. α -Naphthochinon gibt indes nur schwierig das Bisaminoguanidin-derivat und verbindet sich nur mit 1 Mol. Semicarbazid.

e) Verhalten gegen Benzolsulfinsäure³⁾.

Benzolsulfinsäure wirkt auf Substanzen von parachinoider Struktur nach dem Schema:



d. h. es findet Reduktion statt, und gleichzeitig tritt die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$ in den aromatischen Kern. Die Reaktion ist 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. 1090.

Über die Konstitution der Chinhydrone siehe Jackson und Oenslager, B. **28**, 1614 (1895).—Valeur, Thèse, Paris 1900; A. chim. phys. (7) **21**, 546 (1900).—Posner, A. **336**, 85 (1904).—Torrey und Hardenbergh, Am. **33**, 167 (1905).—Urban, M. **28**, 299 (1907).—Parnas, Diss. München (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-Diketone⁴⁾.

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 unterscheiden:

¹⁾ Reclaire, Diss. Göttingen (1907).—Borsche, A. **343**, 176 (1905); **357**, 171 (1907).

²⁾ Thiele und Barlow, A. **303**, 311 (1898).

³⁾ Hinsberg, B. **27**, 3259 (1894); **28**, 1315 (1895).—Hinsberg und Himmelschein, B. **29**, 2019 (1896).

⁴⁾ Zinin, Z. **1871**, 127.—Buchner und Curtius, B. **18**, 2371 (1885).—Hantzsch, B. **18**, 2579 (1885).—Engelmann, A. **231**, 67 (1885).—Paal und Knes, B. **19**, 3144 (1886).—Japp und Klingemann, B. **21**, 2934 (1888).—Knoevenagel und Weißgerber, B. **21**, 1357 (1888); **26**, 437 (1893).—Paal und Hoermann, B. **22**, 3225 (1889).—Klingemann, B. **26**, 818 (1893).—A. **275**, 50 (1893).—Knoevenagel, B. **26**, 440, 1085 (1893).—A. **281**, 25 (1894); **288**, 321 (1895); **297**, 113 (1897); **303**, 223 (1898).—Stobbe, B. **35**, 1445 (1902).—Rabe, A. **323**, 83 (1902); **332**, 1 (1904); **360**, 265 (1908).

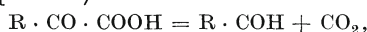
Fünfter Abschnitt.

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 $R \cdot CO \cdot COOH$.

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 gespalten¹⁾:

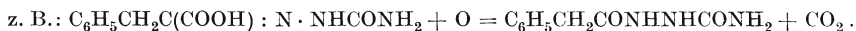


während sie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (auf 80 — 130°) Kohlenoxyd abspalten und die um ein C-Atom ärmere Säure liefern²⁾.

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 $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure übergehen³⁾:



c) Die Semicarbazone der α -Ketonsäuren spalten schon in der Kälte bei der Oxydation mit Jodjodkalium in Sodalösung Kohlendioxyd ab und gehen in die Semicarbazide der um ein C-Atom ärmeren Säuren über⁴⁾:



d) Mit Dimethylanilin und Chlorzink tritt infolge von Aldehydbildung Kondensation zu Leukobasen der Malachitgrünreihe ein^{5) 6)}.

Erwärmt man z. B. Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink¹ unter Zusatz von etwas Wasser, so entsteht Tetramethyldiaminotriphenylmethan, und analog wird aus Thienylglyoxylsäure Thiophenegrün erhalten. Diese Reaktion (Bildung eines grünen Farbstoffs mit Chlorzink und Dimethylanilin) ist indessen auch vielen Anhydriden, Lactonen und Dicarbonsäuren mit orthoständigen Carboxylgruppen eigentümlich⁷⁾.

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.

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, A. **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 Schiffischen Basen [Simon, Bull. (3) **13**, 334 (1895)] anbelangt. — Siehe dazu Staudinger und Bereza, B. **42**, 4910 (1909).

²⁾ z. B. Dimroth und Goldschmidt, A. **399**, 87 (1913).

³⁾ Homolka, B. **18**, 987 (1885); **19**, 1089 (1886).

⁴⁾ Bougault, C. r. **163**, 237 (1916). — Bull. (4) **21**, 180 (1917).

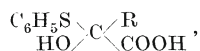
⁵⁾ Homolka, B. **18**, 987 (1885); **19**, 1089 (1886).

⁶⁾ Peter, B. **18**, 539 (1885).

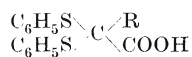
⁷⁾ Bamberger und Philip, B. **19**, 1998 (1886). — Hans Meyer, M. **18**, 401 (1897).

e) 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).

f) Mit Phenylmercaptan¹⁾ wie mit Mercaptanen überhaupt²⁾ entstehen unter starker Erwärmung Additionsprodukte:

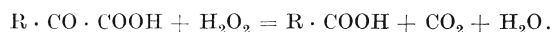


die leicht zersetzlich sind und durch Einwirkung von trockner Salzsäure³⁾ oder auch durch mehrstündiges Erhitzen in die gegen verdünnte Säuren und Alkalien sehr beständigen α -Dithiophenylpropionsäuren:



übergehen.

g) Wasserstoffsuperoxyd⁴⁾ oxydiert nahezu quantitativ nach der Gleichung:



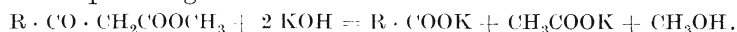
h) Die Lösung der aromatischen Säure oder des Esters in thiophenhaltigem Benzol gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nach einigem Stehen dunkelrote Färbung⁵⁾, die beim Verdünnen mit Wasser in die Benzolschicht übergeht.

2. β -Ketonsäuren $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

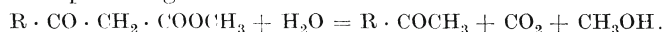
a) Diese sind in freiem Zustand⁶⁾ äußerst unbeständig, bilden aber sehr stabile Ester.

Die β -Ketonsäureester werden durch Säuren und Alkalien nach zwei verschiedenen Richtungen gespalten⁷⁾:

1. Säurespaltung:



2. Ketonspaltung:



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, A. **398**, 242 (1913).

Oxalessigester und seine Homologen und übrigen Derivate sind noch einer dritten Spaltung, der Kohlenoxydspaltung, fähig⁸⁾. Bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur spalten diese Derivate Kohlenoxyd ab und gehen in Malonsäureester über:

¹⁾ Escales und Baumann, B. **19**, 1787 (1886). ²⁾ Baumann, B. **18**, 262 (188).

³⁾ Baumann, B. **18**, 883 (1885). ⁴⁾ Holleman, Rec. **23**, 169 (1904).

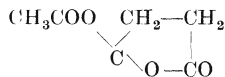
⁵⁾ Claisen, B. **12**, 1505 (1879). — Feyerabend, Diss. Kiel (1906), 42. — Wislicenus und Elvert, B. **41**, 4133 (1908).

⁶⁾ Eine im Ring befindliche β -Ketongruppe scheint größere Stabilität des Carboxyls zu bedingen: Komppa, B. **44**, 1536 (1911). — Houben und Willfroth, B. **46**, 2287 (1913). — Aschan, A. **410**, 243 (1915).

⁷⁾ Wislicenus, A. **190**, 257 (1877); **246**, 326 (1888).

⁸⁾ Wislicenus, B. **27**, 792, 1091 (1894); **28**, 811 (1895); **31**, 194 (1898); **35**, 906 (1902). — A. **297**, 111 (1897).

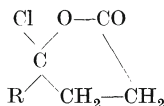
b) Durch Essigsäureanhydrid werden die γ -Ketonsäuren in gut kristallisierende Acetylderivate übergeführt, denen wahrscheinlich die Konstitution:



von Oxylactonderivaten zukommt¹⁾.

Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bilden sich $\beta\gamma$ -ungesättigte Lactone²⁾.

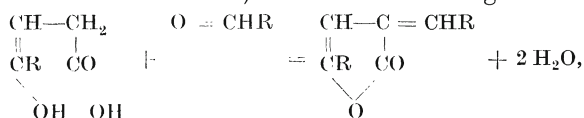
Mit Acetylchlorid entstehen die Chloride:



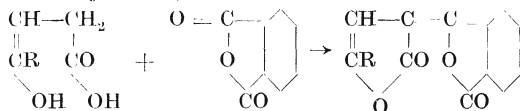
c) Gegen Phenylmercaptan verhalten sie sich ähnlich wie die β -Ketonsäuren; die Mercaptolverbindungen sind indessen gegen Alkalien beständig, während sie durch Säuren in ihre Komponenten gespalten werden können³⁾.

d) Über die Pyrrolreaktion siehe S. 861.

e) Mit Essigsäureanhydrid und aromatischen Aldehyden reagieren sie⁴⁾ (am besten als Na-Salze) nach der Gleichung:



mit Phthalsäureanhydrid⁵⁾ nach dem Schema:



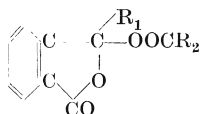
in der Enolform.

4. Über δ -Ketonsäuren

siehe Guareschi, Atti Accad. di Torino **41**, 1315 (1906).

5. Aromatische o-Ketonsäuren:

a) Die aromatischen o-Ketonsäuren verhalten sich wie ungesättigte γ -Ketonsäuren, indem sie vielfach als Oxylactone reagieren. So liefern sie mit Säureanhydriden Acyllderivate, denen die Formel:



zugeschrieben wird⁶⁾.

¹⁾ Bredt, A. **236**, 225 (1886); **256**, 314 (1890). — Authenrieth, B. **20**, 3191 (1887). — Magnanini, B. **21**, 1523 (1888).

²⁾ Thiele, A. **319**, 205 (1901). — Siehe übrigens Engelberg, Diss. Berlin (1914), 23.

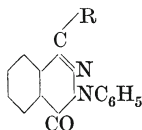
³⁾ Escales und Baumann, B. **19**, 1796 (1886).

⁴⁾ Borsche, B. **47**, 1108 (1914). ⁵⁾ Borsche, B. **47**, 2709 (1914).

⁶⁾ Guyot, Bull. (2) **17**, 939 (1872). — Pechmann, B. **14**, 1865 (1881). — Gabriel, B. **14**, 921 (1881); **29**, 1437 (1896). — Anschütz, A. **254**, 152 (1889). — Haller und Guyot, C. r. **119**, 139 (1894). — Hans Meyer, M. **20**, 346 (1899).

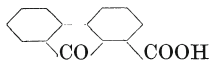
b) Mit der Oxylactonformel steht in Übereinstimmung, daß sie sich, wenn überhaupt, nur in alkalischer Lösung oximieren lassen¹⁾.

An Stelle der Oxime werden Oximanhydride²⁾, an Stelle der Hydrazone³⁾ Phenyllactazame:



erhalten.

Die Fluorenonmethylessäure (1):



bildet indes⁴⁾ ein normales Oxim und Hydrazon, und zwar ersteres auch in saurer Lösung. Offenbar ist hierfür sterische Behinderung der Ringbildung ausschlaggebend.

c) Über Esterbildung mittels Thionylchlorid siehe S. 750.

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. 229ff. (1898).

Lowry, Soc. **75**, 212 (1899).

b) Verhalten gegen verdünnte Säuren⁵⁾.

Bei andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure (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 Mannosen voran.

In der Thymonucleinsäure kann der Kohlenhydratrest nur durch Überführen in Lävulinsäure und durch die Farbenreaktion mit Orcin nachgewiesen werden⁶⁾.

Die Prüfung auf Lävulinsäure hat nach Wehmer und Tollens⁷⁾ folgendermaßen zu erfolgen.

¹⁾ Thorp, B. **26**, 1261 (1893). — Hantzsch und Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Hans Meyer, M. **20**, 353 (1899).

²⁾ Hantzsch und Miolatti, Z. phys. **11**, 747 (1893). — Thorp, B. **26**, 1795 (1893).

³⁾ Roser, B. **18**, 802 (1885). ⁴⁾ Goldschmiedt, M. **23**, 890 (1902).

⁵⁾ Wehmer und Tollens, A. **243**, 333 (1888). — Berthelot und André, A. chim. phys. (7) **11**, 150 (1897). Siehe auch S. 875. ⁶⁾ Levene und Mandel, B. **41**, 1906 (1908). ⁷⁾ A. **243**, 314 (1888).

Die Substanz wird mit der 3—4fachen Menge 20proz. Salzsäure (1.1) 20 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbad erhitzt (Kauschukstopfen!) und das Filtrat von Huminsubstanzen mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird durch ein trocknes Filter gegossen und abgedampft, der Rückstand $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei mäßiger Wärme stehengelassen, so daß er nicht mehr stark sauer riecht und in einer Probe die Jodoformreaktion¹⁾ gemacht.

Beim positiven Ausfall der letzteren 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 Ätheralkohol zerrieben, abgepreßt und in konzentrierter wäßriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Das lävulinsäure Silber wird aus Wasser und etwas Ammoniak unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Man filtriert, preßt ab und trocknet über Schwefelsäure. Das Salz enthält 48.4% 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 roher Salpetersäure²⁾ entweder Zuckersäure oder Schleimsäure gebildet. Im ersteren 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 Schleimsäure³⁾. Es geben:

	Schleimsäure:	
Milchzucker	Dulcit	Gummi arabicum
r- und l-Galaktose	Melitose	Pflanzenschleim
Rhamnohexonsäure	Querzit	α -Galakturonsäure
	Zuckersäure:	
Milchzucker	Glucuronsäure	Dextrin
Rohrzucker	Raffinose	Stärke
Glucose	Trehalose	Cellulose

Milchzucker liefert beide Säuren.

Zur quantitativen Bestimmung der Schleimsäure⁴⁾ dampft man 5 g Zucker mit 60 ccm Salpetersäure (1.15) auf dem Wasserbad auf ein Drittel des Volums ein, rührt den Rückstand mit 10 ccm Wasser an, läßt 24 Stunden stehen, filtriert auf ein gewogenes Filter und wäscht mit 25 ccm Wasser nach.

Die Zuckersäure⁵⁾ wird als saures zuckersaures Kalium⁶⁾ oder als neu-

¹⁾ Siehe S. 474.

²⁾ Kent, Diss. Göttingen (1884), 20. — Tollens, A. **227**, 221 (1886); **232**, 186 (1886). — Gans, Diss. Göttingen (1888). — Gans, Stone und Tollens, B. **21**, 2148 (1888). — Sohst, Gans und Tollens, A. **245**, 1 (1888); **249**, 215 (1889). — Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate **2**, 52. — Votoček, Z. Zuck. Böhm. **24**, 248 (1901). — Tollens, B. **39**, 2192 (1906). — v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 100, 103.

³⁾ Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 290 (1908).

⁴⁾ Meigen und Spreng, Z. physiol. **55**, 66 (1908). — Siehe auch Jolles, M. **32**, 628 (1911).

⁵⁾ Siehe auch v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 100.

⁶⁾ Kiliani bestimmt das Kalium im sauren zuckersauren Salz als K_2PtCl_6 . Arch. **254**, 295 (1916).

trales Silbersalz gewogen. Das Silbersalz enthält 50.9% Silber¹⁾. Es muß über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet werden.

d) Verhalten gegen wasserfreie Salzsäure.

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 Monosaccharide auf Grund konventioneller Bestimmungsmethoden mit Zuhilfenahme dieser Reaktion annähernd quantitativ bestimmen.

Nähere Angaben über diese Reaktion siehe Vaubel, Quantitative Bestimmung organischer Verbindungen, 2, 422ff. (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) usf.

Van der Haar empfiehlt²⁾ zur quantitativen Bestimmung von l-Arabinose, d-Fructose, d-Galaktose, d-Glucose, d-Mannose, Rhamnose und Xylose die Methode von Schoorl³⁾.

Falls das Saccharid gebunden (als Glucosid usw.) vorliegt, muß es zunächst in Freiheit gesetzt werden.

Je nach den Umständen wird mit 1—5proz. wäßriger oder alkoholischer Schwefelsäure, wenn nötig im Autoklaven bei 130—150° hydrolysiert oder eine enzymatische Spaltung⁴⁾ vorgenommen.

Die filtrierte Flüssigkeit wird mit etwas überschüssigem Bariumcarbonat zur Trockne gedampft, mit 90proz. Alkohol erschöpft, filtriert und das Filtrat zum Sirup eingedampft.

Zur Analyse werden höchstens 90 mg verwendet. 10 ccm Kupfersulfatlösung⁵⁾ und 10 ccm Seignettesalzlösung⁶⁾ werden in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben pipettiert, das Saccharid zugefügt und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Auf einem Drahtnetz, das ein Stück Asbestpapier mit kreisförmigem Ausschnitt (d = 6 cm) trägt, wird in 3 Minuten zum Sieden erhitzt und genau 2 Minuten gekocht. Dann mit kaltem Wasser rasch auf 25° abgekühlt, 3 g Jodkalium in 10 ccm Wasser und hierauf 10 ccm 25proz. Schwefelsäure zugegeben, gemischt und sofort mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat bis zur schwach braungelben Färbung titriert, Stärke zugesetzt und unter ruhigem Umschwenken nicht zu schnell zu Ende (Rahmfarbe) titriert. Die Bestimmung wird in duplo ausgeführt und eine blinde Probe gemacht.

Zur Titerstellung des Thiosulfates wird reines Kaliumbromat⁷⁾ benutzt; man nimmt 25 ccm $\frac{n}{10}$ -Bromat mit 5 ccm 20proz. Jodkalium und 5 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure versetzt.

¹⁾ Siehe auch Fernau, Z. physiol. 60, 284 (1909).

²⁾ Monosaccharide usw. (1920), 120.

³⁾ Nederl. Pharm. 11, 209 (1899). — Ch. W. 12, 481 (1915). — Ch. Jaarboekje 1915 bis 1916, 124. ⁴⁾ S. 884. ⁵⁾ 69.28 g im Liter.

⁶⁾ 364 g Salz + 100 g Ätznatron im Liter. ⁷⁾ 27.852 g im Liter.

Tabelle nach Schoorl.

Anzahl ccm n/10 ⁻ Thiosul- fat	mg Glucose C ₆ H ₁₂ O ₆	mg Fructose C ₆ H ₁₂ O ₆	mg Galaktose C ₆ H ₁₂ O ₆	mg Mannose C ₆ H ₁₂ O ₆	mg Arabinose C ₅ H ₁₀ O ₅	mg Xylose C ₅ H ₁₀ O ₅	mg Rhamnose C ₆ H ₁₂ O ₅
1	3.2	3.2	3.3	3.1	3.0	3.1	3.2
2	6.3	6.4	7.0	6.3	6.0	6.3	6.5
3	9.4	9.7	10.4	9.5	9.2	9.5	9.9
4	12.6	13.0	14.0	12.8	12.3	12.8	13.3
5	15.9	16.4	17.5	16.1	15.5	16.1	16.8
6	19.2	20.0	21.1	19.4	18.6	19.4	20.2
7	22.4	23.7	24.7	22.8	21.9	22.8	23.7
8	25.6	27.4	28.3	26.2	25.2	26.2	27.2
9	28.9	31.1	32.0	29.6	28.6	29.6	30.8
10	32.3	34.9	35.7	33.0	32.0	33.0	34.4
11	35.7	38.7	39.4	36.5	35.4	36.5	38.0
12	39.0	42.4	43.1	40.0	38.8	40.0	41.6
13	42.4	46.2	46.8	43.5	42.2	43.5	45.2
14	45.8	50.0	50.5	47.0	45.6	47.0	48.8
15	49.3	53.7	54.3	50.6	49.0	50.6	52.4
16	52.8	57.5	58.1	54.2	52.4	54.2	56.0
17	56.3	61.2	61.9	57.9	55.8	57.9	59.8
18	59.8	65.0	65.7	62.6	59.3	62.6	63.5
19	63.3	68.7	69.6	65.3	62.9	65.3	67.3
20	66.9	72.4	73.4	69.2	66.5	69.2	71.0
21	70.7	76.2	77.2	73.1	70.2	73.1	74.8
22	74.5	80.1	81.2	77.0	74.0	77.0	78.6
23	78.5	84.0	85.1	81.0	77.9	81.0	82.4
24	82.6	87.8	89.0	85.0	81.8	85.0	86.2
25	86.6	91.7	93.0	89.0	85.7	89.0	90.0
26	90.7						
27	94.8						

f) Reaktionen der Aldehyd-(Keton-)Gruppe in den Zuckerarten.

α) Verhalten gegen Phenylhydrazin¹⁾.

Das Hauptsächliche über Hydrazon- und Osazonbildung ist schon S. 784ff. gesagt worden.

Der Hauptwert der Osazone liegt in ihrer Schwerlöslichkeit, welche die Isolierung des Zuckers aus komplexen Gemischen möglich macht²⁾.

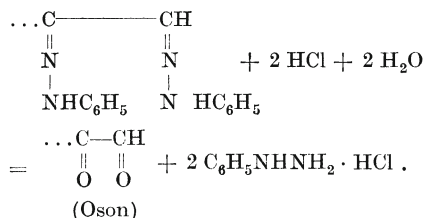
Zur Darstellung der Osazone in kleinstem Maßstab mischt de Graaff³⁾ einen Tropfen Phenylhydrazin mit zwei Tropfen Eisessig und einigen Milligrammen Zucker und kocht 2 Minuten. Man fällt durch tropfenweisen Zusatz von Wasser und beobachtet unter dem Mikroskop.

Um die Osazone wieder in Zuckerarten zurückzuverwandeln, führt man die Derivate der Monosaccharide durch ganz kurzes, gelindes Erwärmen mit rauchender Salzsäure in Osone⁴⁾ — hydroxylierte Ketoaldehyde — über:

¹⁾ 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, Arb. a. d. Pathol. Inst. Berlin 1906. — Hofmann und Behrend, A. **366**, 277 (1909). — Reclaire, B. **41**, 3605 (1908); **42**, 1424 (1909).

²⁾ Über den Identifizierungswert der Osazone siehe auch v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 209. ³⁾ Ph. W. **2**, 346 (1905).

⁴⁾ E. Fischer, B. **21**, 2631 (1888); **22**, 87 (1889); B. **23**, 2119 (1890).



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 Chinoxalinderivaten¹⁾.

Die Osazone der Disaccharide werden weit besser mit Benzaldehyd gespalten²⁾, der sich ja auch zur Spaltung der Hydrazone³⁾ 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 größeren 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 letzteren in Ketone:

E. Fischer, B. **19**, 1920 (1886); **23**, 2120 (1890).

E. Fischer und Tafel, B. **20**, 2566 (1887).

Maquenne⁴⁾ hat zur Charakterisierung der wichtigsten Zuckerarten vorgeschlagen, die Osazonbildung unter ganz bestimmten Bedingungen vorzunehmen. Man erhält alsdann — wenn man 1 g Zucker eine Stunde mit 100 ccm 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 Osazon:

		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 „ 30 „
„ Galaktose	0.23 „	Niederschlag „ 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, die aus den Spaltungsprodukten der Polyose resultieren, mit dem Gewicht der Osazone aus den Monosen. So liefert z. B. 1 g Saccharose nach

¹⁾ E. Fischer, B. **23**, 2121 (1890). — Siehe S. 856.

²⁾ E. Fischer und Armstrong, B. **35**, 3141 (1902).

³⁾ Herzfeld, B. **28**, 442 (1895). — E. Fischer, A. **288**, 144 (1895). — Siehe S. 490.

⁴⁾ C. r. **112**, 799 (1891).

der Inversion 0.71g und andererseits ein Gemisch der entsprechenden Mengen (0.526 g) Glucose und Lävulose 0.73 g Osazone.

Über die Osazonreaktion von Pechmann siehe S. 857.

Bromphenylosazone von Pentosen: Rewald B. **42**, 3135 (1909).

β) Die Keto hexosen geben mit Bromwasserstoffgas in trockenem Äther innerhalb höchstens einer Stunde intensive Purpurfärbung, die von der Bildung von *ω*-Brommethyl-Furol herrührt.

Aldo hexosen geben erst bei längerem Stehen eine (weit weniger intensive) Rotfärbung¹⁾.

γ) 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 [Kiliani²⁾].

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, evtl. wieder Bromwasserstoff als Bromsilber beseitigt und 1 Teil absoluten Alkohols und 0.8 Teile Phenylhydrazin zugefügt. Nach 36 Stunden wird die massenhaft abgeschiedene Krystallisation abgesaugt und gereinigt. Die Krystalle erweisen sich als Pentantriolsäurephenylhydrazid. — Auch sonst [z. B. Digitoxonsäure³⁾] 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). — Kiliani, Arch. **234**, 451 (1896); **252**, 30 (1914).

Nach Nef⁴⁾ läßt sich ein Gemisch von Aldosen und Ketosen scharf durch siebentägiges Stehenlassen in kalter, 12proz. wäßriger Lösung mit Brom trennen; die Aldosen werden hierbei, in Form von Methylenenolen, bis zu 85% glatt zu den 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) Nach Kiliani⁵⁾ werden die meisten Aldosen (sowie die zugehörigen Oxysäuren) von verdünnter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Aldonsäuren oxydiert, die Ketone dagegen nicht angegriffen.

Demnach kann man in einem Gemenge von Aldosen und Ketosen die ersteren mittels 32proz. Salpetersäure (1.2) bei gewöhnlicher Temperatur zu einer Säure oxydieren, diese als Bariumsalz durch Alkohol abscheiden und aus der alkoholischen Lösung die unverändert gebliebene Ketose gewinnen.

Wesentlich ist, daß während der ganzen Operationsdauer die Zimmertemperatur unverändert beibehalten wird. Dies läßt sich leicht erreichen durch

¹⁾ Fenton und Gostling, Soc. **73**, 556 (1898); **75**, 423 (1899).

²⁾ A. **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, A. **271**, 74 (1892). — E. Fischer und Hirschberger, B. **23**, 370 (1890). — E. Fischer und Meyer, B. **22**, 361, 1941 (1889). — Bertrand, C. r. **149**, 225 (1909). — Votoček und Němeček, Z. Zuck. Böhm. **34**, 237, 399 (1910). — Kiliani, B. **55**, 81 (1922).

³⁾ Kiliani, B. **41**, 656 (1908). — Siehe auch Kiliani, Arch. **254**, 291 (1916).

⁴⁾ A. **403**, 209 (1914). ⁵⁾ B. **54**, 456 (1921); **55**, 75 (1922).

Einstellen der Gefäße in ein genügend großes Volumen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. In den Kolbenhals gibt man Glaswolle, zum Luftabschluß.

Beispiele:

1. 1-Arabinose: 35.6 g Zucker + 0.75 Vol.-Tle.¹⁾ Salpetersäure (1.2) in konischem Kolben, dieser in 300 ccm Kühlwasser. Reaktion nach 48 Std. anscheinend beendet. Nach insgesamt 4 Tagen mit 4×35.6 ccm Wasser verdünnt, nach annähernder Neutralisation mit Calciumcarbonat noch $\frac{1}{2}$ Std. gekocht, die heiß filtrierte Lösung verdampft bis $3 \times 35.6 = \text{ca. } 105$ g; Impfung mit 1-arabonsaurem Calcium reagiert sofort, Ausbeute an abgesaugtem, mit 30–50–95 proz. Alkohol gewaschenem krystallisiertem und rein weißem lufttrocknem Salz 37.2% der Theorie.

Die Mutterlauge lieferte durch Fällung mit Alkohol noch weitere 22% des gleichen Calciumsalzes (durch einmaliges Umkrystallisieren leicht zu reinigen).

2. 1-Xylose: 1.578 g Zucker + 0.75 Vol.-Tle. Salpetersäure (1.2 = 32%) im Kolben (mit Kühlwasser), nach 5 Tagen Probe auf Oxalsäure negativ, mit Wasser verdünnt, gekocht mit Cadmiumcarbonat, filtrierte Lösung + 1 Mol. Bromcadmium auf je 2 Mol. Xylose, etwas verdampft, dann zur freiwilligen Verdunstung, die hierbei entstandene Krystallkruste abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, lufttrocken etwas über 1 g.

3. Rhamnose (schwerer angreifbar!): 10.06 g feinstzerriebener Zucker + 0.6 Vol.-Tle. 40 proz. Salpetersäure (1.25) im Kolben, Kühlwasser 150 ccm, nach 16 Std. noch keine Reaktion, sie beginnt aber bald nach Zusatz von 1 ccm rauchender Säure (1.54). Nach 10 Tagen verdünnt auf 150 ccm, mit Calciumcarbonat gekocht, ziemlich weit verdampft; das organische Calciumsalz, durch Alkohol gefällt, mit letzterem gewaschen, erwies sich als nicht krystallisierbar.

Zerlegung desselben durch Oxalsäure, Verdampfen der Säurelösung zum Sirup und Impfung mit Rhamnonsäurelacton führte aber zu guter Ausbeute an letzterem.

4. d-Galaktose (ebenfalls nicht rasch reagierend und namentlich im Vergleich mit Arabinose usw. schwer löslich!): 5.456 g Zucker + 2 Vol.-Tle. Salpetersäure (1.2) im Kolben mit 120 ccm Kühlwasser, nach 32 Std. noch keine Reaktion und unvollständige Auflösung trotz zeitweisen Umrührens; dann Kühlwasser entfernt, jetzt plötzlich über Nacht klare Lösung und NO_2 sichtbar, bei zufälligem Stehenlassen (14 Tage) allmählich Kruste von Schleimsäure, diese abgetrennt, mit Wasser gewaschen, exsiccator-trocken 0.5152 g oder 8.1% der Theorie, Smp. 205° .

Die Mutterlauge der Schleimsäure mit Calciumcarbonat gekocht, filtriert, entsprechend konzentriert, mit 50% Alkohol vermischt; der Niederschlag, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ist im kalten Wasser schwer, in heißem leicht löslich, die konz. Lösung reagiert sofort auf Impfung mit d-galaktosaurem Calcium: reichliche Krystallisation.

Mit d-Glucose verlief die Reaktion abnormal (Bildung von Glucuronsäure?).

ε) Reaktion von Seliwanoff²⁾.

¹⁾ D. h. auf 35.6 g Zucker wurden 35.6×0.75 ccm Säuren verwendet und analog in allen anderen Fällen.

²⁾ B. **20**, 181 (1887). — 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). — Rosin, Z. physiol. **38**, 555 (1903). — R. und O. Adler, Pflüg. **106**, 323 (1905). — Schoorl und van Kalmthout, B. **39**, 283 (1905). — Pinoff, B. **38**, 3308 (1905). — Borchardt, Z. physiol. **55**, 241 (1908). — Malfatti, Z. physiol. **58**, 544 (1909). —

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 tieferer Farbe löst.

Zur Ausführung der Reaktion löst man nach Ofner¹⁾ eine kleine Menge der Substanz mit wenig Resorcin in 3—4 ccm 12 proz. 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.

Weehuizen²⁾ hat die Reaktion sehr verbessert, indem er folgendermaßen verfährt: Der kristalline Zucker oder die zum Sirup eingedampfte Lösung wird mit bei 0° gesättigter absolut alkoholischer Salzsäure (3—4 ccm) und 50 mg Resorcin versetzt. Bei Anwesenheit von Ketosen tritt bei Zimmertemperatur binnen 3 Minuten kirschrote Färbung auf.

ζ) Reaktion von Molisch³⁾.

Wird eine Zucker-, Kohlenhydrat- oder Glucosidlösung ($\frac{1}{2}$ —1 ccm) mit 2 Tropfen alkoholischer, 15—20 proz. α -Naphthollösung versetzt und hierauf konzentrierte Schwefelsäure im Überschuß zugefügt, so entsteht beim Schütteln entweder sofort oder (bei Polyosen) nach kurzem Erwärmen tiefviolette Färbung⁴⁾, beim nachherigen Zufügen 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 zinnober-rubin-carminrote Färbung und bei darauffolgender Verdünnung mit Wasser ein carminroter, flockiger Niederschlag.

Neitzel⁵⁾ empfiehlt, an Stelle des α -Naphthols Campher zu verwenden, der den Vorteil hat, gegen kleine Nitritmengen unempfindlich zu sein. Leuken⁶⁾ hat an Stelle von Thymol mit Vorteil Menthol verwendet.

Neuberg⁷⁾ hat die Vorschrift von Molisch für die Untersuchung von Monosacchariden und Bienen etwas modifiziert.

$\frac{1}{2}$ 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 Berührungstelle 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 Farbenton an und zeigt vor dem Spektroskop Totalabsorption des blauen und violetten Teils sowie einen schmalen Streifen zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E, der sehr bald verschwindet.

Zu mikrochemischen Untersuchungen, speziell zur Unterscheidung von in Pflanzenteilen fertig gebildetem Zucker von anderen Kohlenhydraten,

Pieraerts, Bull. Ass. Chim. Sucr. et Dist. **26**, 560 (1909). — Bull. (4) **5**, 248 (1909). — van Ekenstein und Blanksma, Ch. W. **6**, 217 (1909). — Koenigsfeld, Bioch. **38**, 310 (1912). — Jolles, Bioch. **41**, 331 (1912). — Middendorp, Diss. Leiden (1917). — v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 95. ¹⁾ M. **25**, 614 (1904).

²⁾ Ph. W. **55**, 77, 831 (1918). — v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 96.

³⁾ M. **7**, 198 (1886). — Udránsky, 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).

bringt Molisch auf das Präparat 1 Tropfen der alkoholischen α -Naphthol- resp. Thymollösung und dann 2—3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure. Unter diesen Umständen treten nur bei Anwesenheit fertig gebildeten Zuckers (resp. des Inulins) die Reaktionen sogleich ein, da die Inversion der anderen 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.

Weitere Beiträge zur Kenntnis dieser Reaktion siehe:

Molisch, *Dingl.* **261**, 135 (1886).

Seegen, *Centralbl. f. 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).

Fleig, *J. Pharm. Chim.* (6) **28**, 285 (1908).

v. d. Haar, *Monosaccharide usw.* (1920), 91.

Zum Nachweis von Aldosen oder Aldose liefernden Zuckerarten versetzt man nach E. Fischer und Jennings¹⁾ 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.

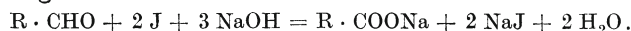
Nach van Ekenstein und Blanksma²⁾ beruht eine Anzahl der Farbreaktionen der Zuckerarten, und zwar namentlich auch die Seliwanoffsche, die von Molisch - Udránsky sowie eine Anzahl weniger wichtiger Reaktionen³⁾ auf der Bildung von Oxymethylfurfurol aus den Hexosen durch Säuren.

Da die Kетоhexosen viel leichter und schneller Oxymethylfurfurol bilden als die Aldosen, tritt z. B. die Seliwanoffsche Reaktion mit ersteren viel rascher und stärker auf.

η) Quantitative Bestimmung von Aldosen nach Romijn⁴⁾.

Diese Methode basiert auf der von demselben Autor gemachten Beobachtung⁵⁾, daß die Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung zur quantitativen Bestimmung mancher Aldehyde verwendet werden kann.

Unter bestimmten Bedingungen verläuft die Oxydation der Aldosen nach der Gleichung:



An Stelle von freiem Alkali verwendet man indessen besser ein basisch reagierendes Salz, am besten Borax.

¹⁾ *B.* **27**, 1369 (1894). ²⁾ *B.* **43**, 2355 (1910).

³⁾ Baudouinsche Sesamölprobe, *Z. f. d. ch. Großgew.* (1878), 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.* **19**, 484 (1909); Rasmussen, *B. d. Pharm. Ges.* **23**, 379 (1913) usw.

⁴⁾ *Z. anal.* **36**, 349 (1897). ⁵⁾ *Z. anal.* **36**, 19 (1897).

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 $\frac{n}{10}$ -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 besseren Verschlusses Wasser gebracht und das Ganze 18 Stunden im Thermostaten auf 25° erhalten. Dann wird die Flasche herausgenommen und nach Zusatz von 1.5 ccm Salzsäure (1.126) der Rest des Jods bestimmt.

Für jeden Kubikzentimeter 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%). Man kann daher auch in Mischungen von Aldosen und Ketosen die ersteren bestimmen.

?) Nach Willstätter und Schudel¹⁾ kann man ohne Boraxjodlösung auskommen und sogar noch genauer arbeiten, wenn man folgendermaßen vorgeht:

Die Glucoselösung wird mit ungefähr dem Doppelten (mit dem $1\frac{1}{2}$ –4fachen) der erforderlichen Menge Jod versetzt; man läßt bei Zimmertemperatur unter gutem Umschütteln das Anderthalbfache von $\frac{n}{10}$ -Natronlauge (aus alkoholfreiem Natriumhydroxyd) zutropfen und 12–15 Minuten, bei sehr geringer Zuckermenge besser 20 Minuten, stehen. Dann säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titriert mit Thiosulfat bei Gegenwart von Stärke zurück.

Bei der Konzentration von 1% Glucose und Mengen von beispielsweise 100 mg war der größte Fehler 0.1 mg, der durchschnittliche betrug einige Hundertstel Prozent der Substanz. Bei 0.1 proz. Glucose und Mengen von 10 mg blieb der Fehler in den einzelnen Bestimmungen unter $1\frac{1}{2}$ %.

Unter den angegebenen Verhältnissen verbraucht Rohrzucker gar kein Hypojodit, während er nach Romijn durch Boraxjodlösung stark oxydiert wird. Ebenso wird unter diesen Versuchsbedingungen Fructose, die auch gegen Boraxjod nahezu beständig ist, nicht angegriffen.

Das Verfahren ist nach Baker und Hulton²⁾ auch für Galaktose, Maltose und Lactose brauchbar. Es ist wesentlich, die Reagenzien in der Reihenfolge: Zucker, Jod, Alkali zu mischen.

2. Qualitative Reaktionen auf Pentosen, Pentosane und gepaarte Glucuronsäuren.

a) Phloroglucinprobe³⁾. Zu einigen Kubikzentimetern rauchender Salzsäure fügt man so viel verdünnte, wäßrige Zuckerlösung, daß der Salz-

¹⁾ B. **51**, 780 (1918). — Freudenberg, B. **52**, 180 (1919).

²⁾ Bioch. J. **14**, 754 (1920).

³⁾ Tollens und seine Schüler, B. **22**, 1046 (1889); **29**, 1202 (1896). — A. **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). — Steenbergen, Ch. W. **15**, 803 (1918). — v. d. Haar, a. a. O. 39.

säuregehalt 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 amyalkoholische Lösung zeigt vor dem Spektroskop einen Absorptionsstreifen in der Mitte zwischen D und E.

b) Orcinprobe von Tollens¹⁾. Beim Erwärmen der Zuckerlösung mit etwas Orcin²⁾ und so viel Salzsäure, daß ihr Gehalt in der Flüssigkeit ungefähr 18% 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.

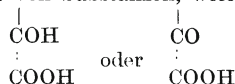
Über das Verhalten der gepaarten Glucuronsäuren des Harns bei der Orcin- und Phloroglucinprobe siehe: Salkowski, Z. physiol. **27**, 514, 517 (1899). — Blumenthal, Z. klin. Med. **37**, Heft 5 und 7 (1899). — Mayer, Berl. klin. Wochenschr. **1900**, Nr. 1. — Mayer und Neuberg, Z. physiol. **29**, 265 (1900).

c) Naphthoresorcinprobe³⁾. Viele Zucker reagieren auch mit Naphthoresorcin und Salzsäure und geben hierbei in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Niederschläge. Arabinose und Xylose: Alkoholische Lösung des Bodensatzes rotbraun, stark grün fluoreszierend, schwaches Band bei 12—13 im Grün; auf Ammoniakzusatz gelbbraun, ockergelbe Fluoreszenz, scharfe Linie bei 11, schwächere dicht nebenan, gegen Blau zu (analog wirkt Ammoniak bei allen Zuckern). Rhamnose und Fucose: Alkoholische Lösung des Niederschlags violettblau, starke, schön grüne Fluoreszenz, Band bei D und im Grün. Glucose und Mannose: Schwache Rotfärbung, alkoholische Lösung des Bodensatzes rötlich, schwach grüne Fluoreszenz, unscharfes Band bei 12—13 im Grün. Galaktose, nur bei 2—3 Minuten Kochen mit Wasser, und mit weniger als 1 Teil 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. Fructose und Sorbinose: Schon bei schwachem Erwärmen sehr schöne violett-

¹⁾ A. **260**, 395 (1890). — Allen, Diss. Göttingen (1890). — Neuberg, Z. physiol. **31**, 566 (1901). — Bial, Med. Woch. **28**, 253 (1902). — Levene und Mandel, B. **41**, 1907, Anm. (1908). — Pieraerts, Bull. Ass. Chim. Suer. **26**, 47 (1908). — Bull. (4) **3**, 1157 (1908). — Middendorp, Diss. Leiden (1917), 146. — Freudenberg, B. **52**, 179 (1919). — v. d. Haar, Monosaccharide und Aldehydsäuren, Bornträger, Berlin (1920), 35.

²⁾ 1 g Orcin wird in 500 ccm 25proz. Salzsäure gelöst und 1.5 Teile 10proz. Eisenchloridlösung zugefügt.

³⁾ 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), 32. — Neuberg, Scott und Lachmann, Bioch. **24**, 159 (1910). — Neuberg, Bioch. **24**, 436 (1910). — Neuberg und Saneyoshi, Bioch. **36**, 56 (1911). — Votoček, B. **50**, 38 (1913). — v. d. Haar, Bioch. **88**, 209 (1918). — 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 anderen wichtigen Naturstoffen hervorgehen.

bis purpurrote Färbung; alkoholische Lösung des Bodensatzes gelbbraun, schwache, grüne Fluoreszenz, 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 fluoreszierend 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 Volum Salzsäure (1.19), kocht sehr vorsichtig 1 Minute, läßt 4 Minuten stehen, kühlt unter Wasser völlig ab, schüttelt mit 1 Volum Äther, läßt absitzen (evtl. unter Zugabe von mehr Äther oder einigen Tropfen Alkohol) und beobachtet den oberen 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.

3. Quantitative Bestimmung der Pentosen und Pentosane^{1) 2)}.

Pentosen und Pentosane, ebenso Glucuronsäure, Euxanthinsäure usw. können durch Destillation mit Salzsäure in Furol übergeführt werden³⁾, das durch Phenylhydrazin⁴⁾, Pyrogallol, Phloroglucin, Semioxamazid, Barbitur- oder Thiobarbitursäure gebunden oder jodometrisch bestimmt wird.

Methylpentosane⁵⁾ liefern in gleicher Weise Methylfurol⁶⁾.

Übrigens scheinen auch Hexosane und Hexosen bei der Destillation mit 12 proz. Salzsäure kleine Mengen Furol zu liefern²⁾.

Zur Unterscheidung von Methylpentosen und Hexosen mittels Chromsäure: Windaus, Z. physiol. **100**, 167 (1917). Nachweis von Methylpentosen neben Pentosen: Rosenthaler, Z. anal. **48**, 165 (1909). — Siehe auch Anm. 6.

¹⁾ Allen und Tollens, A. **260**, 289 (1890). — B. **23**, 137 (1890). — Stone, Am. **13**, 74 (1891). — B. **24**, 3019 (1891). — Günther, Chalmot und Tollens, B. **24**, 3577 (1891). — Z. anal. **30**, 520 (1891). — Flint und Tollens, Landw. V.-St. **42**, 381 (1893). — B. **25**, 2912 (1892). — 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). — Counceler, 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, J. 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, J. Landw. **58**, 232 (1910). — Wichers und Tollens, J. Landw. **58**, 238 (1910). — Haarst und Olivier, Ch. W. **11**, 918 (1914). — Cunningham und Dorée, Bioch. J. **8**, 438 (1914). ²⁾ Über Furide: Kunz, Bioch. **74**, 312 (1916).

³⁾ Apiose (β -Oxymethylerythrose) liefert kein Furol und gibt auch nicht die Phloroglucinreaktion. Vongerichten, A. **321**, 71 (1902). — Siehe auch Tisza, Diss. Bern (1908), 31.

⁴⁾ Siehe hierzu Ling und Nanji, Bioch. J. **15**, 466 (1921). — p-Nitrophenylhydrazin: Neuberg, Bioch. **20**, 526 (1909).

⁵⁾ 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). — J. Landw. **1905**, 16. — W. Mayer, Diss. Göttingen (1907), 52.

⁶⁾ Das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Methylfurol ist orange biszinnoberrot und in wäßrigem Alkali sowie in Alkohol [Ellett und Tollens, B. **38**, 493 (1905), Votoček, B. **30**, 1195 (1897)] löslich, das Produkt aus Furol schwarz und unlöslich. — Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 304 (1908). — Willstätter und Zollinger, A. **412**, 174 (1916). Zur Trennung der Phloroglucide des Furols und Methylfurols: Ishida und Tollens, J. Landw. **59**, 59 (1911). — v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 68.

Die bewährteste Vorschrift (von Flint und Tollens) für die Furol-darstellung 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 übergießt¹⁾ mit 100 g 12proz. Salzsäure (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 Hahn-pipette 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 Kühler²⁾.

Das zuweilen störende Stoßen läßt sich durch Einlegen einiger Kupfer-³⁾ oder Cadmiumstücke⁴⁾ 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 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 50proz. Essigsäure befeuchtetes Papier fallen läßt, keine Rotfärbung mehr gibt. Den im Becherglas vereinigten Destillaten setzt man die doppelte Menge des erwarteten Furols an diresorcinfreiem Phloroglucin zu, das man zuvor in etwas Salzsäure (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 stehen, filtriert durch ein gewogenes Filter, wäscht mit 150 ccm Wasser nach, trocknet 4 Stunden im Wassertrockenschrank und wägt im Filterwägeglas⁵⁾.

Die Berechnung des Phloroglucids auf Furol 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 Furolmenge 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 mittleren Faktor aus und gibt das Resultat als „Pentose“ bzw. „Pentosan“ an. Die Pentosenmenge verhält sich zur Pentosanmenge wie 1:0.88, entsprechend den Formeln $C_5H_{10}O_5$ bzw. $C_5H_8O_4$.

$$\begin{aligned} \text{Furol} \times 1.64 &= \text{Xylan,} \\ \text{Furol} \times 2.02 &= \text{Araban,} \\ \text{Furol} \times 1.84 &= \text{Pentosan.} \end{aligned}$$

¹⁾ Menaul und Dowell empfehlen die Anwendung von Schwefelsäure. J. Ind. Eng. Ch. **11**, 1024 (1919). ²⁾ Destillieraufsatz: Tischtschenko, C. 1910, I, 471.

³⁾ Lefèvre und Tollens, B. **40**, 4515 (1907).

⁴⁾ Winkler, Z. anorg. **33**, 299 (1920).

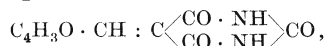
⁵⁾ Über Fälln in der Wärme und ein darauf aufgebautes Verfahren der Furolbestimmung: Böddener, Diss. Göttingen (1910), 61. — Böddener und Tollens, J. Landw. **58**, 232 (1910). — Bei Gegenwart von Methylpentosan ist Fälln in der Kälte besser.

Der Umstand¹⁾, daß das Kondensationsprodukt von Phloroglucin und Furol — eine schwarze, harzige Masse²⁾ — weder einladende äußere Eigenschaften besitzt, noch völlig unlöslich ist, weshalb die oben angeführten empirisch ermittelten Korrekturen angebracht werden müssen, läßt die Auffindung eines geeigneteren Fällungsmittels für das Furol wünschenswert erscheinen.

Als solches dürfte sich das Semioxamazid empfehlen, das Kerp und Unger³⁾ für diesen Zweck in Vorschlag gebracht haben.

Zur Fällung des Furols 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 stehen; 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 gewogenen Platinschale zur Trockne eingedunstet, der Rückstand ebenso wie die auf dem Filter befindliche Hauptmenge bis zur Gewichtskonstanz (etwa 20 Minuten) bei 110° getrocknet⁴⁾ und alles zusammen gewogen.

Ebenso ist auch für diesen Zweck das von Conrad und Reinbach⁵⁾ dargestellte Kondensationsprodukt von Furol und Barbitursäure:



ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges Pulver, besonders geeignet [Unger und Jäger⁶⁾].

Man benutzt als Reagens eine, eventuell filtrierte, Lösung von 2 g Barbitursäure in 100 ccm 12proz. Salzsäure⁷⁾.

Die Menge der Barbitursäure muß das 6—8fache der zu erwartenden Furolmenge betragen. Ferner ist es angezeigt, die Reaktionsflüssigkeit besonders in den ersten Stunden nach dem Zusatz der Säure fleißig umzurühren und sie erst nach 24stündigem Stehen zu filtrieren. Letztere Operation wird im Goochiegel vorgenommen, dann wird gewaschen und bei 105° getrocknet.

Man setzt die Destillation so lange fort, als noch Furolreaktion wahrnehmbar ist, und berücksichtigt bei der Berechnung den Löslichkeitskoeffizienten von 1.22 mg für 100 ccm 12proz. Salzsäure.

Der Umrechnungsfaktor von Furolbarbitursäure auf Furol 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 letzteren durch kurzes Aufkochen mit 1proz. Salzsäure zu befreien.

Nach Dox und Plaisance⁸⁾ ist noch geeigneter die Thiobarbitursäure.

¹⁾ Siehe auch Fraps, Am. **25**, 201 (1901).

²⁾ Über diese Kondensationsprodukte siehe Votoček und Krauz, Z. Zuck. Böhm. **3**, 20 (1909). — Wenzel und Lazar, M. **34**, 1915 (1913). ³⁾ Siehe S. 820.

⁴⁾ Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da die Substanz schon bei der angegebenen Temperatur zu sublimieren beginnt. ⁵⁾ B. **34**, 1339 (1901).

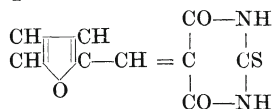
⁶⁾ B. **35**, 4443 (1902); **36**, 1222 (1903). — Fromherz, Z. physiol. **50**, 24 (1907). — Fallada, Stein und Ravnikar, Oest. Ztschr. f. Zuck. **43**, 425 (1914).

⁷⁾ 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. Darstellung von Barbitursäure: Biltz und Wittek, B. **54**, 1036 (1921).

⁸⁾ Am. soc. **38**, 2156 (1916).

Die Ausfällung wird in Gegenwart von 12 proz. Salzsäure vorgenommen. Der Niederschlag ist voluminös, er läßt sich leicht filtrieren.

Thiobarbitursäure ist Phloroglucin bei weitem überlegen, mit Barbitursäure ist die Bestimmung ziemlich quantitativ, aber nur bei Verwendung eines sehr großen Überschusses. Mit Thiobarbitursäure können noch Mengen von 12 mg Furol nachgewiesen werden. Überschuß an Reagens ist nicht nötig. Erwärmen ist zu vermeiden, da bei höherer Temperatur zu niedrige Resultate erhalten werden. Das Kondensationsprodukt ist Furolmalonylthioharnstoff:

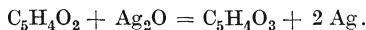


Es besteht aus einem citronengelben, äußerst flockigen Niederschlag. Unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren, auch in der Wärme nur wenig löslich. Unlöslich auch in Alkohol, Äther und Petroläther.

Jolles¹⁾ titriert das überdestillierte Furol nach dem Behandeln mit Bisulfit mit Jod.

Die Bariumverbindungen der Pentosen sind, im Gegensatz zu jenen der Methylpentosen, in Alkohol unlöslich²⁾. Jolles hat diese Beobachtung zu einer quantitativen Trennung von Pentosen und Methylpentosen ausgearbeitet. A. 351, 41 (1907).

Cormack³⁾ bestimmt das Furol, indem er es mit ammoniakalischer Silberlösung in Brenzschleimsäure überführt:



Das abgeschiedene Silber wird durch Titration bestimmt.

Flohil bestimmt das durch Furol aus Fehlingscher Lösung abgeschiedene Kupferoxydul oder das noch vorhandene Cuprisalz jodometrisch⁴⁾.

Biochemische Bestimmung (Vergärung) der Hexosen.

Bestimmung von Glucose, Fructose und Mannose im Apparat von Lohnstein: v. d. Haar, Monosaccharide usw. (1920), 106. — Bestimmung von Galaktose: Kluyster, Diss. Delft (1914), 49. — v. d. Haar, a. a. O. 113.

Biochemische Spaltung von Polysacchariden und Glucosiden.

Die Hefe enthält im allgemeinen zwei Enzyme: Invertin (Saccharase) und Maltase (Glucose).

Die Maltase wird durch Säuren zerstört, es ist daher leicht möglich, maltasefreie Invertinlösungen darzustellen, während fast alle Maltaselösungen auch Invertin enthalten.

Für die meisten Zwecke wird einfach ein Hefeauszug dargestellt.

- a) Nachweis des Rohrzuckers in den Pflanzen mit Hilfe von Invertin⁵⁾ (Saccharase).

Durch Invertin werden von allen Polysacchariden nur Rohrzucker, Raffinose, Gentianose und Stachyose hydrolytisch gespalten; durch die Unter-

¹⁾ B. 39, 96 (1906). — M. 27, 81 (1906).

²⁾ Bergell und Suleiman Bey, Z. f. kl. Med. 39, Heft 3 und 4 (1900). — Bergell und Blumenthal, Arch. Anat. Phys. 1900, 155. ³⁾ Z. anal. 43, 256 (1904).

⁴⁾ Ch. W. 7, 1057 (1910). — Siehe dazu Eynon und Lane, Analyst. 37, 41 (1912).

⁵⁾ Bourquelot, J. 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). —

suchung der optischen Eigenschaften kann zwischen dem Rohrzucker und den anderen in Betracht kommenden Stoffen mit Sicherheit unterschieden werden.

Darstellung des Invertins. Frische, käufliche Oberhefe (Bäckerhefe) wird mit wenig sterilisiertem Wasser angeteigt, rasch abgesogen und mit dem 8—10fachen Gewicht Alkohol von 95 % angerührt. Man läßt das Gemisch 12—15 Stunden absetzen, 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 verschlossenen Flasche bewahrt, lange Zeit.

Nach E. Fischer und Mechel wird die Hefe mehrmals mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann abgesaugt, 12 Stunden auf porösem Ton an der Luft und dann einige Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, sorgfältig zérrieben und nochmals ins Hochvakuum gebracht.

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 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 Lösung in zwei Teile: den einen A von 50 ccm, der als Vergleichsobjekt dient, den anderen B von 200 ccm.

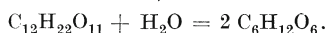
Die Flüssigkeiten werden in fest verschlossenen kleinen Flaschen in einem Trockenschrank 2 Tage auf 25—30° erhitzt, nachdem man zuvor in B 1 g Hefepulver gegeben hat.

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) Spaltungen mittels Maltase.

Maltase wirkt nur auf α -Glucoside, vor allem auf Maltose:



Außerdem vermag die Maltase das α -Methylglucosid zu spalten. Auffallend erscheint es hierbei, daß nur die Maltase der Hefe diese Wirkung zeigt, die Maltase des tierischen Körpers ist auf das Glucosid ohne Wirkung. Man muß daher annehmen, daß die Maltase der Hefe von der tierischen Maltase verschieden ist¹⁾. Überhaupt zeigen die Maltasen verschiedener Provenienzen recht bemerkbare Unterschiede nicht nur in der Größe ihrer Wirkung, sondern

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, J. Pharm. Chim. (6) **25**, 225 (1907). — Bourdier, Arch. **246**, 83 (1908). — Rosenthaler und Meyer, Arch. **247**, 32 (1909). — Bourquelot und Hérissé, Arch. **247**, 56 (1909). — Lesueur, J. Pharm. Chim. (6) **30**, 49 (1909). — Fichtenholz, J. Pharm. Chim. (7) **4**, 441 (1911). — Bourquelot und Bridel, C. r. **154**, 1259 (1912). — Matthes und Streicher, Arch. **251**, 441 (1913). — Bourquelot und Fichtenholz, J. ph. Chim. (7) **11**, 219 (1915). — E. Fischer und Anger, B. **52**, 863, 868 (1919). — Bourquelot und Bridel, J. Pharm. Chim. (7) **24**, 81 (1921).

¹⁾ E. Fischer und Nickel, Sitzb. Preuß. Akad. d. W. **30**, 1 (1896). — Siehe zum Folgenden: Roscoe-Schorlemmer, Org. Chemie **7**, 366 (1901).

trale Reaktion auf Lackmus durch vorsichtigen Zusatz von verdünntem Ammoniak herzustellen, was bei einer Extraktionsdauer von 6 Stunden z. B. nach

nach	6	20	55	130	180	360
	0.6	0.3	12.6	10.5	3.6	4.9

ccm 1 proz. Ammoniak, also im ganzen 32.5, in einem anderen Beispiel 41.8 ccm erforderte. Bei längerer Dauer der Extraktion genügte es, weiter zunächst alle 2—3 Stunden, dann mit größeren Pausen die immer geringere Säureproduktion unschädlich zu machen; in den folgenden 18 Stunden waren z. B. noch 5.8 ccm erforderlich, in weiteren 2 Tagen z. B. je 1 ccm 1 proz. Ammoniak. Bequemer und annähernd ebenso günstig ist es, die Flüssigkeit durch Zusatz von Magnesiumcarbonat od. dgl. konstant bei fast neutraler Reaktion zu erhalten. Dagegen entstehen viel schwächere Enzymlösungen, wenn man die Hefe unter anfänglichem Zusatz bestimmter Mengen von Alkali extrahiert.

Um Maltase aus getrockneter Hefe zu bereiten, werden 20 g lufttrockne Hefe mit 200 ccm Wasser und mit Toluol angeschüttelt; die Flüssigkeit reagiert sauer, und in diesem Fall wird zur Neutralisation sofort ein bedeutender Teil der überhaupt erforderlichen Alkalimenge verbraucht, z. B. war zur neutralen Reaktion auf Lackmus hinzuzufügen:

nach	0	2	5	9	25
	16.0	1.2	1.9	2.4	1.6

ccm 1 proz. Ammoniak.

Die Maltaselösung wird am besten nach etwa eintägigem Stehen abfiltriert.

Hinsichtlich ihrer Wirksamkeit werden die Maltaselösungen nach der von Tompson¹⁾ sowie von H. Euler und seinen Mitarbeitern²⁾ gegebenen Saccharasedefinition gekennzeichnet. Die Hefen und die Maltaselösungen werden durch die Zeit in Minuten bestimmt, die 1 g getrocknete Hefe oder die dieser Menge entsprechende Enzymlösung braucht, um bei 30° 2.5 Maltose (Hydrat) zur Hälfte zu hydrolysieren, wenn diese mit 30 mg Na₂HPO₄ · 2 H₂O und 22.5 mg KH₂PO₄ in 50 cm enthalten sind.

Die Hydrolyse der Maltose verfolgt man mit der polarimetrischen Methode, die genauer ist als die Bestimmung auf Grund des Reduktionsvermögens. Die Maltoselösung wird mit wechselnden Mengen der neutralen Hefeauszüge versetzt unter Einstellung der nach Michaelis und Rona²⁾ optimalen spurweise sauren Reaktion (PH = 6.1—6.8); Willstätter, Oppenheimer und Steibelt fanden am günstigsten einen Gehalt von einem Zehntel Phosphatmischung, die aus gleichen Teilen 0.90 proz. KH₂PO₄ und 1.20 proz. Na₂HPO₄ · 2 H₂O-Lösung bestand. Die 10 proz. Lösungen von wasserhaltiger Maltose wurden mit einem Gehalt von 20 % dieses Puffers bei 30° im Meßkolben bereitet und die erforderlichen Proben von 25 ccm mit Enzymlösung und Wasser von derselben Temperatur aufs doppelte Volumen gebracht. Bei Beendigung der Versuche entnimmt man 25 ccm der 30° warmen Versuchslösung und trägt sie unter Berücksichtigung der Auslaufzeit in 2 ccm $\frac{1}{2}$ -Soda ein.

Die Anfangsdrehung der Versuchslösung nach dem Verdünnen mit jener Sodamenge betrug 10.80°, die Enddrehung bei vollkommener Spaltung würde 4.40° betragen.

c) Nachweis von β -Glucosiden mit Emulsin.

Von natürlichen Glucosiden wird eine große Anzahl durch Emulsin gespalten, z. B.:

¹⁾ Euler, Lindberg und Melander, Z. physiol. **69**, 152, 157 (1910). — Euler und Kullberg, Z. physiol. **73**, 335 (1911). — Euler und Svanberg, Z. physiol. **107**, 269 (1919). ²⁾ Bioch. **57**, 70 (1913). — Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration. Berlin, Springer (1914), 71.

Salicin	in Saligenin und Glucose,
Helicin	„ Salicylaldehyd und Glucose,
Äsculin	„ Äsculetin und Glucose,
Arbutin	„ Hydrochinon und Glucose,
Coniferin	„ Coniferylalkohol und Glucose,
Amygdalin	„ Benzaldehyd, Blausäure und Glucose.

Wie die Maltase, so greift auch Emulsin nur die Glucoside des Traubenzuckers an; während erstere jedoch das α -Methyl-d-glucosid spaltet, die β -Verbindung aber unverändert läßt, ist es mit Emulsin umgekehrt, man darf daher annehmen, daß auch alle natürlichen Glucoside, welche von Emulsin gespalten werden, der β -Reihe angehören. Gegen α -Methyl-l-glucosid und β -Methyl-l-glucosid verhält es sich indifferent, es liegt hier die analoge Erscheinung vor wie bei den Hefen. β -Methyl-d-galaktosid wird langsam hydrolysiert, die α -Verbindung wird wieder nicht angegriffen, Mannoside, ferner die Derivate der Pentosen, Methylpentosen und Heptosen unterliegen der Spaltung ebenfalls nicht ¹⁾.

Von den Ketosiden wird das Methylsorboseid nicht verändert; es werden sich auch hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Aldosiden ergeben, wenn erst mehr Ketoside bekannt sind (E. Fischer).

Bemerkenswert ist die Eigenschaft des Emulsins, auch den Milchzucker zu spalten, wie E. Fischer²⁾ nachgewiesen hat.

Darstellung des Emulsins³⁾.

100 g süße Mandeln werden ungefähr eine Minute 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—130 ccm) fügt man zu 500 ccm 95proz. 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 stehen 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.

Spaltung von Tannin durch Emulsin: Nierenstein, Soc. **121**, 26 (1922).

Spaltung der Raffinose in d-Galaktose und Rohrzucker durch Emulsin: Neuberger, Bioch. **3**, 523 (1907). — Neuberger und Marx, Bioch. **3**, 535 (1907). — Z. Ver. d. Zuck. **57**, 453 (1907). — Lefebvre, Arch. **245**, 485 (1907).

¹⁾ E. Fischer und Nickel, Sitzb. Berlin. Ak. d. W. **30**, 1 (1896). — Bourquelot und Aubry, J. Pharm. Chim. (7) **14**, 225 (1916).

²⁾ B. **28**, 2031, 2985 (1895).

³⁾ Hérissé, Thèse Paris (1899), 44. — Bourquelot, Arch. **245**, 173 (1907). — Neuberger und Marx, Bioch. **3**, 538 (1907). — Neue Darstellungsmethoden: Helferich, Z. physiol. **117**, 159 (1921). — Willstätter und Csány, Z. physiol. **117**, 172 (1921).

Einwirkung von Emulsin, Hefenmaltase und Kefirlactase auf Stachyose: Neuberg und Lachmann, *Bioch.* **24**, 171 (1910).

Bestimmung von Raffinose mittels enzymatischer Hydrolyse: Hudson und Harding, *Am. soc.* **37**, 2193 (1915).

Phaseolunatase: Armstrong und Horton, *Proc. Roy. Soc.* **82**, 349 (1910). — E. Fischer und Anger, *B.* **52**, 868 (1919). — Freudenthal, *B.* **53**, 1734 (1920).

d) Abbau von Gerbstoffen mit Tannase^{1) 2)}.

Bereitung der Tannase²⁾.

Die Lösung von 50 g käuflichem Tannin in 500 ccm Leitungswasser wird zur Entfernung von festgehaltenem Äther und Alkohol $\frac{1}{4}$ Stunde lebhaft gekocht, mit Leitungswasser auf 2l verdünnt, mit 50 g krystallisiertem Ammoniumsulfat, 1,5 g Dikaliumphosphat, 0,5 g Magnesiumsulfat und einigen Gramm Viehsalz versetzt und nach der Sterilisation in flachen Schalen mit *Aspergillus niger* geimpft. Nach etwa 4tägiger Aufbewahrung im Brutschrank werden die Pilzdecken, die von der beginnenden Sporenbildung nur leicht gefärbt sein dürfen, mit Wasser abgewaschen, mit der Hand ausgepreßt, feucht gewogen, mit dem 4fachen Gewicht Aceton gründlich verrieben und nach 24 Stunden abgesaugt. Danach wird mit Aceton, dann mit Äther gewaschen und, nachdem der Äther an der Luft verdunstet ist, im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd scharf getrocknet.

90 g des mit Aceton extrahierten, getrockneten *Aspergillusmycel*s (aus 500 g Tannin) werden fein zerrieben, mit der doppelten Menge toluolhaltigem Wasser angerührt und nach einigen Stunden abgepreßt. Dieses Verfahren wird noch 4 mal wiederholt. Die vereinigte, im Vakuum auf 90—100 ccm eingeeengte wäßrige Lösung wird in kleinen Portionen unter Umschwenken mit dem doppelten Volumen 96proz. Alkohols versetzt und die flockig ausfallende Tannase abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von 300 ccm des gleichen Alkohols ein Sirup, der nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in 50 ccm Wasser gelöst wird. Bei vorsichtigem Zusatz von 100 ccm Alkohol fällt eine zweite Portion des pulvrigen Niederschlages, und aus dem Filtrat kann durch erneute, den obigen Vorschriften entsprechende Verarbeitung eine dritte, kaum mehr lohnende Fraktion, wieder in leichten Flocken gewonnen werden. Die vereinigte Roh-tannase wird in 100 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen unter Schütteln mit 500 ccm Alkohol gefällt. Diese Reinigung wird einmal wiederholt. Die Ausbeute an Tannase beträgt 5—8%. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, dagegen tritt Reduktion ein, wenn das Präparat vorher mit verdünnter Salzsäure gekocht war.

Abbau des Hamameli-Tannins mit Tannase.

Die Lösung von 1 Teil wasserfreiem Hamameli-Tannin in wenig heißem Wasser wird rasch abgekühlt und mit Tannaselösung versetzt, die aus $\frac{1}{2}$ Gewichtsteil *Aspergillusmycel* hergestellt ist. Die Flüssigkeit wird mit Wasser auf das 30fache des Gerbstoffs verdünnt, mit Toluol überschichtet und im Brutschrank aufbewahrt. Der Verlauf der Hydrolyse läßt sich durch Vermischen eines Tropfens der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer 1proz.

¹⁾ Freudenberg, *B.* **52**, 183 (1919); **53**, 232, 953, 1732 (1920). — Peters, *Diss.* Kiel (1920).

²⁾ Darstellung aus Mirobolanen: Freudenberg und Vollbrecht, *Z. physiol.* **116**, 277 (1921).

Gelatinelösung verfolgen. Nach 2—3 Tagen ist selbst bei 0° keine Leimfällung mehr wahrzunehmen. Nach weiteren 8 Tagen wird unter vermindertem Druck eingeengt, die fast farblos abgeschiedene Gallussäure abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird nach der Konzentration mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther unter vermindertem Druck, zuletzt nach Zugabe von wenig Wasser, völlig verjagt und die erneut abgeschiedene Gallussäure abgesaugt. Dem Filtrat läßt sich nach der Konzentration durch Äther eine letzte Fraktion Gallussäure entziehen, die aus sehr wenig Wasser umkrystallisiert wird.

Die vereinigten Filtrate werden aufgeköcht und abwechselnd mit einer heißen Lösung von einfach basischem Bleiacetat und mit aufgeschlämmtm Bleicarbonat versetzt, bis die Lösung neutral reagiert und aller Gerbstoff niedergeschlagen ist. Das Filtrat darf mit Eisenchlorid keine Schwarzfärbung geben. Es enthält Zucker, die der Tannase beigemengten Salze und etwas überschüssiges Blei. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat unter vermindertem Druck zum dünnen Sirup eingeengt und dieser mit kaltem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Zuckerlösung wird von dem ungelösten Rückstand abfiltriert und im Vakuum eingedampft, zuletzt unter Zugabe von etwas Wasser. Der bleihaltige Niederschlag enthält unzerlegten Gerbstoff. Er wird noch feucht in Wasser aufgerührt und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Überschuß versetzt. Der Gerbstoff geht dabei in Lösung und wird vom Bleisulfat abfiltriert. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wird Tannase zugesetzt und nach 8 Tagen erneut auf Gallussäure und Zucker verarbeitet. Auch hierbei bleibt noch ein sehr geringer Gerbstoffrest. Sämtliche Gallussäurekrystallisationen werden vereinigt und an der Luft getrocknet. Da Gallussäure 1 Mol. Wasser enthält, muß sie auf wasserfreie Säure umgerechnet werden. Von den vereinigten wäßrigen Zuckerlösungen wird ein aliquoter Teil erst bei Zimmertemperatur, dann bei 113° bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet und daraus der Gehalt an Zucker berechnet.

Viertes Kapitel.

Methoxygruppe und Äthoxygruppe.— Höhere Alkoxyle.— Methylenoxygruppe.— Brückensauerstoff.

Erster Abschnitt.

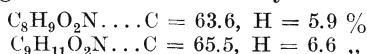
Methoxyl- und Äthoxygruppe¹⁾.

1. Qualitative Unterscheidung der Methoxyl- und der Äthoxygruppe.

Da es bei der allgemein angewendeten quantitativen Bestimmungsmethode der Methoxyl- und Äthoxygruppen nach Zeisel²⁾ unentschieden bleibt, ob die vorliegende Substanz Methyl oder Äthyl enthält, ist es häufig notwendig, eine qualitative Untersuchung vorzunehmen.

Nach Beckmann³⁾ 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.



Schwer zerlegbare Äther werden indes nach diesem Verfahren nicht gespalten.

Feist⁴⁾ 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 10 proz. alkoholischer Dimethylanilinlösung zu langsam. Will man auf diese Art Jodäthyl nachweisen, so muß man unverdünntes Dimethylanilin anwenden⁵⁾.

Besser ist es, das Dimethylanilin durch alkoholisches Trimethylamin⁶⁾

¹⁾ Während sich bekanntlich Methoxyderivate in Pflanzenstoffen sehr häufig finden, ist das Auftreten einer Methoxygruppe in der Tierwelt noch nie beobachtet worden. Ackermann, B. **54**, 1940 (1921). ²⁾ S. 892. ³⁾ A. **292**, 9, 13 (1896).

⁴⁾ B. **33**, 2094 (1900). — Schüler, Arch. **245**, 264 (1907). — Willstätter, A. **371**, 27 (1910). — Hofmann und Brugge berühren zum Nachweis der Methoxygruppe im Eisenmethylat die Substanz mit einer glühenden Kupferspirale und weisen gebildeten Formaldehyd nach. B. **40**, 3765 (1907).

⁵⁾ Willstätter und Utzinger, A. **378**, 23 (1911); **382**, 148 (1911). — Willstätter, Z. physiol. **101**, 33 (1917). Das Dimethyläthylphenyliumjodid schmilzt bei 136° und bildet rhombische Tafeln.

⁶⁾ Zu beziehen von Dr. K. H. Schmitz, Breslau, Höfchenstr. 50.

zu ersetzen, dessen Jodmethylat und Jodäthylat rasch und quantitativ entstehen und sich gegebenenfalls gut trennen lassen¹⁾).

Bestimmung von Jodmethyl und Jodäthyl nebeneinander²⁾.

1. Bei Anwendung von Dimethylanilin kann man die Trennung der Jodide auf die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit der Alkyljodide gründen oder auf die verschiedene Löslichkeit der quaternären Jodide in Chloroform, in dem Trimethylphenylammoniumjodid (Smp. 212°) sehr schwer, Dimethyläthylphenylammoniumjodid (Smp. 136°) spielend löslich ist.

2. Mit Trimethylamin ist die Trennung schärfer und leichter auf Grund folgender Löslichkeitsbestimmungen auszuführen:

	Tetramethyl- ammoniumjodid	Trimethyläthylammonium- jodid
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. 903.

Man kann auch, falls größere Substanzmengen zur Verfügung stehen, das Jodalkyl in Substanz isolieren, indem man beim Zeiselschen Apparat ein gut gekühltes Fraktionierkölbchen vorlegt und den Siedepunkt des in geeigneter Weise getrockneten Produkts bestimmt³⁾.

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 Liebenschens Jodoformreaktion⁴⁾ prüfen.

V. Meyer empfiehlt⁵⁾, die 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 Zeisel⁶⁾.

Diese überaus elegante und zuverlässige Methode beruht auf der Überführbarkeit des Methyls der CH₃O-Gruppe durch Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Bestimmung des Jods in der Doppelverbindung von Jodsilber und Silbernitrat bzw. dem daraus mit Wasser entstehenden Jodsilber.

¹⁾ Willstätter und Stoll, A. 378, 23 (1911). — Willstätter und Utzinger, A. 378, 149 (1911).

²⁾ Willstätter und Stoll, A. 378, 23, 32 (1911). — Willstätter und Utzinger, A. 382, 148 (1911). — Willstätter, Chlorophyll (1913), 225. — Küster, Z. physiol. 101, 33 (1917). ³⁾ Z. B. Fromm und Emster, B. 35, 4355 (1902).

⁴⁾ S. 474. — 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). — Über Versuche der Methoxylbestimmung mit Salzsäure: Träger und Müller, Arch. 252, 459 (1914). — Träger und Tiebe, Arch. 258, 277 (1920).

Sie liefert immer quantitativ richtige Ergebnisse (Fehlergrenze etwa $\pm 0.5\%$ des Gesamtmethoxygehalts), wenn nicht die Substanz durch Umlagerung unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure während der Reaktion selbst teilweise in eine C-methylierte Verbindung übergeht¹⁾ oder einer anderen anomalen Reaktion unterliegt²⁾ und wenn es gelingt, die Substanz wenigstens partiell in Lösung zu bringen³⁾.

Auch Oximäther lassen sich nach diesem Verfahren analysieren⁴⁾.

In manchen seltenen Fällen wird auch an Stickstoff gebundenes Alkyl schon durch siedende Jodwasserstoffsäure mehr oder weniger weitgehend abgespalten, andererseits kann bei stickstoffhaltigen Substanzen während der Reaktion Alkyl an den Stickstoff wandern und kann dann nur nach der Herzig-Meyer'schen Methode bestimmt werden. Siehe hierüber S. 998.

Der Apparat zu dieser Bestimmung besteht in der ursprünglichen, jetzt kaum mehr benutzten Versuchsanordnung aus einem mit Wasser von etwa $40\text{--}50^\circ$ gespeisten Rückflußkühler *K* (Fig. 319), an dem

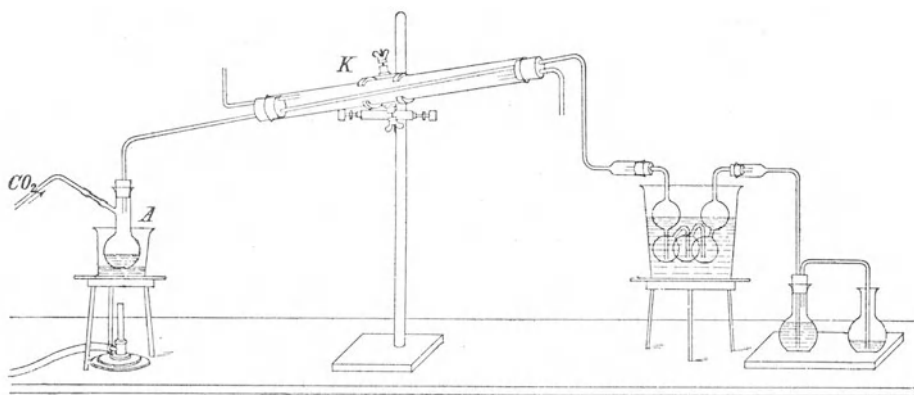


Fig. 319. Methode von Zeisel.

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.

Das obere Ende des Kühlrohrs ist erweitert, um einen Geißler'schen Kaliapparat anfügen zu lassen, der mit Wasser, in dem $\frac{1}{4}\text{--}\frac{1}{2}$ g amorpher roter Phosphor suspendiert wird, gefüllt ist. Er steht während des Versuchs in einem ca. $50\text{--}60^\circ$ warmen Wasserbad und dient dazu, den durchstreichenden Jodmethyl Dampf von mitgerissener Jodwasserstoffsäure und von Joddampf zu befreien. An diesen Waschapparat ist ein rechtwinklig gebogenes 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 gebogenes Glasrohr eingefügt ist.

¹⁾ Goldschmiedt und Hemmelmeyr, 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. 899. ⁴⁾ Kaufler, B. **35**, 753 (1902).

Der kürzere Schenkel mündet unterhalb des Korks, der längere reicht bis auf den Boden eines zweiten kleineren Kölbchens mit 25 cem Silbernitratlösung.

Man kann auch einfacher ein Destillierkölbchen nehmen, dessen abgebogenes 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 Benedikt¹⁾ und Bamberger²⁾ beschrieben (Fig. 320).

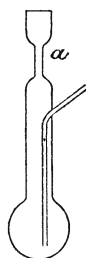


Fig. 320.
Siedegefäß
von
Bamberger.

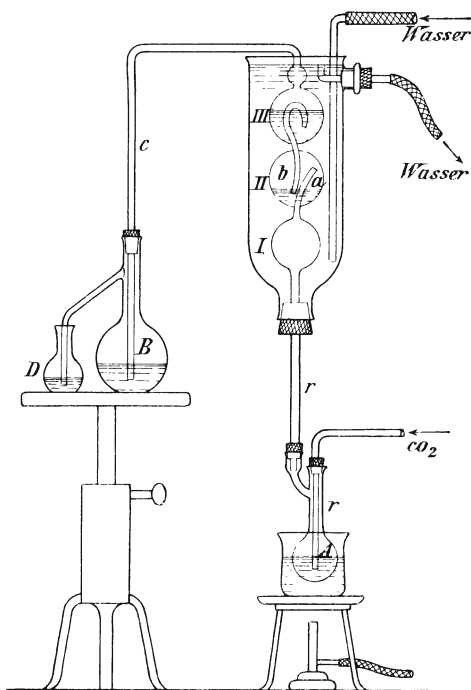


Fig. 321. Apparat von Benedikt
und Grüßner.

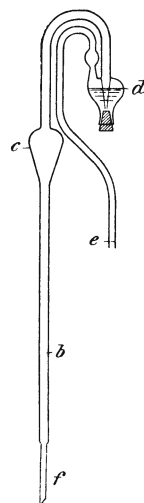


Fig. 322.
Apparat von
Hans Meyer.

Modifikationen des Apparats³⁾ haben Benedikt und Grüßner¹⁾ (Fig. 321) angegeben, die einen Kugelapparat verwenden, der zugleich als Rückflußkühler und Waschapparat dient, sowie Ehmann⁴⁾, Perkin⁵⁾, Cumming⁶⁾, Hesse⁷⁾, Decker⁸⁾, Stritar⁹⁾, Hewitt und Moore¹⁰⁾, Zeisel und Fanto¹¹⁾. Den Apparat von Stritar illustriert Fig. 323a. Für die Untersuchung von flüchtigen Substanzen und für die Methylimidbestimmung (S. 998) wurde er von Herzig in der aus Fig. 323b ersichtlichen Weise modifiziert. *B* enthält die Waschflüssigkeit.

¹⁾ Ch. Ztg. **13**, 872 (1889). ²⁾ M. **15**, 509 (1894).

³⁾ Siehe auch A. **272**, 290, Anm. (1893). In manchen Fällen kann man nur mit dem Apparat von Herzig und Hans Meyer (S. 998) 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⁾ Soc. Ind. **41**, 20 (1922).

⁷⁾ B. **39**, 1142 (1906).

⁸⁾ B. **36**, 2895 (1903).

⁹⁾ Z. anal. **42**, 579 (1903).

¹⁰⁾ Soc. **81**, 318 (1902).

¹¹⁾ Z. anal. **42**, 554 (1903).

Der einfachste und zweckmäßigste Apparat ist der von Hans Meyer¹⁾ angegebene (Fig. 322).

Bei *f* wird das an dieser Stelle ausgezogene Rohr *b* in das Bambergerische Kochkölbchen eingesetzt²⁾. *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. Bei *e* taucht das Ableitungsrohr in die alkoholische Silbernitratlösung.

Man kann auch³⁾ an das Ableitungsrohr mittels guten Schlauches (Glas an Glas!) ein kurzes Einleitungsrohr ansetzen, behufs leichterer Abspülung des Jodsilbers.

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. Siehe S. 998.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ist die Zeiselsche Methode nicht ohne weiteres anwendbar⁴⁾, 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 würden⁵⁾.

Hat eine Jodwasserstoffsäure (1.7—1.72) bei der blinden Probe einen merkbaren Niederschlag im Silbernitratkölbchen ergeben, so muß man sie durch Destillation reinigen⁶⁾, wobei man das erste und letzte Viertel des Destillats verwirft und nur die Mittelfraktion zu den Bestimmungen benutzt.

Säure vom spez. Gewicht 1.9 wird in solche von 1.7 verwandelt, wenn man auf je 15 ccm der ersteren 5 ccm Wasser zusetzt.

Die benutzte Jodwasserstoffsäure wird gesammelt. Durch Destillieren kann man sie immer von neuem verwendbar machen.

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 kocht sie eine halbe Stunde am Rückflußkühler und läßt dann 2 Tage an der Sonne

¹⁾ M. **25**, 1213 (1904). — Zu beziehen von F. Huguershoff, Leipzig, und von S. Grünwald, Prag, Krankenhausgasse.

²⁾ Die Verengung des Rohres ist so zu bemessen, daß es ziemlich genau in die Verengung *a* des Kochkölbehens paßt. Dadurch wird vermieden, daß Jodwasserstoffsäure zum Korkstopfen gelangt. ³⁾ Kiliani, B. **49**, 709 (1916).

⁴⁾ Über die Methoxylbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S. 902 ff.

⁵⁾ Eine brauchbare „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmungen“ wird von C. A. F. Kahlbaum in Berlin in den Handel gebracht.

⁶⁾ Kochen am Rückflußkühler, wie es Benedikt empfiehlt, führt selbst bei mehrstäufigem Erhitzen nicht zum Ziel. — Die flüchtige Substanz, welche bei Blindversuchen einen Niederschlag veranlaßt, ist wahrscheinlich Jodeyan. Roser und Howard, B. **19**, 1596 (1896). — Cumming, Soc. Ind. **41**, 20 (1922), empfiehlt Destillation über rotem Phosphor.

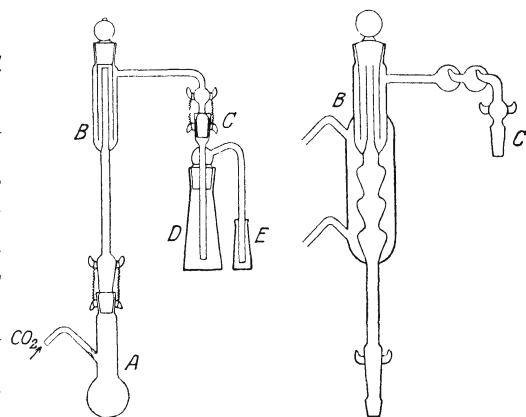


Fig. 323 a.
Apparat von Stritar.

Fig. 323 b.
Apparat von Herzig.

stehen. Hierauf wird von dem geringen Bodensatz abgegossen. Von der im Dunkeln aufbewahrten Lösung gießt man vor dem Versuch die nötige Menge (evtl. durch ein Filter) in das Kölbchen und setzt ihr schließlich einen Tropfen reine Salpetersäure zu ¹⁾.

Der rote Phosphor wird auf dem siedenden Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde mit verdünntem Ammoniak digeriert, abgesaugt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen, dann in weithalsiger Glasflasche unter Wasser aufbewahrt. Vor jeder Bestimmung ist das Wasser zu erneuern und umzuschütteln.

1. Verfahren für nichtflüchtige 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 ²⁾.

In das Kochkölbchen bringt man auch, falls man nicht die Bambergerische oder Benediktsche Modifikation benutzt, 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. Zur Sicherheit kocht man aber noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter.

Wenn die Methylabspaltung sehr langsam erfolgt, kann die Beendigung des Versuchs nicht auf diese Weise erkannt werden. Es empfiehlt sich daher stets ³⁾, 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 anderes Kölbchen zu leeren und letzteres vorzulegen. Man erhitzt dann noch $\frac{1}{2}$ Stunde weiter, während deren kein neuerlicher Niederschlag auftreten darf, widrigenfalls man nach Klärung desselben nochmals in der geschilderten Weise vorzugehen hat.

Die Dauer der Bestimmungen beträgt im allgemeinen $1\frac{1}{2}$ —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.

¹⁾ Zeisel, Ber. üb. d. III. intern. Kongreß f. ang. Chemie, Wien 1898.

²⁾ In die Waschflasche des Kohlensäureapparates gibt man verdünnte wäßrige Silbernitratlösung, um — von einem etwaigen Kiesgehalt des Marmors stammenden — Schwefelwasserstoff zu zerstören. ³⁾ Siehe auch Perkin, Soc. 83, 1370 (1903).

Dieser Teil des Niederschlags ist gewöhnlich [durch Phosphorsilber¹⁾] dunkel gefärbt, was jedoch auf das Resultat der Bestimmung ohne Einfluß ist.

Der Inhalt des Becherglases wird 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. 52 beschriebenen Apparat benutzt.

Perkin zieht es vor²⁾, 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 schiekt³⁾, den Kohlendioxidstrom langsam gehen läßt und langsam anheizt.


Für besonders leicht flüchtige Substanzen hat Zeisel⁴⁾ 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 cem Jodwasserstoffsäure (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 andere ist derart capillar verengt, daß ein Kautschukschlauch gut schließend darübergezogen 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 gebogener, nicht zu schwacher Glasstab von beistehender Form () , durch dessen Drehung die über seinen unteren, 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 oberen Spitze die Flüssigkeit aus derselben vertrieben und nach dem Erkalten ein guter Kautschukschlauch darübergezogen, 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 unteren Spitze ein Teil ausgeflossen ist, wird nun ganz ins Siedekölbchen gedrängt. Von da ab wird genau so vorgegangen wie bei der Analyse nichtflüchtiger Methoxylverbindungen.

¹⁾ Siehe Kropatschek, M. 25, 583 (1904). ²⁾ A. a. O.

³⁾ Ein solcher läßt sich leicht über das Rohr *b* (Fig. 322) ziehen.

⁴⁾ M. 7, 406 (1886).

3. Bemerkungen zur Zeiselschen Methode.

Die Methode ist auch bei chlor-¹⁾ (Zeisel) und bromhaltigen [Pum²⁾] sowie Nitroverbindungen anwendbar; unter geeigneten Bedingungen auch bei schwefelhaltigen³⁾.

Bei der Analyse von Nitrokörpern⁴⁾ 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 Bamberger⁵⁾].

Der Waschapparat muß nach je 4—5 Bestimmungen frisch gefüllt werden.

Da manche Substanzen unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure verharzen, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung verzögert oder teilweise verhindert werden kann, empfiehlt es sich oft, der Jodwasserstoffsäure 6—8 Volumprocente Essigsäureanhydrid hinzuzufügen, wie dies Herzig⁶⁾ beim Methyl- und Acetyläthylquercetin, beim Rhamnetin und Triäthylphloroglucin mit Erfolg versuchte.

In manchen Fällen ist auch viel größerer 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%) 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 Knöpfer⁷⁾ bei einem aus Chlorbenzylidibenzylketon erhaltenen Ester $C_{22}H_{19}O(OCH_3)$.

Man mischt die Reagenzien in einem besonderen Gefäß unter Abkühlen⁸⁾ und gibt noch einige Kubikzentimeter Jodwasserstoffsäure (1.96) hinzu, um der Verdünnung der Säure durch das Anhydrid entgegenzuwirken.

Jodwasserstoffsäure 1.85 und Anhydrid: Eder, Arch. **253**, 21 (1915).

Baeyer und Villiger empfehlen einen Zusatz von Eisessig⁹⁾. — Noch viel besser wirkt Phenol¹⁰⁾, von dem man 1—2 ccm auf je 10 ccm Jodwasserstoffsäure verwendet. Man löst die Substanz in dem geschmolzenen Phenol, läßt erkalten und gibt die Säure hinzu¹¹⁾.

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).

¹⁾ Manchmal liefern stark chlorhaltige Substanzen unbefriedigende Resultate. Decker und Solonina, B. **35**, 3223 (1902). — Siehe übrigens S. 899, Anm. 3.

²⁾ M. **14**, 498 (1893). ³⁾ Siehe S. 902.

⁴⁾ Nitroverbindungen geben leicht etwas zu niedrige Zahlen. Thoms und Drauzburg, B. **44**, 2129, 2131 (1911).

⁵⁾ M. **12**, 1 (1891). — Reinigen des Phosphors: Stritar, Z. anal. **42**, 586 (1903).

⁶⁾ 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), 42. — Finnemore, Soc. **93**, 1516 (1908). — Orndorff und Black, Am. **40**, 376 (1909). — Dimroth, B. **43**, 1394 (1910).

⁷⁾ M. **20**, 743, Anm. (1899). — Siehe auch Grafe, M. **25**, 1019 (1904).

⁸⁾ Siehe dazu Kirpal, B. **47**, 1087 (1914). — Die *ν*-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. **37**, 687 (1914). — Siehe auch S. 909.

⁹⁾ B. **35**, 1199 (1902). — Träger und Müller, Arch. **248**, 7 (1910). — Mannich, Arch. **254**, 357, 363 (1916).

¹⁰⁾ 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).

¹¹⁾ Hans Meyer und Alice Hofmann, M. **38**, 358 (1917).

Der Zusatz der Essigsäure resp. des Anhydrids oder Phenols bewirkt in solchen Fällen eine Vergrößerung der Löslichkeit der Substanz resp. ihre feinere Verteilung. 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 gezeigt¹⁾, 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 Resultate²⁾ von R. Meyer und Marx bei der Untersuchung der Bromphenolphthaleinester in diesem Sinn rektifizieren³⁾.

Es gibt aber immerhin Fälle, in denen die Jodsilberabscheidung, sei es infolge ungenügender Löslichkeit der Substanz, sei es wegen allzu großer Stabilität derselben⁴⁾, unter den normalen Versuchsbedingungen (1—2stündiges Erhitzen, Jodwasserstoffsäure 1.7) nicht vollständig ist⁵⁾.

In solchen Fällen ist der Versuch nach 2 Stunden zu unterbrechen, neue Silberlösung vorzulegen und nach Zusatz von 2—3 ccm Jodwasserstoffsäure 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 Krystallfitter anzuzeigen. — Über den umgekehrten Fall: allzu leichte Abspaltung von Stickstoffalkyl, die das Vorhandensein einer Methoxylgruppe vortäuscht, siehe S. 1002.

In manchen Fällen ist auch Zusatz von amorphem Phosphor anzuraten, oder ausschließliche Anwendung von Säure vom spez. Gewicht 1.96.

Substanzen, die unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure verharzen, geben leicht zur Verstopfung des Kohlendioxyd-Zuleitungsrohrs Anlaß.

Auch die Bestimmung von Krystallalkohol⁶⁾ kann nach der Zeiselschen Methode mit befriedigendem Resultat erfolgen.

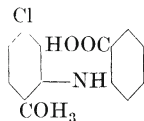
Goldschmiedt schlägt zu diesem Zweck folgende Versuchsanordnung

¹⁾ Soc. **87**, 1255 (1905). ²⁾ B. **40**, 1437 (1907).

³⁾ B. **40**, 2432 (1907). — R. Meyer und Marx, B. **41**, 2447 (1908). — Ebenso werden sich wohl die ungenügenden Resultate von Decker und Solonina (Anm. I, S. 898) erklären lassen.

⁴⁾ Siehe auch unter „Äthoxylgruppe“. Angeblich nicht entalkylierbar sind: p-Methoxystilben und der Methyleneäther des 3,4-Dioxy-4'-Methoxystilbens: Funk, Diss. Bern (1904). — Sulser, Diss. Bern (1905), 36. — Ebenso das Dibromanetholdibromid: Hoering, B. **37**, 1559 (1904).

⁵⁾ 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). — Majima und Takayama, B. **53**, 1912 (1920). Nach Eckert (Privatmitteilung) erfordert die Verbindung



trotz Phenolzusatzes zu ihrer vollständigen Verseifung 9 stündiges Kochen.

⁶⁾ Herzig und Hans Meyer, M. **17**, 437 (1896). — Chloralalkoholat: Schmiedinger, M. **21**, 36 (1900).

vor¹⁾. Ein U-förmig gebogenes Röhrchen, zur Aufnahme der Substanz, wird an ein Bamberger'sches 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 haben²⁾, und beschickt diesen gleich bei Beginn der Operation mit so viel Jodwasserstoffsäure, daß die aus dem Kölbchen entweichenden Dämpfe durch die Flüssigkeit glucksen müssen. Nach beendigter Operation läßt man die Jodwasserstoffsäure aus dem Aufsatz in das Kölbchen zurückfließen, erhitzt wiederum und so noch ein drittes Mal.

b) Modifikationen des Verfahrens durch Gregor³⁾.

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.

Übrigens fand Moll van Charante⁴⁾, der die Gregorsche Methode nachprüfte, daß man mit Kaliumcarbonat und Arsenigsäure immer ein Defizit an Methoxyl erhält (bis zu 30% des Methoxygehalts), das sich durch Zersetzung des Jodmethyls durch das Kaliumarsenit erklärt, was nach den Arbeiten von Klinger und Kreuz⁵⁾, beziehungsweise Rüdorf⁶⁾ erklärlich ist. — Dagegen erhält man nach Příbram⁷⁾ richtige Zahlen, wenn man die Arsenitlösung verdünnter anwendet, als der Gregorschen Vorschrift entspricht, und zwar 1—2 Proz.

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 $\frac{1}{10}$ -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 Volhard⁸⁾ titriert.

Dieses Verfahren verdient nur dann bevorzugt zu werden, wenn man viele Bestimmungen auszuführen hat, da die erforderlichen Normallösungen nur beschränkte Haltbarkeit besitzen⁹⁾.

¹⁾ M. **19**, 325 (1898). ²⁾ M. **15**, 613 (1894). — Siehe S. 998.

³⁾ M. **19**, 116 (1898).

⁴⁾ Rec. **21**, 38 (1902). ⁵⁾ A. **249**, 147 (1888). ⁶⁾ B. **20**, 2668 (1887).

⁷⁾ Privatmitteilung. — Kropatschek, M. **25**, 583 (1904).

⁸⁾ J. pr. (2) **9**, 217 (1874). — A. **190**, 1 (1877). — Orndorff und Black, Am. **41**, 377 (1909).

⁹⁾ Simon, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe, Halle **1908**, 19.

c) Methoxylbestimmung durch Maßanalyse:

Klemenc, M. **34**, 901 (1913). — Wohack, Z. Landw. Vers. in Öst. **17**, 684 (1914). — Ripper und Wohack, Z. Landw. Vers. in Öst. **19**, 372 (1916).

Berechnung¹⁾ 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

3. Quantitative Bestimmung der Äthoxylgruppe.

Die Bestimmung wird nach Zeisel²⁾ genau so vorgenommen, wie oben beim Methoxyl angegeben wurde.

In einzelnen Fällen haben sich die Äthyllderivate 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 Kynurins³⁾ und des p-Oxy-chinaldins⁴⁾ und die Äthyllderivate der Phloroglucine⁵⁾ und Substanzen der Quercetinreihe⁶⁾.

100 Gewichtsteile Jodsilber entsprechen
 19.21 Gewichtsteilen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ oder
 12.34 „ „ C_2H_5 .

Faktorentabelle.
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$

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

¹⁾ Unter „Jodsilberzahl“ verstehen Willstätter und Stoll [A. **378**, 32 (1910)] den Quotienten $100 \cdot \frac{\text{gefundenenes Jodsilber}}{\text{angewendete Substanz}}$.

²⁾ M. **7**, 406 (1886). ³⁾ Hans Meyer, M. **27**, 255 (1906).

⁴⁾ Hans Meyer, M. **27**, 992 (1906).

⁵⁾ Pollak, M. **18**, 745 (1897). -- Herzig und Hauser, M. **21**, 872 (1900).

⁶⁾ Herzig, M. **9**, 537 (1888).

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 Kaufler¹⁾ 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 gebogenem 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.

Wegen der Verwendung von Lauge kann man die Bestimmung nicht im Kohlendioxydstrom ausführen. Der Apparat wird vielmehr an die Pumpe angeschlossen und ein langsamer Luftstrom durchgesaugt; aus diesem Grund dient als Vorlage für das Jodmethyl ein Fraktionierkolben, dessen Rohr in einen kleineren, 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 (1.27) hinzugefügt. Gleichzeitig wird der mit Jodwasserstoffsäure (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 fortwährendem 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. $\frac{1}{2}$ 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

¹⁾ M. 22, 1105 (1901).

Bad cintauchen zu lassen, das langsam auf 140—150° erwärmt wird. Um Zurückspritzen sicher zu vermeiden, kann man in diesem Stadium das Tempo des Luftstroms etwas beschleunigen. Sobald alles Jodmethyl überdestilliert ist, löscht man die Flamme unter dem Ölbad und läßt während des Abkühlens der Jodwasserstoffsäure den Luftstrom noch eine Zeitlang durchstreichen. Nimmt man die Vorlage zu früh ab, so geschieht es meist, 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 weitere 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, allein sie ist durch die Untersuchungen von Kirpal und Bühn im allgemeinen entbehrlich geworden. Doch bietet sie den Vorteil, 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 Bühn¹⁾.

Entgegen den bestimmten Angaben von Zeisel²⁾, Benedikt und Bamberger³⁾ haben Kirpal und Bühn konstatiert, daß man auch von schwefelhaltigen Substanzen richtige Methoxylzahlen erhält, wenn man das abgespaltene Jodmethyl durch zwei Waschflaschen mit schwach schwefelsaurer 10proz. Cadmiumsulfatlösung streichen läßt. Der durch Mercaptanbildung verursachte Verlust ist minimal und kommt für das Resultat der Analyse nicht in Betracht.

Die Widersprüche zwischen den Angaben der zitierten Autoren haben sich folgendermaßen aufgeklärt: 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 Pyridinmethode⁴⁾ anzuwenden, ohne zu erwärmen, im Apparat von Hans Meyer und benutze zum Waschen des Jodmethyls Cadmiumsulfatlösung.

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 Gasmischen 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

¹⁾ B. **47**, 1084 (1914). — Siehe Edlbacher, Z. physiol. **107**, 57 (1919). — Hewitt und Jones, Soc. **115**, 193 (1919). — Cumming, Soc. ind. **41**, 20 (1922).

²⁾ M. **7**, 409 (1886).

³⁾ M. **12**, 1 (1891).

⁴⁾ Siehe weiter unten.

Reagensgläsern mit seitlichem, rechtwinklig gebogenem 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

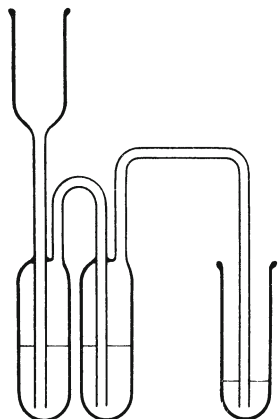


Fig. 324.
Vorlage nach Kirpal.

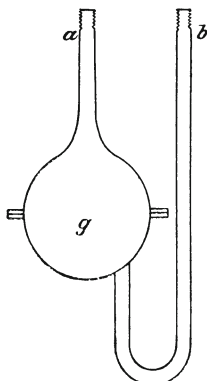


Fig. 325.
Ehmanscher
Heizkörper.

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 $\frac{n}{10}$ -Silberlösung titriert; nahe der Neutralisationsgrenze verschwindet die eingetretene Rotfärbung aus leicht begreiflichen Gründen bald wieder,

es muß daher bis zur bleibenden Färbung titriert werden. Will man scharfen Farbenumschlag erzielen, so verwendet man einen kleinen Überschuß von Silberlösung, setzt hierauf eine gemessene Menge $\frac{n}{10}$ -Kochsalzlösung zu und titriert nach eingetretener Entfärbung mit Silberlösung zurück.

Zum Auffangen des Jodmethyls benutzt Kirpal ein Doppelkölbchen von der in Fig. 324 angedeuteten Gestalt.

Die Berechnung der Analyse gestaltet sich überaus einfach, 1 ccm $\frac{n}{10}$ -Silberlösung entspricht 0.0031 g OCH_3 .

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.

5. Bestimmung höhermolekularer Alkyloxyde.

Wie Nencki und Zaleski¹⁾ 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 Fanto²⁾ einen eigenen Apparat konstruiert.

Man wird aber auch hier in jedem Fall mit dem Apparat von Hans Meyer auskommen, wenn man das Rohr *b* mit einem oben offenen Kühler

¹⁾ Z. physiol. **30**, 408 (1900).

²⁾ Z. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Österreich **1902**, 729.

versieht, durch den 60—80° warmes Wasser geschickt wird, und auch das Waschgefäß in ein mit heißem Wasser gefülltes Becherglas eintauchen läßt.

Zum Erzeugen des Warmwasserstroms ist der Ehmannsche Heizkörper¹⁾ (Fig. 325) 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 oberen, *b* mit dem unteren Ansatzrohr korrespondiert, dann wird von oben so viel Wasser eingegossen, daß auch der obere Ablauf des Kühlers davon bedeckt ist. Nun sind auch

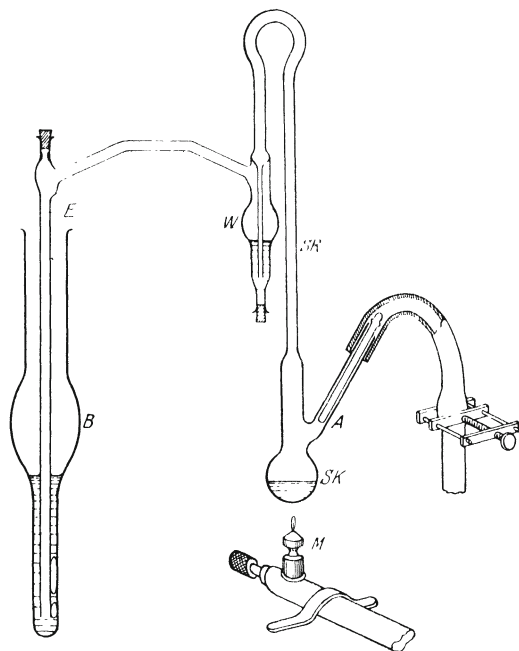


Fig. 326. Mikro-Methoxylbestimmungsapparat
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe).

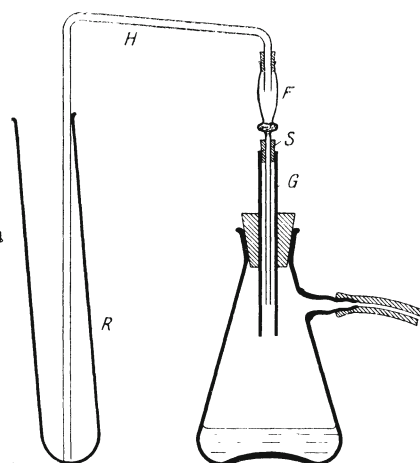


Fig. 327. Das Absaugen von Halogensilberniederschlägen
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe).

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 60—70° 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 zirkulierende²⁾.

6. Mikromethoxylbestimmung nach Pregl.

Der Apparat ist im wesentlichen ein verkleinerter Methoxylapparat nach Hans Meyer³⁾ (Fig. 326). Zum Absaugen des Jodsilbers dient die Anordnung

¹⁾ Benedikt und Bamberger, Ch. Ztg. **15**, 221 (1891). — Zu beziehen von W. J. Rohrbachs Nachf., Wien.

²⁾ Bei der Verwendung des Hans Meyerschen Apparates hat sich das Erwärmen des Phosphors für Propylbestimmungen als unnötig herausgestellt. H. M. ³⁾ Siehe S. 894.

nach Stritar¹⁾, entsprechend modifiziert (siehe Fig. 327). Man verwendet für den Versuch $\frac{1}{2}$ —1 cem Jodwasserstoffsäure und 3—4 Tropfen Essigsäureanhydrid, oder besser Phenol²⁾.

Pregl wägt die Substanz in Hütchen aus Stanniol, die man bereitet, indem man ein Blättchen reines Stanniol über einem Glasstab zusammendreht (Gewicht nicht über 15 mg!). Nach der Einwage drückt man die Hülse zusammen und wirft sie in das Methoxykölbchen.

Hans Meyer und Alice Hofmann²⁾ erhielten beim Stilben nach diesem Verfahren nahezu negative Resultate. Sie haben deshalb die Stanniolhülse weggelassen, die Substanz in der Preglschen Presse³⁾ in Pastillenform gebracht und im Kölbchen in heißem Phenol gelöst.

Dieses Verfahren dürfte sich allgemein empfehlen, da die Stanniolhülse ihren Zweck, das regelmäßige Sieden zu gewährleisten, nur mangelhaft erfüllt und die Jodwasserstoffsäure unnütz verdünnt wird.

Gegen das Stoßen hilft am besten Einführen einiger kleiner Platintetraeder (siehe S. 422).

Zweiter Abschnitt.

Methylenoxydgruppe.

1. Qualitativer Nachweis der Methylenoxydgruppe $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$

1. Methylenäther werden durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure unter Kohleabscheidung zersetzt⁴⁾, ihre Gegenwart ist daher bei der Methoxybestimmung nach Zeisel ohne Einfluß⁵⁾. Bei der Reduktion von ungesättigten Methylenäthern (durch Natriumamalgam) kann Ersatz der $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ -Gruppe durch OH eintreten, wenn die Doppelbindung in α β -Stellung zum Kern steht. Das zurückbleibende Hydroxyl steht dann in m-Stellung zur Seitenkette⁶⁾.

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 Rot⁷⁾.

3. Alkalien verseifen im allgemeinen die Oxymethylengruppe leichter als die Methoxygruppe. So erhält man nach Ciamician und Silber⁸⁾ durch 4—5ständiges 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:

¹⁾ Siehe S. 52. ²⁾ M. **38**, 358 (1917).

³⁾ Zu beziehen von Univ.-Mechaniker F. X. Eigner in Innsbruck.

⁴⁾ Ebenso wirken andere starke Säuren.

⁵⁾ Ciamician und Silber, B. **21**, 2132 (1888); **24**, 2984 (1891); **25**, 1470 (1892). — Semmler, B. **24**, 3819 (1891). — Vgl. Pomeranz, M. **8**, 467 (1887).

⁶⁾ Ciamician und Silber, B. **23**, 1162 (1890). — Thoms, B. **36**, 3449 (1903). — Salway, Soc. **97**, 2413 (1910).

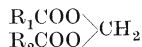
⁷⁾ Labat, Bull. (4) **5**, 745 (1909). — Pictet und Kramers, B. **43**, 1334 (1910).

⁸⁾ B. **22**, 2482 (1889); **25**, 1473 (1902). — DRP. 122 701 (1901); 123 051 (1901).



ein methoxylhaltiges Phenol.

4. In den von Descudé dargestellten¹⁾ Methylenverbindungen der Form:



(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 lebhaftere Entwicklung von Formaldehyd²⁾ zu konstatieren ist.

5. Die von Weber und Tollens aufgefundene³⁾, ebenfalls auf Formaldehydabspaltung beruhende, von Tollens und Clowes ausgearbeitete Phloroglucinreaktion, die als quantitative angeführt ist (siehe weiter unten), haben die Entdecker hauptsächlich für die Methylen-derivate der Zuckergruppe ausgearbeitet. Sie versagt in dieser Ausführungsweise bei den Methylenäthern aus Zuckersäure und Weinsäure (siehe S. 908).

Dagegen ist sie für aromatische Methylenester (Alkaloide) anwendbar.

Die Reaktion ist folgendermaßen auszuführen⁴⁾: 0.02 g Alkaloid werden in 5 ccm Phloroglucin-Schwefelsäure durch einmaliges schwaches Aufkochen in einer Epruvette gelöst. Zu der noch heißen Lösung fügt man 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure, schwenkt um und stellt für $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde in ein siedendes Wasserbad.

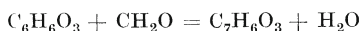
Es erfolgt Rotfärbung und dann dicker, flockiger Niederschlag von Phloroglucid.

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 Stehen. Nach Halberkann ist es vorteilhafter, so viel Alkohol zuzufügen, daß alles Phloroglucin gelöst bleibt⁵⁾.

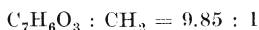
2. Quantitative Bestimmung der Methylenoxydgruppe.

Methode von Clowes und Tollens⁶⁾.

Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß der durch Mineralsäuren aus dem Methylenäther abgespaltene Formaldehyd mit gleichzeitig vorhandenem Phloroglucin nach der Gleichung:



Formaldehyd-Phloroglucid bildet, das nach der Proportion:



auf Methylen umgerechnet wird.

¹⁾ C. r. **134**, 718 (1902). ²⁾ Nachweis nach S. 583. ³⁾ A. **299**, 318 (1898).

⁴⁾ Gaebel, Arch. **248**, 225 (1910). — Pietet und Kramers, B. **43**, 1334 (1910). — Dankworth, Arch. **250**, 617 (1912).

⁵⁾ Arch. **254**, 250 (1916).

⁶⁾ B. **32**, 2841 (1899). — Weber und Tollens, A. **299**, 316 (1898). — Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec. **20**, 331 (1901); **21**, 310 (1902). — Über die Bestimmung von Dioxymethylengruppen nach diesem Verfahren in Alkaloiden: Gadamer, Arch. **258**, 148 (1920).

a) Verfahren für Formaldehyd leicht abgebende Substanzen.

Darstellung der Phloroglucinlösung. 10 g diresorcinfreies Phloroglucin werden mit 450 ccm Wasser und 450 ccm Salzsäure (1.19) erwärmt und nach dem Erkalten von etwaigen Verunreinigungen abgesaugt.

Die 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 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 Stehen wird das ausgeschiedene gelbe Phloroglucid in einem mit Asbest versehenen, bei 100° getrockneten und gewogenen Goochtiiegel abgesaugt, mit 60 ccm Wasser nachgewaschen, 4 Stunden bei 100° getrocknet und nach 1 Stunde im verschlossenen Wägegläschen gewogen.

Division durch 4.6 gibt die Menge an Formaldehyd CH_2O ,

Division durch 9.85 das Methylen CH_2 .

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Phloroglucid (ohne das Waschwasser) versetzt man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt wieder. Wenn jetzt noch Phloroglucid ausfällt, ist die Salzsäuremischung für die Zerlegung des Methylenderivats nicht ausreichend stark gewesen. In derartigen Fällen wendet man das

b) Verfahren für resistenterere Methylenäther

an.

3 g Phloroglucin werden mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 bis 150 g Wasser erwärmt. Das nach 1stündigem Stehen erhaltene Filtrat genügt für zehn Bestimmungen. Man verfährt wie oben angegeben, nur wird das Erhitzen auf 80° 3 Stunden fortgesetzt. Eventuell muß noch vor dem Erhitzen ein weiterer Zusatz von Schwefelsäure (10 ccm) erfolgen.

Nach dem Wägen werden die Tiegel in einer Muffel ausgeglüht. Man läßt im Exsiccator erkalten und wägt im Wägeglas.

Prüfung des Phloroglucins auf Diresorcinegehalt. Nach Herzig und Zeisel¹⁾ werden einige Milligramm Probe mit ca. 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, 1—2 ccm Essigsäureanhydrid zugefügt und 5 bis 10 Minuten im kochenden Wasserbad erwärmt. Reines Phloroglucin zeigt unter diesen Umständen gelbe bis gelbbraune Färbung: der geringste Diresorcinegehalt hingegen gibt sich durch das Auftreten von Violett färbung 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 Resorcin²⁾. Man dampft den Methylenäther mit geringem Überschuß von in konzentrierter Salzsäure gelöstem Resorcin zur Trockne. Das unlösliche Formalresorcin wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

3. Nachweis der labil gebundenen Methylengruppen nach Votoček und Vesely³⁾.

Votoček⁴⁾ hatte gefunden, daß Carbazol mit Verbindungen, die auch sonst leicht Formaldehyd abspalten, unter Entstehung eines weißen, in den

¹⁾ M. **11**, 422 (1890). — Zeisel, Z. anal. **40**, 554 (1901).

²⁾ Lobry de Bruyn und Van Ekenstein, Rec. **21**, 314 (1902). — Gorter, Bull. Jard.-Bot. Buitenzorg (3) **2**, 1 (1919).

³⁾ B. **40**, 410 (1907). ⁴⁾ Ch. Ztg. **20**, R. 190 (1896).

gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Anilin fast unlöslichen Produkts reagiert. Diese Reaktion haben die Verfasser zum qualitativen Nachweis solcher Methylenverbindungen, welche die Methylengruppe leicht als Formylaldehyd abspalten, ausgenutzt. 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 Kondensationsprodukt entspricht der Formel $\text{CH}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N})_2$.

Beispiel: 1 g Dimethylengluconsäure wird in heißer 50 proz. 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 ausgeschiedene, in feinen farblosen Nadeln kristallisierte Kondensationsprodukt wird abgesaugt und aus Anilin umkristallisiert (Smp. über 280°). Die Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure grünlich-gelb.

Dritter Abschnitt.

Brückensauerstoff $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{O}$.

Substanzen, die zwei organische, durch Sauerstoff verbundene Reste enthalten (Äther, Alkylenoxyde usw.), können als Anhydride von Glykolen oder von 2 Molekülen einwertiger Alkohole betrachtet werden.

Dementsprechend gehen 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 evtl. Stickstoff-), nicht aber durch Kohlenstoffbindungen, erfolgen¹⁾.

1. Aufspaltung der acyclischen Äther.

a) Durch Jodwasserstoffsäure werden die Äther mit acyclischen Radikalen zum Teil schon bei 0° in 1 Molekül Alkohol und 1 Molekül Jodid gespalten [Silva²⁾, Lippert³⁾]. Wird ein gemischter Äther durch Halogenwasserstoff zu Alkohol und Alkylhaloid gespalten, so vereinigt sich das Halogen mit dem kleineren von beiden Radikalen⁴⁾.

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.

¹⁾ Roithner, M. **15**, 665 (1894).

²⁾ A. chim. phys. (5) **7**, 429 (1878). ³⁾ A. **276**, 148 (1892).

⁴⁾ Hoffmeister, B. **3**, 747 (1870). - A. **159**, 201 (1871).

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.

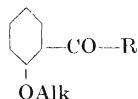
Der Propylisopropyläther macht jedoch eine Ausnahme, indem das Halogen nicht an das primäre Radikal Propyl, sondern an das sekundäre Isopropyl tritt.

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 Schwefelsäure¹⁾. 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 [Elteko²⁾]. Bei höherer Temperatur (180°) werden indessen alle aliphatischen Äther gespalten³⁾. Aus fettaromatischen und aromatischen Äthern entstehen mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfosäuren, verdünnte Säure wirkt nicht ein.

c) Aufspaltung durch Aluminiumchlorid⁴⁾. Bei einer zwischen 60 und 200° gelegenen Reaktionstemperatur werden die meisten fettaromatischen Äther gespalten.

Die Äther der aromatischen Orthooxyketone:

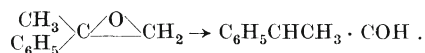


werden dabei leichter zerlegt als die analogen m- und p-Verbindungen.

d) Aufspaltung durch Alkali siehe S. 636 f.

2. Verhalten der cyclischen Äther [Alkylenoxyde usw.⁵⁾].

Fuchsinschweflige Säure sowie Bisulfitlösung führen bei aromatischen Oxyden zu den Reaktionen des durch Umlagerung entstehenden Aldehyds:



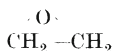
Die größere oder geringere Stabilität des Ringes der cyclischen Äther ist in erster Linie von der Spannung abhängig. Dementsprechend werden die Derivate des Äthylenoxyds:

¹⁾ Siehe S. 635. ²⁾ B. **10**, 1902 (1877).

³⁾ Erlenmeyer und Tscheppe, Z. **1868**, 343.

⁴⁾ Hartmann und Gattermann, B. **25**, 3531 (1892). — Graebe und Ullmann, B. **29**, 824 (1896). — Behn, Diss. Rostock (1897), 16. — Ullmann und Goldberg, B. **35**, 2811 (1902). — Auwers, B. **36**, 3890, 3093 (1903). — Kauffmann, A. **344**, 46 (1905). — B. **40**, 3516, Anm. (1907). — Auwers und Rietz, B. **40**, 3514 (1907). — Mudrovčič, M. **34**, 1428 (1913). — Siehe auch S. 635.

⁵⁾ 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).



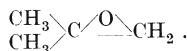
außerordentlich leicht, schon durch Erhitzen mit Wasser aufgespalten. Ebenso werden Säuren direkt addiert¹⁾ und es entstehen Ester der Glykole, z. B.:



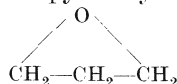
Dabei geht im wesentlichen die Hydroxylgruppe an den weniger hydrogenisierten Kohlenstoff.

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. Isobutylenoxyd²⁾:

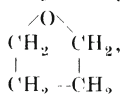


Die Derivate des normalen Propylenoxyds:

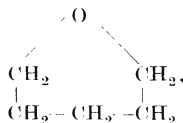


sind viel beständiger gegen Wasser und Säuren³⁾. So ist das β -Epichlorhydrin im Gegensatz zum α -Epichlorhydrin gegen angesäuertes kochendes Wasser beständig⁴⁾.

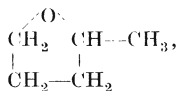
Noch resistenter sind Tetramethylenoxyd⁵⁾:



das sich bei 150° noch nicht mit Wasser verbindet und sogar aus seinem Glykol durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure zurückgebildet wird⁶⁾, Tetramethyloxeton⁷⁾ und Pentamethylenoxyd⁸⁾:



sowie γ -Pentylenoxyd⁹⁾:



die bei 200° gegen Wasser beständig sind.

¹⁾ Wurtz, A. **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).

²⁾ Eltekow, Russ. **14**, 368 (1882). — Weidenkaff, Diss. Erlangen (1907), 10.

³⁾ Franke, M. **17**, 89 (1896). — Pogorzelsky, Russ. **30**, 977 (1898).

⁴⁾ Bigot, A. chim. phys. (6) **22**, 468 (1891).

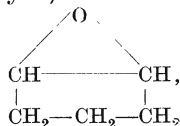
⁵⁾ Demjanow, Russ. **24**, 349 (1892).

⁶⁾ Keßler, Diss. Heidelberg (1906), 10. — Klages und Keßler, B. **39**, 1754 (1906). — Henry, C. r. **144**, 1404 (1907).

⁷⁾ Ström, J. pr. (2) **48**, 216 (1893).

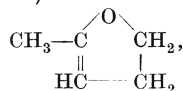
⁸⁾ Demjanow, Russ. **22**, 389 (1890). ⁹⁾ Lipp, B. **22**, 2571 (1889).

Durch Brom- und Jodwasserstoff werden in diesen 4—6gliedrigen Ringen durch Substitution an Stelle des Sauerstoffs zwei Halogenatome eingeführt^{1) 2)}. Dagegen addiert Cyclopentenoxyd³⁾:

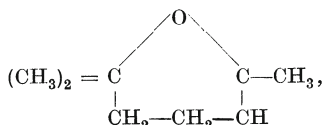


das die Kombination eines Dreier- und eines Sechseringes enthält, mit größter Leichtigkeit Salzsäure und Wasser.

Ähnlich wie Cyclopentenoxyd verhalten sich die partiell hydrierten Alkylenoxyde, wie Dihydromethylfuran⁴⁾:



das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser vereint, und Trimethyldehydrohexon⁵⁾:



das sich mit verdünnter Salzsäure zu 2-Chlor-2-Methylheptanon-6 verbindet.

Ebenso leicht werden auch die substituierten Furane, wie Dimethylfuran⁶⁾, Sylvan⁷⁾, Furacrylsäure⁸⁾ und deren Derivate⁹⁾, z. B. Furalaceton¹⁰⁾, durch wäßrige oder besser durch alkoholische Salzsäure gespalten.

Übrigens kann durch methylalkoholische Salzsäure auch Furan selbst zum Tetramethylacetal des Succindialdehyds gespalten werden¹¹⁾ (Harries).

Diphenylenoxyd dagegen wird selbst von Jodwasserstoffsäure bei 250° nicht angegriffen¹²⁾. Ebenso wenig gelingt es, Cumaron durch Säuren zu spalten.

Während so die verschiedenen 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 verschiedenes Verhalten, indem gerade die durch Säuren angreifbaren Substanzen gegen Alkali resistent sind (aliphatische oder halbaliphatische Verbindungen), während die mehr negativen Charakter besitzenden Substanzen durch Kali Ringsprengung erleiden.

So wird nach Störmer und Grälert 1-Chloreumaron¹³⁾, nach Störmer und Kahlert das Cumaron selbst¹⁴⁾, durch alkoholisches Kali nach dem Schema:

¹⁾ Lipp, B. **22**, 2571 (1889).

²⁾ Wassiliew, Russ. **30**, 977 (1898). ³⁾ Meiser, B. **32**, 2052 (1899).

⁴⁾ Lipp, B. **22**, 1196 (1889). ⁵⁾ Verley, Bull. (3) **17**, 188 (1897).

⁶⁾ Paal und Dietrich, B. **20**, 1085 (1887). — E. Fischer und Laycock, B. **22**, 101 (1889). — Laycock, A. **258**, 230 (1890). ⁷⁾ Harries, B. **31**, 39 (1898).

⁸⁾ Marckwald, B. **20**, 2811 (1887); **21**, 1398 (1888).

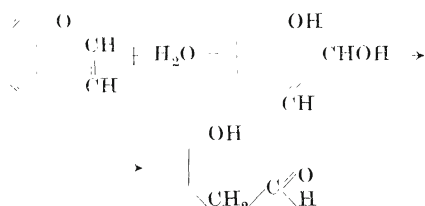
⁹⁾ Kehler und Hofacker, A. **294**, 165 (1897). — Kehler, B. **34**, 1263 (1901).

¹⁰⁾ Kehler und Iglar, B. **32**, 1176 (1899).

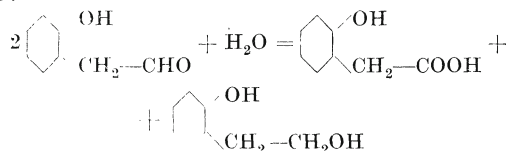
¹¹⁾ Ch. Ztg. **24**, 857 (1900). — Vgl. B. **31**, 46 (1898).

¹²⁾ Hoffmeister, A. **159**, 212 (1871). — Aufspaltung von Cumaranen durch Jodwasserstoff: Marschalk, B. **43**, 1696 (1910). ¹³⁾ A. **313**, 79 (1900).

¹⁴⁾ B. **34**, 1806 (1901). — Stoermer und Kippe, B. **36**, 3992 (1903).



gespalten. Der durch Umlagerung entstehende Aldehyd erleidet die Reaktion von Cannizzaro:



Tetrahydrobiphenylenoxyd wird durch schmelzendes Kali in o-Oxybiphenyl verwandelt¹⁾, Biphenylenoxyd selbst nach Krämer und Weißgerber, allerdings nicht leicht, zu o-o-Biphenol aufgespalten²⁾.

Man vermischt das Biphenylenoxyd mit der 5fachen Menge Phenanthren und erhitzt mit der 2¹/₂fachen 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 größtenteils Reaktionen der entstehenden alkoholischen Hydroxyle, zum Teil ähneln auch die Erscheinungen den Aldehydreaktionen.

So vermögen sich die Alkylenoxyde mit Bisulfit (siehe S. 910) 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 α -Oxyde in der Regel so addiert, daß sich die Hydroxylgruppe vornehmlich an dem am wenigsten hydrogenisierten Kohlenstoffatom bildet³⁾.

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 $\text{NO}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$ [Henry⁴⁾]. Äthylenoxyde reagieren dagegen nicht mit Nitroparaffinen⁵⁾.

b) Gegen Hydroxylamin sind sie ebenfalls indifferent⁶⁾ und auch

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). — DRP. 174 279 (1904).

Phenylhydrazin wird nur addiert¹⁾, aber es tritt keine Kondensation unter Wasserabspaltung ein.

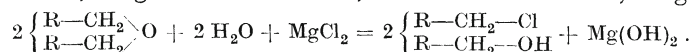
c) Zinkäthyl²⁾ reagiert mit den Alkylenoxyden durchaus nicht³⁾. Man wird etwa ähnlich wie Löwy und Winterstein verfahren⁴⁾, die einen negativen Versuch folgendermaßen beschreiben:

2 g Substanz wurden in eine Röhre gebracht und hierauf in einem trocknen Kohlendioxydstrom rasch 3 g Zinkäthyl zugefügt. Das Rohr wurde luftdicht an einen mit Kohlendioxyd gefüllten Rückflußkühler geschaltet, der seinerseits durch ein gebogenes Glasrohr, das in Quecksilber tauchte, gegen die äußere Luft abgesperrt war. Die Substanzen zeigten bei ihrer Vereinigung und überhaupt bei längerem Stehen 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 weitere 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 oberen Ende des Kühlers einen doppelt gebohrten Kautschukstöpsel mit einem Tropftrichter einerseits und einem gebogenen Glasrohr andererseits. Das Glasrohr führte zu einem mit Wasser gefüllten, volumetrisch eingeteilten Glasballon, der mit der Öffnung nach abwärts unter Wasser tauchte. Hierauf wurde aus dem Tropftrichter langsam Wasser zufließen gelassen. 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 Magnesiumchlorid⁵⁾.

Die Alkylenoxyde kann man als Pseudobasen betrachten. An sich neutral, gehen sie bei Gegenwart von Säuren unter Änderung ihrer Konstitution in die ebenfalls neutralen Glykoläther über. Die „basischen“ Eigenschaften treten namentlich auch bei der Einwirkung auf. Salzlösungen hervor.

Mischt man die Alkylenoxyde mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung, so scheidet sich, langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen, Magnesia aus:



Wird ein Äthylenoxyd im Wasserbad mit Eisenchloridlösung erwärmt, so scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Unter denselben Umständen fällt Tonerde aus Alaunlösung und basisch-schwefelsaures Kupfer aus Kupfervitriollösung.

¹⁾ 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).

²⁾ Dagegen reagiert Äthylmagnesiumbromid: Grignard, C. r. **136**, 1260 (1903). — Henry, C. r. **145**, 154 (1907). — Schottmüller, Diss. Berlin (1908), 23.

³⁾ Kaschirsky und Pawlinoff, B. **17**, 1968 (1884). — Fischer und Winter, M. **21**, 311 (1900). — Granichstädten und Werner, M. **22**, 315 (1901).

⁴⁾ M. **22**, 406 (1901). — DRP. 174 279 (1904).

⁵⁾ Wurtz, C. r. **50**, 1195 (1860). — A. **116**, 249 (1860). — Eltekow, Russ. **14**, 394 (1882). — Przibytek, B. **18**, 1352 (1885). — Bigot, A. 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.

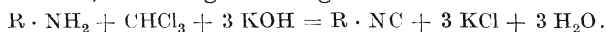
Erster Abschnitt.

Primäre Amingruppe C—NH₂.

A. Qualitative Reaktionen.

1. Isonitril-(Carbylamin-)Reaktion¹⁾.

Einige Zentigramme der Base werden in Alkohol gelöst, die Lösung in einer Epruvette mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung vermischt und alsdann nach Zusatz weniger Tropfen Chloroform gelinde erwärmt. Bald entwickeln sich unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit die betäubenden Dämpfe des Isonitrils, die man gleichzeitig in der Nase und auf der Zunge spürt:



Die Reaktion wird nur von primären Aminen geliefert und scheint sehr allgemeine Geltung zu besitzen. Viele Naphthylamine (namentlich α -Naphthylamine) und die Anthramine zeigen aber die Reaktion nur schwer oder gar nicht²⁾. Aromatische Säureamide zeigen dagegen, wenn auch viel schwächer, dieselbe Reaktion³⁾, ja angeblich selbst nach Stas gereinigter Salmiak⁴⁾.

2. Senfölsreaktion⁵⁾.

Schwefelkohlenstoff⁶⁾ reagiert mit primären und sekundären Aminen der

¹⁾ Hofmann, B. **3**, 767 (1870).

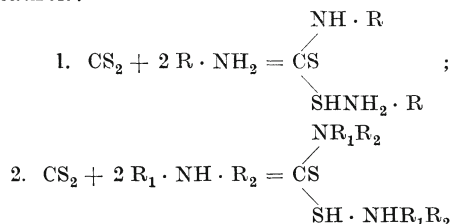
²⁾ Bollert, B. **16**, 1639 (1883). — Liebermann, B. **16**, 1640 (1883). — Pissovschi, Diss. Berlin (1909), 14. — Siehe ferner Freund, M. **17**, 397 (1896). — Auch gewisse Aminophenole zeigen die Reaktion nicht, wie ja überhaupt zum Zustandekommen einer Geruchsreaktion Flüchtigkeit der Substanz Vorbedingung ist.

³⁾ O. Fischer und Schmidt, B. **27**, 2789 (1894). — Pinnow und Müller, B. **28**, 158 (1895). ⁴⁾ Bonz, Z. phys. **2**, 878 (1888).

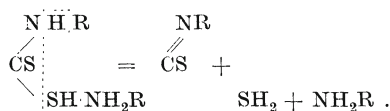
⁵⁾ Hofmann, B. **1**, 171 (1868); **3**, 767 (1870); **8**, 107 (1875). — Aromatische Amine reagieren dagegen mit Schwefelkohlenstoff — erst in der Hitze — unter Bildung von Dialphylsulfharnstoffen. — Schwefelkohlenstoff und Aminosäuren: Körner, B. **41**, 1901 (1908).

⁶⁾ Sulfharnstoffbildung 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 Hegershoff, B. **32**, 2245 (1899), durch Zusatz von Schwefel, nach v. Braun, B. **33**, 2726 (1900), durch Wasserstoffsperoxyd befördert. — Siehe auch Fry, Am. soc. **35**, 1539 (1913).

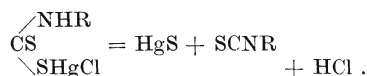
Fettreihe und hydrocyclischen Aminen¹⁾ unter Bildung von Aminsalzen der Alkylsulfocarbaminsäuren:



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, A. **371**, 226 (1910).

Zur Ausführung der Reaktion löst man einige Zentigramme 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 sulfocarbaminsäure Base enthält, mit einer wäßrigen Quecksilberchloridlösung. Falls eine primäre Base vorliegt, entsteht augenblicklich der heftige Senfölguch.

Man hüte sich davor, einen Überschuß der Sublimatlösung anzuwenden²⁾. 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.

Weith³⁾ empfiehlt aus diesem Grund als entschwefelndes Reagens Eisenchlorid anzuwenden; man kann auch Silbernitrat nehmen⁴⁾.

Methode von v. Braun⁵⁾ (Thiuramdisulfid-Methode).

Nichtaromatisch gebundene NH₂-Gruppen [in fettaromatischen, hydroaromatischen und auch kompliziert gebauten aliphatischen⁶⁾ Substanzen] werden am besten nach dieser Methode erkannt.

Dialkylierte Thiuramdisulfide (II), die aus dithiocarbaminsäuren Salzen (I) durch Oxydation mit Jod entstehen, gehen mit alkoholischem Natriumäthylat in Natriumverbindungen über, die das Natrium am Schwefel tragen (III), und diese liefern, wenn man sie weiter mit Jod behandelt, unter vorübergehender Bildung unbeständiger cyclischer Sulfide (IV) ein Gemenge von Schwefel und Senföl (V):

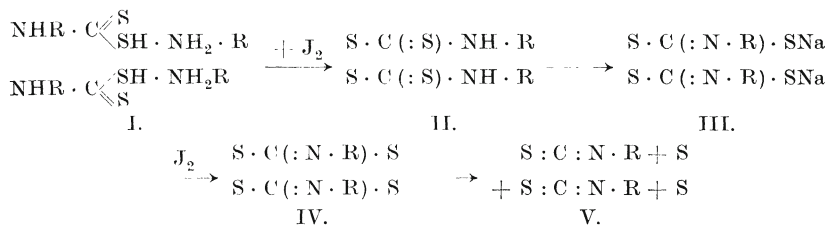
¹⁾ Skita und Levi, Ch. Ztg. **32**, 572 (1908).

²⁾ Siehe übrigens Ponzio, G. **26**, I, 323 (1896). ³⁾ B. **8**, 461 (1875).

⁴⁾ Hofmann, B. **1**, 170 (1868).

⁵⁾ B. **35**, 817, 830 (1902); **45**, 2188 (1912); **53**, 1588 (1920).

⁶⁾ Erysolin: Schneider und Kaufmann, A. **392**, 15 (1912). — Benzylsenföl: Schneider und Clibbens, B. **47**, 1255 (1914).



Man verfährt so, daß man sich fünf eiskalte alkoholische Lösungen herstellt: 1. von 2 Mol. Amin, 2. von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff, 3. von 1 At. Jod, 4. von 2 At. Natrium, 5. von 1 At. Jod. Erst wird 1 mit 2 vereinigt; nachdem die Salzbildung stattgefunden hat, setzt man 3 zu, dann sofort 4, schließlich 5, gießt die Flüssigkeit, ohne vom Schwefel zu filtrieren, sofort in angesäuertes Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, wäscht zur Entfernung geringer Mengen Jod mit verdünnter Natronlauge und isoliert nun das reine Senföl entweder durch Destillation mit Wasserdampf, durch Rektifizieren unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck oder durch Umkrystallisieren.

3. Einwirkung von Thionylchlorid¹⁾.

Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisiert, daß sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen. Die Thionylamine haben demnach eine ähnliche Bedeutung für die primären Amine wie die Nitrosoverbindungen für die sekundären.

Bei der Untersuchung der Einwirkung des Thionylchlorids auf Amine der verschiedenen 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:

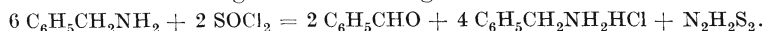


Auf die salzsauren Salze dieser Amine wirkt Thionylchlorid nicht ein. Die aliphatischen Thionylamine entstehen ferner leicht durch Wechselwirkung eines aliphatischenamins mit Thionylanilin, z. B.:



Diese Thionylamine bilden unzersetzt siedende, an der Luft rauchende, erstickend riechende Flüssigkeiten, die schon von Wasser zu Amin und Schwefeldioxyd zersetzt werden.

b) Benzylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ 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:



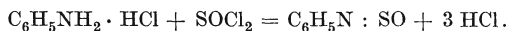
Die so gebildete Verbindung $\text{N}_2\text{H}_2\text{S}_2$ (Nitril der Thioschwefelsäure) wird aber ohne Zweifel sofort weiter verändert.

Eine entsprechende, noch glattere Umsetzung erfolgt mit Thionylanilin.

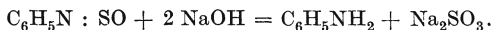
c) Die Amine der aromatischen Reihe setzen sich sowohl als solche wie auch als salzsaure Salze mit Thionylchlorid äußerst leicht um²⁾, z. B.:

¹⁾ Michaëlis, A. **274**, 179 (1893).

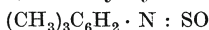
²⁾ Man prüft, ob die Thionylaminreaktion eingetreten ist, indem man mit Lauge erhitzt, worauf der Geruch der Base auftritt, während sich nach dem Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar macht.



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 entstehen dagegen blaue, schwerlösliche Farbstoffe. Die einfachen aromatischen Thionylamine sind gelbe Flüssigkeiten, die sich entweder unter gewöhnlichem oder (bei den höheren 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.:



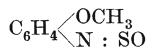
Gegen Wasser sind sie um so beständiger, je mehr Methylgruppen der aromatische Rest enthält. Thionylanilin wird z. B. von Wasser beim Schütteln oder Erhitzen leicht zersetzt; Thionylxylydin:



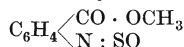
ist dagegen fast unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig.

Auch α - und β -Naphthylamin bilden mit Thionylchlorid leicht Thionylamine, α -Thionyl-naphthylamin ist gegen Wasser viel beständiger als die β -Verbindung.

d) Substituiert man in den aromatischen Aminen Wasserstoff durch die elektronegativen Radikale Chlor-, Brom, Jod, Fluor oder die Nitrogruppe, so entstehen ebenso leicht wie mit den einfachen Aminen Thionylamine die zum 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:

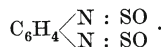


und ein Thionylaminobenzoesäuremethylester:

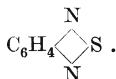


leicht erhalten.

e) m- und p-Phenylendiamin bilden schon beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze mit Thionylchlorid Thionylamine von der Formel:



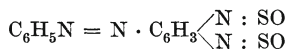
Diese sind fest und werden schon durch Wasser in Phenylendiamin und Schwefeldioxyd zersetzt. o-Phenylendiamin bildet sowohl mit Thionylchlorid wie mit Thionylanilin das Piazhthiol:



f) Benzidin, Tolidin, Aminostilben bilden leicht Thionylamine. Dasselbe ist der Fall mit Aminoazobenzol und Diaminoazobenzol (Chrysoidin), indem die ziemlich beständigen Verbindungen:



bzw.



entstehen.

Durch die Feuchtigkeit der Luft oder durch Zusatz von wenig Wasser werden die Thionylamine in Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd übergeführt. Im allgemeinen existieren je zwei solcher Verbindungen, von denen die eine aus 1 Molekül Amin und 1 Molekül Schwefeldioxyd, die andere aus 2 Molekülen Amin und 1 Molekül 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 höheren Glieder bilden beide Verbindungsarten.

Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Thionylamins (bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins) Benzaldehyd oder einen anderen aromatischen Aldehyd, so scheiden sich unter Wasseraufnahme sofort feste, meist schön krystallisierende Verbindungen aus, die durch Vereinigung der Sulfide mit den Aldehyden entstehen¹⁾.

1. Lauthsche Reaktion²⁾.

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. 656ff.). Die Besonderheiten der Amingruppe, namentlich ihre größere Reaktionsfähigkeit, lassen indes hier noch einige weitere Methoden der Acylierung zu.

a) Acetylierungsmethoden.

Acetylierung mit Acetylchlorid³⁾ wird nicht sehr häufig vorgenommen. Dehn⁴⁾ arbeitet mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung.

Eine interessante Verwendungsart des Säurechlorids, bei der außerdem konzentrierte Schwefelsäure benutzt wird, beschreibt ein Patent⁵⁾.

Zu der Lösung von 10 Gewichtsteilen Phenylglycinorthocarbonsäure in 30 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat werden allmählich 20 Volumteile Acetylchlorid hinzugefügt und 2—3 Stunden auf 50° erwärmt. Dann wird die Acetylverbindung durch Aufgießen auf Eis abgeschieden.

Mit Essigsäureanhydrid kann man Basen auch in wäßriger Lösung acetylieren⁶⁾. Die zu acetylierende Base wird in der entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure gelöst oder suspendiert oder der Lösung ihres Chlorhydrats Natriumacetat oder Normalkalilauge⁷⁾ zugesetzt und unter Schütteln Essigsäureanhydrid zugefügt. Besonders bewährt sich dies Verfahren bei

¹⁾ Vgl. Schiff, A. **140**, 130 (1866); **210**, 128 (1880).

²⁾ C. r. **111**, 975 (1890).

³⁾ Siehe S. 659. — Über Diacetylieren mit Acetylchlorid siehe S. 922.

⁴⁾ Am. soc. **34**, 1399 (1912). ⁵⁾ DRP. 147 033 (1904).

⁶⁾ 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).

⁷⁾ Pschorr und Massaciu, B. **37**, 2787 (1904).

(primären und sekundären) aromatischen Aminosäuren, deren Alkalisalze mit dem Anhydrid geschüttelt werden¹⁾.

Kühlen ist dabei²⁾ 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. 662 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). — DRP. 71 159 (1893). — Wolff, B. **27**, 972 (1894). — Cohn, B. **33**, 1567 (1900). — Kehrmann, Oulevay und Regis B. **46**, 3715, 3720 (1913) Zinn doppelsalze. — Acetylierung von Phenylhydroxylamin: Bamberger, B. **51**, 636 (1918).

Pollak³⁾ erhitzt das fein zerriebene Chlorhydrat mit der 10—15fachen Menge Anhydrid 5—6 Stunden 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 Salzsäureentwicklung⁴⁾.

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 acetylieren⁵⁾.

Andererseits können beim Acetylieren von aromatischen Aminen unter Schwefelsäurezusatz acetylierte Aminosulfosäuren entstehen⁶⁾.

Tertiäre Benzylamine werden durch Essigsäureanhydrid aufgespalten⁷⁾.

Über die Notwendigkeit, reines Essigsäureanhydrid für empfindliche Substanzen zu verwenden, siehe S. 663. — Speziell salzsäurefreies Anhydrid ist für die Acetylierung von Aminobenzaldehyd erforderlich⁸⁾.

Essigsäureanhydrid und Alkohol wirken, wie Nietzki⁹⁾ gefunden hat, unerwarteterweise in der Kälte nicht aufeinander; beim Vermischen beider Substanzen findet sogar Temperaturerniedrigung statt. Setzt man zu dieser Mischung einen Aminokörper, so acetyliert er sich ganz glatt und fast momentan unter Temperaturerhöhung. Diese Methode gestattet, Aminoderivate, die mit Essigsäureanhydrid, wegen ihrer geringen Löslichkeit, schlecht reagieren, wie z. B. Aminoazobenzol, p-Nitroanilin usw., glatt und bequem zu acetylieren.

¹⁾ Houben, B. **42**, 3191 (1909). — Houben, Schottmüller und Freund, B. **42**, 4489 (1909).

²⁾ DRP. 129 000 (1902). — Beim Arbeiten mit größeren Mengen von Aminosäuren empfiehlt sich Eiskühlung. ³⁾ M. **14**, 407 (1893).

⁴⁾ Franzen, B. **42**, 2465 (1909).

⁵⁾ Nietzki und Benkiser, B. **17**, 707 (1884). — DRP. 92 796 (1897). — Jung-hahn, B. **33**, 1366 (1900). — DRP. 129 000 (1901). — Gnehm, J. pr. (2) **63**, 407 (1901). — Schroeter und Rösing, B. **39**, 1559 (1906).

⁶⁾ Söll und Stutzer, B. **42**, 4539 (1909).

⁷⁾ Tiffeneau und Fuhrer, Ch. Ztg. **35**, 532 (1911).

⁸⁾ Friedländer und Göhring, B. **17**, 457 (1884).

⁹⁾ Ch. Ztg. **27**, 361 (1903). — Lumière und Barbier, Bull. (3) **35**, 625 (1906).

Auch das Acylieren in Pyridinlösung ist hier sehr am Platz¹⁾.

Man kann auf diese Art auch empfindliche Amine, ohne sie isolieren zu müssen, in Form ihrer Salze und Doppelsalze acylieren [Heller und Nötzel²⁾].

Benzoylchlorid in Pyridinlösung kann indessen auch Verdrängungsreaktionen verursachen und mit Ester-, Äther-, Malonsäuremethylengruppe usw. reagieren [Freundler³⁾].

Über Verwendung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäuregas siehe DRP. 147 633 (1904).

Acetylieren unter Zusatz von Chlorzink⁴⁾ hat sich in der Carbazolreihe bewährt: Kehrman, Oulevay und Regis, B. **46**, 3713 (1913).

Über die katalytische Beschleunigung der Acetylierung von Basen durch Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Überchlorsäure, Trichloroessigsäure) siehe Smith und Orton, Proc. **24**, 148 (1908); Soc. **93**, 1242 (1908). — Blanksma, Ch. W. **6**, 717 (1909).

Mischungen von Anhydrid mit mehr oder weniger verdünnter Essigsäure⁵⁾ oder Eisessig allein⁶⁾ werden vielfach benutzt.

Mit selbst stark verdünnter (30—50 proz.) Essigsäure⁷⁾ 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 Verwendung⁸⁾. — Chloressigsäureanhydrid wirkt weit weniger energisch als Essigsäureanhydrid.

Als bestes Verfahren für die Acetylierung mit Chloracetylchlorid hat sich bei den Aminverbindungen die Anwendung von verdünnter Essigsäure⁹⁾ als Lösungsmittel und von Natriumacetat zur Entfernung der Salzsäure erwiesen. Meist war eine Mischung gleicher Volumina Eisessig und gesättigter Lösung des Natriumsalzes geeignet, zuweilen war infolge der Löslichkeitsverhältnisse des Ausgangsmaterials höhere Konzentration oder Zusatz von Aceton erforderlich. Das Verfahren verlief ebensogut bei Anwendung von Benzoylchlorid und Phenylchloracetylchlorid. Bei substituierten aromatischen Harnstoffen half die Anwendung von Chloressigsäure als Lösungsmittel über die sonst bestehenden Schwierigkeiten hinweg¹⁰⁾.

Acetylierung mit Thioessigsäure¹¹⁾.

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:

¹⁾ Walther, J. pr. (2) **59**, 272 (1899). — Doht, M. **25**, 958 (1904). — Freundler, C. r. **137**, 712 (1904). — Bull. (3) **31**, 621 (1904).

²⁾ J. pr. (2) **76**, 59 (1907). ³⁾ Ch. Ztg. **28**, 345 (1904). ⁴⁾ Siehe S. 667.

⁵⁾ 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). ⁶⁾ DRP. 92 796 (1897).

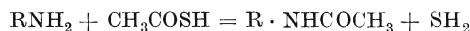
⁷⁾ DRP. 98 070 (1898); 116 922 (1901). — Anilin läßt sich schon durch 15 proz. Essigsäure acetylieren: Tobias, B. **15**, 2868 (1882); Phenylhydrazin durch 7 proz. Essigsäure: Milrath, Z. physiol. **56**, 132 (1908). — Siehe S. 785.

⁸⁾ DRP. 71 159 (1893). — Bistrzycki und Ulfers, B. **31**, 2790 (1898). — Korn-dörfer, Arch. **241**, 449 (1903). — Leuchs und Suzuki, B. **37**, 3313 (1904).

⁹⁾ Benzol als Verdünnungsmittel: Halberkann, B. **54**, 1157 (1921).

¹⁰⁾ Jacobs und Heidelberger, Am. soc. **39**, 1439 (1917).

¹¹⁾ Pawlewski, B. **31**, 661 (1898); **35**, 110 (1902). — Bamberger, B. **35**, 713 (1902).



glatt vonstatten geht und direkt nahezu analysenreine Produkte liefert.

Nach Eibner¹⁾ addieren gewisse sekundäre und tertiäre Aminverbindungen Thioessigsäure unter Bildung von substituierten Aminomercaptanen. — Das Glucosid Morindin wird durch Thioessigsäure hydrolysiert²⁾, die sog. Bandrowskische Base reduzierend acetyliert³⁾.

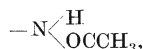
Phenylhydroxylamin wird am Stickstoff acetyliert⁴⁾.

Darstellung der Thioessigsäure⁵⁾.

1 Gewichtsteil gepulvertes Phosphorpentasulfid wird mit $\frac{1}{2}$ 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.

Diacetylierung⁶⁾.

Während im allgemeinen durch die Einwirkung von Acetylierungsmitteln nur eines der beiden typischen Wasserstoffatome primärer Amine substituiert wird:



gelingt es in manchen Fällen sowohl mit Acetylchlorid⁷⁾ als auch mit Essigsäureanhydrid⁸⁾ Diacetylierung zu bewirken.

Dabei spielt die Konstitution der 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 begünstigen⁹⁾.

In manchen Fällen läßt sich

Acetylierung mit Essigsäureester¹⁰⁾

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^{11)] oder intermolekular aus ihrer Verbindung mit einem Alkohol (Phenol) an den Stickstoff treten. So entsteht beim Erhitzen der Acetyl- und}

¹⁾ B. **34**, 657 (1901). ²⁾ Tisza, Diss. Bern (1908), 26.

³⁾ Heiduschka und Goldstein, Arch. **254**, 614 (1916).

⁴⁾ Bamberger, B. **51**, 636 (1918).

⁵⁾ Kekulé und Linnemann, A. **123**, 278 (1862). — Tarugi, G. **25**, I, 271 (1895). — Schiff, B. **28**, 1205 (1895).

⁶⁾ Siehe auch Dubsky, Ch. Ztg. **36**, 677 (1912).

⁷⁾ Kay, B. **26**, 2853 (1893). — Dehn, Am. soc. **34**, 1399 (1912).

⁸⁾ Remmers, B. **7**, 350 (1874). — Ulffers und Janson, B. **27**, 93 (1894). — DRP. 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).

⁹⁾ Hinsberg, B. **38**, 2800 (1905). — Kehrmann und Havas, B. **46**, 350 (1913).

¹⁰⁾ Hjelt, Finska Vetensk. Soc. Öfversigt **29**, I (1887). — Niementowski, B. **30**, 3071 (1897). — Wenner, Diss. Basel (1902), 10. — Traube, B. **43**, 3587 (1910). — Auch Chloressigester. ¹¹⁾ Siehe S. 925.

Benzoylverbindungen des Resacetophenons mit Phenylhydrazin Acetyl- bzw. Benzoylphenylhydrazin. Torrey und Kipper, Am. soc. **30**, 853 (1908). — Siehe auch S. 925.

Nichtacetylierbare Amine

sind ebenfalls beobachtet worden.

Orthonitrobenzylorthonitroanilin läßt sich auf keinerlei Weise acetylieren ¹⁾ und ebensowenig Paranitrobenzylorthonitroanilin ²⁾ und die Imidogruppe des o-Oxybenzylorthonitroanilins ³⁾. Auch 3.5-Dibromanthranilsäurenitril ⁴⁾ reagiert nicht und sehr schwer der 2-Aminoresorcindimethyläther ⁵⁾.

In diesen Fällen ist sterische Reaktionsbehinderung anzunehmen. Sehr interessant ist in dieser Beziehung ⁶⁾ die Nichtacetylierbarkeit des 8-Nitro- α -naphthylamins:



Unverseifbare Acetylgruppen:

Pschorr, B. **31**, 1289, 1291 (1898).

b) Benzoylierungsmethoden ⁷⁾.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid führt bei empfindlichen Aminen leicht zur Verharzung. Wo das Arbeiten nach der Schotten-Baumannschen Methode ⁸⁾ sich auch nicht ausführen läßt, kann man nach Etard und Vila ⁹⁾ 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 lebhaft Reaktion verhindert.

Willstätter und Parnas benzoylieren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart der berechneten Menge Natriumäthylat ¹⁰⁾.

In manchen Fällen kommt man bei Verwendung von Kalilauge zu besseren Ausbeuten als mit Natronlauge ¹¹⁾.

Als Verdünnungsmittel empfiehlt sich Benzol ¹²⁾. Durch Erhitzen mit Benzoesäure allein werden die Benzoylderivate der Diamin anthrachinone erhalten ¹³⁾.

Benzoesäureanhydrid ¹⁴⁾ empfiehlt sich namentlich in solchen Fällen, wo eine flüssige Base zur Verwendung gelangt, in der das Anhydrid sich lösen kann ¹⁵⁾. Manchmal ist Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr notwendig ¹⁶⁾.

Witt und Dedichen ¹⁷⁾ empfehlen mit Benzoesäureanhydrid, Natrium-

¹⁾ Paal und Kromschröder, J. pr. (2) **54**, 265 (1896).

²⁾ Paal und Benker, B. **32**, 1251 (1899).

³⁾ Paal und Härtel, B. **32**, 2067 (1899). — Siehe auch S. 978.

⁴⁾ Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 938 (1903).

⁵⁾ Kauffmann und Franck, B. **40**, 4006 (1907).

⁶⁾ Smith, Soc. **89**, 1505 (1905). ⁷⁾ Siehe S. 683 ff.

⁸⁾ Einwirkung auf tertiäre cyclische Basen: Reißert, B. **38**, 1603 (1905).

⁹⁾ C. r. **135**, 699 (1902). — Biehringer und Busch, B. **36**, 139 (1903), verwenden gelöschten Kalk. ¹⁰⁾ B. **40**, 3978 (1907).

¹¹⁾ Schultze, Z. physiol. **29**, 474 (1900).

¹²⁾ Franzen, B. **42**, 2465 (1909).

¹³⁾ DPA. W 37 544 (1912); W 24 777, Kl. 22b (1915).

¹⁴⁾ Urano, Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. **9**, 183 (1907).

¹⁵⁾ Curtius, B. **17**, 1663 (1884). — Bichler, B. **26**, 1385 (1893).

¹⁶⁾ Likiernik, Z. physiol. **15**, 118 (1891). ¹⁷⁾ B. **29**, 2954 (1896).

acetat und Eisessig zu kochen. Dasselbe Verfahren wenden Scheiber und Brandt zur N-Benzoylierung des 1.2-Aminonaphthols an¹⁾.

Substanzen, die gegen Mineralsäuren und Alkali empfindlich sind, kocht Heller²⁾ mit Benzoesäure, benzoesaurem Natrium und Benzol am Rückflußkühler.

Über die Anwendung von Natriumbicarbonat³⁾ siehe S. 685. — Dieses Verfahren empfiehlt sich speziell auch für die Benzoylierung der Eiweißkörper⁴⁾. — Mohr und Geis mußten zur Benzoylierung der Aminoisobuttersäure Kaliumbicarbonat anwenden⁵⁾. — Natriumacetat wird in einem Patent benutzt⁶⁾. Auch Magnesiumoxyd wird empfohlen⁴⁾.

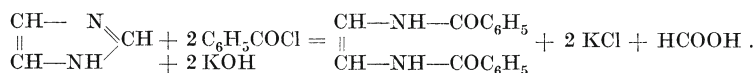
Besonders vorsichtig verfährt Ehrlich⁷⁾:

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 Natriumbicarbonatlösung 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 eintritt⁸⁾, oft schon in der Kälte.

So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Monoalkylfluoridine, beim Kochen mit Benzoesäureester mehr oder weniger rasch in Benzoylderivate verwandelt zu werden, während sich Diphenylfluoridin aus diesem Lösungsmittel unverändert umkrystallisieren läßt.

Benzoylchlorid und Lauge spalten⁹⁾ die in α - oder β -Stellung substituierten alkylhomologen Imidazole¹⁰⁾ nach der Gleichung:



Durch einen in α -Stellung befindlichen Alkylrest wird die Aufspaltung sehr erschwert¹¹⁾. Tertiäre Imidazole und Imidazolderivate, die in der Seitenkette eine freie Carboxylgruppe tragen, bleiben unverändert¹²⁾.

¹⁾ J. pr. (2) **78**, 93 (1908). ²⁾ B. **37**, 3113 (1904).

³⁾ Ferner: Pauly, B. **37**, 1397 (1904). — Dieckmann, B. **38**, 1659 (1905). — E. Fischer, B. **39**, 539 (1906). — Guggenheim, Z. physiol. **88**, 282 (1913).

⁴⁾ 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 $\frac{n}{10}$ -Lauge (a. a. O. S. 307). ⁵⁾ B. **41**, 798 (1908).

⁶⁾ DRP. 240 827 (1912). — Witt und Schmitt verwenden Natriumacetat für die Einführung des Benzolsulfosäurerestes: B. **27**, 2370 (1894). ⁷⁾ B. **37**, 1827 (1904).

⁸⁾ Kehrman 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.

⁹⁾ Man kann aber durch sehr vorsichtiges Arbeiten [Benzoylchlorid in Ligroinlösung: Bamberger und Berlé, oder ätherischer resp. benzolischer Suspension: Gerngroß, B. **46**, 1913 (1908)] Benzoylderivate darstellen. — Siehe auch Wolff, A. **394**, 66 (1912); **399**, 297 (1913).

¹⁰⁾ Bamberger und Berlé, A. **273**, 342 (1893). — Windaus und Knoop, B. **38**, 1169 (1905). — Windaus und Vogt, B. **40**, 3692 (1907). — Windaus, B. **42**, 761 (1909). — Isovalerylchlorid: Windaus, Dörries und Jensen, B. **54**, 2746 (1921).

¹¹⁾ Bamberger und Berlé, A. **273**, 349 (1893). — Kym und Ratner, B. **45**, 3238 (1912).

¹²⁾ Pinner und Schwarz, B. **35**, 2448 (1902). — Fränkel, Beitr. z. chem. Physiol.

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). — Heller und Jacobsohn, B. **54**, 1110 (1921).

p-Nitrobenzoylchlorid¹⁾ wird speziell für die Acylierung von Histidin empfohlen²⁾.

Nicht benzoylierbare Amine. Der Fall³⁾, 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 Indigo⁴⁾, von Tetrabenzoyltetrahydroindanthren aus Indanthren⁵⁾].

Schmelzpunkte der benzoylierten Aminosäuren. Die Schmelzpunkte mancher Benzoylderivate, wie des Benzoylornithins⁶⁾ und des inaktiven Benzoyllysins⁷⁾, zeigen keine bestimmten Werte. (Siehe hierzu E. Fischer a. a. O.)

Unterscheidung von O- und N-acylierten Substanzen gelingt nach Herzig und Tichatschek⁸⁾ 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.

Wanderungen des Acyls vom Sauerstoff zum Stickstoff oder auch umgekehrt sind von Auwers⁹⁾ und seinen Schülern bei den Derivaten des o-Oxybenzylamins, des o-Oxybenzylhydrazins, der Phenylhydrazone von o-Oxyaldehyden und o-Oxybenzylketonen, von Salicylamid¹⁰⁾ usw. in großer Zahl eingehend studiert worden. Auch bei den aliphatischen Aminoalkoholen und Aminoketonen ist die Verschiebung des Acyls von Sauerstoff zu Stickstoff und umgekehrt von Gabriel¹¹⁾ systematisch und in Zusammenhang mit der

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); **52**, 2305 (1919). — Siehe ferner Windaus, Dörries und Jensen, B. **54**, 2745 (1921). ¹⁾ Curtius, J. pr. (2) **94**, 93, 114 (1917).

²⁾ Pauly, Z. physiol. **64**, 75 (1910).

³⁾ Salomonson, Rec. **6**, 16 (1887). — Likiernik, Z. physiol. **15**, 418 (1891).

⁴⁾ Heller, B. **36**, 2764 (1903). ⁵⁾ Scholl und Berblinger, B. **40**, 395 (1907).

⁶⁾ Jaffé, B. **11**, 408 (1878). — Schulze und Winterstein, Z. physiol. **26**, 6 (1898). — E. Fischer, B. **34**, 463 (1901).

⁷⁾ E. Fischer und Weigert, B. **35**, 3777 (1902). ⁸⁾ B. **39**, 268, 1557 (1906).

⁹⁾ A. **332**, 159 (1904); **359**, 336, 360 (1908); **364**, 147 (1908); **365**, 278 (1909); **369**, 209 (1909). — B. **37**, 2249, 3903, 3905, 3929 (1904); **38**, 3256 (1905); **40**, 3506 (1907); **41**, 403, 415 (1908); **47**, 1297 (1914). — Vgl. auch Paal und Bodewig, B. **25**, 2961 (1892). — Willstätter und Veraguth, B. **40**, 1432 (1907). — Tschunke, Diss. Breslau (1909). — Löffler und Remmler, B. **43**, 2057 (1910). — E. Fischer, Bergmann und Lipschitz, B. **51**, 52 (1918). — Raiford, Am. soc. **41**, 2068 (1919) Orthoaminophenole.

¹⁰⁾ Titherley und Mitarbeiter, Soc. **87**, 1207 (1905); **89**, 1318 (1906); **91**, 1419 (1907); **95**, 908 (1909); **97**, 200 (1910); **99**, 866 (1911). — Proc. **21**, 288 (1905).

¹¹⁾ B. **22**, 2222 (1889); **23**, 2497 (1890); **24**, 3213 (1891); **32**, 967 (1899). — A. **409**, 305 (1915).

Bildung heterocyclischer Ringe (Oxazol, Oxazolin, Pentoxazol) untersucht worden.

Auch ein Beispiel für die Wanderung von Stickstoff zu Stickstoff ist von Widman¹⁾ bei dem Acetylderivat des o-Aminobenzylanilins beobachtet worden.

Noch empfehlenswerter als die Benzoylierung ist nach Baum²⁾ 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. Das Reaktionsprodukt scheidet sich zunächst als breiige Masse ab, die beim Reiben und Abkühlen erstarrt. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, regulären Prismen und schmilzt bei 87°. Die Ausbeute beträgt 80% 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) zugegeben und stets erst eine neue Menge zugefügt, 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 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.

Es ist übrigens nicht notwendig, den großen Überschuß von 3 Molekülen Säurechlorid anzuwenden; in einem anderen Versuch wurden mit nur $1\frac{3}{4}$ Molekülen 95% der theoretischen Ausbeute erhalten.

5 g Asparagin werden mit 25 g Natriumbicarbonat in 40 ccm Wasser suspendiert und nach und nach 12 g Säurechlorid zugegeben.

Die Reaktion verläuft unter starker Kohlendioxydentwicklung und ist in etwa einer Stunde beendet. Man fällt mit überschüssiger Salzsäure und wäscht zur Entfernung der Brenzschleimsäure mehrmals mit kaltem Alkohol. Die Ausbeute beträgt 96% der theoretischen. Das Furoylasparagin krystallisiert aus Wasser in farblosen, schön ausgebildeten, vierkantigen Prismen vom Smp. 172—173°. Es ist unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

¹⁾ J. pr. (2) 47, 343 (1893).

²⁾ Siehe S. 700.

d) Benzol-(Toluol-)sulfochlorid¹⁾.

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 entstehen. 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 Benzolsulfo-Gruppe stark saure Eigenschaften erhält.

Auf dieses Verhalten läßt sich ein einfacher Konstitutionsnachweis für Stickstoffbasen gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Produkt (es genügen einige Zentigramme) mit mäßig starker Kalilauge (ca. 12 Proz., etwa 4 Moleküle) und mit Benzolsulfochlorid ($1\frac{1}{2}$ —2fache theoretische Menge). Nach 2—3 Minuten ist die größte Menge des Sulfochlorids verschwunden. Man erwärmt, 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 kristallisierter Form, ausfallen läßt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung eines Gemenges primärer, sekundärer und tertiärer Basen²⁾. 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 tertiäre Base mit Wasserdampf 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.

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, A. **398**, 98 (1913), empfehlen die Verwendung des p-Toluolsulfochlorids [B. **51**, 978 (1918)] nicht nur wegen seines geringeren 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 Flaman, 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 Sulfochlorid zu dem Amin.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160°, mit Eisessig-Schwefelsäure auf 120°¹⁾ oder mit konzentrierter Schwefelsäure bei tagelangem Stehen in der Kälte²⁾ 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. Gewicht 1.725 mit ca. 80% H₂SO₄) bei 135—150° [dreifacher Überschuß an Säure, höchstens halbstündiges Erhitzen³⁾]. Als Nebenprodukte entstehen 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 anderen 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 Sulfochlorid⁴⁾. 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 können⁵⁾.

Nach Solonina⁶⁾ entstehen 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 sekundärer Basen vortäuschen können. Als Basen, die geeignet erscheinen, in dieser Weise anormal zu reagieren, führt Solonina Benzylamin, Isobutylamin, n-Butylamin, Isoamylamin, Anilin, m-Xylidin, n-Heptylamin an; von Bamberger⁷⁾ 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 (1½—2 Mol.) entweder gar keine oder nur ganz geringe Mengen alkaliunlösliches Produkt, und weiter gehen die Dibenzolsulfonamide beim Kochen mit starker (25—30 proz.) Kalilauge anscheinend allgemein in die Monobenzolsulfonamide über.

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 am Rückflußkühler.

¹⁾ Ullmann, A. 327, 110 (1903).

²⁾ Schroeter und Eisleb, A. 367, 157 (1909).

³⁾ Witt und Uerményi, B. 46, 297 (1913).

⁴⁾ Einwirkung auf aliphatische Aminosäuren: Ihrfeld, B. 22, R. 692 (1889). — Hedin, B. 23, 3197 (1890). — E. Fischer, B. 33, 2380 (1900); 34, 448 (1901). — E. Fischer und Bergmann, A. 398, 97 (1913).

⁵⁾ Hinsberg, A. 265, 178 (1891). — Ullmann und Bleier, B. 35, 4274 (1902). — Johnson, Am. 35, 54 (1906). — E. Fischer und Bergmann, A. 398, 118 (1913). — Siehe auch Knoop und Landmann, Z. physiol. 89, 159 (1914).

⁶⁾ Russ. 29, 405 (1897); 31, 640 (1899). — Marekwald, B. 32, 3512 (1899); 33, 765 (1900). — Duden, B. 33, 477 (1900). — Willstätter und Lessing, B. 33, 557 (1900).

⁷⁾ B. 32, 1804 (1899).

Eine zweite Unvollkommenheit der Benzolsulfochloridmethode basiert auf dem Umstand, daß die Benzolsulfonamide der primären fetten sowie der hydrierten cyclischen Basen etwa von C₇ 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 weiteres an ihrer Löslichkeit erkannt werden können, in fester Form dargestellt und analysiert werden; eine immerhin zeitraubende und nicht ganz einfache Operation¹⁾. 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 $\frac{1}{2}$ 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 2—3 Minuten 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 Anthrachinonsulfonamid ab. Das Sulfonamid wird auf dem Filter mit warmem Wasser ausgewaschen und, falls es gefärbt ist, was auf Verunreinigungen der Base hindeutet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ein Teil (etwa 0.05 g) des direkt oder durch Krystallisation erhaltenen Produkts wird, evtl. noch feucht, in der eben zureichenden Menge heißem Alkohol gelöst, wobei eine farblose oder kaum merklich strohgelb gefärbte Flüssigkeit entsteht. Fügt man 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 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 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 Substan-

¹⁾ 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.

zen, wie Diphenylamin — mit letzterem reagiert Anthrachinonsulfochlorid nur schwierig —, ausgeschlossen.

Darstellung von β -Anthrachinonsulfochlorid¹⁾. Technisches anthrachinonsulfosaures Natrium wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und ein Gemisch gleicher Moleküle davon und von Phosphor-pentachlorid am aufsteigenden Kühler im Ölbad auf 180° erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig; dann wird sie noch 3—4 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Man destilliert hierauf das Phosphoroxychlorid ab, kocht die zurückbleibende gelbe Masse mit Wasser aus und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol. Schwach gelbe Blättchen, Smp. 193°.

f) β -Naphthalinsulfochlorid²⁾.

Von außerordentlicher Bedeutung für die Isolierung der Oxyamino-säuren und der komplizierteren Verbindungen vom Typus des Glycylglycins³⁾ und von einfacheren 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—1½ 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 20proz. Alkohol umkrystallisiert werden; in Äther und absolutem Alkohol pflegen die Naphthalinsulfoderivate leicht löslich zu sein.

Zur Darstellung des β -Naphthalinsulfochlorids⁵⁾ werden auf 1 Molekül naphthalinsulfosaures Natrium 1½ Moleküle Phosphor-pentachlorid 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 β -Naphthalinsulfosäure kann⁶⁾ bei der Isolierung und Erkennung der Aminosäuren Irrtümer veranlassen, da es wegen

¹⁾ Houll, 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), 16. — B. **39**, 539 (1906); **40**, 3547 (1907). — Kempe, Diss. Berlin (1907), 28. — Ellinger und Flaman, Z. physiol. **55**, 23 (1908). — Hirayama, Z. physiol. **59**, 285 (1909). — Abderhalden und Funk, Z. physiol. **64**, 436 (1910). — Abderhalden und Wybert, B. **49**, 2469, 2470 (1916).

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). — Bergell, Z. physiol. **97**, 260 (1916); **104**, 182 (1919).

⁵⁾ Otto, Rösing und Tröger, J. pr. (2) **47**, 95 (1893). — Krafft und Roos, B. **25**, 2255 (1892). ⁶⁾ E. Fischer, B. **39**, 4144 (1906).

seiner Schwerlöslichkeit in Wasser¹⁾ und Salzsäure (von der es nicht zersetzt wird) aus konzentrierteren Lösungen mit ausfällt.

Von den Verbindungen der Aminosäuren ist es durch den mangelnden Stickstoffgehalt und die Unlöslichkeit in Äther zu unterscheiden.

Die β -Naphthalinsulfoderivate geben öfters bei der Elementaranalyse unbefriedigende Resultate²⁾.

Johnson und Ambler³⁾ empfehlen an Stelle der aromatischen Sulfochloride die aliphatischen, speziell das

g) Benzylsulfochlorid $C_6H_5CH_2SO_2Cl$.

Die Hydrolyse der Sulfonamide erfolgt hier glatt mit starker Salzsäure bei 130—150°.

h) Phenylisocyanat⁴⁾

reagiert mit primären und sekundären Aminen direkt⁵⁾, ebenso, schon in der Kälte, mit Aminosäureestern⁶⁾. Aminosäuren müssen dagegen nach der Schotten-Baumannschen Methode zur Einwirkung gebracht werden⁷⁾.

Äquimolekulare Mengen der Aminosäure und festen Ätznatrons werden in Wasser gelöst. Man verwendet auf einen Teil Säure 8—10 Teile Wasser. Man gibt 1 Molekül Phenylisocyanat hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden des Isocyanatgeruchs, evtl. unter Kühlung.

Nach beendeter Einwirkung erhält man eine klare Lösung des Salzes der Ureidosäure. Zuweilen sind in der Flüssigkeit geringe Mengen Diphenylharnstoff suspendiert, der aber nur bei Anwendung eines Überschusses von Ätzkali in größerer 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 Aminozucker⁸⁾ lassen sich in gleicher Weise zu einer Phenylpseudoharnsäure kombinieren und ebenso reagieren die Aminophenole leicht in alkalischer Lösung.

Allerdings bleibt die Reaktion hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffs stehen, es wird vielmehr auch bei einem Teil des Produkts die phenolische Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen⁹⁾.

Auch die Peptone liefern in wäßrig-alkalischer Lösung Phenylureido-peptone¹⁰⁾.

Herzog¹¹⁾ löst 1.46 g Lysinchlorid in Wasser und titriert mit Normalkalilauge. Um schwach alkalische Reaktion zu erzielen, waren 6.5 ccm Lauge

¹⁾ Namentlich bei Gegenwart von Chlornatrium oder Natriumsulfat: Cooke, Soc. ind. **40**, 56 (1921).

²⁾ E. Fischer, B. **36**, 2106 (1903); **40**, 3548 (1907).

³⁾ Am. soc. **36**, 372 (1914). ⁴⁾ Siehe S. 703.

⁵⁾ Einwirkung auf Diamine: Löwy und Neuberg, Z. physiol. **43**, 355 (1904).

⁶⁾ E. Fischer, B. **36**, 543 (1903).

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), 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).

⁹⁾ E. Fischer, B. **33**, 1701 (1900). ¹⁰⁾ Paal, B. **27**, 970, Anm. (1894).

¹¹⁾ Z. physiol. **34**, 525 (1902). — E. Fischer und Weipert, B. **35**, 3777 (1902).

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 30 proz. Salzsäure ein Molekül Wasser und geht in ein Hydantoin über.

Zur Darstellung der Verbindung aus Phenylisocyanat und Oxypyrrolidin- α -carbonsäure¹⁾ wird eine 10 proz. wäßrige Lösung der Oxyaminosäure mit der für $1\frac{1}{4}$ 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) Naphthylisocyanat²⁾

haben Neuberg und Manasse empfohlen³⁾.

Es ist flüchtig, 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. Es genügt, das Gemisch mehrmals im verschlossenen Gefäß (Stöpsel lüften!) 3—4 Minuten mit der Hand zu schütteln und darauf $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ruhig stehen zu lassen. Man filtriert dann vom ganz unlöslichen Dinaphthylharnstoff, 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, angezeigt⁴⁾.

k) Carboxäthylisocyanat

führt aminartige Verbindungen ebenfalls in schwerlösliche, gut krystallisierende Allophansäureester über [Diels und Wolff⁵⁾].

Zur Analyse genügt hier eine Äthoxylbestimmung.

Die Reaktionen mit den verschiedenen aminartigen Verbindungen lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

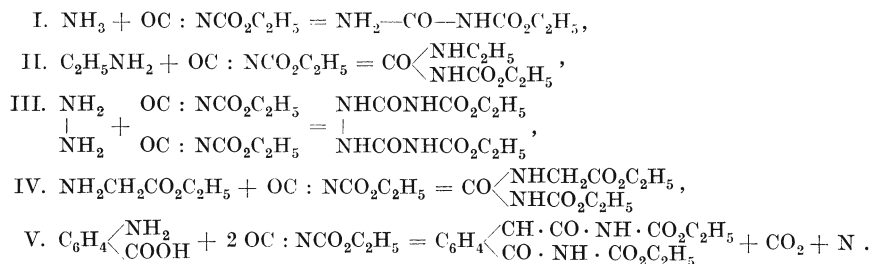
¹⁾ E. Fischer, B. **35**, 2663 (1902).

²⁾ Zu beziehen von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

³⁾ 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 Kanský, Bioch. **20**, 445 (1909). — Siehe auch S. 706.

⁴⁾ Neuberg und Rosenberg, Bioch. **5**, 456 (1907).

⁵⁾ B. **39**, 686 (1906). — Diels und Jacoby, B. **41**, 2392 (1908). — Siehe S. 707.



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.

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 trockenem 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.

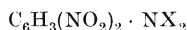
l) 1.2-Naphthochinon - 4 - sulfosäure¹⁾

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**, 929. — Sachs und Craveri, B. **38**, 3685 (1905). — Sachs und Berthold, Z. Farb. Ind. **6**, 141 (1907).

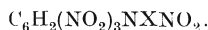
m) α - Dinitrobrombenzol

hat Van Romburgh²⁾ 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, evtl. nach Wasserzusatz, fallen die gelben Krystalle des entstandenen Produkts:



aus. Ammoniak reagiert nicht mit diesem Reagens. Kocht man die Produkte — sofern das Amin der Fettreihe angehört — mit rauchender Salpetersäure, so erhält man charakteristische Trinitronitramine der Formel:



n) Dinitrochlorbenzol

haben Nietzki und Ernst³⁾ benutzt. Man arbeitet in alkoholischer Lösung unter Zusatz äquivalenter Mengen Natriumacetat. Es ist auch in der Chinolinreihe gut verwendbar⁴⁾.

¹⁾ S. 852. ²⁾ Rec. **4**, 189 (1885). Schöpf, B. **22**, 900 (1889).

³⁾ B. **23**, 1852 (1890). — Reitzenstein, J. pr. (2) **68**, 251 (1903). — Küchel, Diss. Gießen (1909), I. ⁴⁾ Meigen, J. pr. (2) **77**, 472 (1908).

Auch mit

o) Pikrylchlorid¹⁾

entstehen 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. 960.

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). — DRP. 246 871 (1912). — Neuberg und Oertel, Bioch. **60**, 491 (1914).

6. Verhalten gegen Metaphosphorsäure²⁾.

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.

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-alkalischer Metaphosphorsäure versetzt; die primären Basen, Diamine und die oben bezeichneten Diimide werden als Metaphosphate gefällt, während die anderen Basen in Lösung bleiben. Aus den Metaphosphaten können die Basen nach bekannten Methoden freigemacht werden.

7. Farbenreaktionen mit Nitroprussidnatrium³⁾.

Aliphatische Amine geben mit Nitroprussidnatriumlösung nach Zusatz von Brenztraubensäure veilchenblaue Färbung, die auf Essigsäurezusatz in Blau umschlägt und dann rasch verschwindet (Simon).

¹⁾ Turpin, Soc. **59**, 714 (1881).

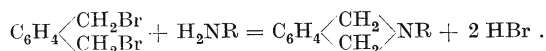
²⁾ Schlömann, B. **26**, 1023 (1893); Orthophosphorsäure gibt ähnliche, aber nicht so scharfe Resultate. — DRP. 71 328 (1896).

³⁾ Simon, C. r. **125**, 536 (1898). — Rimini, Annali Farmacoterap. e Ch. (1898), 193.

Mit Aceton und primären Aminen entsteht durch Nitroprussidnatrium rotviolette Färbung, sekundäre und tertiäre Amine färben höchstens orangerot (Rimini). Andere Ketone und Aldehyde geben mit primären Aminen keine Färbung.

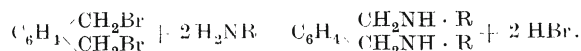
8. Verhalten gegen o-Xylylbromid¹⁾.

Primäre aliphatische Amine reagieren unter Bildung von am Stickstoff alkylierten Derivaten des Xylylenimins (Dihydroisindols). Die entstehenden Verbindungen sind destillierbare Flüssigkeiten von basischem Charakter:



Primäre aromatische Amine, deren 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:



Primäre aromatische Amine mit zwei zur Amingruppe orthoständigen Substituenten reagieren im Gegensatz zu allen bisher angeführten Aminen in der Kälte überhaupt nicht mit o-Xylylbromid. Bei längerem Erwärmen tritt Zerstörung des Xylylbromids unter Bildung von bromwasserstoffsäurem Amin ein.

Ein ganz ähnlicher Einfluß der Konstitution auf die Ringbildung, wie er bei der Einwirkung von o-Xylylbromid 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).

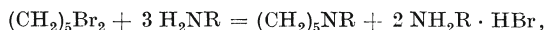
Darstellung des o-Xylylbromids²⁾. 50 g reines Orthoxylyl werden in eine mit langem Rückflußkühler verbundene geräumige, tubulierte Retorte gebracht und im Ölbad auf 125—130° erwärmt. Durch einen Tropftrichter läßt man sehr langsam 160 g Brom einfließen. Ströme von Bromwasserstoff entweichen, aber die 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 stehengelassen. Die erstarrte Krystallmasse wird dann auf eine Tonplatte geschmiert und so nahezu farblos und genügend rein für die Verwendung erhalten. Die Ausbeute beträgt 85—90%. Zur vollständigen Reinigung wäscht man mit Chloroform und krystallisiert 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 bromwasserstoffsäurem 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.

¹⁾ Scholtz, B. **31**, 444, 627, 1154, 1700, 1707 (1898). — Scholtz und Wolfrum, B. **43**, 2304 (1910). ²⁾ Perkin, Soc. **53**, 5 (1888).

9. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan¹⁾.

Primäre Amine liefern, wenn sich am Stickstoff eine offene Kette, ein hydrierter Kohlenstoffring, ein heterocyclischer Ring oder ein nicht in *o*-Stellung substituierter Benzolring befindet, tertiäre Piperidine:



die basische Eigenschaften besitzen und durch Destillation gereinigt werden können.

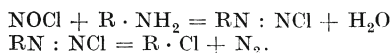
Nur wenn der Benzolkern in *o*-Stellung zur Aminogruppe einen oder zwei Substituenten trägt, erfolgt die Bildung von Pentamethyldiaminderivaten²⁾:



Einwirkung von Trimethylenbromid und von Dibrom-1.4-pentan auf primäre und sekundäre Amine: Scholtz und Friemehl, B. **32**, 848 (1899). — Scholtz, B. **32**, 2251 (1899).

10. Einwirkung von Nitrosylchlorid³⁾.

Nitrosylchlorid wirkt auf primäre Amine der Fettreihe nach den Gleichungen:



Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Alkylchlorid bilden sich noch Salze des reagierendenamins. Ungesättigte Amine geben keine eindeutigen Resultate. In geringem Maß findet auch (beim Iso- und Pseudobutylamin) Isomerisation statt, die bei den Diaminen⁴⁾, welche im übrigen ganz ähnlich wie die Monoamine reagieren, in größerem Maßstab zu konstatieren ist.

Zu der in wasserfreiem Äther, Toluol oder Xylol gelösten, auf -15 bis -20° abgekühlten Base wird eine ebenfalls gekühlte Lösung von Nitrosylchlorid unter Schütteln so lange langsam zugegeben, bis die Flüssigkeit gegen Lackmus sauer reagiert. Dann versetzt man mit Wasser, trennt die wäßrige Schicht, die das Chlorhydrat desamins 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 Nitrosylchlorid⁵⁾.

Ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (1.42) und 4 Vol. Salzsäure (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 gewissen Menge von gut gekühltem, trockenem Äther, Toluol od. dgl. auffängt.

¹⁾ Braun, B. **41**, 2157 (1908).

²⁾ Scholtz und Wassermann, B. **40**, 852 (1907).

³⁾ Solonina, Russ. **30**, 431 (1898). ⁴⁾ Solonina, Russ. **30**, 606 (1898).

⁵⁾ Tilden, Soc. (2) **12**, 630 (1874). — Girard und Pabst, Bull. (2) **30**, 531 (1878).

11. Einwirkung von salpetriger Säure¹⁾.

Auf primäre Amine²⁾ der Fettsreihe wirkt salpetrige Säure unter Bildung der entsprechenden Alkohole³⁾. In der aromatischen Reihe tritt entweder Bildung von Diazokörpern oder unter anderen Versuchsbedingungen von Kohlenwasserstoffen, Phenolen oder Phenoläthern ein (siehe S. 1025 ff.).

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine der Pyridinreihe siehe S. 955.

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 Zimmertemperatur⁴⁾, oder mit Silbernitrit und der berechneten Menge Salzsäure [Chlorhydrat der Base⁵⁾].

Wenn auch die Reaktion in der Regel bei den primären Aminen normal verläuft, so entstehen doch manchmal neben dem primären Alkohol als Neben- oder Hauptprodukt sekundäre⁶⁾ oder tertiäre⁷⁾ 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 Azelainketon⁸⁾.

Ebenso können aber auch Ringverengungen erfolgen: Cyclobutylamin z. B. geht in Trimethylenalkohol über⁹⁾.

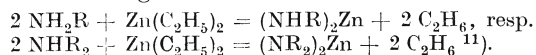
Die am Ringstickstoff heterocyclischer Komplexe haftende Amingruppe wird unter korrespondierenden Bedingungen als Stickoxydul abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt: Bülow und Klemann, B. **40**, 4750 (1907).

Bildung von Diazosäureestern aus α -Aminofettsäureester: S. 965.

In Polypeptiden wird durch salpetrige Säure teilweise auch die Imino- gruppe, vielleicht nach vorhergehender Hydrolyse, angegriffen¹⁰⁾.

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:



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 ersteren Fall mit Kohlenstoff, im letzteren mit Stickstoff in Bindung. Hierdurch können ali-

¹⁾ Siehe auch Neogi, Ch. News **111**, 255 (1915).

²⁾ Über Nitrite primärer Basen siehe Wallach, A. **353**, 318 (1907).

³⁾ A. W. Hofmann, A. **75**, 362 (1850). — Linnemann, A. **144**, 129 (1867).

⁴⁾ Benzoylmithin: Sörensen, B. **43**, 646 (1910).

⁵⁾ Menthylamin: E. Müller, Diss. Leipzig (1908), 16, 18.

⁶⁾ V. Meyer und Forster, B. **9**, 535 (1876). — V. Meyer, Barbieri und Forster, B. **10**, 132 (1877).

⁷⁾ Freund und Lenze, B. **24**, 2050 (1891). — Freund und Schönfeld, B. **24**, 3350 (1891). — Henry, C. r. **145**, 899 (1907).

⁸⁾ Demjanow, C. **1903**, I, 828; **1904**, I, 1214. — B. **40**, 4393 (1907). — Wallach, A. **353**, 318 (1907). — Nachr. K. Ges. Wiss., Göttingen **1907**, S. 65. — A. **414**, 229 (1917).

⁹⁾ Demjanow, B. **40**, 4961 (1907).

¹⁰⁾ E. Fischer und Kölker, A. **340**, 178 (1905). — Siehe auch Curtius und Thompson, B. **39**, 3405 (1906).

¹¹⁾ Frankland, Phil. Mag. I, **15** (1857). Gal. Bull. (2) **39**, 582 (1883).

phatische und aromatische Amine unterschieden werden [Beilstein und Wiegand¹⁾].

Analog wirkt Sulfurylchlorid [Behrend²⁾].

Überführung der primären Amine in Nitrile: Dumas und Malagutti, Leblanc, **64**, 333 (1847). — Michaelis und Siebert, **274**, 312 (1893).

Weitere Reaktionen der primären Amine siehe S. 981ff.

Reaktionen der Diamine siehe S. 955 und 970ff.

Einwirkung von Dinitrobenzaldehyd: Sachs und Brunetti, **B. 40**, 3230 (1907).

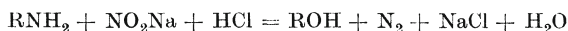
B. Quantitative Bestimmung der primären Amingruppe.

Bei der Bestimmung der primären Amingruppe hat man im allgemeinen verschiedene Methoden anzuwenden, je nachdem ein aliphatisches oder ein aromatisches Amin vorliegt. — Titration der Amine S. 945.

I. Bestimmung aliphatischer Amingruppen.

a) Mittels salpetriger Säure.

Aliphatische Amine werden durch salpetrige Säure nach der Gleichung:



unter Abgabe ihres Stickstoffs in Carbinolderivate verwandelt.

Den entwickelten Stickstoff quantitativ zu bestimmen, haben zuerst Sachse und Kormann³⁾ unternommen, welche die Reaktion in einer Stickoxydatmosphäre vornahmen und dieses Gas dann durch Ferrosulfatlösung absorbierten.

Viel bequemer ist folgendes

Verfahren von Hans Meyer⁴⁾.

Die in 15 ccm verdünnter Schwefelsäure oder n-Salzsäure (3 Mol.) gelöste Substanz befindet sich in einem mit dreifach durchbohrtem Kork verschlossenen 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 gebogenen Ansatzrohrs an einen Liebig'schen Kaliapparat angefügt, der mit 3 proz., mit etwa 1 g Soda versetzter Kaliumpermanganatlösung⁵⁾ 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 (1.4), zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt.

¹⁾ B. **16**, 1264 (1883).

²⁾ A. **222**, 118 (1883). — Franchimont, *Rec.* **3**, 417 (1884).

³⁾ Landw. V.-St. **17**, 95 321 (1870). — Z. anal. **14**, 380 (1875). — Kern, Landw. V.-St. **24**, 365 (1877). — Böhrer, Landw. V.-St. **29**, 247 (1882). — Z. anal. **21**, 212 (1882). — Siehe auch Campani, *G.* **17**, 137 (1887). — Euler, *A.* **330**, 287 (1903). — Brown und Millar, *Trans. Guiness. Research. Lab.* **1**, 29 (1903).

⁴⁾ Anleitung z. quant. Best. d. org. Atomgruppen. Springer, Berlin **1897**, 8; 2. Aufl. **1904**, 129. — E. Fischer, *A.* **340**, 177 (1905).

⁵⁾ Vielleicht noch besser 10—15 ccm 12 proz. Salpetersäure, in der 10 g Chromsäure gelöst sind. Böhrer, *Z. anal.* **22**, 23 (1883).

Durch den Apparat streicht ein langsamer Kohlendioxidstrom, den man nach Blau¹⁾ völlig rein und luftrein aus sehr konzentrierter Pottaschelösung (1.45—1.5) durch Eintröpfeln in 50 proz. Schwefelsäure (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 Stickstoffentwicklung wird evtl. durch Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt und zur Vollendung der Reaktion schließlich noch mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser nachgespült.

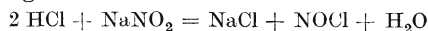
Das Rohr des Scheidetrichters ist am Ende ausgezogen und nach aufwärts gebogen. Es reicht bis unter das Niveau der Flüssigkeit und wird vor Beginn des Versuchs mit destilliertem Wasser gefüllt.

Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde über Kalilauge, dann 12 Stunden über Ferrosulfatlösung stehengelassen.

Methode von Staněk²⁾.

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:



entsteht und im wesentlichen Nitrosylchlorid enthält.

Zur Darstellung des Reagens geht man folgendermaßen vor: Ein bestimmtes Volumen konzentrierter Salzsäure wird, in einem zylindrischen Glas, mit einem Tropftrichter, dessen Rohr bis an den Boden reicht und zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, abgeschlossen. In den Trichter gießt man $\frac{1}{5}$ 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 beendeter Reaktion gießt man die Flüssigkeit vom Kochsalz ab und bewahrt sie in einer gut verschließbaren Flasche. Sie entwickelt in der Kälte nur sehr langsam Stickoxyd und läßt sich mehrere Tage 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 beendet. Bei der Reaktion entstehen nur geringe Mengen Stickoxyd, in keinen Fall mehr als 40—50 ccm. Zur Ausführung der Bestimmung dient folgender Apparat (Fig. 328).

Der Zersetzungskolben *a* von etwa 80 ccm Inhalt ist mit einem eingeschlifenen Glasstöpsel, in dem zwei Röhren eingeschmolzen sind, verschlossen. Die eine Röhre *b* am oberen Ende dient zum Ableiten der Gase, die zweite *c* reicht

¹⁾ Siehe S. 229. — Man kann auch einen nach Pregl vorgerichteten Kippchen Apparat benutzen. Siehe S. 236. ²⁾ Z. physiol. **46**, 263 (1905).

bis zu zwei Drittel der Höhe des Kolbens herab und ist mit einem doppelt-gebohrten Hahn *c'* versehen, der es ermöglicht, einerseits die Verbindung mit einem Kippischen Kohlensäureapparat, andererseits mit dem Trichter *d* herzustellen. *b* ist mittels eines dickwandigen Kautschukschlauchs mit der starkwandigen, nach unten gebogenen 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 *g* ist unten eine umgebogene Röhre *h* so eingeschmolzen, daß eine ringförmige Vertiefung entsteht, die mit Quecksilber gefüllt wird; ihr Ende reicht in einen mit Lauge gefüllten Kolben *g* und geht oben

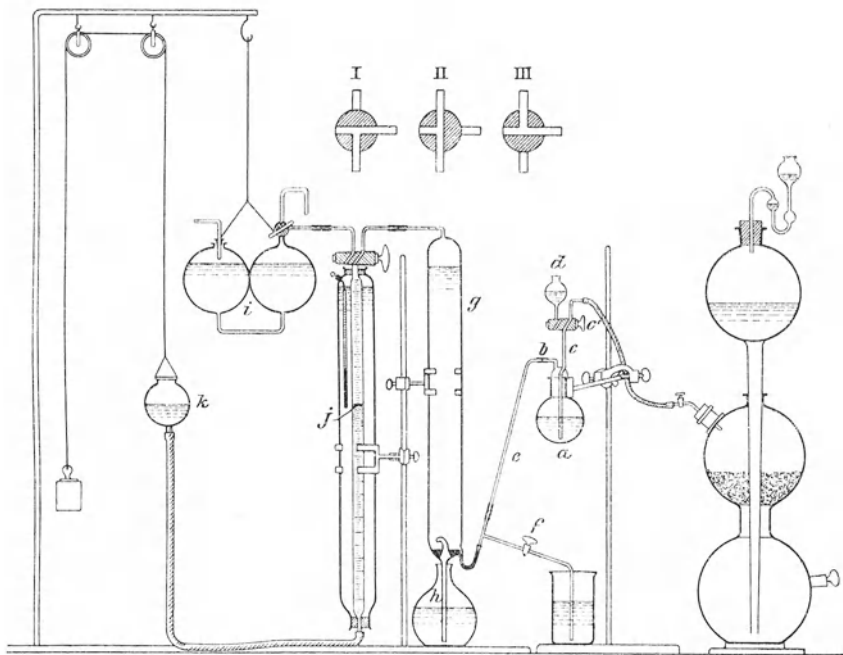


Fig. 328. Apparat von Staněk.

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 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*, andererseits mit einem zweiten Absorber *i*, der mit etwa 300 ccm gesättigter Kaliumpermanganatlösung in ca. 10proz. 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 Vaseline 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 Nitrosylechloridlösung in den Kolben fließen und unter öfterem Schütteln reagieren. Auf vollständiges Aufhören der Gasentwicklung braucht man nicht zu warten, man läßt vielmehr nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde aus *d* gesättigte Kochsalzlösung mit etwas Nitroxylechlorid 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 erkennt man daran, daß die Permanganatlösung an den Glaswänden 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 und liest das Gasvolumen nach Ausgleich von Temperatur und Druck ab. Da sich der Stickstoff sowohl aus der Aminosäure als auch aus dem Nitrosylechlorid abspaltet, entspricht die Hälfte des abgelesenen Volumens dem Stickstoff der Aminosäure.

Methode von van Slyke¹⁾.

Der Apparat ist in Fig. 329 dargestellt²⁾. Die aus *D* herausragenden Glasröhren sind sämtlich Capillaren von 6—7 mm äußerem Durchmesser und, mit Ausnahme des nach *A* leitenden Rohrs, von 1 mm Lumen. Das letztere ist von 2 mm Lumen. Damit die Glasbürette 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 *D* 28 ccm einer Lösung von 3 Teil-

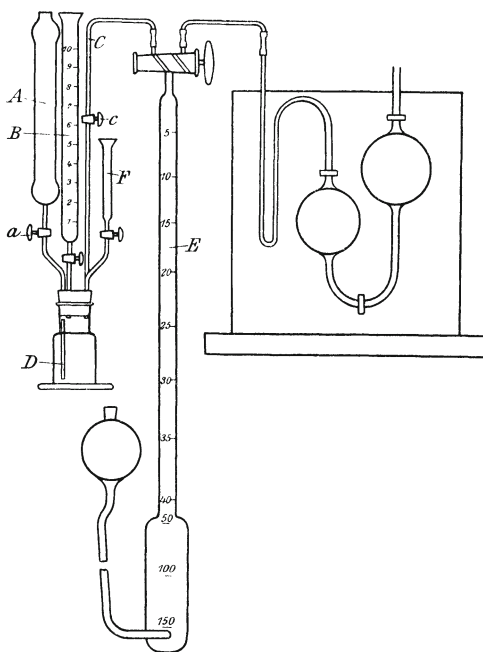


Fig. 329. Apparat von van Slyke.

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). — Van Slyke, und Birchard, J. Biol. Ch. **16**, 39 (1914). — Plimmer - Matula, Die chemische Konstitution der Eiweißkörper. Steinkopf, Dresden (1914), 67.

²⁾ Der Apparat wird von Robert Götze, Leipzig und von E. Machlett and Son, 143 East 23 St., New York City, geliefert.

len 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 Draht¹⁾ fest und öffnet den Hahn *a*. Darauf fließt das Wasser von *A* nieder und die Luft wird aus *D* durch *C* gedrängt. Um auch die in der salpetrigen Säure gelöste Luft auszutreiben, schließt man *c*, öffnet *a* und schüttelt die Flasche; hierdurch wird starke Stickoxydentwicklung 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 Schließen von *c* und Schütteln der Flasche, einen Gasraum von ca. 20 ccm in *D*, macht *a* wieder zu, öffnet *c* und verbindet mit der Glasbürette *E*. Jetzt läßt man die Aminostickstofflösung aus *B* in *D* einfließen und 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 das Gasvolumen in *E* das erwartete Stickstoffvolumen um mindestens 30 bis 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*. Aus *E* treibt man das Gasgemisch in die Hempel-pipette, in der sich eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat in 2.5 proz. Natronlauge befindet. Nach Absorbieren des Stickoxyds durch Schütteln mit dem Permanganat wird der reine Stickstoff nach *E* zurückgetrieben und gemessen. Es ist zweckmäßig, das Gas zweimal mit Permanganat auszuschütteln.

Der kleine Zylinder *F* wird nur bei Analysen zäher Flüssigkeiten, wie Proteinlösungen²⁾, eingestellt. In diesem Fall enthält er Amylalkohol, wovon wenige Tropfen, gelegentlich eingelassen, das Schäumen gänzlich verhindern³⁾.

In der oben beschriebenen 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. Anderenfalls 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 so viel Stickstoff, als ursprünglich im Aminostickstoff vorhanden war, erhält, 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 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 $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{3}$ resp. $\frac{1}{2}$ des Gesamtstickstoffs entspricht. Prolin und Oxyprolin reagieren gar nicht, desgleichen Glycinanhydrid. Leucylglycin und Leucylleucin reagieren quantitativ mit den freien Aminogruppen, nicht

¹⁾ Neuerdings wird der Apparat mit einschraubbarem Stöpsel geliefert.

²⁾ Und immer, wenn keine α -Aminosäuren vorliegen.

³⁾ Noch besser soll Oktylalkohol wirken. — Siehe auch S. 944.

mit den peptidartig gebundenen Iminogruppen. Dagegen reagieren Glycylglycin und Leucylisoserin teilweise mit ihrer peptidgebundenen Iminogruppe, wie auch E. Fischer und Kölker gefunden haben¹⁾. 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 $1\frac{1}{2}$ —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 Korrektur der Werte für Cystin kann der Faktor 0.926 verwendet werden; beim Glykokoll müssen 3% des gesamten Gasvolumens abgerechnet werden.

Klein²⁾ hat für diese Bestimmung einen noch einfacheren und solideren Apparat angegeben, der in Fig. 330 dargestellt ist. Dieser 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 Niveaueugel von *B* nach *E* gebracht, so daß noch ein wenig Flüssigkeit über dem Hahn *F* stehenbleibt.

Die Luft in *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 Niveaueugel nach *E* gebracht. Etwas Säure muß über *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*.

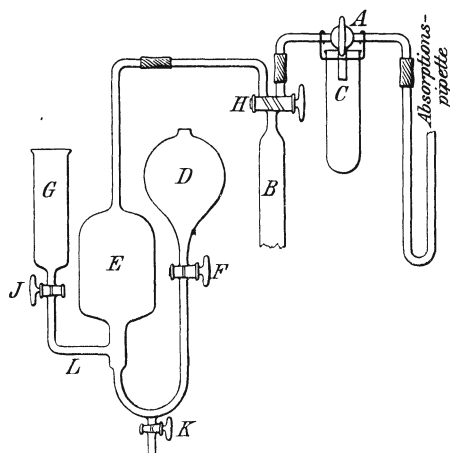


Fig. 330. Apparat von Klein.

¹⁾ A. **340**, 177 (1905). — Siehe S. 937. ²⁾ J. Biol. Ch. **10**, 287 (1911).

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 *A* so gedreht, daß Verbindung zwischen der Absorptionspipette und *B* entsteht.

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 *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.

Falls es sich als notwendig erweisen sollte, Amyl- oder Oktylalkohol zuzusetzen, kann er vor Einlassen der Nitritlösung durch *D* oder durch *G* nach *E* gebracht werden.

Bei der Analyse des Caseins und besonders des Gliadins tritt sehr heftiges Schäumen ein, und es scheidet sich ein gelber grobkörniger Niederschlag aus, der die Capillaren verlegt und so das Ablesen unmöglich macht. In derartigen Fällen wird, nachdem aus *E* die Luft verdrängt ist, der Hahn nach *D* geöffnet, wodurch die Flüssigkeit nach *D* steigt. Man läßt die Flüssigkeit in *D* so hoch steigen, daß nur mehr etwa 20 ccm in *E* bleiben, schließt dann den Hahn und saugt die Lösung nach *E*. Die Reaktion ist ebenso heftig wie sonst, da sie jedoch in *E* ziemlich weit unten vor sich geht, wird der Niederschlag nicht bis zu den Capillaren getrieben und diese werden daher nicht verstopft. Schließlich läßt man die Flüssigkeit langsam nach *E* fließen¹⁾.

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 Teile der anderen 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 anderen Säuren, zusammen mit dem des Prolins zu krystallisieren.

Durch Bestimmung des Gesamt- und Aminostickstoffs kann man diese Schwierigkeiten leicht umgehen und den Prolingehalt des Gemisches genau feststellen. Jede der Aminosäuren, deren Ester zusammen mit dem des Prolins destillieren und die daher dem Prolin beigemischt auftreten können, gibt bei der Aminostickstoffbestimmung ihren ganzen Stickstoff ab. Dagegen reagiert

¹⁾ Herzog und Lieb, Z. physiol. **113**, 9 (1921).

Prolin gar nicht. Darum kann man durch Abziehen des Aminostickstoffs vom Gesamtstickstoff den Prolingehalt des Gemisches quantitativ berechnen.

464 g Casein wurden hydrolysiert, esterifiziert, die Ester dreimal durch Baryt nach Levene und van Slyke freigemacht¹⁾, 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 Prolingehaltes, erhalten.

b) Analyse von Salzen und Doppelsalzen, Acylierungsverfahren, siehe S. 919 und 956.

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 Menschutkin²⁾ 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 freie Säure vorhanden wäre.

Amine der Fettreihe³⁾ titriert man in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Lauge.

Andererseits lassen sich auch viele Basen direkt mit Salzsäure titrieren, wenn man Methylorange oder Kongorot⁴⁾ als Indicator benutzt.

Aminosäureester der Fettreihe, Biuretbase usw. werden am besten mit Cochenille, dann mit Tropäolin, weniger gut mit Äthylorange oder Lackmus titriert⁵⁾.

Über Titration der Aminosäuren siehe S. 716ff. und 968.

¹⁾ J. Biol. Ch. **6**, 419 (1909).

²⁾ B. **16**, 316 (1883). — Léger, J. 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).

³⁾ Menschutkin und Dybowski, Russ. **29**, 240 (1897).

⁴⁾ 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). ⁵⁾ Curtius, B. **37**, 1286 (1904).

Titration aliphatischer Diamine: Berthelot, C. r. **129**, 694 (1899). — Schüick, Diss. Münster (1906), 13. — Siehe auch S. 1051.

2. Methoden, die auf Diazotierung der Amingruppe beruhen.

a) Überführung der Base in einen Azofarbstoff¹⁾ [Reverdin und De la Harpe²⁾].

Zur Bestimmung der Base, z. B. Anilin, löst man 0.7—0.8 g in 3 ccm Salzsäure und verdünnt mit Wasser unter Zusatz von etwas Eis auf 100 ccm.

Andererseits bereitet man eine titrierte Lösung von R - Salz (dem Natriumsalz der 2.3.6-Naphtholdisulfosäure), die davon in 1 l eine ungefähr 10 g Naphthol äquivalente Menge enthält. Man fügt zu der Lösung der Base, die auf 0° gehalten wird, so viel Natriumnitrit, als dem Anilin entspricht, und gießt nach und nach das Reaktionsprodukt in abgemessene, mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzte R-Salzlösung.

Der Farbstoff wird mit Kochsalz gefällt, filtriert und das Filtrat durch Hinzufügen von Diazobenzollösung resp. R-Salz auf einen Überschuß des einen oder anderen dieser Stoffe geprüft.

Durch wiederholte Versuche stellt man das Volumen R-Salzlösung fest, das nötig ist, um das Diazobenzol zu binden.

Die Resultate sind ein wenig zu hoch, da durch die Kochsalzlösung auch etwas R-Salz ausgefällt wird.

Hirsch³⁾ 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 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 Rideal⁴⁾.

Die Base wird mit ihrem dreifachen Gewicht Salzsäure⁵⁾ übergossen und

¹⁾ Siehe hierzu auch S. 822ff. — 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).

²⁾ Ch. Ztg. **13**, 387, 407 (1889). — B. **22**, 1004 (1889).

³⁾ B. **24**, 324 (1891). — Titration von Aminonaphtholsulfosäuren: Levi, Giorn. chim. ind. **3**, 97, 297 (1921).

⁴⁾ Ch. News **49**, 173 (1884). — Sabalitschka und Schrader, Z. ang. **34**, 45 (1921).

⁵⁾ Anwendung von alkoholischer Salzsäure zur Titration von p-Aminoazobenzol: Neitzel, Ch. Ztg. **43**, 476 (1919).

mit so viel Wasser in Lösung gebracht, daß die Flüssigkeit etwa $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$ Gramm-äquivalent der Base enthält.

Diese durch einige Eisstückchen auf 0° gehaltene Lösung wird nun durch eine ca. $\frac{1}{10}$ -Nitritlösung, die man langsam zufließen läßt, diazotiert und von Zeit zu Zeit eine Tüpfelprobe mit Jodkaliumstärkekleisterpapier gemacht.

An der bleibenden Blaufärbung des Papiers wird das Ende der Titration erkannt.

Zur Titerstellung der Nitritlösung lösen Kinnicutt und Nef¹⁾ das Nitrit in 300 Teilen kaltem Wasser und fügen zu dieser Lösung nach und nach $\frac{1}{10}$ -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 $\frac{1}{10}$ -Oxalsäure zurücktitriert.

Ebensogut kann man die Nitritlösung auf reines sulfanilsaures Natrium, Anthranilsäure²⁾, Paranitroanilin³⁾ oder Paratoluidin einstellen.

Das sulfanilsaure Natrium enthält 2 Mol. Krystallwasser.

Nach diesem Verfahren lassen sich auch Mono- und Diaminodiarylarbinsäuren titrieren⁴⁾.

c) Azoimidmethode [Meldola und Hawkins⁵⁾].

Die Autoren empfehlen zur Bestimmung der Anzahl der NH₂-Gruppen in organischen Basen, namentlich wenn die Amingruppen sich in verschiedenen Kernen befinden, die Darstellung der Azoimide nach der Griebßschen Methode⁶⁾ (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 Griebß siehe Noelting, Grandmougin und Michel⁷⁾, sowie Curtius und Dedichen.⁸⁾

d) Sandmeyer⁹⁾ - Gattermannsche¹⁰⁾ Reaktion¹¹⁾.

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 Metanitroanilin¹²⁾ mit 7 g konzentrierter Salzsäure (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 tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursacht starke Stickstoffentwicklung, und zugleich

¹⁾ Am. **5**, 388 (1886). — Z. anal. **25**, 223 (1886).

²⁾ Bell, Ch. Met. Eng. **22**, 1173 (1920). — Levi, Giorn. chim. ind. **3**, 297 (1921).

³⁾ Muhlert, Z. ang. **34**, 448 (1921).

⁴⁾ Benda, B. **41**, 2368, Anm. (1908). ⁵⁾ Ch. News **66**, 33 (1892).

⁶⁾ A. **137**, 65 (1886). ⁷⁾ B. **25**, 3328 (1892). ⁸⁾ J. pr. (2) **50**, 250 (1894).

⁹⁾ B. **17**, 1633 (1884); **23**, 1880 (1890). ¹⁰⁾ B. **23**, 1218 (1890); **25**, 1091, Anm. (1892).

¹¹⁾ Zur Kinetik der Sandmeyer'schen Reaktion: Hefler, Z. ang. **23**, 389 (1910). — Heller und Tischner, B. **44**, 250 (1911). — Waentig und Thomas, B. **46**, 3923 (1913).

¹²⁾ Sandmeyer, B. **17**, 2650 (1884).

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 Sandmeyer'schen Methode¹⁾ lassen sich auch Diamine, die gar nicht normal diazotierbar sind, leicht in die Chlorprodukte verwandeln.

Zur

Darstellung der Kupferchlorürlösung

werden 25 Teile 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 Kupfer nur 6.4 Teile in Lösung gehen, hat man also im ganzen 197 Teile einer Lösung, die $\frac{1}{10}$ Molekulargewicht wasserfreies Kupferchlorür enthält.

In einer mit Kohlendioxyd gefüllten, verschlossenen Flasche ist die filtrierte Lösung sehr lange haltbar [Feitler²⁾].

Gattermann³⁾ empfiehlt, statt des Oxydulsalzes Kupferpulver anzuwenden, wodurch die Reaktion schon in der Kälte verläuft und die Ausbeuten sich zum 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 Kupferbronze⁴⁾ 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 unter Rühren allmählich mit 4 g Kupferpulver versetzt. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ 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 haben⁵⁾ eine von Vesely⁶⁾ sehr empfohlene Modi-

¹⁾ Siehe auch Erdmann, A. **272**, 144 (1893).

²⁾ J. pr. (2) **4**, 68 (1871). ³⁾ B. **23**, 1218 (1890).

⁴⁾ A. **332**, 38 (1904). — Das käufliche Produkt muß im allgemeinen noch durch Waschen mit Äther oder Ligroin entfettet werden.

⁵⁾ Z. El. **5**, 485 (1899). — Votoček und Šebor, Sitzb. böhm. Ges. d. Wiss., Prag **1901**.

⁶⁾ B. **38**, 137 (1905).

fikation der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion angegeben, die aus folgendem Beispiel ersichtlich wird.

5 g pulverisiertes Nitronaphthylamin wurden in einem Becherglas mit 20 ccm Salzsäure (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 hindurchgeleitet. Die ausgeschiedene hellgelbe Krystallmasse wurde mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit Äther extrahiert und der Äther abgedunstet.

Da nach Cavazzi¹⁾ 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 Angeli²⁾ her.

Tobias³⁾ verwendet Kupferoxydul und Salzsäure, und nach Prudhomme und Rabaut⁴⁾ kann man sogar die Darstellung der Diazokörper ganz umgehen, indem man die Nitrate der Basen in wäßriger Lösung in eine kochende, salzsaure, 25 proz. Kupferchlorürlösung einfließen läßt⁵⁾.

Bemerkungen zur vorstehenden Methode.

Im allgemeinen lassen sich die aromatischen primären Monoaminbasen, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, in stark saurer Lösung durch Zugabe der molekularen Menge in Wasser gelösten Natriumnitrits fast momentan diazotieren⁶⁾.

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 $\frac{1}{2}$ bis 3 Äquivalenten verdünnter Salzsäure (3 Teile 30 proz. Salzsäure und 8 Teile Wasser) ausgesetzt. Nach mehrstündigem Stehen 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 austreiben⁷⁾ oder durch Harnstoff zerstören⁸⁾. Dies ist namentlich zum Bisdiazotieren von Diaminen notwendig⁹⁾.

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, A. 393, 133 (1912). — Siehe S. 651.

Natriumnitrit wird gegenwärtig fast chemisch rein (98%) in den Handel gebracht. Man kann den Gehalt desselben bestimmen (S. 947) oder während

¹⁾ G. 16, 167 (1886). ²⁾ G. 21, II, 258 (1891).

³⁾ B. 23, 1630 (1890). ⁴⁾ Bull. (3) 7, 223 (1892).

⁵⁾ Möglicherweise wird die Anwendung von Ferrichlorid noch günstigere Resultate geben. Korczynski, Bull. (4) 29, 287 (1921).

⁶⁾ Friedländer, Fortschr. I, 542. — M. u. J. II, 279. — Nietzki, B. 17, 1350 (1884).

⁷⁾ Gomberg und Cone, B. 39, 3281 (1906).

⁸⁾ Kurt Meyer und Tochtermann, B. 54, 2284 (1921).

⁹⁾ Grandmougin und Smirous, B. 46, 3428 (1913).

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 gewogene Mengen Bariumnitrit¹⁾ und Normalschwefelsäure. Siehe Neuberg und Ascher, *Bioch.* **5**, 451 (1907).

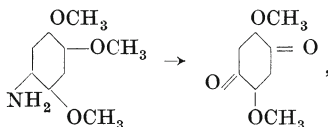
Sehr wichtig ist es, die Säuremenge beim Diazotieren nicht zu gering zu bemessen (mindestens $2\frac{1}{2}$ Äquivalente Salzsäure pro Amingruppe) und die Temperatur nicht zu hoch (nicht über 10°) steigen zu lassen, falls nicht besondere Umstände erfordern, bei etwas erhöhter Temperatur zu arbeiten. Für die Diazotierung des p-Dichloranilins ist die Anwendung von mindestens 7 Mol. Salzsäure erforderlich²⁾.

Schwach basische Aminokörper³⁾, die keine wasserbeständigen Salze bilden, erfordern auch sonst eine etwas andere 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 wenig Eis etwas ab; fügt man nun auf einmal $2\frac{1}{2}$ Mol. wäßrige Salzsäure hinzu, so erhält man eine klare Lösung des Benzolazo-Diazobenzolchlorids.

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 über⁴⁾.

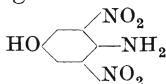
Chinonbildung nach dem Schema:



Schüler, *Arch.* **245**, 269 (1907).

Bei der Chrysanissäure ist die Diazotierung nur in der Siedehitze durchführbar⁵⁾. Andere Substanzen erfordern die Einwirkung des Sonnenlichts⁶⁾ oder Diazotieren unter Druck⁷⁾.

Diazotierung der Verbindung:



mit konzentrierter Schwefelsäure: *DRP.* **97** 933 (1898). — Noelting und Kopp, *B.* **38**, 3507 (1905). — Reverdin und Dresel, *B.* **38**, 1595 (1905).

¹⁾ Darstellung: Witt und Ludwig, *B.* **36**, 4387 (1903).

²⁾ Noelting und Kopp, *B.* **38**, 3507 (1905).

³⁾ Z. B. Anthramine: Pisovschi, *Diss.* Berlin (1909), 15.

⁴⁾ Schweisthal, *Diss.* Freiburg (1905), 8.

⁵⁾ Jackson und Ittner, *Am.* **19**, 17 (1897).

⁶⁾ 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.

⁷⁾ *DRP.* 143 450 (1903). — Tröger und Lange, *Arch.* **255**, 1 (1917). — Tröger und Piotrowski, *Arch.* **255**, 161 (1917).

— Meldola und Hay, Soc. **95**, 1387 (1909). — Morgan und Micklethwait, Soc. **97**, 2557 (1910). — Benda, B. **45**, 55 (1912).

Diazotieren mit konzentrierter Salpetersäure¹⁾.

Die Diazotierung schwach basischer Amine in starker Schwefelsäure leidet an dem Umstand, daß Säuren mit Konzentrationen von 65% und darüber die salpetrige Säure als Nitrosylschwefelsäure binden, die unter diesen Bedingungen nicht zu diazotieren vermag²⁾, Säuren geringerer Konzentration aber nur schwaches Lösungsvermögen für die betreffenden Basen besitzen. Konzentrierte Salpetersäure (1.48—1.5) löst diese Basen sehr viel leichter als konzentrierte Schwefelsäure. Um in diesen Lösungen zu diazotieren, erzeugt man die salpetrige Säure durch Reduktion der berechneten Menge Salpetersäure. Besonders schweflige Säure ist als Reduktionsmittel zu empfehlen; man kann durch Einleiten von Schwefeldioxyd bis zur erforderlichen Gewichtszunahme Reduktion unter Vermeidung einer Verdünnung durch Wasser erzielen. Eine andere Form der Reaktion liegt in der Verwendung des sog. Kaliummetabisulfits (Kaliumpyrosulfits), das man mit dem Amin zu einem homogenen Gemisch zusammenmahlt; dieses trägt man dann in die Salpetersäure ein. Weitere Vorteile der salpetersauren Lösungen bestehen 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.

Weiteres über Diazotierungen in konzentrierter Salpetersäure: Limpricht, B. **7**, 452 (1874). — Heyduck, A. **172**, 217 (1874). — Weckwarth, A. **172**, 202 (1874). — v. Pechmann, A. **173**, 214 (1874). — Ellenberger, Diss. Marburg (1901). — Malkomenius, Diss. Marburg (1902). — Maué, Diss. Marburg (1902). — Zincke, A. **339**, 202 (1905).

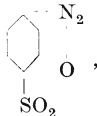
Über nichtaromatische Diazoniumsalze (Antipyrindiazoniumsalze usw.) siehe Forster und Müller, Soc. **95**, 2072 (1910). — Morgan und Reilly, Soc. **103**, 808 (1913); **107**, 1291 (1915); **109**, 155 (1916). — Chattaway, Morgan, Bayly und Sidgwick, Ch. News **112**, 153 (1916). — Siehe auch Thiele und Manchot, A. **303**, 41 (1898). — Mohr, J. pr. (2) **90**, 509 (1914). — Busch und Bichler, J. pr. (2) **43**, 357 (1916) (Aminothiobiazole). — Chattaway, Morgan, Sedgwick und Bayly, Ch. Age, **5**, 365 (1921). Amino-Thiophen, -Furan und -Pyrrole sind nicht diazotierbar. — Morgan und Burgess, Soc. **119**, 1546 (1921).

Unter Umständen tritt die Diazogruppe mit anderen im Molekül vorhandenen Resten in Wechselwirkung.

Man kann dabei folgende Arten von Verbindungen unterscheiden³⁾:

1. Innere Diazoniumsalze.

Hierher gehören namentlich die Diazoarylsulfosäuren, z. B. p-Diazo-benzolsulfosäure⁴⁾:



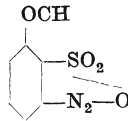
p-Diazoanisolsulfosäure⁵⁾:

¹⁾ Witt, B. **42**, 2953 (1909). — Fuchs, M. **36**, 123, 131, 134 (1915). — Sonn, B. **49**, 633 (1916). ²⁾ Siehe übrigens Gattermann, A. **393**, 133 (1912).

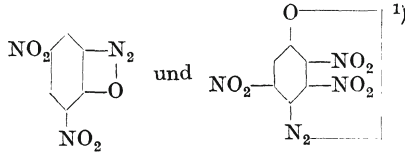
³⁾ Siehe hierzu auch Morgan u. Micklethwait, Soc. **93**, 602 (1908); **103**, 71, 1391 (1913).

⁴⁾ Richtiger wäre für derartige Verbindungen nach Armstrong und Robertson, Soc. **87**, 1282 (1905), die Bezeichnung Benzoldiazoniumsulfonat.

⁵⁾ Bauer, B. **42**, 2106 (1909).

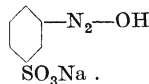


und die analogen Verbindungen aus diazotierten Aminosäuren, z. B. die Diazobenzoensäuren. Auch die aus negativ substituierten (o- und p-) Aminophenolen hervorgehenden Diazooxyde, z. B.:



sind hier anzureihen.

Basen sprengen diese Ringe und es entsteht namentlich in alkoholisch-alkalischer Lösung ein normal reagierender, aber meist sehr alkaliempfindlicher Diazokörper:

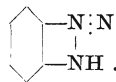


Weiteres über Diazoanhydride: Benda, B. **47**, 995 (1914). — Klemenc, B. **47**, 1407 (1914). — Morgan und Porter, Soc. **107**, 645 (1915); **115**, 1126 (1920). — Giemsa und Halberkann, B. **54**, 1167 (1921).

2. Ringbildung mit Ortho und Perisubstituenten: Anhydroverbindungen.

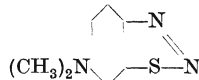
Beispiele:

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 werden²⁾ und lassen nicht die Diazogruppe unter Stickstoffaustritt durch andere Reste ersetzen.

b) Diazosulfide, z. B. Diazothiodimethylanilin:



Die Diazosulfide entstehen allgemein bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Aminomercaptane³⁾.

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.

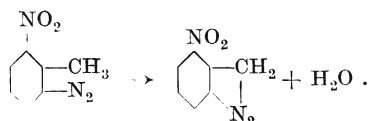
Orthomethylierte Amine, die im Kern noch Nitrogruppen oder Brom enthalten, gehen nach Noelting⁴⁾ beim Verkochen in saurer Lösung in Indazole über:

¹⁾ Meldola und Hay, Soc. **95**, 1383 (1909).

²⁾ Ladenburg, B. **9**, 220 (1876).

³⁾ Jacobson, A. **277**, 214 (1893).

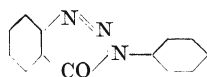
⁴⁾ B. **37**, 2556 (1904). — Weber, Diss. Basel (1908).



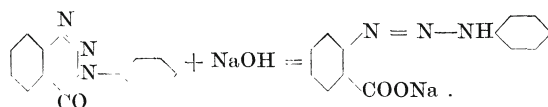
Über Indazolbildung auch aus nicht weiter substituierten, o-methylierten Anilinen (in neutraler oder alkalischer Lösung) siehe Bamberger, A. **305**, 289 (1899). — Jacobson und Huber, B. **41**, 660 (1908).

d) Phentriazone.

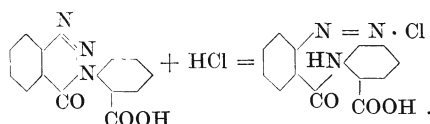
Diese Substanzen entstehen beim Diazotieren von in Orthostellung amidierten primären oder sekundären Säureamiden. Die einfachsten Phentriazone¹⁾, wie das o-Benzazimid und seine N-Alkylderivate, zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien unter Bildung von Anthranilsäure; beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure 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:



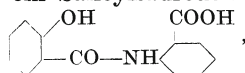
und seine Homologen²⁾, werden durch konzentrierte Salzsäure bei höherer Temperatur in gleichem Sinn (unter Bildung von Chlorsalicylsäure) zersetzt; beim Erhitzen mit Alkalien aber entsteht diazoaminobenzol-o-carbonsaures Salz:



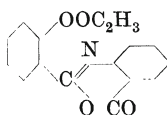
Es ist nun sehr interessant, zu beobachten³⁾, wie der Eintritt des Carboxyls in Orthostellung die Stabilitätsverhältnisse des Triazonrings beeinflusst: die Festigkeit der Carbonyl-Stickstoffbindung wird erhöht und der Zusammenhalt zwischen dem doppelt und dem einfach gebundenen Stickstoff gelockert, 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 eine Substanz der Formel:



liefert.

¹⁾ Weddige, J. pr. (2) **35**, 262 (1887). — Finger, J. pr. (2) **37**, 432, 438 (1888).

²⁾ Mehner, J. pr. (2) **63**, 269 (1901).

³⁾ Hans Meyer, Festschr. f. Ad. Lieben (1906), 471. — A. **351**, 271 (1907).

Kocht man aber das Triazon bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Titanchlorür), so wird Benzoylanthranilsäure gebildet.

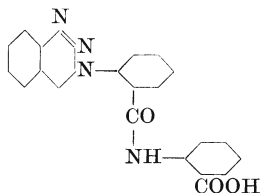
Erhitzt man das Triazon bei Gegenwart eines Amins (α -Naphthylamin) oder Phenols (β -Naphthol, Schöffersche oder R-Säure), so wird der Diazorest im Status nascens fixiert und es tritt Bildung eines Farbstoffs ein.

Wir haben hier das sehr merkwürdige und bisher ohne Analogie dastehende Phänomen der Kupplung von Phenolen mit einem Diazokörper in stark mineral-saurer, 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.

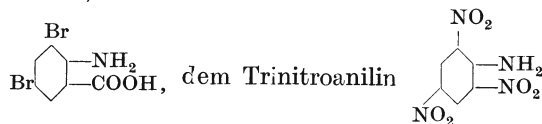
Die Aufspaltung des Triazonrings findet übrigens auch bei schwächerer Konzentration der Wasserstoffionen statt, denn beim Kochen mit Eisessig und β -Naphthol kuppelt die Substanz ebenfalls, nur viel langsamer.

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- β -triazon die leichte Aufspaltbarkeit des Triazonrings bedingt. Die Verbindung:

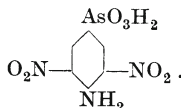


ähnelt in ihrem Verhalten vielmehr dem nicht substituierten Triazon, indem sie beim Kochen mit Säuren nicht angegriffen wird und auch mit β -Naphthol nur sehr träge reagiert.

In manchen seltenen Fällen läßt sich angeblich überhaupt keine Diazotierung erzwingen, so bei den o-Nitroanilinen¹⁾, nitrierten Diaminen²⁾, Dibromanthranilsäure³⁾:



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 Benda⁴⁾, daß zwei Nitrogruppen in

¹⁾ Claus und Beysen, A. **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 Orthoanilinen gelten. ²⁾ Bülow, B. **29**, 2284 (1896).

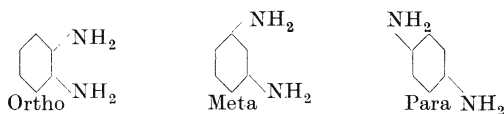
³⁾ Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). ⁴⁾ B. **45**, 55 (1912).

2.6 die Diazotierbarkeit zwar beeinträchtigen, letztere aber erst dann völlig verschwindet, wenn sich in *para*-Stellung zur Aminogruppe die Gruppe $-\text{NO}_2$ oder $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ befindet. Voraussichtlich wird sich ebenso die Sulfogruppe verhalten¹⁾.

Weiteres über sterische Behinderung der Diazotierung siehe Schmidt und Schall, B. **38**, 3769 (1905).

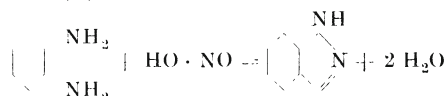
Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure.

Von den drei Klassen aromatischer Diamine:



liefern mit salpetriger Säure nur die Paraverbindungen normale Diazotierungsprodukte²⁾.

Die Orthodiamine^{2) 3)} kondensieren sich nach der Gleichung:



zu Azimiden.

Die Metadiamine⁴⁾ endlich können zwar, namentlich in Form ihrer Sulfosäuren [DRP. 152 879 (1904). — Ch. 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, Griebß⁵⁾], wenn man aber in üblicher Weise diazotiert, entstehen braune Farbstoffe (Aminoazokörper) durch Zusammentritt mehrerer Moleküle des Metadamins⁶⁾ (Vesuvinreaktion).

Diese Reaktion versagt bei *p*-substituierten Metadaminen [Witt⁷⁾].

Verhalten der Amine der Pyridinreihe gegen salpetrige Säure⁸⁾.

Die α - und γ -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

¹⁾ Nach Misslin, Hel. **3**, 626 (1920) sind Di- und Trinitroaniline vom Typus des Pikramids glatt diazotierbar, wenn man sie in Eisessiglösung in der Kälte vorsichtig mit Nitrosylschwefelsäure bzw. einer Lösung von Natriumnitrit in Monohydrat versetzt. Dagegen ließ sich 2.3.4.6-Tetranitroanilin nicht diazotieren.

²⁾ Nietzki, B. **12**, 2238 (1879); **17**, 1350 (1884). — Griebß, 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⁾ Griebß und Caro, Z. **1867**, 278. — Ladenburg, B. **9**, 222 (1876). — Griebß, B. **11**, 624 (1878). — Preußé 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), 25, 58. — Reißert und Heller, B. **37**, 4367 (1904).

⁸⁾ Marckwald, B. **27**, 1317 (1894). — Wenzel, M. **15**, 458 (1894). — Claus und Howitz, J. pr. (2) **50**, 238 (1894). — Mohr, B. **31**, 2495 (1898).

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.

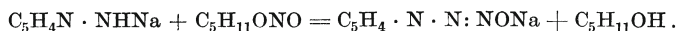
Die Diazoverbindungen aus den α - und γ -Aminopyridinen zeigen sonach schon in der Kälte die Reaktionen, welche die aromatischen Diazoverbindungen erst beim Kochen der Lösungen eingehen. Nur verlaufen die Umsetzungen ganz glatt, während sie in der aromatischen Reihe häufig nur als Nebenreaktionen auftreten.

Gegen Amylnitrit verhalten sich die Aminopyridine auch bei Siedehitze völlig indifferent.

Die β -Aminopyridine dagegen lassen sich auch bei Anwendung verdünnter Mineralsäure ganz glatt diazotieren und in Azofarbstoffe verwandeln, und ebenso verhält sich $\beta\beta'$ -Diamino- $\alpha\alpha'$ -lutidin¹⁾.

Über das Verhalten der Aminopyridincarbonsäuren siehe S. 969.

Obigen Angaben widersprechen zum Teil neue Untersuchungen von Tschischibahin und Rjasanzew²⁾. Danach reagiert α -Aminopyridin auch in verdünnter Salzsäure mit salpetriger Säure unter Bildung von Pyridon (Hauptprodukt); die Reaktion verläuft jedoch langsamer als mit aromatischen Aminen. — Bei Anwendung der Methode von Bamberger³⁾ zur Darstellung von Antidiazotaten auf α -Aminopyridin wurde ein wirkliches Diazotat erhalten; besonders gute Resultate erhielten Verfasser bei Anwendung der Natriumverbindung des Aminopyridins an Stelle des Amins und des Alkoholats:



Das ziemlich beständige Diazotat kann in das unbeständige Diazohydrat übergeführt werden. Das Pyridindiazotat zeigt nur geringe Fähigkeit zur Bildung von Azofarbstoffen. In alkoholischer Lösung läßt es sich aber mit Aminen und Phenolen kuppeln. In Abwesenheit von anderen Säuren ist die wäßrige Lösung von salpetriger Säure und α -Aminopyridin befähigt, Diazoreaktionsprodukt zu liefern.

3. Analyse von Salzen und Doppelsalzen.

Unter den einfachen Salzen der organischen Basen sind, außer den vielfach verwendeten Chlor-, Brom- und Jodhydraten, Nitraten und Sulfaten, namentlich die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze, die Chromate, Oxalate⁴⁾, Rhodanate⁵⁾, Phosphate⁶⁾, Pikrate und Pikronate für die Analyse von Wichtigkeit.

Von den Basen der Pyridinreihe, die außer dem Stickstoffatom des Pyridinrings noch eine weitere basische Gruppe enthalten, geben nur jene zweisäurige Salze, die den Ammoniakrest in β -Stellung enthalten.

Man fällt die Salze der Basen mit den Halogenwasserstoffsäuren oftmals⁷⁾ durch Einleiten der betreffenden gasförmigen Säure in die Lösung der Base

¹⁾ Mohr, B. **33**, 1120 (1900).

²⁾ Russ. **47**, 1571 (1915). ³⁾ B. **33**, 3511 (1900).

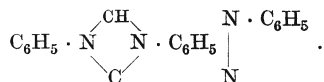
⁴⁾ Z. B. Herzog, Diss. Berlin (1909), 24.

⁵⁾ Müller, Apoth.-Ztg. **1895**, 450. — DRP. 80 768 (1895); 86 251 (1896). — Bergh, Arch. **242**, 424 (1904). ⁶⁾ Schroeter, A. **426**, 51 (1922). ⁷⁾ Hofmann, B. **7**, 527 (1874).

in trockenem Äther, Alkohol, Chloroform oder Benzol¹⁾. Analog kann man Nitrate²⁾ und Sulfate³⁾ isolieren.

Die gut kristallisierenden Nitrate⁴⁾ lassen sich auch oftmals durch doppelte Umsetzung aus den Chlorhydraten mit Silbernitrat gewinnen.

Analyse der Nitrate mit Nitron⁵⁾.



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 2 Stunden in Eiswasser stehen, saugt ab, spült mit dem Filtrat und dann mit 10—12 ccm Eiswasser nach. Man trocknet 1 Stunde bei 110°. Das gefundene Gewicht an Nitronnitrat $\times \frac{63}{375}$ ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Collins fand⁶⁾ die Löslichkeit des Nitronnitrats gleich 0.45%, entsprechend 0.064% N₂O₅, 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

Pikrinsäure⁷⁾

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 Alkohol⁸⁾.

F. W. Küster hat eine quantitative Bestimmungsmethode für so isolierbare Substanzen angegeben⁹⁾.

Die zu untersuchende, in möglichst wenig Wasser oder Alkohol gelöste

¹⁾ Grünhagen, A. **256**, 290 (1890).

²⁾ Liebermann und Cybulski, B. **28**, 579 (1895).

³⁾ Bernthsen, B. **16**, 2235 (1883).

⁴⁾ Nachweis von Nitraten durch die umgekehrte Bülow'sche Reaktion: Bülow, B. **42**, 2213, 2490, 2493 (1909).

⁵⁾ 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), 87.

⁶⁾ Analyst **32**, 349 (1907).

⁷⁾ Delépine, Bull. (3) **15**, 53 (1896). — E. Fischer, B. **34**, 454 (1901). — Baeyer und Villiger, B. **37**, 2872 (1904).

⁸⁾ Happe, Diss. München (1903), 13.

⁹⁾ B. **27**, 1101 (1894). — Hier ist diese Methode bloß in der für die Analyse von Basen geeigneten Form wiedergegeben.

Substanz kommt mit einer abgemessenen Menge überschüssiger Pikrinsäure von bekanntem Gehalt (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist ungefähr $\frac{1}{20}$ normal) in eine Stöpselflasche. Man läßt zur Vollendung der alsbald eintretenden Fällung unter zeitweisem Umschütteln längere Zeit stehen, filtriert und titriert im Filtrat die überschüssige Pikrinsäure mit Lacmoid (von Kahlbaum) als Indicator und Barythydrat. Der Farbumschlag von Bräunlichgelb in Grün ist sehr augenfällig.

Man kann die Pikrinsäure in Pikraten auch durch Titration mit Titanchlorür bestimmen [Sinnat¹⁾].

Extraktionsmethode von Willstätter und Schudel²⁾.

Die in Wasser leicht, aber in Äther und anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln unlöslichen Farbstoffe lassen sich mit Hilfe von Pikrinsäure aus wäßriger Lösung in organische Solvenzien überführen. Dieses Verfahren ist zur Isolierung von Anthocyanen und auch von anderen basischen Farbstoffen aus verschiedenen Klassen anwendbar. Fuchsin geht beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure und Schütteln mit Äther vollständig in die ätherische Schicht über; ähnlich verhält sich Parafuchsin, dessen Pikrat aber aus der ätherischen Lösung rasch zum großen Teil auskristallisiert. Die Farbstoffe der Anthocyangruppe unterscheiden sich bei Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Chloride folgendermaßen in ihrer Verteilung:

Anthocyanidine (z. B. Cyanidin) gehen aus wäßriger Lösung mit Pikrinsäure quantitativ in Äther über.

Monoglucoside (wie Chrysanthemin) und Diglucoside (wie Cyanin) gehen auch mit Pikrinsäure gar nicht in alkoholfreien Äther über. Mit geeigneten organischen Lösungsmitteln kann man aber auch die Pikrate der glucosidischen Farbstoffe ihrer wäßrigen Lösung entziehen. Das Verhalten wird durch die Verteilungszahl³⁾ gekennzeichnet, die den aus wäßriger Lösung durch Amylalkohol oder allgemeiner von einem organischen Lösungsmittel aufgenommenen Bruchteil eines Farbstoffes in Prozenten angibt.

Verteilungszahlen der Pikrate.

Lösungsmittel	Monoglucosidpikrat	Diglucosidpikrat
Diäthylketon	ca. 50	0
Amylalkohol	80—90	ca. 30
Amylalkohol (2 Teile) + Acetophenon (1 Teil)	100	70—80

Mit Hilfe von Pikrinsäure und Diäthylketon lassen sich also Anthocyane mit einem und mit zwei Zuckerresten gut analytisch unterscheiden; es gelingt auch, sie in präparativem Maßstab zu trennen mit Hilfe eines anderen Ketons, des Carvons, dessen Lösungsvermögen für die Pikrate größer ist. Endlich lassen sich mit Acetophenon, das zweckmäßig mit Amylalkohol verdünnt wird, sogar die Farbstoffe von der Art des Cyanins aus wäßriger Flüssigkeit, z. B. aus dem Saft von Früchten, extrahieren. Für die praktische Anwendung bietet Dichlorpikrinsäure den Vorteil, daß ihre Verbindungen mit den basischen Farbstoffen in organischen Solvenzien viel leichter löslich sind. Die wäßrige Lösung von Fuchsin und Parafuchsin gibt beim Versetzen mit viel Dichlorpikrinsäure den Farbstoff vollständig an Äther ab und

¹⁾ Proc. **21**, 297 (1905). — Knecht und Hibbert, B. **40**, 3819 (1907). — Weil, M. **29**, 901 (1908). — Siehe S. 1083.

²⁾ B. **51**, 782 (1918). ³⁾ A. **412**, 200, 208 (1916).

er bleibt in diesem gelöst. Auch Safranin wird bei Gegenwart von Dichlorpikrinsäure durch Diäthylketon mit gelbroter Farbe extrahiert. Methylenblau wird von Äther vollständig als Dichlorpikrat extrahiert, das aber rasch in bronzeglänzenden Prismen auskrystallisiert. Die Überlegenheit der Dichlorpikrinsäure bei der Isolierung der Anthocyane zeigt die nachfolgende Tabelle.

Verteilungszahlen der Dichlorpikrate.

Lösungsmittel	Monoglucoside	Diglucoside
Äther	40	ungefähr 3
Diäthylketon	fast 100	ca. 60
Amylalkohol	100	ca. 90
Acetophenon (1 Teil) + Amylalkohol (2 Teile)	100	100

Darstellung der Dichlorpikrinsäure.

1-Amino-4-nitro-2.6-dichlorbenzol. Darstellung am besten nach Flürscheim¹⁾ durch Einleiten von Chlor bei 0° in die Lösung von Nitroanilin (100 g) in Eisessig (300 g) und konzentrierte Salzsäure (600 g) bis zur Gewichtszunahme von 101 g; Ausbeute fast theoretisch.

1-Nitro-3.5-dichlorbenzol. Im wesentlichen nach Holleman²⁾. Dichlornitroanilin (103 g) wird fein gepulvert in Alkohol (570 ccm) suspendiert und unter Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure (100 g) vermischt; das in feiner Verteilung abgeschiedene Sulfat verrührt man 1½ Stunden bei 20° mit dem gepulvertem Nitrit. Die Zersetzung der Diazoverbindung verläuft am glattesten, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zum Eintritt der Stickstoffentwicklung erwärmt und die Temperatur nie über 50° steigen läßt. Nach 1½ Stunden wird die Zersetzung im siedenden Wasserbad vervollständigt. Das Produkt wird durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisieren aus Alkohol von ein wenig Phenoläther befreit. Ausbeute 78–79 g (82–83% der Theorie).

Den Nitrokörper reduziert man mit Eisenfeile und Salzsäure³⁾.

Das 3.5-Dichloranilin (54 g) verrührt man mit Schwefelsäure (150 ccm H₂SO₄ + 660 ccm H₂O) zu einem feinen Brei und trägt unter fortgesetztem Rühren das gepulverte Natriumnitrit (23 g) ein. Wenn die Flüssigkeit, in der sich das Dichloranilinsulfat vollständig auflöst, keine Salpetrigsäurereaktion mehr gibt, wird sie von bald auftretenden ockergelben Flocken abfiltriert und in das lebhaft siedende Gemisch von 900 g Schwefelsäure, 500 g Wasser und 600 g Natriumsulfat (wasserfrei) eingetroppt, das sich im Kolben mit abwärts gerichtetem Kühler befindet. Die Destillationstemperatur bewegt sich zwischen 145° und 155°. Zufließen und Abdampfen wird so geregelt, daß das Flüssigkeitsvolumen ungefähr konstant bleibt. Aus dem Destillat isoliert man das Phenol unter Aussalzen mit Äther; die Hauptmenge krystallisiert beim Einengen der ätherischen Lösung, die letzten Anteile werden durch Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 122–124° unter 8 mm) gewonnen. Die Ausbeute betrug 39.6 g, d. i. 73% der Theorie. Smp. 68°.

Zur Nitrierung trägt man die Lösung von 3.5-Dichlorphenol (81.5 g) in der vierfachen Menge Eisessig allmählich in rote rauchende Salpetersäure (326 g) ein und erwärmt ¾ Stunden im Wasserbad bis auf 70°. Dann wird die Flüssigkeit mäßig verdünnt und mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht;

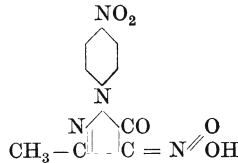
¹⁾ Soc. **93**, 1772 (1908). ²⁾ Rec. **23**, 357, 366 (1904).

³⁾ Holleman, Rec. **23**, 367 (1904); **25**, 186 (1906).

das schwer lösliche Kaliumsalz saugt man ab und wäscht es aus. Das Salz wird durch Schütteln mit 2_n-Schwefelsäure und Äther zersetzt und die ätherische Lösung wiederholt mit Schwefelsäure gewaschen, so daß sie keine Kaliumverbindung mehr enthält. Ausbeute etwa 90 g (ca. 60% der Theorie).

Das Dichlortrinitrophenol krystallisiert aus Eisessig in blaßgelben Prismen vom Schmelzpunkt 139—140° (korr.).

Pikrolonsäure (1 - p - Nitrophenyl - 3 - methyl - 4 - isonitro - 5 - pyrazolon¹⁾)



wird zur Charakterisierung von Basen (namentlich der Fettreihe) und von Alkaloiden²⁾ empfohlen³⁾. 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 farblos⁴⁾.

Man erhält sie gewöhnlich durch Zusammengießen der alkoholischen, seltener von wäßrigen (Guanidin und dessen Derivate) Lösungen der Komponenten⁵⁾.

Aminosäuren reagieren unter Umständen so, daß zwei Moleküle der Säure sich mit einem Molekül Pikrolonsäure verbinden⁶⁾.

Darstellung der Pikrolonsäure⁷⁾.

Je 90 ccm reine Salpetersäure von 99.5%, sog. Valentiner Säure, werden durch Wasser unter guter Kühlung auf 100 ccm verdünnt. Es resultiert eine Säure von ca. 90% und dem spez. Gewicht 1.495. — Von dieser 90proz. Salpetersäure werden 600 ccm in einen großen Erlenmeyerkolben von 2—3 l 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 sich in der Säure mit dunkelbrauner Farbe, und das jedesmalige Eintragen von Substanz ist von einer kräftigen Reaktion begleitet, deren

¹⁾ Vgl. Zeine, Diss. Jena (1906), 8, 12.

²⁾ Matthes, a. a. O., und Warren und Weiß, J. Biol. Chem. **3**, 327 (1907). — Pictet und Spengler, B. **44**, 2034 (1911). — Spallino, G. **43**, II, 482 (1913). — Levene und West, J. Bioch. Chem. **24**, 63 (1916). — O. Fischer und Chur, J. pr. (2) **93**, 368 (1916). Methylpyridon.

³⁾ Bertram, Diss. Jena (1892). — Knorr, B. **30**, 914 (1897). — Duden und Macentyne, B. **31**, 1902 (1898). — Knorr, B. **32**, 732, 754 (1899). — A. **301**, 1 (1898); **307**, 171 (1899); **315**, 104 (1901). — Bran, Diss. Jena (1899). — Matthes, A. **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), 35. — Brigl, Z. physiol. **64**, 337 (1910). ⁴⁾ Pictet und Gams, B. **42**, 2952 (1909).

⁵⁾ Schenk, Z. physiol. **44**, 427 (1905). — Wheeler und Jamieson, J. Biol. Chem. **4**, 111 (1908).

⁶⁾ Abderhalden und Weil, Z. physiol. **78**, 150 (1912).

⁷⁾ Zeine, Diss. Jena (1906), 12. — Rammstedt, Diss. Jena (1907), 56.

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% 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 stehen. Man erhält so das Trinitrophenylmethylpyrazolon (Salpetersäureester des 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons) in groben, würfelförmigen Krystallen von gelbbrauner Farbe.

Das fein zerriebene Rohprodukt wird zur Verseifung mit der sechsfachen Menge 33 proz. Essigsäure auf dem Wasserbad unter fortwährendem Umschütteln bis auf 60° erwärmt. Die in der Flüssigkeit suspendierten 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 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 Nadelchen, die konzentrisch gruppiert sind.

Das Natriumsalz läßt sich leicht zerlegen, wenn man es mit starker (etwa 20 proz.) 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. 980, mit Metaphosphorsäure S. 934.

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).

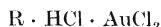
Cadmiumbromiddoppelsalze: Decker und v. Fellenberg, A. 356, 300, 303 (1907).

Perchlorate: Hofmann, Metzler und Höbold, B. 43, 1080 (1910). — Spallino, A. chim. appl. 1. 435 (1914). — Freund und Speyer, J. pr. (2) 94, 148, 178 (1917).

Die normalen

Goldchloriddoppelsalze¹⁾

haben die Zusammensetzung:



und werden gewöhnlich wasserfrei erhalten²⁾.

Beim Umkrystallisieren verlieren sie leicht Salzsäure und gehen in die „modifizierten“ Salze $RAuCl_3$ über³⁾.

Man setze daher beim Lösen der Goldchloriddoppelsalze dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser oder Alkohol etwas konzentrierte Salzsäure zu⁴⁾⁷⁾. Auch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol⁵⁾ oder Essigester⁶⁾ 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 Goldgehalt⁷⁾.

Platinchloriddoppelsalze⁸⁾

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 Platinverbindungen⁹⁾.

Während viele Chloroplatinate wasserfrei erhalten werden, hat man auch Salze mit 1, 2, 2 $\frac{1}{2}$, 3, 5 und 6 Molekülen Krystallwasser erhalten; das Salz des Benzoyloxyacanthins¹⁰⁾ enthält sogar 8 Moleküle.

Über wechselnden Krystallwassergehalt der Chloroplatinate von Betain und Trigonellin: Trier, Z. physiol. 85, 381 (1913). Hier auch weitere Literaturangaben.

Krystallalkohol hat man bei dem Doppelsalz des Aminoacetaldehyds¹¹⁾ (2 Mol.) und dem der 4.6-Dimethylnicotinsäure¹²⁾ (4 Mol.) konstatiert.

Über Dimorphie bei Platindoppelsalzen siehe Willstätter, B. 35, 2702 (1902).

Über die Analyse der Platindoppelsalze siehe S. 254, 259, 266, 337 und 355, ferner Mylius und Förster, B. 24, 2429 (1891).

Manche platinchlorwasserstoffsäuren Salze erleiden beim Erhitzen mit Wasser die Andersonsche Reaktion¹³⁾, indem sie unter Verlust von 2 Molekülen Salzsäure in Verbindungen vom Typus $R \cdot PtCl_4$ übergehen, die schwach gelb und in Wasser unlöslich zu sein pflegen.

Besonders leicht erfolgt diese Reaktion beim Thiazolchloroplatinat¹⁴⁾.

¹⁾ Siehe auch S. 259, 337.

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. 5 auf S. 338.

⁴⁾ Fenner und Tafel, B. 32, 3220 (1899). — Paal und Ueber, 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, A. 326, 125 (1903).

⁸⁾ Siehe auch S. 355. ⁹⁾ Hans Meyer, M. 15, 176 (1894).

¹⁰⁾ Pommerehne, Arch. 233, 150 (1895).

¹¹⁾ E. Fischer, B. 26, 94 (1893). ¹²⁾ Altar, A. 237, 185 (1887).

¹³⁾ A. 96, 199 (1855). — Werner und Fassbender, Z. an. 15, 123 (1897).

¹⁴⁾ Willstätter und Wirth, B. 42, 1919 (1909).

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

geeignet¹⁾, die aus Eisessig (evtl. unter Zusatz von Salzsäure oder Eisenchlorid) umkrystallisiert werden können.

Doppelsalze von Alkaloiden mit Salzsäure und Ferrichlorid hat Scholtz²⁾ 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), 18. — Winterstein und Hiestand, Z. physiol. **54**, 307, 311, 315 (1908). — E. Fischer und Bergmann, A. **398**, 99 (1913). — Im allgemeinen sind die Phosphorwolframate der Diaminosäuren von jenen der Monoaminosäuren durch geringere Löslichkeit unterschieden. Doch sind auch die Derivate der δ -Aminovaleriansäure (Ackermann), der γ -Aminobuttersäure (Abderhalden) und der δ -Methylaminovaleriansäure in Wasser sehr schwer löslich.

Trennung von Cystin und Tyrosin mittels Phosphorwolframsäure: Plimmer, Bioch. J. **7**, 311 (1913). Siehe S. 382. 566.

Phosphormolybdänsäure: Seiler und Verda, Ch. Ztg. **27**, 1121 (1903). — Drummond, Bioch. J. **12**, 5 (1918).

Silicowolframsäure: Spallino, G. **43**, II, 482 (1913). Nicotin.

4. Über Acylierung von Basen siehe S. 919.

C. Reaktionen der Aminosäuren.

Nach Hofmeister³⁾ 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 gleich viel Eisenchlorid oder Kupfersulfat in destilliertem Wasser (*ceteris paribus*) erzielten Färbung vergleicht⁴⁾.
3. Sie besitzen ausgesprochenes Lösungsvermögen für Kupferoxyd in alkalischer Flüssigkeit⁴⁾.
4. Sie reduzieren Mercuronitratlösungen, langsam in der Kälte, rascher in der Wärme.

¹⁾ Decker und v. Fellenberg, A. **356**, 290 (1907). — Scholtz, Arch. **247**, 534 (1909). — Siehe auch S. 259, 332 über die Analyse dieser Salze.

²⁾ Ber. pharm. Ges. **18**, 44 (1908). ³⁾ A. **189**, 121 (1877).

⁴⁾ Siehe dazu aber S. 966.

5. Sie werden durch Mercurisalze aus neutraler Lösung nicht gefällt, wohl aber

6. durch Mercurinitrat und Mercurisulfat bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumcarbonat.

Perbromide: E. Fischer, B. **40**, 500, 502 (1907). — E. Fischer und Raske, B. **40**, 1056 (1907). — E. Fischer und Mechel, B. **49**, 1365 (1916).

Der Geschmack der Aminosäuren¹⁾ 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 süß²⁾.

Einen ähnlichen Unterschied, wenn auch nicht so ausgeprägt, zeigen die beiden Valine³⁾.

Über verschiedenen 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 und 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 bitter⁴⁾.

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 Geschmack⁵⁾.

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 (Anthranilsäure) intensiv süß⁶⁾ und ebenso 6-Nitro-2-Aminobenzoesäure, die mindestens 50 mal so süß ist als Rohrzucker⁷⁾. Sehr süß schmeckt auch 2-Nitro-

¹⁾ 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), 9, 81. — Sternberg, B. d. pharm. Ges. **1905**, H. 2. — E. Fischer und Blumenthal, B. **40**, 106 (1907). — Ehrlich, B. **40**, 2555 (1907). — Gauchmann, Diss. Berlin (1909). — Siehe auch S. 180.

²⁾ E. Fischer und Warburg, B. **38**, 3997 (1905).

³⁾ E. Fischer, B. **39**, 2328 (1906).

⁴⁾ Pauly und Hültenschmitt, B. **36**, 3362 (1903).

⁵⁾ E. Fischer und Schmitz, B. **39**, 356 (1906).

⁶⁾ Fritzsche, A. **39**, 84 (1841). ⁷⁾ Kahn, B. **35**, 3863 (1902).

4-Aminobenzoesäure¹⁾. Auch m-Aminobenzoesäure besitzt noch säuerlich-süßen Geschmack²⁾.

Geschmack hydroaromatischer Aminosäuren: Skita und Levi, B. **41**, 2927 (1908).

Die Überführung von fetten α -Aminosäuren in ihre diazierten Ester gibt nach Curtius³⁾ ein bequemes Mittel an die Hand, um in sehr charakteristischer Weise zu erkennen, ob gegebenenfalls ein Stoff vom Verhalten einer Aminosäure die Aminogruppe 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 Substanz — wenige Zentigramme genügen in der Regel — in ein Reagenrohr, fügt absoluten Alkohol hinzu und leitet Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Hierauf verjagt man den Alkohol in einem 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 Reagenrohr 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 Diazoverbindung weitergehender Zersetzung zu entziehen. Wird jetzt die abgegossene ätherische Lösung verdunstet, so erhält man den Ester der diazierten 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 gechlorten Säure, der sich durch den gänzlich veränderten, intensiven Geruch bemerkbar macht.

Jochem⁴⁾ empfiehlt zum qualitativen Nachweis der aliphatischen Aminosäuren (sowie von aromatischen Säuren, welche die Aminogruppe in der Seitenkette tragen) ihre glatte Überführbarkeit in Chlorfettsäuren.

Man löst oder suspendiert die 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 Chlorsilberniederschlag. Die Entstehung von chloresubstituierten Fettsäuren vom Glykokoll aufwärts macht sich überdies schon durch das Auftreten öligler Tropfen bemerkbar.

Herzog⁵⁾ führt die Chlorhydrate der α -Aminosäuren in der Kälte vor-

¹⁾ Bogert und Kropff, *Am. soc.* **31**, 841 (1909).

²⁾ Salkowski, *A.* **173**, 70 (1874). — Kekulé, *Benzolderivate II*, 331 (1882).

³⁾ B. **17**, 959 (1884). — Die übrigen Aminosäuren zeigen diese Reaktion nicht, sondern gehen glatt in Oxyssäuren über. Curtius und Müller, B. **37**, 1261 (1904).

⁴⁾ Z. *physiol.* **31**, 119 (1900).

⁵⁾ *Festschr. f. Adolf Lieben* (1906), 441. — A. **351**, 264 (1907).

sichtig mit Silbernitrit¹⁾ in die α -Oxysäuren über und behandelt deren Silber-
salze mit Jod, wie beim Nachweis der Milchsäure²⁾.

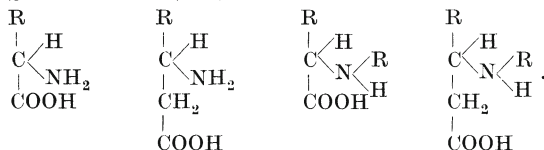
Zur Charakterisierung von Aminosäureestern sind besonders die
Pikrate geeignet³⁾.

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 will⁴⁾.

Über Trennung und Bestimmung der Aminosäuren siehe S. 551ff.

Die aliphatischen α - und β -Aminosäuren (auch die in diesen Stellungen
hydroxylierten) geben beim Kochen ihrer wäßrigen Lösungen mit Kupfer-
oxyd tiefblaue Lösungen (Kupfersalze). Die γ -, δ - und ϵ -Aminosäuren sind
dagegen nicht befähigt, Kupfersalze zu liefern⁵⁾.

Kober und Sugiura⁶⁾ haben hierauf eine mikrochemische Methode für
den Nachweis von Substanzen gegründet, die eine der in den folgenden Formeln
wiedergegebene Struktur besitzen:



Dabei bedeutet R irgendeinen positivierenden Rest, wie Wasserstoff,
 $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$, eine Aminosäure oder eine Kombination von Aminosäuren; also
alle Polypeptide und Peptone.

Mit Natriumhypobromit lassen sich die α -Aminosäuren zu den nächst-
niederen Aldehyden abbauen⁷⁾.

Über die sog. Ninhydrinreaktion (Farbenreaktion mit Triketohydrin-
denhydrat) der α -Aminosäuren: Ruhemann, Soc. **97**, 1438 (1910); **99**, 792
(1911); **101**, 780 (1912). — Abderhalden, Abwehrfermente des tierischen
Organismus 1913. — Halle, Loewenstein und Pribram, Bioch. **55**,
357 (1913). — Neuberg, Bioch. **56**, 500 (1913). — Herzfeld, Bioch. **59**, 249
(1914). — Oppler, Bioch. **75**, 218, 235, 302 (1916). — Harding und Warne-
ford, J. Biol. Chem. **25**, 319 (1916). — Harding und Lean, J. Biol.
Chem. **25**, 337 (1916).

Carbaminoreaktion von Siegfried⁸⁾.

Bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien werden aliphatische⁹⁾ Amino-
säuren durch CO_2 in Salze der Carbaminocarbonsäuren übergeführt, z. B.:

¹⁾ E. Fischer und Skita, Z. physiol. **33**, 190 (1901).

²⁾ Herzog und Leiser, M. **22**, 357 (1901).

³⁾ E. Fischer, B. **34**, 454 (1901).

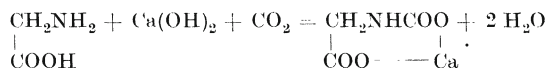
⁴⁾ Levene und van Slyke, J. Biol. Ch. **8**, 285 (1910).

⁵⁾ H. und E. Salkowski, B. **16**, 1193 (1883). — E. Fischer und Zemplén, B. **42**,
4883 (1909).

⁶⁾ Am. soc. **35**, 1548 (1913). — Siehe auch Kober und Sugiura, J. Biol. Ch.
13, 1 (1912). — Am. **48**, 383 (1912). ⁷⁾ Langheld, B. **42**, 392, 2360 (1909).

⁸⁾ Z. physiol. **44**, 85 (1905); **46**, 402 (1906); **50**, 171 (1907). — B. **39**, 397 (1906). —
DRP. 188 005 (1906). — Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Ch., Wiesbaden (1907), 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).

⁹⁾ 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).



Diese „Carbaminoreaktion“ liefern auch andere amphotere Aminokörper, wie Peptone und Albumosen. Die Reaktion gestattet zweierlei Anwendungen, erstens die Bestimmung der Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$, zweitens die Abscheidung und Trennung der Aminokörper. Der Quotient $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}} = \frac{1}{x}$ gibt an, wieviel Kohlendioxyd, als Molekül berechnet, die N-Atome der 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 anderen Spaltungsprodukten der Eiweißkörper liefern Arginin den 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 l 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 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.

Die Bestimmung des Quotienten $\frac{\text{CO}_2}{\text{N}}$ erfolgt derart, daß man beim Zersetzen des carbaminocarbonsauren Salzes einerseits das abgeschiedene Calcium-(Barium)-Carbonat, andererseits im Filtrat den Stickstoff bestimmt.

Gegenwart von Alkohol, der beim späteren Aufkochen des Filtrats die Abscheidung von Calciumcarbonat verursacht, bewirkt einen den Quotienten vergrößernden Fehler. Daher ist eine Lösung von Phenolphthalein in Kalkwasser anzuwenden¹⁾.

Ausführung der Reaktion²⁾.

Die verdünnte Lösung der Substanz wird in Eiswasser gut gekühlt, einige Kubikzentimeter Kalkmilch zugefügt und unter öfterem 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 größerer

¹⁾ Siegfried, Z. physiol. **52**, 506 (1907).

²⁾ Hitschmann, Diss. Leipzig (1907), 57.

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 gebogenem Natronkalkrohr verschlossenen Kölbchen aufgekocht. Die Lösung muß immer alkalisch bleiben. Von dem Calciumcarbonat wird nach dem Erkalten auf gewogenem Goochtiigel 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).

Titration der Aminosäuren und Peptide nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz¹⁾.

Einfacher als mittels des Formolverfahrens (S. 717) läßt sich die Bildung von Hydroxylionen bei Aminosäuren und ähnlichen Substanzen verhindern, wenn man statt in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer in nahezu rein alkoholischer Lösung arbeitet.

Es wird dann (mit mindestens 97 proz. Alkohol) das Carboxyl fast vollständig austitriert, wenn man viel Phenolphthalein (1 ccm 1 proz. alkoholische Lösung auf 100 ccm Flüssigkeit) als Indicator verwendet.

Man arbeitet mit n-Kalilauge und titriert bis zur Rosafärbung.

Schwerlösliche Aminosäuren (Tyrosin) übersättigt man mit der alkoholischen Lauge und titriert mit Essigsäure zurück.

Polypeptide lassen sich ebenso alkalimetrisch titrieren. Man findet für sie, sowie auch für Peptone und Eiweißkörper, unter diesen Bedingungen die wahren Äquivalentgewichte, ja sie verhalten sich schon in 40 proz. Alkohol wie gewöhnliche Carbonsäuren.

Der Äthylalkohol läßt sich fast vollständig durch Propylalkohol, nicht aber durch Methylalkohol ersetzen, auch nicht durch Glycerin²⁾.

Um in Gemischen von Aminosäuren und Polypeptiden die Menge der einzelnen Bestandteile zu bestimmen, ermittelt man die zur Neutralisation in 50 proz. (a) und in 97 proz. (b) alkoholischer Lösung erforderliche Alkalimenge.

Der Alkalianteil (x) für Aminosäuren ist dann, da die Mehrzahl derselben, und zwar die im allgemeinen überwiegenden (Glykokoll, Alanin, Leucin), in 50 proz. Alkohol 28⁰/₀ der zu ihrer völligen Absättigung erforderlichen Alkalimenge verbrauchen,

$$x = \frac{100 \cdot (b - a)}{72}$$

¹⁾ B. 54, 2988 (1921).

²⁾ Löffler und Spiro, Hel. 2, 540 (1919).

und der Alkalianteil (y) für Polypeptide

$$y = b - x.$$

Zu beachten ist, daß auch Ammoniumsalze (Oxalat, Rhodanid) in 97 proz. Alkohol wie freie Säuren titriert werden können.

Biochemischer Abbau der Aminosäuren.

α -Aminosäuren werden durch Hefe zu den um ein C-Atom ärmeren Alkoholen abgebaut, während *Oidium lactis* und andere Schimmelpilze daraus Oxsäuren von gleicher C-Anzahl bereiten¹⁾. Ebenso verhalten sich die methylierten Aminosäuren vom Typus des Betains²⁾.

Aromatische Aminosäuren.

Die aromatischen Aminosäuren lassen sich, auch in Form ihrer Ester, mittels Azofarbstoffbildung bestimmen.

So verfährt Erdmann³⁾ zur quantitativen Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters folgendermaßen:

0.7473 g Ester wurden in 20 ccm Salzsäure gelöst und mit 7.5 ccm Nitritlösung von 5% diazotiert, so daß nach 10 Minuten freie salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier nachweisbar war. Eiskühlung ist nicht erforderlich, da die Diazoverbindung verhältnismäßig beständig ist. Die Lösung wurde mit Wasser 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 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% der angewendeten Menge.

Titration der Arsanilsäuren: Benda, B. **41**, 2368 (1908); **42**, 3620 (1909).

Bei der Acylierung aromatischer o-Aminosäuren entstehen leicht Anhydride⁴⁾.

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 Philips⁵⁾ in verdünnter Schwefelsäure leicht diazotieren, liefert aber mit alkalischer β -Naphthollösung keine

¹⁾ Ehrlich, Bioch. **1**, 8 (1906); **2**, 52 (1906); **8**, 438 (1908); **18**, 391 (1909); **36**, 477 (1911); **63**, 379 (1914); **75**, 417 (1916). — B. **39**, 4072 (1906); **40**, 1027, 2538 (1907); **44**, 139 (1911); **45**, 883 (1912). ²⁾ Ehrlich und Jacobsen, B. **44**, 888 (1911).

³⁾ B. **35**, 24 (1902).

⁴⁾ Hans Meyer, Mohr und Köhler, B. **40**, 997 (1907). — Bogert und Seil, Am. soc. **29**, 529 (1907). ⁵⁾ A. **288**, 254 (1895).

Spur von Farbstoff. Ebenso verhält sich β -Aminopicolinsäure¹⁾ und β -Aminoisonicotinsäure²⁾.

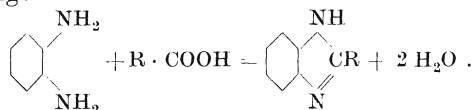
α' -Aminonicotinsäure dagegen³⁾ läßt sich weder in verdünnt schwefelsaurer noch in konzentriert salzsaurer Lösung, wohl aber in konzentriert schwefelsaurer Lösung diazotieren. Ebenso verhält sich α' -Amino- β' -Nitronicotinsäure, die selbst in konzentrierter Schwefelsäure nur teilweise umgesetzt wird⁴⁾, ferner γ -Amino- $\alpha\alpha'$ -Lutidindicarbonsäure⁵⁾ und γ -Aminonicotinsäure⁶⁾.

D. Reaktionen der aromatischen Diamine.

Die drei Klassen der Diamine zeigen in vielen Reaktionen durchaus verschiedenes Verhalten.

a) Reaktionen der Orthodiamine.

1. Einwirkung organischer Säuren⁷⁾. Beim Erhitzen von Orthodiaminen mit organischen Säuren bilden sich Imidazole. „Anhydrobasen“, nach der Gleichung:



Zu ihrer Darstellung kocht man das Diamin mit reiner Ameisensäure, Eisessig oder Propionsäure 5—6 Stunden am Rückflußkühler, oder das Chlorhydrat der Base mit dem Natriumsalz der Fettsäure⁸⁾, 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 kristallisierende Platin- und Golddoppelsalze und schwerlösliche Pikrate.

Mit Säureanhydriden⁹⁾ und Benzoylchlorid¹⁰⁾ entstehen Diacylderivate, die aber leicht durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Anhydrobasen übergeführt werden können.

2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S. 955.

3. Einwirkung von Aldehyden [Ladenburg¹¹⁾].

Aldehyde wirken auf Orthodiamine nach dem Schema:

¹⁾ Kirpal, M. **29**, 230 (1908).

²⁾ Kirpal, M. **23**, 929 (1902).

³⁾ Marckwald, B. **27**, 1323 (1894).

⁴⁾ Marckwald, B. **27**, 1335 (1894).

⁵⁾ Marckwald, B. **27**, 1325 (1894).

⁶⁾ Kirpal, M. **23**, 246 (1902).

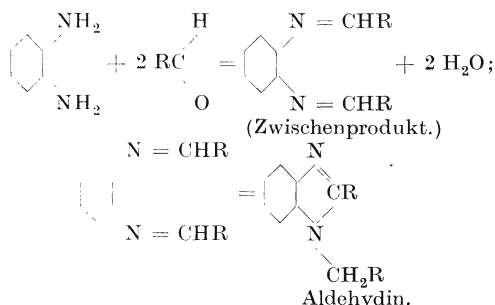
⁷⁾ Hobrecker, B. **5**, 920 (1872). — Ladenburg, B. **8**, 677 (1875); **10**, 1123 (1877). — Wundt, B. **11**, 826 (1878). — Hübner, A. **208**, 278 (1881); **209**, 339 (1881); **210**, 328 (1881). — Bamberger und Lorenzen, A. **273**, 272 (1893). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), 73. — Verhalten gegen Orthodicarbonsäuren: R. Meyer, A. **327**, 1 (1903).

⁸⁾ Paulus, Diss. Freiburg (1909).

⁹⁾ Ladenburg, B. **17**, 150 (1884). — Bistrzycki und Hartmann, B. **23**, 1045, 1049 (1890). — Bistrzycki und Ulfers, B. **23**, 1876 (1890); **25**, 1991 (1892). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), 79.

¹⁰⁾ Hinsberg und Udránsky, A. **254**, 254 (1889). — Paulus, Diss. Freiburg (1909), 82.

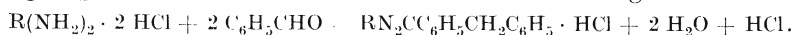
¹¹⁾ B. **11**, 590, 600, 1648, 1653 (1878). — Hinsberg, B. **19**, 2025 (1886); **20**, 1585 (1887). — O. Fischer und Wreszinski, B. **25**, 2711 (1892). — Hinsberg und Funcke, B. **26**, 3092 (1893); **27**, 2187 (1894).



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.

Man kann daher in der Regel die Orthodiamine von den Isomeren unterscheiden, indem man ein Probchen des Chlorhydrats mit einigen Tropfen Benzaldehyd einige Minuten auf 110—120° erwärmt. Orthoverbindungen geben dann zu reichlicher Salzsäureentwicklung Anlaß:



In einzelnen Fällen läßt indessen diese Methode im Stich.

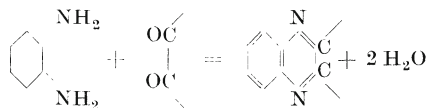
4. Verhalten gegen Rhodanammonium: Lellmann¹⁾.

Orthodiamine sind von ihren Isomeren auch dadurch zu unterscheiden, daß ihre Dirhodanate beim Erhitzen auf 120—130° Thioharnstoffe der allgemeinen Formel $\text{C}_x\text{H}_y \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{CS}$ bilden, die durch heiße alkoholische Bleilösung nicht entschwefelt werden, zum Unterschied von den unter denselben Operationsbedingungen entstehenden Verbindungen $\text{C}_x\text{H}_y(\text{NHCSNH}_2)_2$ der Meta- und Parareihe, die eine solche Lösung sofort schwärzen. Man braucht daher keine Analyse auszuführen, sondern versetzt nur ein Salz des Diamins in wäßriger Lösung mit Rhodanammonium, dampft zur Trockne, erhitzt 1 Stunde 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 Allylsenfö: Lellmann²⁾.

6. Chinoxalinreaktion: Hinsberg³⁾.

Mit 1.2-Diketoverbindungen reagieren die Orthodiamine nach der Gleichung:



unter Bildung von Chinoxalin- bzw. Azinderivaten.

Am glattesten erfolgt die Reaktion mit Phenanthrenchinon⁴⁾. Man versetzt eine konzentrierte alkoholische Lösung der Substanz mit einem

¹⁾ A. **228**, 249, 253 (1885).

²⁾ A. **221**, 1 (1883); **228**, 199, 249 (1885). — Würthner, Diss. Tübingen (1884).

³⁾ A. **231**, 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), 88.

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 Nadelchen bestehender Niederschlag, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrt.

Die Reaktion gelingt schon bei Anwendung sehr kleiner Mengen (ca. $\frac{1}{2}$ 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 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 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 empfohlen¹⁾. Eine Lösung desselben erzeugt beim Vermischen mit den Salzen der Orthodiamine eine meist dunkelfarbige Fällung des Krokonchinoxalins.

Über andere Kondensationsreaktionen der Orthodiamine: Sandmeyer, B. **19**, 2650 (1886). — Billeter und Steiner, B. **20**, 229 (1887). — Grieb 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 entstehen in Wasser schwer lösliche, durch Äther aus der sauren Flüssigkeit extrahierbare Säureamide.

2. Verhalten gegen salpetrige Säure siehe S. 955.

3. Chrysoidinreaktion²⁾.

Metadiamine lassen sich in neutraler und schwach mineralsaurer Lösung direkt mit diazotiertem Anilin zu Diaminoazoverbindungen, den 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

¹⁾ B. **19**, 2727 (1886). — Nietzki und Benkiser, B. **19**, 776 (1886).

²⁾ Hofmann, B. **10**, 213 (1877). — Grieb und Hofmann, B. **10**, 388 (1877). — Witt, B. **10**, 350, 654 (1877); **21**, 2420 (1888). — Grieb, B. **15**, 2196 (1882). — Caro, B. **25**, R. 1088 (1892). — Trillat, Bull. (3) **9**, 567 (1893). — Siehe S. 642.

mit intensiv gelber Farbe in Wasser löslich, auf Zusatz von viel Säure entstehen 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 Aldehyden¹⁾. Hierbei entstehen, wie bei den Monoaminen (S. 982), leicht spaltbare indifferente Körper.

5. Verhalten gegen Rhodanammonium²⁾. Bei der wie für die Orthodiamine angegebenen Behandlung scheidet sich reichlich schwarzes Schwefelblei ab (siehe S. 971).

6. Verhalten gegen Senföle: Lellmann³⁾, gegen Thiocarbonylchlorid: Billeter und Steiner⁴⁾.

c) Reaktionen der Paradiamine.

Punkt 1, 2, 4, 5, 6 über die Reaktionen der Metadiamine gelten auch für die Paraverbindungen.

Eigentümlich sind den p-Diaminen dagegen folgende Reaktionen:

1. Verhalten bei der Oxydation.

Beim Kochen mit Oxydationsmitteln gehen die Paradiamine in Chinone über, die an ihrem stechenden Geruch erkannt werden können. Die Reaktion wird meist durch Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure ausgeführt. Quantitativ verläuft sie nach Meldola und Evans⁵⁾ beim Behandeln des Paraphenylendiamins mit Kaliumpyrochromat 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, entstehen blaue bis violette, oder karmoisinrote, schwefelhaltige Farbstoffe [Bamberger⁶⁾, Lauth⁷⁾, Bernthsen⁸⁾].

b) Indaminreaktion⁹⁾.

Paradiamine geben mit ein wenig primärem Monoamin (Anilin) gemischt auf Zusatz von neutraler Eisenchloridlösung intensiv grüne bis blaue Färbung. Beim Kochen mit Wasser schlägt die Farbe in Rot um.

c) Indophenolreaktion¹⁰⁾.

Gemische von Paradiaminen mit Phenolen (α -Naphthol) in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln (unterchlorigsaurem Natrium) versetzt geben dunkelblaue Färbung.

Man kann auch das Diamin mit alkalischer α -Naphthollösung und Kaliumpyrochromat oxydieren und dann mit Essigsäure fällen.

¹⁾ Schiff und Vanni, A. **253**, 319 (1889). — Lassar-Cohn, B. **22**, 2724 (1889). — v. Miller, Gerdeißer u. Niederländer, B. **24**, 1729 (1891). — Schiff, B. **24**, 2127 (1891). ²⁾ Lellmann, A. **228**, 248 (1885).

³⁾ A. a. O. ⁴⁾ B. **20**, 229 (1887).

⁵⁾ Proc. **5**, 116 (1891). — Ebenso mit Hypochlorit: Callan und Henderson, Soc. Ind. **38**, 408 (1919). ⁶⁾ B. **24**, 1646 (1891). ⁷⁾ C. r. **82**, 1442 (1876).

⁸⁾ A. **230**, 73, 211 (1885); **251**, 1 (1889).

⁹⁾ Witt, B. **10**, 874 (1877); **12**, 931 (1879). — Nietzki, B. **10**, 1157 (1877); **16**, 464 (1883).

¹⁰⁾ DRP. 15 915 (1881). — Köchlin und Witt, Dingl. **243**, 162 (1882). — Möhlau, B. **16**, 2843 (1883). — Noeltling und Thesmar, B. **35**, 650 (1902).

Über die Verwertung der Indophenolreaktion für die quantitative technische Analyse von Paradiaminen teilt Walter¹⁾ 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. Kaliumpyrochromatlösung. 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 Pyrochromatlösung auf; solange von letzterer nicht genug zugesetzt war, bildet sich an der Berührungsstelle der beiden Tupfen ein blauer Streifen. Ist das der Fall, so fügt man dem Schaleninhalt immer je 5 ccm Pyrochromatlösung unter Rühren zu und probiert in gleicher Weise, bis jene Zone verschwindet. 100 ccm Pyrochromat entsprechen 18 kg Anilin und jede weiteren 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 andere 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 mineral-sauren Lösungen essigsäures 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 zwei oder drei Proben mit verschiedenen Anilinemengen ausgeführt. Das Wirkungsverhältnis der Pyrochromatlösung 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 Monoacetyl-derivat ganz besonders als Grundsubstanz wegen seiner leichten Reindarstellung — Nietzki, B. 17, 343 (1884) — und Haltbarkeit; man verseift eine abgewogene Menge mit kochender verdünnter Schwefelsäure, fügt Wasser, essigsäures Natrium sowie Essigsäure hinzu (eine größere Menge der letzteren ist immer eine wesentliche Bedingung) und benutzt die ganze Menge oder einen aliquoten Teil. Die Bestimmungen der p-Diamine auf diese Art sind ausführbar, weil die Indaminbildung rascher erfolgt als die Einwirkung des Chromats bzw. der Chromsäure auf das Anilin und Diamin allein.

d) Safraninreaktion²⁾.

Beim Kochen eines p-Diamins mit 2 Molekülen Monoamin (Anilin, o-Tolidin), Salzsäure und Kaliumpyrochromat oder Braunstein und Oxalsäure entstehen die intensiv gefärbten Safranine. Die einsäurigen Salze sind meist rot. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen erst blau, dann rot, der umgekehrte Farbenwechsel tritt auf

¹⁾ Aus der Praxis der Anilinfarbenfabrikation, Gebr. Jänecke, Hannover (1903), 24.

²⁾ 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). — Noelting und Thesmar, B. 35, 649 (1902).

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 aufgeschlämmtes Mangandioxyd gegossen. Es bildet sich sofort das dunkelblaue Indamin. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Safraninbildung beendet. 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 Fällern mit Kochsalzlösung.

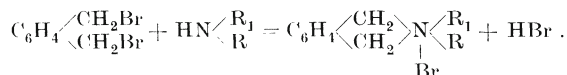
Zweiter Abschnitt.

Imidgruppe.

A. Qualitative Reaktionen der sekundären Amine.

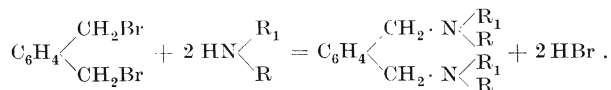
1. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff siehe S. 915.
2. Acylierung der Imidbasen siehe S. 919, 977.
3. Reaktion von Hinsberg S. 927.
4. Verhalten gegen o-Xylylenbromid¹⁾.

Sekundäre aliphatische Amine führen zur Bildung von Ammoniumbromiden, indem molekulare Mengen der beiden Reagenzien aufeinander wirken:



Diese Ammoniumverbindungen sind meist gut krystallisierende Stoffe, die aus der Lösung in Chloroform durch Äther sofort krystallinisch gefällt werden. In einzelnen Fällen entstehen allerdings sirupartige Ammoniumbromide, die aber dann nach Überführung in das 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. 935.

5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan²⁾.

Sekundäre Amine der Fettreihe, Piperidin usw., liefern ausschließlich quartäre, leicht zu fassende Piperidiniumverbindungen:



die auch bei den aromatischen Basen das Hauptreaktionsprodukt bilden,

¹⁾ Scholtz, B. **31**, 1707 (1898); **47**, 2166 (1914).

²⁾ v. Braun, B. **41**, 2158 (1908).

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.

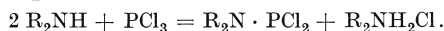
6. Verhalten gegen Thionylchlorid¹⁾.

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.

Auf aromatische und fettaromatische sekundäre Amine wirkt dagegen Thionylchlorid überhaupt nicht ein.

7. Verhalten gegen Phosphortrichlorid²⁾.

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:



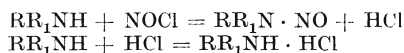
Man wendet nicht zu große Aminmengen an, etwa 10 g, und läßt diese unter zeitweiliger Abkühlung zu etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid tropfen. Die breiige Masse wird mit einem Glasstab so lange durchgearbeitet, bis sie vollständig gleichförmig geworden ist, und dann mit trockenem Äther in ein Kölbchen gespült. Man filtriert nach 1—2 stündigem Stehen 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 [Solonina³⁾].

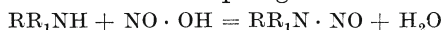
Die Reaktion geht nach den Gleichungen:



unter Bildung von Nitrosaminen und Chlorhydraten der Amine vor sich. Über die Ausführung der Reaktion siehe S. 936.

9. Einwirkung von salpetriger Säure [Bildung von Nitrosaminen⁴⁾].

Sekundäre Amine werden von salpetriger Säure nach der Gleichung:



in Nitrosamine verwandelt.

Zu ihrer Darstellung versetzt man die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Amins mit konzentrierter Kaliumnitritlösung. Das Nitros-

¹⁾ Michaëlis und Godchaux, B. **23**, 553 (1890); **24**, 763 (1891). — Michaëlis, A. **274**, 178 (1893). — B. **28**, 1012 (1895).

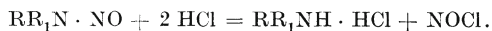
²⁾ Michaëlis und Luxembourg, B. **29**, 711 (1896).

³⁾ Russ. **30**, 449 (1898).

⁴⁾ Hofmann, A. **75**, 362 (1850). — Geuther, A. **128**, 151 (1863). — Heintz, A. **138**, 319 (1866). — E. Fischer, B. **9**, 114 (1876). — Siehe auch S. 937.

amin 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:



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 Nitrosoreaktion¹⁾.

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 1 Molekül NO · OH.

Dagegen werden nach Bannow²⁾ auch tertiäre aliphatische und ebenso tertiäre aromatische³⁾ Amine zum Teil in Nitrosamine verwandelt, indem eine Alkylgruppe in Form von Aldehyd abgespalten wird, ja sie können sogar bis zum Ammoniak abgebaut werden⁴⁾.

10. Einwirkung von Zinkäthyl, Schwefeltrioxyd und Sulfurylchlorid siehe S. 937, 938.

Weitere Reaktionen siehe S. 712 und 981.

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. 656ff. und 919ff. angeführten Methoden dienen.

Da speziell die Acetylierung von Imiden in der Regel leicht ausführbar ist, kann man auch eine von Reverdin und De la Harpe⁵⁾ angegebene, indirekte Methode benutzen.

Man wägt in einem Kölbchen, das mit Rückflußkühler verbunden und auf dem Wasserbad erhitzt werden kann, ca. 1 g der 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 zurückgewogen wird.

¹⁾ Liebermann, B. **7**, 248 (1874). — V. Meyer und Janny, B. **15**, 1529 (1882).

²⁾ M. u. J. **1**, 345. — Meisenheimer, B. **46**, 1154 (1913).

³⁾ O. Fischer und Diepolder, A. **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). ⁴⁾ Schmidt, A. **267**, 260 (1892).

⁵⁾ B. **22**, 1005 (1889). — Giraud, Ch. Ztg. Rep. **13**, 241 (1889).

Man verbindet das Kölbchen mit dem Kühler und überläßt das Gemisch etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei Zimmertemperatur sich selbst. (Das Verfahren ist speziell für Monomethylanilin ausgearbeitet, daher bei resistenteren Imiden entsprechend Einwirkungsdauer und Temperatur zu modifizieren, evtl. ist die Reaktion im Rohr auszuführen.)

Nach beendigter Reaktion fügt man ungefähr 50 ccm Wasser zu und erhitzt dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad, damit sich der Überschuß des Essigsäureanhydrids vollständig zersetzt.

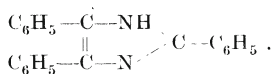
Man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen und titriert die Essigsäure. Als Indicator dient Phenolphthalein.

Giraud¹⁾ empfiehlt, das Essigsäureanhydrid mit dem zehnfachen Volumen Dimethylanilin zu verdünnen und die Digestion in einer trocknen Stöpsel- flasche unter Umschütteln vorzunehmen. Vaubel²⁾ verwendet als Verdün- nungsmittel Xylol (7 Teile Anhydrid auf 100 Teile Xylol). Eine genau ab- gewogene Menge der Probe (1—2 g) wird mittels Hahnpipette in eine trockne Literflasche eingefüllt und mit 50 ccm Anhydrid - Xylollösung versetzt. Die Flasche (Fig. 331) ist mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in den ein Hahntrichter und ein mit diesem durch Gummischlauch ver- bundenes Glasrohr eingefügt sind. In den Hahntrichter werden 300 ccm Wasser gefüllt, die nach 1 Stunde einlaufen gelassen werden. Hierbei muß die durch das Wasser verdrängte Luft erst dieses passieren, wobei mitgerissene Anhydriddämpfe absorbiert werden. Es wird hierauf mit $\frac{1}{3}$ -Barytlösung und (nicht zu wenig) Phenolphthalein titriert und in analoger Weise der Titer des Anhydrid-Xylolgemisches gestellt. Die Methode ist auf 0.5—1% genau.

Auch die bei der Reaktion eintretende Temperatursteigerung kann zu quantitativen Messungen verwertet werden³⁾.

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 Paraban- säure nicht acetylieren, Styrylhydantoin gibt nur ein Monoderivat, in dem die nicht zwischen den beiden Carbonylgruppen befindliche Imidgruppe sub- stituiert ist⁴⁾. Das Diacetylhydantoin wird schon durch Wasser zum Mono- derivat verseift⁵⁾.

Möglicherweise liegen beim Anthranil⁶⁾ die Verhältnisse ähnlich, wie sich ja auch Isatin und Indigo⁷⁾ nur schwer acetylieren lassen, denn auch das nega- tivierende Phenyl setzt die Acetylierbarkeit herab oder hebt sie völlig auf (Triphenylglyoxalin):



Ganz wesentlich kommen hier allerdings auch sterische Hinderungen in Betracht, wie sie Biltz⁸⁾ namentlich auch bei den Diureinen fand.

Über analoge Verhältnisse bei der Nitrierung (Nitriminbildung) siehe Franchimont und Klobbie, Rec. **7**, 236 (1888); **8**, 307 (1889).

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, A. **333**, 129 (1904).

6) Anschütz und Schmidt, B. **35**, 3473 (1902).

7) Heller, B. **36**, 2763 (1903). — Siehe auch S. 925.

8) B. **40**, 4806 (1907).

b) Analyse von Salzen.

Über Analyse von Salzen resp. Doppelsalzen der Imide gilt das S. 956 ff. von der primären Amingruppe Gesagte.

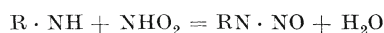
c) Abspaltung des Ammoniakrests.

Die Zerlegung der Imide gelingt zumeist durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, evtl. Erhitzen im Einschmelzrohr.

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:



bestimmen ¹⁾. Orthocyanbenzylamine bilden keine Nitrosamine ²⁾.

Zur Nitrosaminbildung dient die S. 946 beschriebene Methode.

Dieses Verfahren wird in der Praxis vielfach angewendet. In einzelnen Fällen wird auch das Nitrosamin selbst isoliert und gewogen ³⁾.

e) Methode von Zerewitinoff.

Siehe S. 708.

Dritter Abschnitt.

Tertiäre Amine.

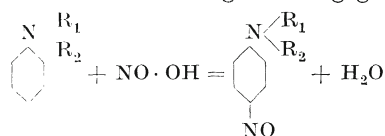
A. Qualitative Reaktionen der tertiären Amine.

Bei den tertiären Aminen versagen die meisten Reaktionen der primären und sekundären Amine, die auf der Substitution des typischen Wasserstoffs beruhen, oder nehmen einen anderen Verlauf.

1. Einwirkung von salpetriger Säure.

Auf Nitrilbasen der Fettreihe wirkt salpetrige Säure entweder gar nicht ein, oder sie wirkt zersetzend (siehe S. 977).

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. Salz-

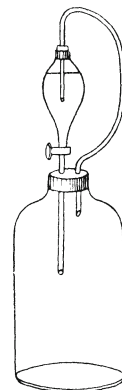


Fig. 331.
Apparat von
Vaubel.

¹⁾ Gaßmann, C. r. **123**, 133 (1897).

²⁾ O. Fischer und Walter, J. pr. (2) **80**, 102 (1909).

³⁾ Noeltling 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).

säure fügt man unter Umrühren langsam eine konzentrierte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit; nach etwa einstündigem Stehen saugt man das abgeschiedene, salzsäure Nitrosodimethylanilin ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure nach, suspendiert darauf in Wasser und zersetzt in der Kälte mit Natronlauge. Man schüttelt das freie Nitrosodimethylanilin mit Äther aus und erhält es nach dem Einengen in gelbgrünen Krystallblättern.

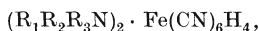
Daneben wirkt salpetrige Säure auf aromatische Nitrilbasen (und sekundäre Basen) nitrierend unter Bildung von Nitronitroso- oder einfachen Nitro- und selbst Dinitroverbindungen¹⁾. Die Nitrogruppe geht in Parastellung²⁾, falls diese unbesetzt ist, sonst in Ortho-³⁾, seltener in Meta⁴⁾-Stellung.

Tertiäre aromatische Basen mit besetzter Parastellung lassen sich nicht nitrosieren⁵⁾, aber ebensowenig — letzteres offenbar infolge einer sterischen Hinderung — mono- und diorthosubstituierte Basen^{5) 6)}.

2. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid siehe S. 937.

3. Verhalten gegen Ferrocyanwasserstoffsäure⁷⁾.

Die tertiären Basen der Fett-, Benzol- und Pyridinreihe⁸⁾ geben mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche Niederschläge von sauren Salzen der Formel:



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 Salze⁹⁾ 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-Xylylenbromid¹⁰⁾.

Tertiäre aliphatische Amine bilden Diammoniumbromide unter direkter Vereinigung von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Xylylenbromid:

¹⁾ Anm. 5, vorige Seite.

²⁾ Hübner, A. **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).

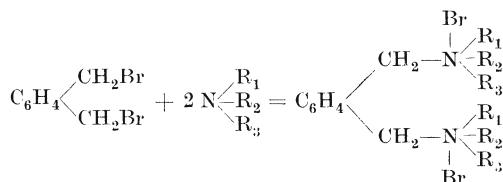
⁵⁾ Bauer und Suck, B. **12**, 1796 (1879).

⁶⁾ Menton, A. **263**, 332 (1891). — Weinberg, B. **25**, 1610 (1892). — Friedländer, M. **19**, 627 (1898). ⁷⁾ E. Fischer, A. **190**, 184 (1878).

⁸⁾ E. Fischer und Raske, B. **43**, 1752 (1910). — Mohler, B. **21**, 1011 (1888). — Diss. Zürich (1888), 38ff.

⁹⁾ Eisenberg, A. **205**, 266 (1880). — Motylewski, B. **41**, 801 (1908).

¹⁰⁾ Scholtz, B. **31**, 1708 (1898). — Siehe auch S. 935.



Tertiäre aromatische Amine, auch gemischt fettaromatische, reagieren nicht mit Xylylenbromid.

Pyridin dagegen bildet ein Xylylendiammoniumbromid.

5. Verhalten gegen 1.5-Dibrompentan¹⁾.

Es entstehen in allen Fällen ausschließlich Diammoniumbromide:

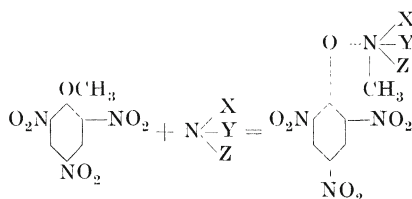


die sich jedoch zur Charakteristik nur dann eignen, wenn eine tertiäre, cyclische Base vorliegt, denn die Derivate der Fettreihe sind im allgemeinen sehr hygroskopisch, die der aromatischen Reihe entstehen nur langsam.

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 Trinitroanisol²⁾.

Trinitroanisol wird von tertiären Basen glatt addiert, wobei nach der Gleichung:

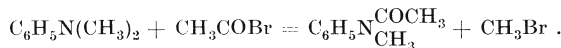


die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen gebildet werden. Diese Reaktion dürfte sich in vielen Fällen zur Charakterisierung tertiärer Basen eignen.

8. Einwirkung von Bromcyan: v. Braun, B. **33**, 1438 (1900).

9. Einwirkung von Säureanhydriden und Säurechloriden.

Acetyl- und Benzoylbromid wirken³⁾ auf Dimethylanilin nach der Gleichung:



Tertiäre Benzylamine $Ar-CH_2 \cdot N_{R_1}^R$ werden von Essigsäureanhydrid oder Säurechloriden gespalten, z. B. nach dem Schema:



Ähnlich scheinen sich die analog konstituierten cyclischen Verbindungen (Derivate des Tetrahydroisochinolins, Dihydro- α -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, **34**, 1751 (1913).

³⁾ Tiffeneau und Fuhrer, Bull. (4) **15**, 162 (1914).

2. Der sekundären von den tertiären Aminen mit salpetriger Säure: Heintz, A. **138**, 319 (1866).

3. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Benzaldehydbisulfit: DRP. 181 723 (1907).

4. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Benzolsulfochlorid S. 927.

5. Der primären, sekundären und tertiären Amine mit Oxalsäureäthylester: Hofmann, B. **3**, 776 (1870). — Siehe Knudsen, B. **42**, 4000 (1909) (Methylamine). — Thomas, Soc. **111**, 562 (1917).

6. Der tertiären von den primären und sekundären Aminen mit Ferrocyanalkalium: E. Fischer, A. **190**, 183 (1878). — Mohler, B. **21**, 1011 (1888).

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). — DRP. 71 328 (1893). Siehe S. 934.

9. Der primären von sekundären und aromatischen Aminen mit 96 proz. Schwefelsäure: Gnehm und Blumer, Soc. ind. **18**, 129 (1899). — Price, Soc. ind. **37**, 82 (1918).

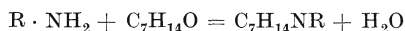
Siehe ferner: Lea, Sil. (2) **32**, 26 (1861). — Franchimont, Rec. **2**, 121, 343 (1883). — Hofmann, B. **16**, 559 (1883). — E. Fischer, B. **19**, 1929 (1886). — Del épine, C. r. **122**, 1064 (1896). — Gaßmann, C. r. **123**, 133 (1897). — Menschutkin, Russ. **32**, 40 (1900). — DRP. 125 573 (1901). — 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 Schiff¹⁾.

Primäre und sekundäre Amine reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, wobei unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen.

Durch ein Molekül Aldehyd wird daher aus einem Molekül 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:



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 1 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 Reagenzylinder wägt man 2—4 g Base ab, löst sie in 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 Wasser-

¹⁾ Spl. **3**, 370 (1864). — A. **159**, 158 (1871).

ausscheidung starke Trübung hervor, die durch das Chlorcalcium 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 Wasser-ausscheidung erfolgt, und bringt erst dann das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, es umkleidet sich dann sogleich mit einer Wasserschicht, und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann mit Leichtigkeit, sobald man die Masse in schwache, rotierende Bewegung versetzt. Läßt man aus der Bürette einige Tropfen Önanthol auf die Benzollösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann, wenn Önanthol im Überschuß in der Flüssigkeit vorhanden ist. Man darf sich durch diese Erscheinung nicht irre-leiten lassen und darf die durch Wasserabscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurteilen, wenn sich das Önanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Teil der Benzollösung gemischt hat.

2. Methode der erschöpfenden Methylierung von Hofmann¹⁾.

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 quater-nären Jodids. Analysiert man daher sowohl die ursprüngliche Base als auch das nicht mehr durch kalte Kalilauge veränderliche Endprodukt, am ein-fachsten durch die Bestimmung des Metalls der Platindoppelsalze oder Chlor-aurate, so erhält man Aufschluß über die Zahl der eingetretenen CH₃-Gruppen.

Noch verlässlicher ist in diesem Fall die Bestimmung der an den Stick-stoff gebundenen Alkylgruppen nach Herzig und Hans Meyer (S. 998). Die quaternären Jodide führt man entweder durch Schütteln ihrer wäßrigen Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid oder durch Behandeln mit Silber-oxyd und Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure in die Chloride über²⁾. Statt Jodmethyl wird in neuerer Zeit meist Dimethylsulfat verwendet³⁾.

Die Hofmannsche Methode hat, namentlich für die Erforschung der Pflanzenstoffe, sehr großen Wert⁴⁾.

Ihre Anwendung ist indessen durch die Unfähigkeit mancher, namentlich fettaromatischer und aromatischer Amine, sowie Chinolinbasen⁵⁾, Halogen-ammoniumverbindungen zu liefern, beschränkt⁶⁾.

Manchmal⁷⁾ reagiert allerdings Dimethylsulfat in Fällen, wo Jodmethyl versagt. Man pflegt dann wohl auch die Base mit Dimethylsulfat, Benzol und Magnesiumoxyd zu kochen⁸⁾ (siehe S. 983).

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 ClCH₃: 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). — Mc David, Perkin und Robinson, Soc. **101**, 1218 (1912). — O. Fischer, B. **47**, 104 (1914). — Polonowski, Bull. (4) **23**, 335 (1918). Braun, B. **52**, 2018 (1919). Braun und Kirschbaum, B. **52**, 2265 (1919). — Abnormaler Verlauf der Reaktion beim γ -Conicein: Hofmann, B. **18**, 109 (1885).

⁵⁾ Decker, B. **24**, 1984 (1891); **33**, 2275 (1900); **36**, 261 (1903).

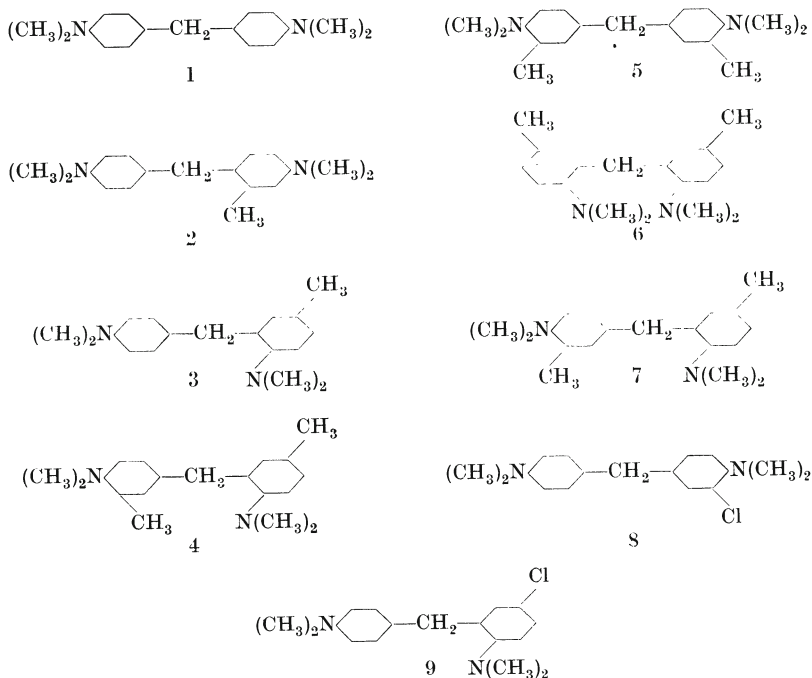
⁶⁾ Claus und Hirzel, B. **19**, 2790 (1886). — Wedekind, B. **32**, 511 (1899). — Häussermann, B. **34**, 38 (1901). — A. **318**, 90 (1901). — Morgan, Proc. **18**, 87 (1902).

⁷⁾ Gadomska und Decker, B. **36**, 2487 (1903). — Decker, B. **38**, 1144 (1905)

⁸⁾ Berger, Diss. Leipzig (1901), 20.

Daß sich hierbei auch sterische Einflüsse geltend machen können, zeigen die Untersuchungen von E. Fischer und Windaus¹⁾, Pinnow²⁾ und Decker³⁾. Danach verhindern bei aromatischen Aminen zwei in den Orthostellungen zur Aminogruppe befindliche Substituenten (Alkyl, Phenyl, Brom, NO₂, NHCOCH₃) die Bildung der quaternären Base; einfach substituierte Orthostellung erschwert die Alkylierung ebenfalls oder verhindert sie vollständig⁴⁾. Durch Besetzung der Orthostellung wird übrigens selbst die Bildung der sekundären und tertiären Basen sehr erschwert⁵⁾ (vgl. übrigens Pinnow a. a. O.).

Sehr merkwürdige Beobachtungen haben v. Braun und Kruber⁶⁾ an den Diphenylmethanbasen:



gemacht.

Die in beiden Kernen orthosubstituierten Amine (5, 6, 7) nehmen an keinem der beiden Stickstoffe weiteres 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).

Ein weiteres Paar⁷⁾, bei denen sich die oben erwähnten Erscheinungen wiederholen, sind das N-Tetramethyl-o-tolidin (I) und N-Tetramethyl-o-methylbenzidin (II):

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, A. **346**, 190 (1906). — Jackson und Clarke, Am. **36**, 412 (1906).

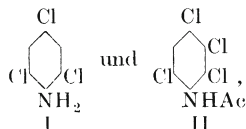
⁵⁾ Effront, B. **17**, 2347 (1884). — Friedländer, M. **19**, 624 (1898). — Schliom, J. pr. (2) **65**, 252 (1902). ⁶⁾ B. **46**, 3470 (1913).

⁷⁾ Braun und Mintz, B. **50**, 1651 (1917).



Während sich I in bezug auf die geringe Reaktionsfähigkeit des Stickstoffs ganz dem Dimethyl-o-toluidin anschließt — es ist insbesondere kaum imstande, mit den zwei besonders charakteristischen Reagenzien: Jodacetonitril und Bromcyan eine Umsetzung einzugehen —, führt die Entfernung einer einzigen von den zwei in den Kernen befindlichen Methylgruppen dazu, daß in der Base II nicht nur ein N-Atom, sondern beide N-Atome die normale Reaktionsfähigkeit eines tertiären Anilinderivats zeigen.

Nach dem DRP. 180 203 (1907) lassen sich die Verbindungen:



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 Amine¹⁾.

Diese entstehen 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 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 Titherley²⁾. 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:



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, seiden-glänzende Nadeln vom Smp. 265°.

¹⁾ DPA. 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).

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 Noelting¹⁾, nämlich Kochen mit Soda-lösung (3¹/₂ Mol.) und Jodmethyl in 25 Teilen Wasser (3¹/₂ Mol.) am Rückflußkühler. Die Reaktion dauert gewöhnlich ziemlich lange (20—30 Stunden). Basen der Fettreihe pflegt man unter Druck (auf 100—150°) zu erhitzen. Um die Reaktion zu beendigen, erhitzen E. Fischer und Windaus das nach Noelting erhaltene Reaktionsprodukt, das durch Ausäthern und Abdampfen des Äthers gewonnen wurde, mit 1.1 Teilen Jodmethyl und 0.3 Teilen Magnesiumoxyd im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100°²⁾.

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 evtl. noch aus wäßriger Lösung mit starker Natronlauge ausgefällt oder aus Chloroform umkrystallisiert, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden.

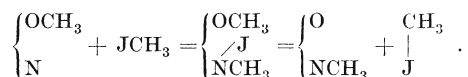
Gegenseitige Verdrängung von Alkylen: Wedekind, B. **35**, 766 (1902). — Scholtz, B. **37**, 3633 (1904). — Jones und Hill, Proc. **23**, 290 (1907). — Soc. **91**, 2083 (1907).

Jodhydrate statt Alkylaten: Wedekind, B. **36**, 3797 (1903). — Schwenk, Diss. Freiburg (1903).

Sehr beachtenswert ist noch eine Beobachtung von Freund³⁾ und von Freund und Becker⁴⁾, 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 gemacht⁵⁾, vor allem aber Knorr⁶⁾.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



Alkylierung von Basen mit Dimethylsulfat: Claesson und Lundvall, B. **13**, 1700 (1880). — DRP. 79 703 (1895); 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, A. **327**, 104 (1903). — Decker, B. **38**, 1147 (1905). — Feuerlein, Diss. Zürich (1907).

Siehe auch S. 983.

Verhalten der Schiffischen Basen gegen Jodmethyl: Hantzsch und Schwab, B. **34**, 822 (1901).

¹⁾ B. **24**, 563 (1891).

²⁾ B. **33**, 1968 (1900). — DRP. 180 203 (1907). — Vgl. Harries und Klamt, B. **28**, 504 (1895). ³⁾ B. **36**, 1523 (1903). ⁴⁾ B. **36**, 1538 (1903).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ A. **327**, 81 (1903). — B. **36**, 1272 (1903). — Über Pseudojodalkylate siehe Knorr und Rabe, A. **293**, 27, 42 (1896). — B. **30**, 927, 929 (1897). — Knorr, B. **30**, 922, 933 (1897). — A. **328**, 78 (1903).

Vierter Abschnitt.

Reaktionen der Ammoniumbasen.

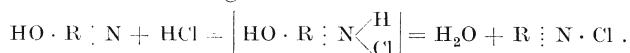
Die echten Ammoniumbasen reagieren sehr stark alkalisch, ziehen Kohlendioxyd aus der Luft an und lassen sich aus ihren Salzen in der Regel nicht durch Kali oder Natron, sondern bloß durch feuchtes Silberoxyd abscheiden¹⁾. In der Chinolinreihe und auch bei gewissen betainartigen Verbindungen der aromatischen Reihe ist übrigens der Ersatz von Halogen bzw. Schwefelsäurerest durch Hydroxyl auch durch Alkali, Bleioxyd und Baryt, selbst durch Ammoniak und Soda ausführbar²⁾, wobei indes dann oft statt der primär entstehenden Ammoniumhydroxyde unter Wasserabspaltung tertiäre Basen oder Alkylidenverbindungen entstehen³⁾.

Hantzsch und Kalb⁴⁾ 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-, Monoalkylammoniumhydrate, einschließlich des Ammoniumhydrats selbst. Schwache Basen.

3. Labile Ammoniumhydrate mit der Tendenz zur Bildung von Pseudoammoniumhydraten⁵⁾. 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 entstehen. Überhaupt gehört die ganze Gruppe der sog. ätherlöslichen Ammoniumbasen, also die angeblichen Ammoniumhydrate mit abnormen Eigenschaften (neutraler Reaktion, Unlöslichkeit in Wasser, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln), vielmehr den Pseudoammoniumbasen zu, die nur deshalb starke Basen sind, weil sie scheinbar direkt, tatsächlich aber unter Konstitutionsveränderung, wieder mit Säuren in echte Ammoniumsalze übergehen, etwa nach dem Schema:



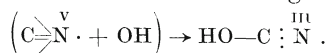
¹⁾ Abscheidung durch Kali in alkoholischer Lösung: Walker und Johnston, Soc. **87**, 955 (1905).

²⁾ Feer und Königs, B. **18**, 2397 (1885). — Fischer und Kohn, B. **19**, 1040 (1886). — Conrad und Eckhardt, B. **22**, 76 (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, A. **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). — Hantzsch, B. **33**, 752, 3685 (1900). — Decker, B. **33**, 1715, 2273 (1900). — Pseudooxoniumbasen: Willstätter und Weil, A. **412**, 234 (1916).

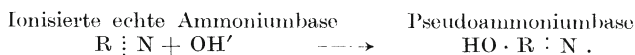
Diese Umwandlung der echten, primär gebildeten Ammoniumhydrate in die Pseudoammoniumhydrate erfolgt dadurch, daß sich das ursprünglich am Ammoniumstickstoff befindliche, abdissoziierte basische Hydroxyl an einem Kohlenstoffatom des mehrwertigen Radikals festsetzt. Man kann sagen, daß sich hierbei ein zusammengesetztes, organisches Alkali in ein indifferentes, organisches Hydrat verwandelt; oder mit anderen Worten: die Pseudoammoniumbasen sind (meistens) Carbinole. Die Umwandlung läßt sich also so darstellen:



Diese Isomeration eines „zusammengesetzten Alkalihydrats“ in eine echte organische Verbindung läßt sich, ganz wie die Bildung von Pseudosäuren aus den Salzen echter Säuren, durch das Vorhandensein sog. „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:



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:

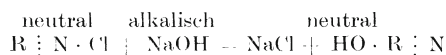


So stellt sich der stationäre Endzustand in dem oben formulierten System nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen Zeit langsam her (zeitliche oder langsame Neutralisation). Quantitativ verfolgen lassen sich diese Phänomene hier natürlich auch durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Die meisten 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 letzteres nicht ein echtes Ammoniumhydrat, sondern ein Pseudoammoniumhydrat. Oder umgekehrt: wenn eine solche neutral reagierende Base nicht der Erwartung gemäß, wie z. B. die Anilinbasen, ein sauer reagierendes, hydrolytisch gespaltenes Chlorid, sondern ein Neutralsalz erzeugt, so sind die ursprüngliche Base und das gebildete Salz konstitutiv verschieden; erstere ist also eine Pseudoammoniumbase. Die Bezeichnung dieser Vorgänge als „abnorme“ Neutralisationsphänomene rechtfertigt sich am deutlichsten dadurch, daß man die Bildung von Pseudobasen (wie die von Pseudosäuren) einfach durch Titration nachweisen kann; versetzt man z. B. ein Neutralsalz, dessen echte Ammoniumbase sich äußerst rasch zur Pseudoammoniumbase isomerisiert, mit Natron, so bleibt die ursprünglich neutrale Lösung trotz Zufügen des Alkalis so lange neutral, bis alles Ammoniumsalz zersetzt, d. i. in Alkalichlorid und indifferente Pseudobase verwandelt ist. Es wird also das Alkali, die stärkste Base, nicht durch eine saure Flüssigkeit, sondern (wenigstens scheinbar) durch ein Neutralsalz neutralisiert. Oder

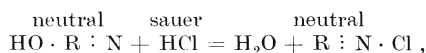
¹⁾ Hantzsch, B. **32**, 578 (1899).

umgekehrt: wenn die stärksten Säuren nicht durch basische, sondern durch indifferente Stoffe unter Bildung von Neutralsalzen neutralisiert werden, so sind die betreffenden indifferenten Stoffe keine echten Basen, sondern Pseudobasen.

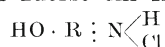
Diese abnormen Neutralisationserscheinungen lassen sich — unter Nichtberücksichtigung der häufig kaum oder gar nicht mehr nachzuweisenden echten Ammoniumbase — folgendermaßen darstellen:



und umgekehrt:



wobei im letzteren Fall aus der Pseudobase wohl nicht direkt das Chlorid der echten Ammoniumbase, sondern zuerst ein Additionsprodukt:



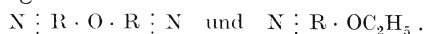
entstehen dürfte, das erst unter Abspaltung von Wasser das quaternäre Chlorid $\text{R} \vdots \text{N} \cdot \text{Cl}$ liefert.

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, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, echte primäre Nitrosamine, $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$) nur mit wässrigem, nicht aber mit trockenem Ammoniak Ammoniumsalze der echten Säuren (z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{ONH}_4$, $\text{R} \cdot \text{N} : \text{ONH}_4$) bilden, so erzeugen auch gewisse Pseudoammoniumbasen mit trocken 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 übergehen, bilden sich durch Alkalicyanide häufig zuerst die ionisierten echten Ammoniumcyanide $\text{R} \vdots \text{N} \cdot \text{CN}$, die dem $\text{K} \cdot \text{CN}$ 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.

Andere „abnorme“ Reaktionen der labilen, in Pseudobasen übergehenden (ringförmigen oder chinoiden) Ammoniumhydrate.

Aus gewissen echten, ionisierten, labilen Ammoniumhydraten entstehen statt der isomeren Pseudobasen 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:



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 entstehen die erwähnten Pseudoammoniumcyanide, $CN \cdot R \cdot N$, meist überhaupt nicht aus den Pseudobasen, $HO \cdot R \cdot N$, 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 ersteren 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 anderer 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 positiveres Element, namentlich Kohlenstoff zu legen. So sind die Alkylpyridiniumhydrate am stabilsten und erzeugen überhaupt nur tief eingreifend veränderte Umwandlungsprodukte. Alkylchinoliniumhydrate und Isochinoliniumhydrate gehen 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 bestehen.

Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen bei Ammoniumhydraten.

Da alle echten Ammoniumhydrate die Stärke des Kalis besitzen, so macht sich auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen der „Kohlensäurefehler“ mehr oder minder geltend, demzufolge wegen der Absorption des Kohlendioxyds aus der Luft, ja schon wegen des Kohlensäuregehalts des Wassers die Bildung von Carbonat und damit Rückgang der Leitfähigkeit, namentlich bei stärkeren 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 mittleren Verdünnungen meist nicht nötig.

Quantitative Bestimmung der quaternären Basen.

Die quaternären Basen werden in Form ihrer Salze (Jodide, Chloride oder Sulfate) oder als Doppelverbindungen mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid oder Goldchlorid analysiert.

Besonders geeignet zur Isolierung und Reinigung sind die schwerlöslichen Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure¹⁾, 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 Ferrocyanokupfer abfiltrierten Lösung fällt man das überschüssige Kupfer und die Schwefelsäure mit Barythydrat, entfernt den Überschuß des letzteren 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 anderen Salze dargestellt werden können.

Fünfter Abschnitt.

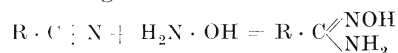
Bestimmung der Nitrilgruppe.

Qualitative Reaktionen der Nitrilgruppe.

1. Verseifbarkeit zu Säureamid und Säure siehe unter „Quantitative Bestimmung“.

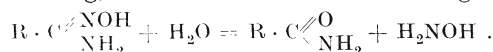
2. Überführbarkeit in Amidoxime.

Mit Hydroxylamin vereinigen sich die Nitrile nach der Gleichung²⁾:

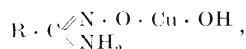


zu Amidoximen, die sowohl mit Mineralsäuren als auch mit Basen Salze bilden.

Erstere sind beständig, letztere zerfallen leicht bei Gegenwart von Wasser:



Besonders charakteristisch sind die basischen Kupfersalze:



die beim Vermischen von Amidoximlösungen mit Fehlingscher Lösung entstehen³⁾. Einwirkung von salpetriger Säure führt die Amidoxime ebenfalls in Säureamide über.

Beispiel: Überführung von Bisbenzoylcyanid in das Amidoxim $C_{16}H_{13}O_3N_3$ ⁴⁾.

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

¹⁾ E. Fischer, A. **190**, 188 (1878).

²⁾ Lossen, Spl. **6**, 234 (1868). — Lossen und Schifferdecker, A. **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**, I, (1908). — Wilhelmi, Diss. Berlin (1908), 33, 45. — Diels und Pillow, B. **41**, 1899 (1908). — Steinkopf, J. pr. (2) **81**, 102, 103, 110 (1910).

³⁾ Schiff, A. **321**, 365 (1902). ⁴⁾ Diels und Pillow, B. **41**, 1899 (1908).

Zeit klar, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt in kleinen Krystallen ab. Man läßt 2 Stunden in Eiswasser stehen, 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, *A.* **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.

Überführung in Ester: Pfeiffer, *B.* **51**, 805 (1918).

Zur

quantitativen Bestimmung der Gruppe — $C \equiv N$

verseift man die Substanz und bestimmt entweder das gebildete Ammoniak oder die entstandenen Carboxylgruppen.

Die Verseifung der Nitrilgruppe¹⁾ gelingt gewöhnlich durch mehrstündiges Kochen der Substanz mit Salzsäure²⁾ oder sogar durch Stehenlassen in der Kälte³⁾. In diesem Fall destilliert man einfach die mit Lauge übersättigte verseifte Substanzlösung zum größten Teil ab und fängt das übergelassene Ammoniak in titrierter und gemessener Salzsäure auf.

Oftmals erhält man gute Resultate beim Stehenlassen des Nitrils (evtl. in Kältemischung) mit der homogenen Flüssigkeit, die aus 100 ccm Äther und 60 ccm rauchender Salzsäure entsteht⁴⁾; 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 niederen Siedepunkt, daß man unter der Zersetzungstemperatur auch sehr empfindlicher Substanzen bleiben kann.

Zur Verseifung des Chloroximidoessigesters z. B. werden⁵⁾ 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 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.

¹⁾ Siehe hierzu auch Rabaut, *Bull.* (3) **21**, 1075 (1899).

²⁾ Claisen, *B.* **10**, 430, 845 (1877); **27**, 1295 (1894); **31**, 1898 (1898). — *A.* **194**, 261 (1878); **266**, 187 (1891). — Frank, *Diss.* Berlin (1909), 23, 38. — Alkoholische Salzsäure kann das entsprechende Carboxäthylderivat liefern: Diels und Pillow, *B.* **41**, 1894 (1908).

³⁾ Tiemann und Friedländer, *B.* **14**, 1967 (1881).

⁴⁾ Fittig, *A.* **299**, 25 (1898); **353**, 11 (1907). — Über das Verhalten des „Chlorwasserstoffäthers“. Hermer, *Diss.* Königsberg (1908). — Siehe auch S. 24.

⁵⁾ Houben und Kauffmann, *B.* **46**, 2835 (1913).

Außer Salzsäure werden zur Verseifung von Nitrilen noch Bromwasserstoffsäure¹⁾, Jodwasserstoffsäure²⁾ und starke Schwefelsäure³⁾ benutzt.

Oft führt in letzterem Falle die Reaktion nur bis zum Säureamid.

Man läßt 5 g Phenylcyanpropionsäure, gelöst in 15 g konzentrierter Schwefelsäure, 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, gießt die dickflüssige Masse in Eiswasser und krystallisiert die ausgeschiedene Phenylbernstein- α -amid- β -säure aus heißem Wasser um⁴⁾.

Eisessig und 50proz. Schwefelsäure verwendet Schlenk⁵⁾. Auch dreistündiges Erhitzen mit 50proz. wäßriger Schwefelsäure auf 150° wird empfohlen⁶⁾.

Läßt sich die Verseifung nur⁷⁾ durch wäßrige oder alkoholische⁸⁾ Lauge erzielen, so wird man zur Absorption des Ammoniaks eine Versuchsanordnung ähnlich dem Zeiselschen Methoxylapparat verwenden und kohlen säurefreie Luft durch den Apparat schicken. In den Waschapparat kommt konzentrierte Lauge.

Im Kolbenrückstand findet sich dann das Alkalisalz der 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 resistenter Nitrile ist Erhitzen (z. B. von 1.5 g) mit Ätznatron (2.1 g) und 15 ccm Alkohol im Rohr auf 160 bis 190°⁹⁾ oder Kochen mit Natriumalkoholat.

Zur Verseifung der Cyanpyrene schmelzen Goldschmiedt und Wegscheider mit Ätzkali¹⁰⁾.

Auch der Verseifung der Nitrilgruppe¹¹⁾ können sich sterische Hinderungen in den Weg stellen, wie dies bei ortho-¹²⁾ und diorthosubstituierten Nitrilen namentlich Hofmann¹³⁾, Küster und Stallburg¹⁴⁾, Cain¹⁵⁾ und V. Meyer und Erb¹⁶⁾, sowie Sudborough¹⁷⁾ gefunden haben¹⁸⁾.

¹⁾ Gabriel und Posner, B. **27**, 2493 (1894). — Gabriel und Eschenbach, B. **30**, 3019 (1897). — Diels und Seib, B. **42**, 4064, 4070 (1909).

²⁾ Janssen, A. **250**, 138 (1889). — Diels und Pillow, B. **41**, 1898 (1908).

³⁾ Siehe nächste Seite, ferner Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Matton, Diss. Zürich (1909), 44. ⁴⁾ Anschütz, A. **354**, 123 (1907).

⁵⁾ A. **368**, 295 (1909). — Siehe auch Matton, Diss. Zürich (1909), 49.

⁶⁾ Guillemand, A. ch. phys. (8) **14**, 333 (1908).

⁷⁾ Die Cyanaeridane geben beim Erhitzen mit Säuren Blausäure unter Regeneration der quaternären Ausgangsbasen; das 9.10-Dimethyl-9-cyanaeridan 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). Aethylalkoholische Lauge: Ebert und Merz, B. **9**, 606 (1876).

⁹⁾ Bamberger und Philipp, B. **20**, 242 (1887). Seer und Scholl, A. **398**, 88 (1913).

¹⁰⁾ M. **5**, 256, 259 (1884). — Friedländer und Littner, B. **48**, 331 (1915).

¹¹⁾ Siehe S. 1011; ferner: Paulus, Diss. Freiburg (1909), 62 o-Methoxymandelsäurenitril. — Biltz, A. **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).

¹³⁾ B. **17**, 1914 (1884); **18**, 1825 (1885). — J. pr. (2) **52**, 431 (1895).

¹⁴⁾ A. **278**, 209 (1893). ¹⁵⁾ B. **28**, 969 (1895).

¹⁶⁾ B. **29**, 834, Ann. (1896). ¹⁷⁾ Soc. **67**, 601 (1895).

¹⁸⁾ Siehe ferner: Jacobsen, B. **22**, 1222 (1889). — Claus und Herbabny, A. **265**, 370 (1891). — Kerschbaum, B. **28**, 2800 (1895). — Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Flaecher, Diss. Heidelberg (1903), 14.

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 Barytwasser¹⁾ fast immer Überführung in das Säureamid erzielen, das dann nach Bouveault²⁾ verseift wird [Hantzsch und Lucas³⁾, V. Meyer⁴⁾, V. Meyer und Erb⁵⁾].

Zur Verseifung von Cyanmesitylen ist 72stündiges Kochen⁵⁾, zur Bildung der Triphenylessigsäure³⁾ 50stündiges Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler erforderlich.

Sudborough⁷⁾ führt resistente Nitrile durch 1stündiges Erhitzen mit der 20—30fachen Menge 90proz. Schwefelsäure auf 120—130° in das Säureamid über, das dann mit salpetriger Säure⁸⁾ in das Carboxylderivat verwandelt wird. — Ähnliche Verhältnisse zeigt das 1.2.3-Nitrotolunitril⁹⁾.

Versuche, das Nitronitril direkt zur Säure zu verseifen, waren erfolglos. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Eisessig bis auf 140° blieb das Nitril unverändert; nach 3stündigem Erhitzen auf 170° bildete sich das weiter unten beschriebene Amid vom Smp. 158°. Durch Kochen mit Kalilauge fand Zerfall unter Schwärzung statt. Bequem vollzieht sich der Übergang in das Nitrotoluylamid, $C_6H_3(CH_3)^1(CONH_2)^2(NO_2)^3$, Smp. 158°, wenn man das Nitril (24 g) mit 100 ccm englischer Schwefelsäure und 50 ccm Wasser durch Erwärmen auf etwa 140° unter Umschwenken schnell löst, dann bis auf 115—120° abkühlt und auf dieser Temperatur 1½ Stunden erhält. Diese Lösung wird mit 500 ccm heißem Wasser verdünnt (A). Es scheidet sich beim Erkalten in zarten Nadeln vom Smp. 158° das Amid (ca. 19 g) aus.

Das Amid bleibt selbst nach 4stündigem Kochen mit 20proz. Salzsäure unverändert und wird mit Salzsäure im Rohr bei 250° unter Schwärzung zerlegt. Dagegen gelingt die Verseifung zur Nitrotoluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2(NO_2)^3$, Smp. 151—152°, glatt nach Bouveaults Verfahren, indem man in die heiße, schwefelsaure Lösung (A, s. o.) des Amids auf dem Wasserbad eine Lösung von 18 g Kaliumnitrit durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Capillare im Verlauf von ½—¾ Stunden einfließen läßt. Hat man rohes Nitril benutzt, so muß die Flüssigkeit siedend heiß von etwas Harz abfiltriert werden. Beim Erkalten krystallisiert die gewünschte Säure (21 g) in langen, farblosen Nadeln und derben, kurzen Säulen aus, die einen Stich ins Gelbe zeigen und bei 151—152° schmelzen.

Hydroxycyanampher 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 kann¹⁰⁾.

Über Darstellung von Säureamiden mit konzentrierter Schwefelsäure aus dem zugehörigen Nitril siehe auch Münch¹¹⁾.

Gewisse diorthosubstituierte Nitrile, wie das vizin. Tetrabrombenzonitril, das asymmetrische Tetrabrombenzonitril [Claus und Wallbaum¹²⁾] und das

¹⁾ Friedländer und Weisberg, B. **28**, 1841 (1895).

²⁾ S. 1011. ³⁾ B. **28**, 748 (1895). ⁴⁾ B. **28**, 2782 (1895).

⁵⁾ B. **29**, 834 (1896). ⁶⁾ A. **278**, 209 (1893). ⁷⁾ Soc. **67**, 601 (1895).

⁸⁾ S. 1011. ⁹⁾ Gabriel und Thieme, B. **52**, 1083 (1919).

¹⁰⁾ Friedländer und Weisberg, B. **28**, 1841 (1895).

¹¹⁾ B. **29**, 64 (1896). — Bogert und Hard, Am. soc. **25**, 935 (1903). — Feibelmann, Diss. München (1907), 27. ¹²⁾ J. pr. (2) **56**, 52 (1897).

6-Nitrosalicylsäurenitril¹⁾ lassen sich auf keinerlei Weise verseifen¹⁾. Siehe Knoevenagel und Mercklin, B. **37**, 4092 (1904).

Man kann auch nach Radziszewsky²⁾ das Nitril durch Behandeln mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung bei 40–50° in Amid überführen und dieses untersuchen. Gewöhnlich nimmt man 3proz Superoxyd, manchmal muß man aber stärkere (6–20 proz.) Lösungen anwenden³⁾. Auf diese Art gelang es auch Friedländer und Weisberg, das sehr resistente Nitronaphthonitril in sein Amid überzuführen³⁾. Indes ist diese Methode nach Versuchen von Deinert⁵⁾ nicht allgemein ausführbar, da sich auch hier sterische Behinderungen geltend machen können. Siehe übrigens Master und Langreck a. a. O.

Bei der Verseifung ungesättigter Nitrile (mit alkoholischer Lauge) kann durch Anlagerung von Wasser an die der Nitrilgruppe benachbarte Doppelbindung abnormaler Reaktionsverlauf eintreten⁶⁾.

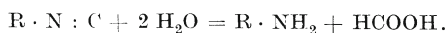
Verseifung acylierter Cyanhydrine: Albert, B. **49**, 1383 (1916).

Sechster Abschnitt.

Isonitrilgruppe.

Qualitative Reaktionen der Carbylamine (Isonitrile) $RN : C^7)$.

1. Durch Mineralsäuren werden sie in Ameisensäure und primäre Amine gespalten, ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°:



2. Fettsäuren verwandeln in substituierte Fettsäureamide.
3. Im Gegensatz zu den Nitrilen addieren die Carbylamine Jodalkyl.
4. Quecksilberoxyd wird unter Bildung von Isocyan säureäthern 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.

¹⁾ Auwers und Walker, B. **31**, 3044 (1898).

²⁾ B. **18**, 355 (1885). — Rupe und Majewski, B. **33**, 343 (1900). — Bogert und Hand, Am. soc. **24**, 1034 (1902). — Kattwinkel und Wolfenstein, B. **37**, 3224 (1904). — Wislicenus und Silberstein, B. **43**, 1831 (1910). — Wislicenus und Fischer, B. **43**, 2242 (1910). — Keiser und McMaster, Am. **49**, 81 (1913). — Dubsky, J. pr. (2) **93** (1915). — West, Am. soc. **42**, 1656 (1920).

³⁾ Master und Langreck, Am. soc. **39**, 104 (1917).

⁴⁾ Lapworth und Chapman, Soc. **79**, 382 (1901). — Peski, B. **42**, 2763 (1909).

⁵⁾ J. pr. (2) **52**, 431 (1895). — Siehe auch Kaufmann und Albertini, B. **44**, 2057 (1911).

⁶⁾ Geraniumnitril: Tiemann, B. **31**, 824 (1898). — Farnesensäurenitril: Kerschbaum, B. **46**, 1735 (1913).

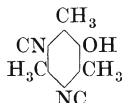
⁷⁾ Licke, A. **112**, 316 (1859). — Hofmann, A. **144**, 114 (1867). — Gautier, A. chim. phys. (4) **17**, 203 (1868). — A. **145**, 119 (1868); **146**, 107 (1868); **149**, 29, 155 (1869); **151**, 239 (1869); **152**, 222 (1869). — B. **3**, 766 (1870). — Weith, B. **6**, 210 (1873). — Tscherniak, 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, A. **270**, 267 (1892); **280**, 291 (1894); **309**, 154 (1899). — Grassi - Cristaldi und Lambardi, G. **25**, 224 (1895). — Kaufler, B. **34**, 1577 (1901). — M. **22**, 1073 (1901). — Kaufler und Pomeranz, M. **22**, 492 (1901). — Guillemand, C. r. **143**, 1158 (1906).

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 bleibt¹⁾.

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). — Guillemand, Bull. (4) **1**, 530 (1907). — A. Ch. Ph. (8) **14**, 314 (1908). — Bugge, Diss. München (1908). — Tschugaeff und Teeearn, B. **47**, 568 (1914).

10. Bemerkenswert ist die Beobachtung von Kaufler, daß der Eintritt von Isonitrilgruppen in das Phenolmolekül Kaliunlöslichkeit bedingen kann, wie die Untersuchung des 1.3.5-Trimethyl-2-Oxy-4.6-Diisocyanbenzols:



ergab²⁾.

Quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe³⁾.

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

(CH₃N und C₂H₅N).

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 wird⁴⁾, falls eine diesbezügliche Entscheidung zu treffen ist, entweder aus einer größeren Menge Substanz das Jodalkyl als solches zu gewinnen trachten, indem man das Jodhydrat der Base destilliert⁵⁾, oder man destilliert die Base mit Kalilauge oder Baryt⁶⁾ und untersucht die Pikrate oder Platindoppelsalze der übergelassenen Amine, nachdem man ihre Chlorhydrate durch absoluten Alkohol von Salmiak getrennt, evtl. in Chloroform gelöst hat.

Die nach letzterer Methode gewonnenen Resultate sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen⁷⁾, da bei der durch die Kalilauge bewirkten Spaltung öfters Alkylgruppen entstehen, die in der Substanz nicht präformiert waren.

¹⁾ E. Meyer, J. pr. (1) **68**, 285 (1856). — Wade, Soc. **81**, 1613 (1902).

²⁾ M. **22**, 1032 (1901). ³⁾ Guillemand, C. r. **143**, 1158 (1906).

⁴⁾ Siehe auch S. 891. ⁵⁾ Ciamician und Boeris, B. **29**, 2474 (1896).

⁶⁾ Ackermann und Kutscher, Z. physiol. **49**, 47 (1906); **56**, 220 (1908).

⁷⁾ Herzig und Hans Meyer, M. **18**, 382 (1897).

Base	NH_2CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
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°	165—166° ¹⁾ (orange gelb) Pikrat löslich in 56 T. Wasser von 11°	210° u. Zers. (citronengelb) löslich in 77 T. Wasser von 11°	170° (gelb) löslich in 67 T. Wasser von 11°		1. Mod. 98° (gelbgrün), 2. Mod. 144 bis 148° (goldgelb) ¹⁾	206—208° (gelb) ¹⁾	173° (hochgelb)
Styphnat	191°	208°	Zers. über 200°	138°				170° Schwer löslich in kalt. Wasser
Chloraurat	235°	195—198° (200—203°) ohne Zers.	Smp. 250° ²⁾ u. Zers.	Smp. 194—196° ohne Zers.		179—180°	Smp. 208° Zers. 220—222°	
Chlorplatinat	217—220°	über 265° ungeschmolzen	242—243° u. Zers. ³⁾	218° u. Zers.		207—208°	Zers. gegen 240°	
Anmerkung	Bitartrat Smp. 175° Saurer 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° Saurer traubensaures Salz Smp. 142—143°		Dioxalat Smp. 154—155°		Bromhydrat Smp. 248—250° Tetraäthylammonium-pikrat: Smp. 254°. Tetraäthylammoniumstyphnat explodiert bei ca. 210°.

1) Ries, Z. Kryst. 55, 454 (1920).

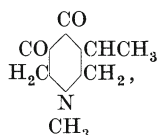
3) Nach Schmidt, a. a. O. 215°.

2) Nach Straus, A. 401, 374 (1913), 242—243°, nach Schmidt, Arch. 352, 108 (1914), 235°.

So hat Oechsner de Koning beim Cinchonin, das keine an den Stickstoff gebundene Alkylgruppe besitzen kann, Methylamin gefunden¹⁾; Merck²⁾ erhielt aus Pilocarpidin mit 50 proz. Kalilauge bei 200° Dimethylamin, obwohl auch dieses Alkaloid nach Herzig und Hans Meyer am Stickstoff nicht alkyliert ist³⁾; weiter wurde bei einzelnen Substanzen die Abspaltung von Mono-, Di- und Trimethylamin konstatiert, oder die Resultate waren je nach den Versuchsbedingungen verschieden.

So spaltet nach Skraup und Wigmann⁴⁾ Morphin Methyläthylamin ab, Methylmorphimetin Trimethylamin und Äthyl dimethylamin, nach Knorr⁵⁾ aber Dimethylamin.

Arecaïn:



dessen Konstitution durch seine Bildung aus Guvacin vollkommen sicher gestellt ist, liefert beim Erhitzen mit Wasser unter Druck Trimethylamin⁶⁾.

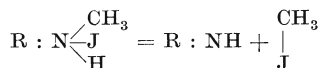
Daß auch beim Erhitzen der Jod(Chlor-)hydrate selbst, unter besonderen Umständen, Alkylgruppen an den Stickstoff treten können, wird S. 1001 näher erläutert werden.

Die Tabelle auf S. 997 gibt die bekannten Konstanten der Alkylamine, soweit sie für die Untersuchung von Wichtigkeit sind.

1. Quantitative Bestimmung der Methylimidgruppe.

Methode von Herzig und Hans Meyer⁷⁾.

Die Jodhydrate am Stickstoff methylierter Basen spalten beim Erhitzen auf 200—300° nach der Gleichung:



Jodmethyl ab, das nach der Zeiselschen⁸⁾ Methode bestimmt wird.

Der Apparat⁹⁾ unterscheidet sich von dem für die Methoxylbestimmung benutzten nur durch die Form des Gefäßes, in dem die Substanz erhitzt wird. Es besteht, wie Fig. 332 zeigt, aus zwei Kölbehen, *a* und *b*, die miteinander verbunden sind, und einem mittels Korkstopfens¹⁰⁾ angesetzten Aufsatz *c*.

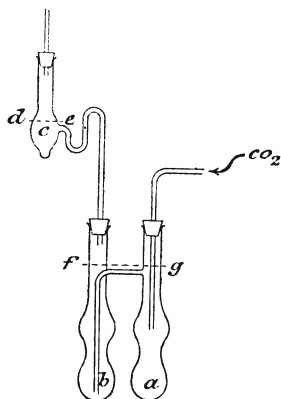


Fig. 332. Apparat zur Methylimidbestimmung.

¹⁾ A. chim. phys. (5) **27**, 454 (1881). ²⁾ Bericht über das Jahr 1896, 11.

³⁾ M. **18**, 381 (1897). ⁴⁾ M. **10**, 732 (1889).

⁵⁾ B. **22**, 1813 (1889). ⁶⁾ Jahns, Arch. **229**, 703 (1891).

⁷⁾ B. **27**, 319 (1894). — M. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

⁸⁾ Siehe S. 892.

⁹⁾ Sehr gut haben sich Quarzkölbehen bewährt. (Herzig, Privatmitteilung.) Muß man in Glasgefäßen arbeiten, so füllt man *b* locker mit langfaserigem Asbest, um Springen durch herabfallende Tropfen zu vermeiden.

¹⁰⁾ Der nach Herzig (Privatmitteilung) durch schwaches Bestreichen mit Vaseline sehr geschont wird.

a) Ausführung der Bestimmung, wenn nur ein Alkyl am Stickstoff vorhanden ist.

0.15—0.3 g Substanz werden in *a* eingewogen und mit so viel 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 evtl. mitgerissene basische Produkte zurückgehalten werden.

Außerdem wird zur Beschleunigung der Reaktion noch in *a* die etwa fünf- bis sechsfache Menge der Substanz an festem reinem Jodammonium gegeben¹⁾.

c wird unmittelbar an dem Rohr *b* des Hans Meyerschen Apparats (Fig. 322) angebracht und mittels des in *a* hineinragenden Röhrchens Kohlendioxyd durchgeleitet²⁾. *b* trägt stets einen Kühler (Herzig).

Den Kohlendioxydstrom läßt man etwas rascher³⁾ durchstreichen, als bei der Methoxybestimmung 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 *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 nach *c*. Allmählich 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 Methoxybestimmung 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 gehen lassen.

¹⁾ Blinde Probe! Hat man kein reines Jodammonium zur Verfügung, so kann man dieses Reagens weglassen, nur muß man bei alkytreichen Substanzen die Erhitzung öfter wiederholen (siehe S. 1000).

²⁾ Bei der Analyse von Substanzen, die starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate), wird in das Aufsatzrohr *c* auch etwas roter Phosphor eingetragen.

³⁾ Siehe dazu Troeger und Müller, Arch. **252**, 477 (1914).

Ist die zweite Zersetzung fertig, so kann man das Verfahren wiederholen, und zwar so lange, bis die Menge des gebildeten Jodsilbers so gering ist, daß das daraus berechnete Alkyl weniger als $\frac{1}{2}\%$ der Substanz ausmacht.

Es ist sehr wichtig, die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur¹⁾ vor sich gehen zu lassen. Man steckt deshalb in das Sandbad ein Thermometer und geht im Maximum 60° über den Punkt ($150\text{--}300^\circ$), 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. 1003) mehr als 3 Operationen nötig, auch wenn 3 oder 4 Alkyle in der Substanz vorhanden wären.

c) Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander.

Bei schwach basischen Substanzen (Kaffein, Theobromin) gelingt es öfter, die Alkylgruppen einzeln abzuspalten, wenn man statt des Doppelkölchens ein Gefäß von beistehend gezeichneter (Fig. 333) Form anwendet, das nur bis über die zweite Kugel (*a—b*) in den Sand gesteckt wird.

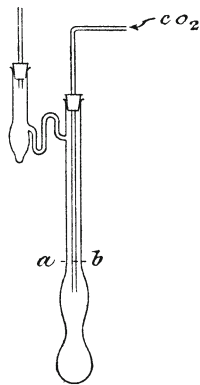


Fig. 333. Bestimmung der Alkylgruppen nacheinander.

Man läßt die Jodwasserstoffsäure nach jeder Operation zurückfließen und setzt beim zweiten- bzw. — bei 3 Alkylen — drittmal etwas Jodammonium zu²⁾.

Handelt es sich um die

d) Methyl³⁾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.

¹⁾ Bei der Analyse von Substanzen, die starke Jodausscheidung verursachen (Nitrate), wird in das Aufsatzrohr *c* auch etwas roter Phosphor eingetragen.

²⁾ Nach neueren Versuchen von Herzig und Schleiffer (Privatmitteilung) kann man auch im Doppelkölbchen arbeiten. Man setzt dann kein Jodammonium zu.

³⁾ 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.

Jodammonium und Jodwasserstoffsäure sind selbstverständlich vorher durch eine blinde Probe auf Reinheit zu prüfen.

e) Weitere Bemerkungen zu dieser Methode¹⁾.

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 wohl immer 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 ausfallen²⁾.

Nach Edlbacher³⁾ soll Goldchlorid die Jodalkylabspaltung katalytisch beschleunigen.

Thiazine geben beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure die Hauptmenge ihres Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff ab. Das Jodmethyl wird erst in einem späteren 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 Werte⁴⁾. Auch sonst kann man bei schwefelhaltigen Substanzen wenigstens annähernd richtige Werte erhalten. Dadurch, daß ein Teil des Methyls durch Mercaptanbildung verlorenght, müssen zwar die Resultate immer zu niedrig ausfallen⁵⁾, es macht dies aber nach Kirpal nur sehr wenig aus.

Die Fehlergrenze des Verfahrens liegt zwischen + 3% und - 15% des gesamten Alkyls.

Man kann daher die Anwesenheit oder Abwesenheit je eines Alkyls mit Sicherheit nur dann diagnostizieren, wenn die Differenz in den theoretisch geforderten Zahlen für je eine Alkylgruppe mehr als 2% ausmacht oder mit anderen Worten, wenn das Molekulargewicht der zur Untersuchung gelangenden methylhaltenden Verbindung nicht größer ist als ungefähr 650.

Bei der Beurteilung der Resultate wird man berücksichtigen müssen, ob das Jodsilber rein gelb oder aber ob es dunkel (grau) gefärbt ist, weil in letzterem 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 Gassstrom als Jodalkyl in die Silberlösung übergeführt: So liefern nach Milrath⁶⁾ α -Benzylbenzopyrazolon und ähnlich konstituierte Verbindungen infolge Abspaltung von Benzyljodid reichliche Mengen Jodsilberniederschlag.

Es können ferner während der Operation Alkylgruppen am Stickstoff entstehen, welche die ursprüngliche Substanz nicht enthalten hat, wodurch Irrtümer möglich werden.

Einen derartigen Fall haben Decker und Solonina⁷⁾ schon vor längerer Zeit beschrieben und nachher hat Kirpal⁸⁾ ähnliche Beobachtungen gemacht:

¹⁾ Siehe auch S. 898. ²⁾ B. **37**, 3207 (1904).

³⁾ Die Naturwissenschaften **6**, 330 (1918). — Z. physiol. **101**, 278 (1918); **107**, 57 (1919). — Herzig, Z. physiol. **117**, 16 (1921). — Siehe S. 1005.

⁴⁾ Kaufler, Privatmitteilung. — Gnehm, J. pr. (2) **76**, 424 (1907). — Herzig und Landsteiner, Bioch. **61**, 462 (1914).

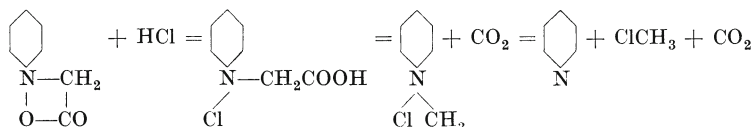
⁵⁾ Gnehm und Kaufler, B. **37**, 2621 (1904). — Siehe dazu S. 903.

⁶⁾ M. **29**, 928 (1908). ⁷⁾ B. **35**, 3222 (1902).

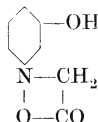
⁸⁾ B. **41**, 820 (1908). M. **29**, 474 (1908).

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.

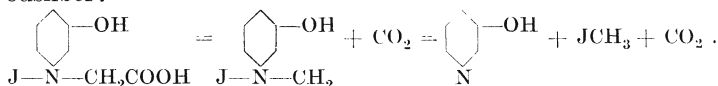
Das N-Alkyl kann aber, außer durch Umlagerung, auch durch Zerfall einer bereits am Stickstoff befindlich gewesenen, anderen Atomgruppe entstehen. So hat von Gerichten gezeigt¹⁾, daß salzsaures Pyridinbetain bei 202—206° nach dem Schema:



zerfällt, und analog liefert nach Kirpal²⁾ β -Oxypyridinbetain:



bei der Bestimmung nach Herzig-Meyer die einer Methylgruppe entsprechende Menge Jodsilber:



Ähnlich gibt Leucin beim Erhitzen auf 310—350° die 1.45% Methyl entsprechende Jodsilbermenge, Glykokoll 1.56%, Tyrosin 1.52% und Glutaminsäure 1.12% CH_3 ³⁾. — Dieser partielle Zerfall der Aminosäuren bedingt, daß auch die Eiweißstoffe Methylzahlen dieser Größenordnung liefern (Herzig).

Über das eigentümliche Verhalten des Eserins siehe Straus, A. 401, 350 (1914); 406, 332 (1915). — Herzig und Lieb, M. 39, 285 (1918). — Über Schwierigkeiten bei der Methylimidbestimmung von Derivaten der Ureide und des Purins siehe Herzig, Z. physiol. 117, 15 (1921).

Schon Johann y und Zeisel haben festgestellt⁴⁾, 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 Busch⁵⁾, Goldschmiedt und Hönigschmid⁶⁾, Keller⁷⁾ und dann in umfassender Weise Goldschmiedt⁸⁾ gezeigt, daß unter besonderen 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.

¹⁾ B. 15, 1251 (1882).

²⁾ Siehe Anm. 8. vorige Seite.

³⁾ Skraup und Krause, M. 30, 453 (1909). — Skraup und Böttcher, M. 31, 1035 (1910). — Herzig, Landsteiner und Schuster, Bioch. 61, 460 (1914). — Burn, Bioch. J. 8, 154 (1914). ⁴⁾ M. 9, 878 (1888).

⁵⁾ B. 35, 1565 (1902). ⁶⁾ B. 36, 1850 (1903). — M. 24, 707 (1903).

⁷⁾ 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.)

⁸⁾ M. 27, 849 (1906); 28, 1063 (1907).

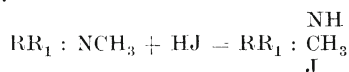
Die angeführten Tatsachen sind zwar im allgemeinen durchaus nicht geeignet, die Brauchbarkeit der Zeiselschen resp. Herzig-Meyerschen Methode einzuschränken. Immerhin mögen die nachfolgenden Worte Herzigs¹⁾ hier Platz finden:

„Bedenkt man, daß Methylidiphenylamin in 2 Stunden mit kochender Jodwasserstoffsäure 45.7% des geforderten CH₃ anzeigt, während in derselben Zeit die eine Gruppe in den Methyloellagsäurederivaten gar kein OCH₃ indiziert und die methylierten Bromphloroglucide nur die Hälfte des vorhandenen OCH₃ liefern, so wird man in zweifelhaften Fällen in bezug auf die Unterscheidung von OCH₃ und NCH₃ zur Vorsicht gemahnt.

Wir werden daher in Zukunft bei stickstoffhaltigen Verbindungen nur dann sicher auf die Anwesenheit von — OCH₃-Gruppen im Gegensatz zu = NCH₃-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:



entstandenem quaternären Salz durch Hitze:



Wenn nun an Stelle von *R* und *R*₁ sich Wasserstoff in der Substanz befindet, 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 mehrmals²⁾ 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 Steiner³⁾ in den Methylimiden der Benzolpolycarbonsäuren begegnet; sie haben gefunden, daß auch Benzoessäuremethylamid 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 lassen⁴⁾. Das Methylamin wird in titrierter Säure aufgefangen und volumetrisch bestimmt.

Es entsprechen 100 Gewichtsteile Jodsilber:

6.38 Gewichtsteilen CH₃.

¹⁾ M. **29**, 297 (1908).

²⁾ Sechs- bis zwölfmal.

³⁾ M. **35**, 160 (1914).

⁴⁾ In methoxylhaltigen Substanzen wird nach Beendigung der Methoxylbestimmung die Jodwasserstoffsäure mit Lauge übersättigt und destilliert.

Faktorentabelle.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
638	1276	1914	2552	3190	3828	4466	5104	5742

2. Quantitative Bestimmung der Äthylimidgruppe.

Methode von Herzig und Hans Meyer¹⁾.

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

3. Mikro-Methylimidbestimmung²⁾.

Ein quadratisches Stück Stanniol von etwa 16 mm Seite wird durch Abschneiden der Ecken in die Form eines regelmäßigen Achteckes gebracht und über dem Ende eines Glasstabes von 5 mm Durchmesser zu einem Nöpfchen geformt.

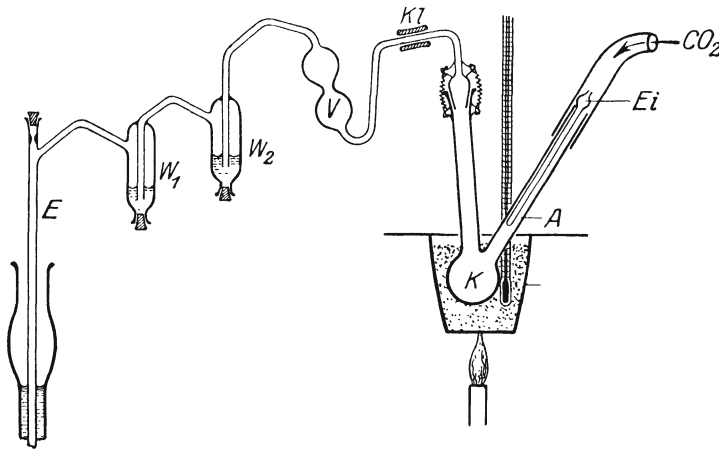


Fig. 334. Apparat von Pregl und Edlbacher.

In dieses gewogene Hütchen bringt man 3—6 mg Substanz und verschließt es durch Zukrempeln mittels zweier Pinzetten³⁾. Nun werden zunächst das Quarzkölbchen und der Glasschliff des Apparats mittels etwas Vaseline gedichtet und durch Spiralklemmen fest verbunden. Mit Hilfe einer kleinen Pipette füllt man bei horizontal gehaltenem Apparate die beiden Waschgefäße W_1 und W_2 mit 5proz. Cadmiumsulfatlösung, wobei man Sorge trägt, daß keine Flüssigkeit in das Verbindungsrohr V_r gelangt. W_1 und W_2 werden durch kleine Korke

¹⁾ B. **27**, 319 (1894). — M. **15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 382 (1897).

²⁾ Edlbacher, Z. physiol. **101**, 283 (1918). ³⁾ Siehe dazu S. 906.

verschlossen. Der Apparat wird in die Klemme *Kl* gespannt und das Kölbchen *K* mit anlehndem Thermometer *Th* in den Tiegel *Tg* getaucht, dieser mit Sand gefüllt und darüber eine Asbestplatte *Pl* gelegt, die einen Ausschnitt besitzt, so daß sie bequem von der Seite über den Tiegel geschoben werden kann. Das Einleitungsrohr *E* hat man schon vorher mit Schwefelchromsäure sorgfältigst gereinigt. Man läßt es nun in das bauchige Reagierglas tauchen, welches mit 4proz. alkoholischer Silbernitratlösung gefüllt ist. In *K* bringt man nun 2—3 Messerspitzen Ammoniumjodid, 2—3 Tonsplitterchen und ein Stückchen Platindraht und endlich 1.5 cem Jodwasserstoffsäure (1.95). Nun wirft man durch das Ansatzröhrchen *A* die Pille mit der Substanz in das Kölbchen, setzt das Verschlubrohr *Ei* hinein und verbindet *A* mit dem Kohlendioxyd-Entwicklungsapparat, dessen Strom man mittels eines Schraubensquetschhahnes so regelt, daß nur immer eine Blase in der Silberlösung aufsteigt. Unter den Tiegel setzt man nun einen Bunsenbrenner mit voller Flamme. Sobald nach einigen Minuten das Thermometer 40° zeigt, entfernt man den Brenner, und die Temperatur steigt nun von selbst innerhalb einiger Minuten auf $100\text{--}110^{\circ}$. Erst wenn diese Temperatur erreicht ist, setzt man mit ganz kleinem Flämmchen das Erhitzen fort, indem man die Temperatur innerhalb der folgenden 30 Minuten nur bis 160° steigen läßt. In dieser Sphäre geht alles an Sauerstoff gebundene Alkyl über. Nun wird evtl. die Vorlage gewechselt und man vergrößert das Flämmchen allmählich, bis das Thermometer 200° zeigt; im Laufe von etwa 20 Minuten destilliert aller Jodwasserstoff in die Vorlage *V*. Erst wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, steigert man die Temperatur evtl. bis zu 350° . Nach einer Stunde senkt man das Reagensglas *Rg*, lüftet den Kork über dem Einleitungsrohr und spült abwechselnd mit Alkohol und Wasser das anhaftende Jodsilber in das Glas hinunter.

Sobald die Temperatur unter 120° gesunken ist, lüftet man den Schlauch, der *A* mit dem Kohlensäureapparat verbindet, und saugt vorsichtig die Jodwasserstoffsäure von *V* nach *K* zurück. Dann legt man neue Silberlösung vor und das Erhitzen beginnt von neuem, wobei sich meistens noch bedeutende Mengen Jodsilber abcheiden. In den meisten Fällen wird eine zweimalige Destillation ausreichen, doch kann als Kriterium für die Beendigung der Reaktion nur das gelten, daß die Zunahme an Alkyl zwischen zwei folgenden Destillationen kleiner als 0.5% ist.

Setzt man dem Reaktionsgemisch im Quarzkölbchen 1—2 Tropfen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Goldchlorid zu und hält die Temperatur nach dem Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure (1.7) ca. 30 Minuten auf $300\text{--}360^{\circ}$, so wird alles Alkyl mit einer einmaligen Destillation abgespalten.

Manchmal kommt es, bei schwer zersetzlichen, hochmolekularen Stoffen (Eiweißkörpern), gegen Ende der Reaktion zu einer Verstopfung des Kölbchens. In derartigen Fällen benutzt man nur zirka 20 mg Jodammonium und setzt auf das Kölbchen ein T-Rohr mittels Schlauchstücks *Sl* (Fig. 335). Durch den Verschluskork wird ein Kupferdraht *D* geführt, an den bei *B* ein schwach gekrümmter Platindraht *Kr* angelötet wird. Nach Einführung von *D* drückt man gegen den Boden des Kölbchens. Der nunmehr stark gekrümmte

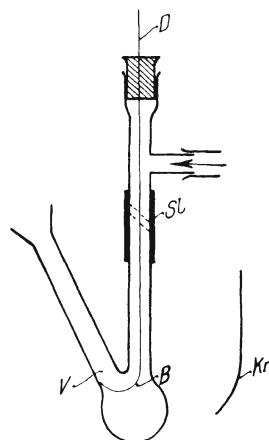


Fig. 335. Mikro-Methylimidbestimmung.

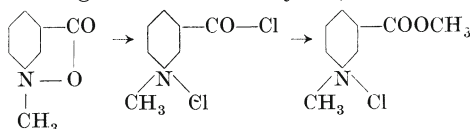
Draht wird wieder so weit heraufgezogen, daß er die gezeichnete Stellung erreicht. Verstopfung tritt immer bei *V* ein. Ist dies der Fall, so reißt man die angebackenen Massen los, indem man *D* fest nach oben zieht¹⁾.

Achter Abschnitt.

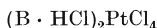
Betaingruppe.

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.

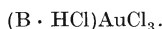
Thionylchlorid bildet die entsprechenden Chloride, die durch Alkoholzusatz in die Ester übergehen [Hans Meyer²⁾]:



Mit Platinchlorid (Goldchlorid) und Salzsäure geben die Betaine charakteristische Doppelsalze der Formel:



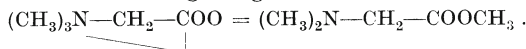
und



Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure geben schwerlösliche Salze³⁾, 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.

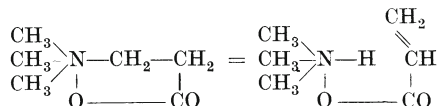
Beim Erhitzen werden sie, indem der Stickstoff die Fähigkeit verliert, fünfwertig aufzutreten, je nach der Festigkeit, mit der die Carboxylgruppe am Kohlenstoff haftet, entweder (gewöhnlich unter Kohlendioxydabspaltung) zersetzt oder sie erleiden Umlagerung zu den isomeren Säureestern:



Das Verhalten der Betaine ist in dieser Beziehung je nach der Stellung der Aminogruppe verschieden⁴⁾.

Verhalten der α -Betaine. Alle α -Betaine lassen sich durch Erhitzen in die entsprechenden Ester umlagern.

Verhalten der β -Betaine. Diese Klasse der Betaine läßt sich nicht in Aminosäureester umlagern. So geht Trimethylpropobetain nach der Gleichung:



in acrylsaures Trimethylamin über (bei Temperaturen unter 126°). Das Methylbetain des Arecaidins und Arecaidin selbst⁵⁾, sowie Trigonellin und Picolinsäurebetain werden in der Hitze unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt⁴⁾.

¹⁾ Edlbacher, Z. physiol. **112**, 84 (1921).

²⁾ Siehe die erste Auflage dieses Buches, S. 573. — Kirpal, M. **23**, 770 (1902).

³⁾ Roeder, B. **46**, 3724 (1913).

⁴⁾ 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).

⁵⁾ Jahns, Arch. **229**, 669 (1891).

Verhalten der γ -Betaine. Die aromatischen γ -Betaine gehen durch Erhitzen glatt in Aminosäureester über¹⁾, während γ -Trimethylbutyrobetain in Trimethylamin und Butyrolacton zerfällt²⁾.

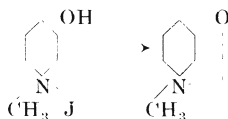
Die geringere Beständigkeit der β -Betaine im Vergleich zu den α - und γ -Verbindungen tritt noch weit deutlicher im Verhalten gegen Alkali zutage. Sowohl das Jodmethylat des β -Dimethylaminopropionsäureesters wie das Trimethylpropionbetain werden beim Erwärmen mit wäßrigen Alkalien glatt in Trimethylamin und Acrylsäure gespalten. Die alkylierte Amingruppe ist also in der β -Stellung außerordentlich locker gebunden³⁾. Auch unter den Ammoniumjodiden sind die unbeständigen — die durch Alkalien in ungesättigte, stickstofffreie Säuren (und Amine) gespalten werden — als der β -Reihe zugehörig erkannt worden⁴⁾.

Einzelne Ester lassen sich nun umgekehrt in Betaine umwandeln, so Dimethylaminoessigsäuremethylester, β -Dimethylaminopropionsäuremethylester, γ -Dimethylaminobuttersäuremethylester, Isonicotinsäureester und endlich der saure Cinchomeronsäure- γ -methylester, welcher letzterer nach Kirpal⁵⁾ 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).

Phenolbetaine⁶⁾.

Während die weiter oben beschriebenen „eigentlichen“ Betaine Carboxylderivate sind, leiten sich die Phenolbetaine von Hydroxylverbindungen ab. 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 farbige, wenn ihr Stickstoff sich in einem nicht hydrierten Ring befindet. Die Phenolbetaine der Morphinreihe dagegen oder des Tetrahydrooxychinolins sowie die Griesschen Benzbetaine⁷⁾ sind farblos.

Die cyclischen Phenolbetaine krystallisieren mit mehreren Molekülen Wasser, von dem ein Teil nur schwer ausgetrieben werden kann. Mit dem

¹⁾ Griess, B. **6**, 585 (1873); **13**, 246 (1880). ²⁾ Willstätter, B. **35**, 618 (1902).

³⁾ Griess, B. **12**, 2117 (1879). — Körner und Menozzi, G. **11**, 258 (1881); **13**, 350 (1883). — Michael und Wing, Am. **6**, 419 (1885). — Willstätter, B. **35**, 591 (1902).

⁴⁾ Einhorn und Tahara, B. **26**, 324 (1893). — Einhorn und Friedländer, B. **26**, 1482 (1893). — Willstätter, B. **28**, 3271 (1895); **31**, 1534 (1898). — Lipp, A. **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, A. **326**, 127 (1903). ⁵⁾ M. **23**, 239, 765 (1902). — Siehe auch Kaas, M. **23**, 681 (1902).

⁶⁾ Siehe namentlich Decker, J. pr. (2) **62**, 266 (1900). — Decker und Engler, B. **36**, 1170 (1903). — Decker und Durant, A. **358**, 288 (1908).

⁷⁾ B. **13**, 246, 649 (1880).

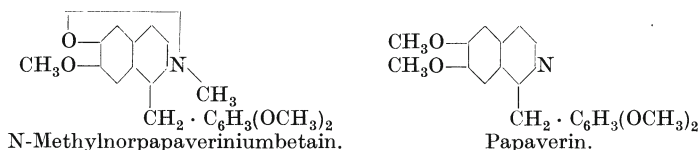
Verlust von Wasser ist stets sehr bemerkbare Vertiefung der Farbe verbunden. Zu gleicher Zeit werden die Verbindungen in Benzol und Äther löslicher.

Auch die meisten Salze enthalten Krystallwasser.

Konzentrierte Lauge fällt die Phenolbetaine aus der wäßrigen Lösung quantitativ aus: Durch die innere Bindung mit der Phenolgruppe wird die typische Unbeständigkeit der Cyclammoniumhydroxyde¹⁾, 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 N-Methylnorpapaveriniumbetain machen Decker und Durant Bemerkungen, die allgemeineres Interesse besitzen.

Dieses Phenolbetain²⁾ ist mit dem Papaverin isomer:



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 entstehen, 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 Methylierung³⁾.

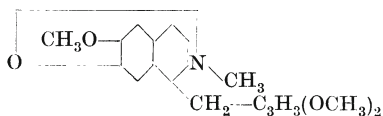
Die Salze bilden sich ebenfalls, wie bei tertiären Aminen, ohne Wasserabspaltung, während die quaternären Salze aus einem Ammoniumhydroxyd unter Abspaltung von Wasser entstehen. Die Salze verhalten sich auch wie die tertiären Basen, sind durch Natriumcarbonat fällbar und besitzen schwach saure Reaktion.

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).

¹⁾ Decker, J. pr. (2) 47, 28 (1893).

²⁾ Die Stellung des Hydroxyls ist unsicher, das Betain kann daher auch die Formel:



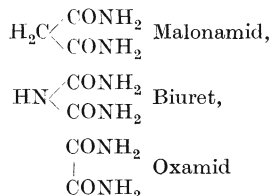
besitzen. ³⁾ Siehe S. 983.

Neunter Abschnitt.

Säureamidgruppe.

A. Qualitativer Nachweis der Amidgruppe.

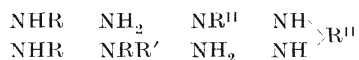
Der qualitative Nachweis vom Vorhandensein einer $-\text{CONH}_2$ -Gruppe kann durch die im nachfolgenden beschriebene Verseifung und den Hofmannschen Abbau, oftmals außerdem durch die von Rose entdeckte¹⁾ Biuretreaktion²⁾ geführt werden, falls nämlich die Substanz zwei CONH_2 -Gruppen an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom oder direkt miteinander vereinigt besitzt, also einem der drei Typen:



angehört. Da die Eiweißkörper derartige Gruppen [wahrscheinlich sogar zweimal³⁾] enthalten, zeigen sie durchgängig die Biuretreaktion⁴⁾. Daher wird sie allgemein zur Abgrenzung des Eiweißes gegen seine einfacheren Spaltungsprodukte benutzt. Wenn man Eiweiß durch Säuren oder Trypsin spaltet, ist mit dem Augenblick, wo die Biuretreaktion aufhört, das letzte Pepton in Aminosäuren usw. zerlegt⁵⁾.

Im Gegensatz zur Ninhydrinprobe versagt nämlich die Biuretreaktion mit sämtlichen Aminosäuren und einer Anzahl von Polypeptiden. Die Grenze liegt etwa bei den Tripeptiden. Nicht nur alle praktisch in Betracht kommenden löslichen Eiweißkörper, Albumosen und Peptone geben Biuretreaktion, sondern auch alle bisher bekannten Tetrapeptide, ein großer Teil der Tripeptide und eine Reihe von Dipeptiden. Es läßt sich feststellen, daß der Eintritt der Reaktion von der Art und Reihenfolge in der Verkettung der das Polypeptid aufbauenden Aminosäuren abhängig ist. Die beherrschenden Gesetze sind nur teilweise bekannt⁶⁾.

Werden in den erwähnten drei Verbindungsformen zwei Wasserstoffatome der beiden NH_2 -Gruppen symmetrisch oder asymmetrisch entsprechend den Formeln:



¹⁾ Pogg. **28**, 132 (1833). — Werner, Diss. Leipzig (1908), 18, 90 (Salze des Biurets).

²⁾ Wiedemann, J. pr. (1) **42**, 255 (1847). — Piotrowski, Wien. Sitzb. **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). — A. **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).

³⁾ 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).

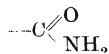
⁴⁾ Siehe dagegen Krukenberg, Verh. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg **18**, 179 (1884).

⁵⁾ Cohnheim, Eiweißkörper (1901), 30. — Über die Natur der bei der Biuretreaktion entstehenden Körper siehe Tschugaeff, B. **40**, 1975 (1907).

⁶⁾ Oppler, Bioch. **75**, 219 (1916).

substituiert, so verliert die Verbindung die Befähigung zur Biuretreaktion, beim Malonamid schon nach Substitution eines Wasserstoffatoms.

In der Gruppe:



kann aber der Sauerstoff in mannigfacher Weise durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt sein (z. B. durch S, NH, H₂, COOH), ohne daß die Reaktion versagt.

Verbindungen vom Typus des Glycinamids:



geben also die Reaktion¹⁾, falls keine Substitution einer NH₂-Gruppe durch einen sauren Rest erfolgt²⁾.

Ausführung der Biuretreaktion.

Fügt man zu der gelösten oder fein gepulverten Substanz zuerst überschüssige Natronlauge, darauf tropfenweise sehr verdünnte Kupfersulfatlösung und schüttelt nach jedesmaligem 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 auftritt³⁾.

Ebenso kann man ammoniakalische Kupferlösung oder Fehlings Flüssigkeit anwenden²⁾⁴⁾.

Das beste Reagens wird nach Gies dargestellt, indem man zu 1 proz. Kalilauge so viel 3 proz. Kupfersulfat gibt, bis schwach blaue, klare Lösung entsteht⁵⁾.

Auch mit Nickel- und Kobaltsalzen entsteht eine ähnliche Biuretreaktion⁶⁾, und ebenso kann man das Alkali durch verschiedene andere, basisch reagierende Substanzen ersetzen⁷⁾.

Über eine weitere 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 Verseifen⁸⁾ der Substanz, ebenso wie für die Nitrilgruppe⁹⁾ angegeben wurde.

So erhitzen z. B. Willstätter und Ettlinger¹⁰⁾ das Diamid der Pyrolidincarbonsäure mit überschüssigem Barytwasser im Destillationsapparat

¹⁾ Schiff, A. **310**, 37 (1900); **352**, 73 (1907).

²⁾ E. Fischer, B. **35**, 1105 (1902).

³⁾ Krukenberg, Verh. d. physikal.-med. Ges. zu Würzburg **18**, 202 (1884). — Posner, Du Bois' Archiv **1887**, 497. ⁴⁾ Gnesda, Proc. Royal Soc. **47**, 202 (1889).

⁵⁾ J. Biol. Chem. **7**, 60 (1910).

⁶⁾ Pickering, J. of Physiol. **14**, 354 (1893). — Schiff, A. **299**, 261 (1898).

⁷⁾ Schaer, Z. anal. **42**, 3 (1903).

⁸⁾ Über Verseifung der Säureamide siehe auch Reid, Am. **21**, 284 (1899); **24**, 397 (1900). — Lutz, B. **35**, 4375 (1902).

⁹⁾ Siehe S. 992. — Ferner Neugebauer, A. **227**, 106 (1887).

¹⁰⁾ A. **326**, 103 (1903).

12—15 Stunden, 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 [Flaecher¹⁾].

Schwer zersetzbare Säureamide werden nach Bouveault²⁾ verseift, wobei man analog vorgeht, wie V. Meyer bei der Darstellung der Triphenyllessigsäure³⁾.

Je 0.2 g fein gepulvertes Amid werden durch gelindes Erwärmen in 1 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In die durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit 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 abgeschiedenen gelben Niederschlag auf dem Filter.

Zur Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge gerade gelöst und mit Schwefelsäure vorsichtig herausgefällt.

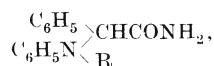
Nach Sudborough⁴⁾ ist es wichtig, die genau berechnete Menge Nitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, anzuwenden.

Gattermann⁵⁾ hat das Bouveaultsche Verfahren folgendermaßen abgeändert: Man erhitzt das Amid mit so viel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20—30% zum beginnenden Sieden, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann läßt man mit Hilfe einer Pipette, die man bis zum Boden des Gefäßes in die Flüssigkeit eintaucht, allmählich das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge 5—10 proz. Natriumnitritlösung einfließen, wobei sich unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden die Säure in fester Form oder auch zuweilen ölig abscheidet. Nach dem Erkalten filtriert man ab und äthert bei leicht löslichen Säuren noch das Filtrat aus. Um die so erhaltene Rohsäure von etwa beigemengtem Amid zu trennen, behandelt man sie mit Sodalösung oder Alkali und filtriert dann die reine 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 Phenyl-naphthalindicarbonsäure⁶⁾ oder das Dibenzylmethylacetamid⁷⁾.

In solchen Fällen kann aber manchmal Kochen mit Barytwasser zum Ziel führen⁸⁾.

Unverseifbar sind auch die Alkyl- α -Carbonamidobenzylaniline:



während sich ihre Stammsubstanz:

¹⁾ Diss. Heidelberg (1903). — Siehe auch S. 1015.

²⁾ Bull. (3) **9**, 370 (1893). — Tafel und Thompson, B. **40**, 4493 (1907).

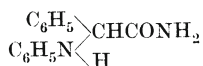
³⁾ B. **28**, 2783 (1895). — Gabriel und Thieme, B. **52**, 1084 (1919).

⁴⁾ Soc. **67**, 604 (1895). — Siehe dagegen Goessling, Diss. Heidelberg (1903), 23.

⁵⁾ B. **32**, 1118 (1899). — Biltz und Kammann, B. **34**, 4127 (1901).

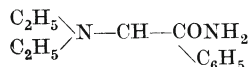
⁶⁾ A. **311**, 274 (1900). ⁷⁾ Haller und Bauer, C. r. **149**, 5 (1909).

⁸⁾ Friedländer und Weisberg, B. **28**, 1841 (1895).



leicht verseifen läßt¹⁾.

Auch Diäthylaminophenyllessigsäureamid:



läßt sich nicht verseifen²⁾.

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), 14, 16.

2. Bestimmung des Verlaufs der Hydrolyse von aromatischen Säureamiden³⁾.

Während durch die vorerwähnten Untersuchungen die sterische Behinderung der Hydrolyse von Säureamiden nur qualitativ ermittelt wurde, haben Remsen und Reid eine Methode ausgearbeitet, die den Grad der Beeinflussung der Verseifbarkeit durch Substituenten zu messen gestattet.

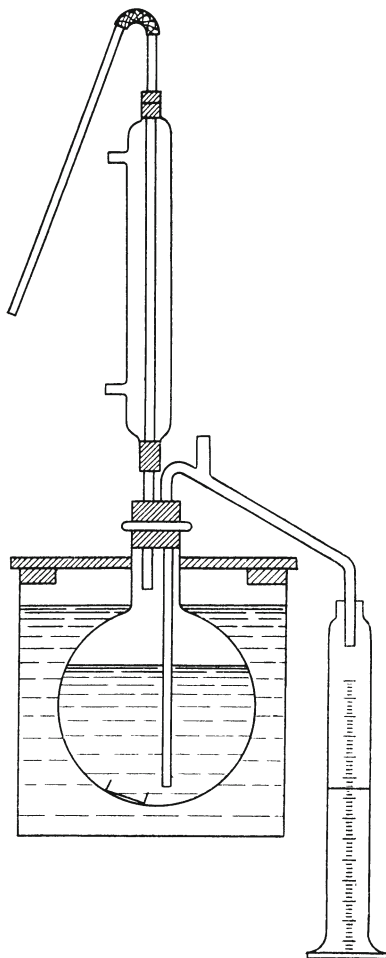


Fig. 336.

Apparat von Remsen und Reid.

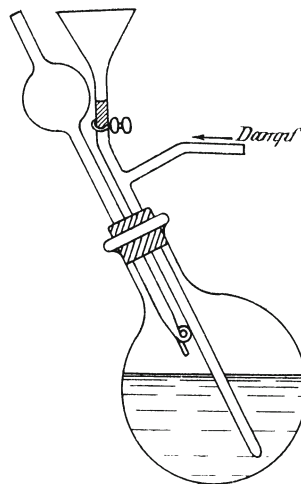
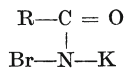


Fig. 337.

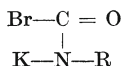
¹⁾ Sachs und Goldmann, B. **35**, 3325, 3359 (1902).

²⁾ Klages und Margolinsky, B. **36**, 4192 (1903). — Siehe auch Knoevenagel und Mercklin, B. **37**, 4091 (1904).

³⁾ 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).



ist infolge der geringen Affinität des Halogens zum Stickstoff labil und geht, indem Br und R ihren Platz tauschen, in:

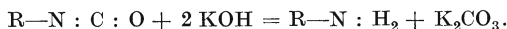


über.

Letztere Substanz verwandelt sich dann unter Abspaltung von Bromkalium in das Isocyanat:



das von überschüssiger Kalilauge in Amin und Carbonat zerlegt wird:



Eine andere Erklärung der Reaktion¹⁾ 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, sowie in der Pyridinreihe²⁾ 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 ist³⁾. Nach Weerman⁴⁾ ist Hypochlorit in allen Fällen vorzuziehen. Manche Säureamide werden übrigens in alkalischer Lösung auch im Kern bromiert⁵⁾.

Manchmal erhält man aber gute Resultate bei Anwendung sehr verdünnter Bromlauge⁶⁾.

Als Beispiel eines Abbaus nach Hoogewerff und van Dorp sei die Darstellung des α -Aminopyridins beschrieben⁷⁾.

Mit einer Lösung von 10 g Brom in einem Liter 3.5 proz. 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 evtl. und versetzt die noch heiße Lösung mit Essigsäure, bis sie schwach saure Reaktion

¹⁾ Siehe auch Hantzsch, B. 35, 3579 (1902). — Lapworth und Nicholls, Ch. Ztg. 27, 123 (1903). — Wieland, B. 42, 803 (1909).

²⁾ 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, A. 288, 253 (1895). — Bertelsmann, Diss. Basel (1895), 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).

³⁾ DRP. 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).

⁴⁾ A. 401, 2 (1913).

⁵⁾ Marckwald, B. 20, 2813 (1887).

⁶⁾ Kirpal, M. 27, 375 (1906). — Hans Meyer, M. 28, 52 (1907).

⁷⁾ Hans Meyer, M. 15, 164 (1894).

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 kohlenstoffsaurem Kalium stark alkalisch gemacht und sehr oft mit Äther extrahiert. Nach dem Verjagen des letzteren hinterbleibt das Aminopyridin.

Als Beispiel einer etwas anderen Ausführungsweise sei die Darstellung von *o*-Aminobenzophenon nach Graebe und Ullmann¹⁾ angeführt.

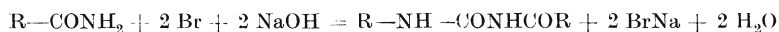
Zur Überführung des Benzoylbenzoesäureamids in Aminobenzophenon ist es vorteilhaft, einen Überschuß von Natriumhypobromit anzuwenden. Das Amid benutzt man in feuchtem Zustand, wie man es beim Krystallisieren erhält. Man preßt es nur aus und bestimmt in einer Probe den Gehalt. Vorher getrocknetes Amid muß mit Wasser sehr gut verrieben 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 10 proz. 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 Stückchen 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. Zum Filtrat vom Aminobenzophenon setzt man konzentrierte Bisulfidlösung (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 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 höherem Molekulargewicht ist die Hoogewerff-van Dorpsche Methode nicht besonders zu empfehlen, weil hierbei, und zwar oftmals als Hauptprodukte, Nitrile erhalten werden.

Für solche Säuren wird vorgeschlagen, das Bromamid zu isolieren und mit Kalk zu destillieren²⁾ oder den bei ungenügendem Alkalizusatz nach der Gleichung:



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 Amins³⁾.

Weit vorteilhafter ist das von Jeffreys ausgearbeitete Verfahren⁴⁾. Diese Methode basiert auf der Beobachtung von Lengfeld und Stieglitz⁵⁾, daß die Säurebromamide auch in methylalkoholischer Lösung durch Natriummethylat die „Beckmannsche Umlagerung“ erfahren und Urethane bilden:

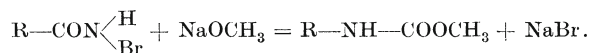
¹⁾ A. **291**, 12 (1896).

²⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. **6**, 376 (1887). Ausbeute an Octylamin: 45%.

³⁾ Turpin, B. **21**, 2487 (1888).

⁴⁾ B. **30**, 898 (1897). — Am. **22**, 14 (1899). — Gutt, B. **40**, 2061 (1907). — Lipp und Padberg, B. **54**, 1318 (1921).

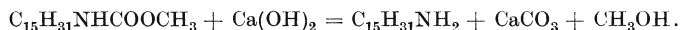
⁵⁾ Am. **15**, 215, 504 (1893); **16**, 370 (1894). — Stieglitz, Am. **18**, 751 (1896). — McCoy, Am. **21**, 116 (1899).



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 Natriummethylat¹⁾ anwenden. Nachdem mit Essigsäure neutralisiert worden ist, wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Natriumsalzen befreit. Um das Urethan von wenig unverändertem Palmitinsäureamid zu trennen, wird es in warmem Ligroin (Sdp. 70—80°) aufgenommen. Etwas Palmitinsäureamid (Smp. 104°) bleibt ungelöst und kann zu weiteren Versuchen verwendet werden. Die Ausbeute an Urethan (Smp. 60—62°) beträgt 83—94% der theoretischen.

Zur Darstellung von Pentadecylamin aus dem Urethan kann man dieses durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure (5 Stunden im Rohr auf 200°) oder mit konzentrierter Schwefelsäure (1 Stunde auf 110—120° in offenem Kolben) verseifen und das Amin aus seinen Salzen durch Eindampfen mit alkoholischem Kali und Destillieren gewinnen. Viel bequemer und unter direkter Bildung des freienamins destilliert man das Urethan, gemengt mit seinem drei- bis vierfachen Gewicht an gelöschtem Kalk²⁾. Das Amin wird dann öfters quantitativ nach folgender Gleichung gebildet:



Das auf letzterem 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 Lutz²⁾ festes Ätzkali verwendet wurde. Auch zur Verseifung des Apotricyclurethylmethans muß mit Ätzkali bei 160° verschmolzen werden³⁾.

Um das schwer auf diesem Wege erhältlich⁴⁾ o-Fluoranilin zu erhalten, verfährt Rinkes⁵⁾ folgendermaßen:

2.78 g o-Fluorbenzamid unter Eiskühlung mit 25.8 ccm Natriumhypochloritlösung (1 Mol. in 1290 ccm) versetzt gaben nach Zufügen von 25 ccm Schwefelsäure (25 proz.) o-Fluorchlorylbenzamid $\text{C}_6\text{H}_4\text{FCONHCl}$. Farblose Prismen, Smp. 87°. Hiervon 2.15 g mit 4 g Bariumhydroxyd auf 35° erwärmt, gaben o-fluorcarbaminsäures Barium; unterm Rückflußkühler entstand neben Kohlenoxyd o-Fluoranilin. Ebenso bei der Wasserdampfdestillation eines Gemenges von o-Fluorchlorylbenzamid und Bariumhydroxyd.

Diamide von Orthodicarbonsäuren zu Diaminen abzubauen ge-

¹⁾ Letzteres muß auf einmal, nicht portionenweise, zugegeben werden. Blau, M. **26**, 99 (1905).

²⁾ B. **19**, 1436 (1886). ³⁾ Lipp und Padberg, B. **54**, 1323 (1921).

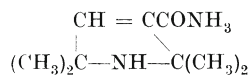
⁴⁾ Hans Meyer und Hub, M. **31**, 933 (1910). — Weerman, Rec. **37**, 1 (1917).

⁵⁾ Ch. W. **16**, 206 (1919).

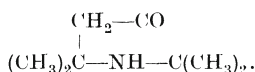
lingt nicht, ebensowenig Pyridindicarbonsäureamide¹⁾; auch das p-Xyloyl-o-benzamid ließ sich nur sehr unvollkommen abbauen²⁾.

Ungesättigte Säuren lassen sich im allgemeinen auch nicht abbauen, können aber in die um ein C-Atom ärmeren Aldehyde, Zimtsäure, z. B. in Phenylacetaldehyd³⁾ verwandelt werden [Freundler⁴⁾, Hofmann⁵⁾]: doch ist es Willstätter⁶⁾ gelungen, das Amid der β^2 -Cycloheptencarbonsäure, allerdings in schlechter Ausbeute (ca. 20%), in β^2 -Aminocyclohepten zu verwandeln.

Das Amid der Tetramethylpyrrolincarbonsäure:



liefert, unter Ersatz der primär eintretenden NH_2 -Gruppe durch Hydroxyl und Umlagerung Ketotetramethylpyrrolidin⁷⁾:



Phenylpropionsäureamid liefert Benzylecyanid⁸⁾.

Hypoiodite scheinen unwirksam zu sein, wenigstens wird aus Phthalimid mit Jod und Kalilauge keine Anthranilsäure erhalten. Dagegen gelingt die Hofmannsche Reaktion mit Jodosobenzol⁹⁾.

Über Abbau der Säureimide siehe S. 1019.

Über Amidchloride und Imidchloride: Wallach, A. **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). — A. **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. 722.

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:

¹⁾ Hans Meyer und Mally, M. **33**, 393 (1912).

²⁾ Schaarschmidt und Herzenberg, B. **53**, 1389, 1393 (1920).

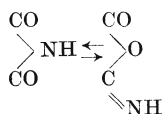
³⁾ Weerman, A. **401**, 1 (1913). — Ähnlich reagieren α -Oxysäureamide und Diamide: Bergmann, B. **54**, 1362, 2651 (1921).

⁴⁾ Bull. (3) **17**, 420 (1897). — Rinkes, Rec. **39**, 200 (1920).

⁵⁾ B. **21**, 2695 (1888). — Siehe auch van Linge, Rec. **17**, 54 (1898). — Jeffreys, Am. **22**, 43 (1899). — Baucke, Rec. **15**, 123 (1896) (Propionsäure). — Weerman, Rec. **26**, 203 (1907); **37**, 1 (1917). ⁶⁾ A. **317**, 243 (1901).

⁷⁾ Pauly, A. **322**, 85 (1902). — Weitere Fälle, in denen die Methode versagt: Freund und Gudemann, B. **21**, 2692 (1888). — Stoermer und König, B. **39**, 496 (1906).

⁸⁾ Rinkes, Rec. **39**, 704 (1920). ⁹⁾ Tscherniak, B. **36**, 218 (1903).



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). — A. 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). — A. **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 Dorf Müller, B. **45**, 292 (1912).
 Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 391 (1914).

Wahrscheinlich ist die symmetrische Form die stabile.

1. Gegen Alkali erweisen sich die Säureimide als „Pseudosäuren“, indem sie sich nur „verzögert“ titrieren lassen¹⁾, unter Übergang in die Salze der Amidosäuren [Hans Meyer²⁾]:



Diese Reaktion läßt sich zur quantitativen Bestimmung der Säureimide und vor allem zu ihrer Unterscheidung von Aminosäuren verwenden³⁾ 4).

Verhalten gegen Ammoniak: Mit konzentriertem Ammoniak (evtl. alkoholischem) gehen die Imide schon in der Kälte in die schwerlöslichen Diamide über.

- Aschan, B. **19**, 1399 (1886).
 Graebe und Aubin, A. **247**, 276 (1889).
 Wegerhoff, A. **252**, 23 (1889).
 Gabriel und Colman, B. **35**, 2842 (1902).
 Hans Meyer und Steiner, M. **35**, 398 (1914).
 Mumm und Hüneke, B. **50**, 1582 (1917).

Der Wasserstoff der Säureimide läßt sich sowohl durch positive als auch durch negative Reste vertreten, aber die Säureimide geben im Gegensatz zu den Amidinen keine Salze mit Mineralsäuren.

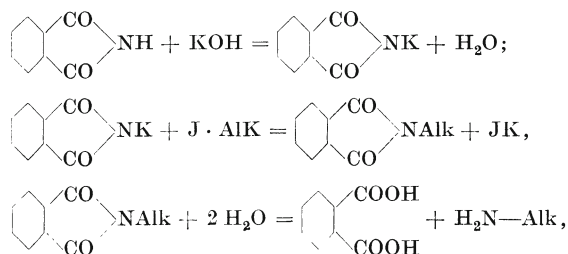
2. Reaktion von Gabriel⁵⁾. Die Fähigkeit der Säureimide, speziell des Phthalimids, beständige Kaliumsalze zu liefern, die glatt mit Halogen-

¹⁾ Siehe dazu Kirpal und Reimann, M. **38**, 263 (1917). ²⁾ M. **21**, 913 (1900).

³⁾ M. **21**, 913 (1900). ⁴⁾ Hans Meyer, M. **21**, 965 (1900).

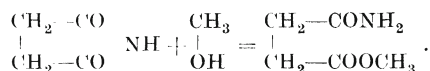
⁵⁾ B. **20**, 2224 (1887); **24**, 3104 (1891). Hier noch weitere Literaturangaben.

alkylen 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 Amidosäuren aufspalten:



Man erhitzt im Einschmelzrohr 3 Stunden mit der achtfachen Menge absolutem Alkohol auf 170°. Das Reaktionsprodukt wird aus Aceton umkrystallisiert¹⁾.

Die Amidosäuren der Pyridinreihe gehen dagegen merkwürdigerweise unter dem Einfluß von Methylalkohol schon bei 100° unter Abspaltung der Amidogruppe in Estersäuren über [Kirpal²⁾].

Zur Bildung der Amidosäureester aromatischer Substanzen ist das Verfahren auch nicht zu verwenden, doch kann man diese Derivate auf einem Umweg erhalten [Nachenius³⁾].

Sehr leicht reagieren indessen die Isoimide [van der Meulen⁴⁾].

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. 1013ff.).

Nach Seidel und Bittner⁵⁾ 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 Hypobromit⁶⁾.

Zur Darstellung von Antranilsäure z. B. verfährt man nach dem DRP. 55 988 (1891) folgendermaßen:

Ein Gewichtsteil fein verteiltes Phthalimid wird gleichzeitig mit 2 Gewichtsteilen festem Natriumhydroxyd unter Kühlung in 7 Gewichtsteilen Wasser aufgelöst, dann gibt man unter beständigem Rühren 10 Gewichtsteile auf 5.06% NaOCl-Gehalt eingestellte Hypochloritlösung hinzu

¹⁾ Rec. **18**, 358 (1899). ²⁾ M. **21**, 959 (1900). — Siehe S. 722.

³⁾ Rec. **18**, 364 (1899).

⁴⁾ Rec. **15**, 323 (1896). ⁵⁾ M. **23**, 422 (1902).

⁶⁾ Graebe, B. **34**, 2111 (1910).

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 zu, wodurch sich ein großer Teil der 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.

Manche Säureimide können Krystallwasser binden, so das Succinimid¹⁾ und das Lutidintricarbonsäureimid²⁾.

¹⁾ Fehling, A. **49**, 196 (1844).

²⁾ Kirpal und Reimann, M. **38**, 263 (1917).

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 andere Struktur ¹⁾ als die der aromatischen Reihe, indem bei ihnen beide Stickstoffatome an denselben Kohlenstoff gebunden sind; streng 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 ersteren, Diazoaminoverbindungen zu bilden.
2. Das Bestreben, wenn irgend möglich an Stelle der beiden austretenden Stickstoffatome zwei einwertige Atome oder Radikale zu substituieren.

So entstehen:

- a) beim Kochen (der Diazofettsäureester) mit Wasser oder verdünnten Säuren Oxysäuren,
- b) mit Alkoholen und Phenolen Äther,
- c) mit Halogenwasserstoffsäuren ⁴⁾ die gesättigten Monohalogenverbindungen (Chlormethyl aus Diazomethan, Chloressigsäure aus Diazoessigester),
- d) mit Halogenen Disubstitutionsprodukte,
- e) mit organischen Säuren Ester,
- f) mit aromatischen Aminen die sekundären Basen,
- g) mit negativ substituierten Aldehyden β -Ketonsäureester ⁵⁾.

¹⁾ Über eine andere 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. $\text{CH}_2 = \text{N} = \text{N}$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CCH} = \text{N} = \text{N}$ zu formulieren. — Siehe auch Gutmann, B. **48**, 60 (1915). — Staudinger, B. **49**, 1891, 1896 (1916).

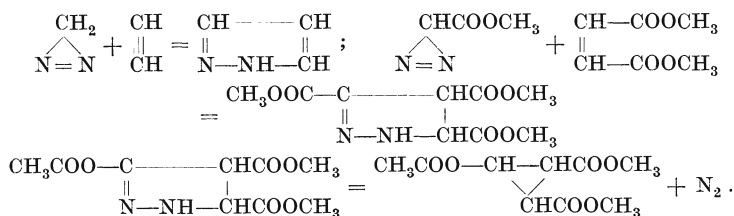
²⁾ Curtius, J. pr. (2) **39**, 114 (1888). — B. **23**, 3036 (1890). — Hantzsch und Lifschitz, B. **45**, 3022 (1912).

³⁾ E. Fischer, A. **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 Acetylderivaten und den Estern ungesättigter Säuren entstehen Pyrazol- bzw. Pyrazolinderivate. Letztere gehen beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylencarbonsäureester über¹⁾:



Über den Nachweis von Doppelbindungen in Terpenen und deren Stellungenbestimmung 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, G. **38**, I, 76 (1908) — auf Blausäure: Peratoner und Palazzo, G. **38**, I, 102 (1908).

5. Unter dem Einfluß konzentrierter Laugen werden Diazofettsäureester verseift und zugleich zu dimolekularen Verbindungen²⁾ polymerisiert. Die entstehenden Derivate zeigen mit konzentrierter Salpetersäure schöne purpurrote, blaue und grüne Färbungen.

6. Bildung von Pseudophenyllessigsäure: Buchner, B. **29**, 108 (1896); **32**, 705 (1899).

7. Perchlorate: Hofmann und Roth, B. **43**, 682 (1910).

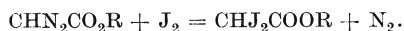
b) Quantitative Bestimmung der aliphatischen Diazogruppe³⁾.

Die aliphatische Diazogruppe kann nach Curtius⁴⁾ 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 Jod⁵⁾.

Der Prozeß vollzieht sich nach der Gleichung:



Etwas mehr als die berechnete Menge Jod wird genau abgewogen, in absolutem Äther gelöst und zu einer Auflösung des Diazoesters 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). — A. **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. 755.

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 Jodprodukts¹⁾.

In dem Jodderivat des Esters kann man entweder eine Jodbestimmung machen oder noch einfacher so vorgehen wie Curtius bei der Untersuchung des Diazoacetamids.

Die 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 Diazo-Verbindung 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 ist²⁾.

3. Bestimmung des Diazostickstoffs auf nassem Weg.

Wegen der großen Flüchtigkeit der aliphatischen Diazosäureester ist eine der S. 1031 ff. geschilderten Methode analoge Stickstoffbestimmung nicht zu empfehlen.

Man verfährt vielmehr wie folgt¹⁾:

In den mit Wasser gefüllten geräumigen Zylinder *A* (Fig. 338) ist ein U-förmig gebogenes, 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 andere 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 gebogener Platindraht luftdicht geführt ist, angeschlossen werden kann.

Dieses Kölbchen wird zum Teil mit ausgekochter, sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, die abgewogene Substanz (ca. 0.2 g) in dem kleinen Fläschchen *s* mit Glaskugelschluß 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 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

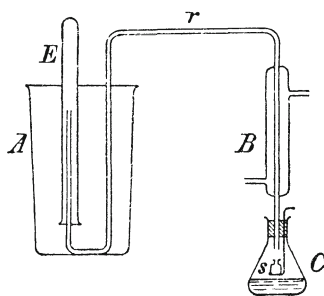


Fig. 338. Apparat von Curtius.

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 sind, gibt Greulich, Diss. Jena (1905), 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 ausgetriebenen 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 Ammoniak im Rückstand durch Platinchlorid ermitteln, demnach Diazo- und Amidstickstoff in einer Operation gleichzeitig nebeneinander bestimmen.

E. Müller¹⁾ hat den Apparat folgendermaßen recht zweckmäßig modifiziert:

In dem kleinen Becherglas *a* (Fig. 339) wird der Diazoester abgewogen und in das Kölbchen *b*, in dem sich etwas verdünnte Schwefelsäure *c* befindet, gebracht. Hierauf wird *b* durch einen Stopfen 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 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; $v_2 - v_1$ entspricht dem Volumen des Stickstoffs.

Über eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens: E. Müller B. 41, 3129 (1908). — E. Müller und Herrdegen, J. pr. (2) 102, 131 (1921).

Diese volumetrische Methode pflegt etwa 1—1½% zu niedrige Werte zu liefern.

Einen Apparat, in dem man auch bei höheren Temperaturen arbeiten kann, haben Staudinger und Gaule angegeben²⁾.

Die Lösungen der Diazoverbindungen werden in einem Reagensglase von etwa 30 ccm Inhalt zur Zersetzung gebracht. Mit diesem ist ein Aufsatz mit 3 Ansatzröhren und Tropftrichter durch Schliff verbunden. Die Hähne an den Ansatzröhren, welche zur Verbindung mit 2 Azotometern führen, erlauben, die Stickstoffabspaltung nach bestimmten Intervallen zu messen, indem die Azotometer ausgewechselt werden. Zur Erhaltung konstanter Temperaturen taucht das Reagensglas in Eis oder in ein Bad von siedendem Wasser oder Chlorbenzol (132°).

Analyse von Triazopropionsäureester: Richmond, Forster und Fierz, Soc. 93, 673 (1908). — Richmond, Analyst 33, 179 (1908). — Carbonäureazide: Schroeter, A. 426, 132, 156 (1922).

Im Diazomethylbenzoesäureester

¹⁾ Diss. Heidelberg (1904), 48. ²⁾ B. 49, 1903 (1916).

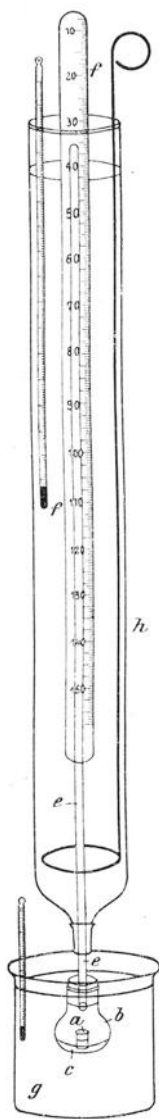
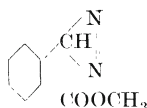


Fig. 339.
Apparat von
E. Müller.



konnte Oppé¹⁾ den Stickstoff folgendermaßen bestimmen (Fig. 340):

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 andere 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 offenes Glasrohr von etwa 5 mm lichter Weite eingeführt. In sein unteres Ende wird ein Pfropf aus Phenol eingeschmolzen, darauf ein Glasstäbchen gebracht und über das obere Ende ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn gezogen.

Zu Beginn der Analyse läßt man die Sperrflüssigkeit (Wasser) im Eudiometer unter Atmosphärendruck bis an den 0-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.

Gelegentlich empfiehlt sich auch die Anwendung eines Katalysators.

0.1—0.2 g des analysereinen Diazokörpers wurden in 5 ccm Xylol mit einem Platinschnitzel erhitzt. Als Zersetzungsgefäß diente ein Reagensglas mit seitlichem, nach aufwärts gerichtetem, 50 cm langem Ansatz, der — unter Zwischenschaltung einer mit Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlage — mit einem Azotometer verbunden war; die Vorlage hatte die Aufgabe, mitgerissenen Xyloldampf zurückzuhalten. Durch die Apparatur wurde während des Versuchs ein schwacher Kohlendioxydstrom geleitet. Um gleichmäßige Temperatur zu erhalten, wurde das Reagensglas nicht direkt, sondern mit Xyloldampf erhitzt²⁾.

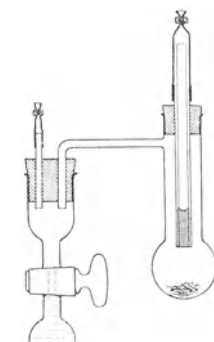


Fig. 340.
Apparat von Oppé.

B. Aromatische Diazogruppe.

a) Reaktionen, die unter Stickstoffabspaltung verlaufen.

1. Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl³⁾. Erfolgt beim Kochen der Diazoniumsulfate (Chloride) mit Wasser. Nitrate geben dabei als Nebenprodukte Nitrophenole.

¹⁾ B. **46**, 1097 (1913).

²⁾ Staudinger und Hirzel, B. **49**, 2525 (1916).

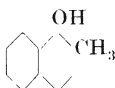
³⁾ Griëß, A. **137**, 67 (1866). — Hirsch, B. **24**, 325 (1891). — Müller und Haußer, C. r. **114**, 549, 669, 760, 1438 (1892). — Bull. (3) **9**, 353 (1893). — Über Fälle, in denen die Reaktion versagt, siehe S. 954 und Tritzsch, Diss. Zürich (1907), 47. — Borsche und Bothe, B. **41**, 1942 (1908). — Kaufmann - Khotinsky und Jacopson - Jacopmann, B. **42**, 3097 (1909). 4-Amino-3-methoxybenzaldehyd:



läßt sich nicht in Vanillin überführen.

Diese Reaktion verläuft durchaus nicht immer glatt¹⁾, was durch verschiedene Umstände bedingt sein kann.

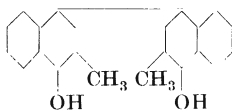
So stieß²⁾ die Darstellung des Naphthols:



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.

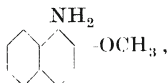
In einem 1-l-Rundkolben, der mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehen ist, erhitzt man 200 g 70 proz. Schwefelsäure zum Sieden. Der Kolben ist einerseits mit einem Kühler, der luftdicht an die Vorlage angeschlossen ist, verbunden, während andererseits durch die zweite Öffnung des Stopfens ein Tropftrichter, 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 konzentrierter Schwefelsäure, 80 g Wasser und die erforderliche Nitritmenge — in die siedende Schwefelsäure einfließen und leitet gleichzeitig unter weiterem 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 Friedländer³⁾ 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 G rie ßsche Reaktion schwer erhältlich sind.

Für solche Fälle ist vorgeschlagen worden, die Zersetzungstemperatur durch Zusatz erheblich über 100° siedender Flüssigkeiten⁴⁾ oder durch den Siedepunkt erhöhende Salze (Glaubersalz) zu steigern und zugleich, wie dies

¹⁾ Tetrachloraminofluoran gibt Tetrachlorfluoran an Stelle der erwarteten Hydroxylverbindung. Arndorff und Kennedy, Am. soc. **39**, 88 (1917).

²⁾ Lesser, A. **402**, 42 (1913). — Siehe auch Schroeter, A. **426**, 70 (1922).

³⁾ M. **30**, 282 (1909).

⁴⁾ Heinichen, A. **253**, 281 (1889). — Fr. P. 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).

später wieder Lesser gemacht hat, das entstandene Phenol der weiteren Einwirkung der Diazolösung zu entziehen¹⁾.

Besser als diese Mittel wirkt²⁾ der Zusatz von Kupfersulfat³⁾.

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 Guajacol wird mit Wasserdampf abdestilliert.

5 Teile Orthoaminophenol werden diazotiert und in die siedende⁴⁾ 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.

Es empfiehlt sich, die Diazolösung nicht auf die Oberfläche der Zersetzungsflüssigkeit, sondern — durch einen Tropftrichter mit ausgezogenem und umgebogenem Hals — unter diese zu bringen und im Kohlendioxidstrom zu arbeiten.

In manchen Fällen erfolgt die Verkoehung nur leicht unter der Einwirkung des Lichts⁵⁾.

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. 947. 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:



zerfallen.

Einführung von Fluor: Griebß, B. **18**, 961 (1885). — Wallach, **243**, 739 (1888). — Ekbohm und Manzelius, B. **22**, 1846 (1889).

3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff⁶⁾.

a) Alkoholmethode. Beim Kochen der Diazolösungen mit absolutem Methyl- oder Äthylalkohol [unter Zusatz geringer Mengen eines Kupfersalzes⁷⁾] oder von Zinkstaub, Alkoholaten oder Alkalicarbonat [Hydroxyd⁸⁾] wird gewöhnlich die Diazogruppe unter Eintritt von Wasserstoff eliminiert, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird.

Man kann daher direkt die NH₂-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen, wenn man mit Amylnitrit und konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung diazotiert und kocht⁹⁾.

Zur Reduktion nitrierter Amine diazotiert Staedel¹⁰⁾ in stark salpetersaurer Lösung und behandelt dann mit siedendem Alkohol.

Es sind indessen zahlreiche Fälle bekannt geworden, wo die Reaktion nicht nach der Gleichung:



¹⁾ DRP. 95 339 (1897).

²⁾ Siehe dazu Hantzsch und Blagden, B. **33**, 2547 (1900). — Giemsa und Halberkann, B. **54**, 1179 (1921). ³⁾ DRP. 167 211 (1905).

⁴⁾ In anderen Fällen arbeitet man bei 60–65° (Giemsa und Halberkann, a. a. O.).

⁵⁾ Andersen, Photographische Korrespondenz 1895. — Orton, Coates und Burdett, Soc. **91**, 35 (1907).

⁶⁾ Griebß, A. **137**, 67 (1866). — E. und O. Fischer, A. **194**, 270 (1878). — Remsen und Graham, Am. **11**, 319 (1889). — Schroeter, A. **426**, 70 (1922).

⁷⁾ Witt und Merménys, B. **46**, 306 (1913). — Am besten Kupferoxydul: Ullmann und Engi, B. **37**, 2373 (1904). ⁸⁾ Winston, Soc. **85**, 169 (1905).

⁹⁾ E. Müller, Diss. Berlin (1908), 39. ¹⁰⁾ A. **217**, 190 (1883).

allein, sondern mehr oder weniger auch unter Eintritt von Alkyloxyden (Phenolätherbildung) verläuft ¹⁾:



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 Mai²⁾. Die Reduktion wird mit unterphosphoriger Säure bewirkt. Man verwendet entweder die käufliche Säure (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 Ziel³⁾, ebenso bei den Aminoazimsäuren⁴⁾.

217 g p-Aminophenylarsinsäure werden in einem Liter Wasser und 260 ccm Salzsäure (1.12) gelöst und unter Turbinieren und Kühlen mit 350 ccm 3 n-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 von einem geringfügigen Niederschlag in 1250 ccm 25 proz. Ammoniak 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 phenylarsinsäure Zink mit überschüssigem Zinkacetat gefällt. Ausbeute an reiner Säure ca. 50% der Theorie.

c) Überführung in Hydrazin und Oxydation. Durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung⁵⁾ oder durch Verwandlung in diazosulfosaure Salze und deren Reduktion mit überschüssigem Alkalisulfid⁶⁾ oder besser Zinkstaub und

¹⁾ Wroblewski, Z. **1870**, 164. — B. **3**, 98 (1870); **17**, 2703 (1884). — Fittica, B. **6**, 1209 (1873). — Hayduck, A. **172**, 215 (1874). — Zander, A. **198**, 1 (1879). — Balentine, A. **202**, 351 (1880). — Mohr, A. **221**, 220 (1883). — Heffter, A. **221**, 352 (1883). — Paysan, A. **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). — Limpinicht, 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. **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).

²⁾ B. **35**, 162 (1902). ³⁾ Bertheim, B. **41**, 1855 (1908).

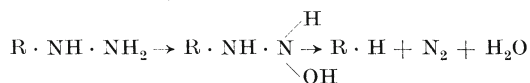
⁴⁾ Stoermer und Heymann, B. **45**, 3099 (1912).

⁵⁾ V. Meyer und Lecco, B. **16**, 2976 (1883).

⁶⁾ Escalles, B. **19**, 893 (1886). — DRP. 68 708 (1893). — Limpinicht und Ulatowski, B. **20**, 1238 (1887). — Fritsch, B. **29**, 2294 (1896).

Essigsäure¹⁾ werden die Diazokörper in Hydrazine resp. durch kochende Salzsäure spaltbare hydrazinsulfosaure Salze verwandelt.

Oxydationsmittel liefern²⁾ nach dem Schema:



Kohlenwasserstoffe. Am besten arbeitet man mit Kaliumchromat³⁾.

d) Andere 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 Zinnoxidulnatron: Friedländer, B. **22**, 587 (1889). — Königs und Carl, B. **23**, 2672, Ann. (1890). — Eibner, B. **36**, 813 (1903). — Hantzsch und Vock, B. **36**, 2065 (1903). — Auwers, Borsche und Weller, B. **54**, 1310 (1921). — Mit Kupferpulver und Ameisensäure: Tobias, B. **23**, 1632 (1890). — Kupferwasserstoff: v. Pechmann und Nold, B. **31**, 560 (1898). — Vorländer und Mayer, A. **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, **235**, 233 (1886).

4. Ersatz der Diazogruppe durch andere Reste: Sulfhydratgruppe: Klason, B. **20**, 349 (1887). — Bildung von Xanthogensäureestern und Thiophenolen: DRP. 45 120 (1887). — Leukart, J. pr. (2) **41**, 184 (1890). — Sulfinsäuren⁴⁾: Gattermann, B. **32**, 1136 (1899). — Nitrilbildung: Sandmeyer, B. **17**, 2653 (1884); **18**, 1492 (1885). — Rhodanide: Gattermann und 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 auszukristallisieren pflegt⁵⁾. Aus diesen Perbromiden werden leicht die Azoimide gewonnen. Siehe S. 947.

2. Bildung von Diazoaminoverbindungen.

Diese entstehen 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 alkali-haltigem Alkohol⁶⁾ umkristallisiert oder durch Digerieren mit alkoholischer

¹⁾ E. Fischer, A. **190**, 71 (1877). — Reychler, B. **20**, 2463 (1887).

²⁾ 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). — DRP. 57 910 (1890); 77 596 (1894). — Siehe auch S. 1046.

³⁾ Chattaway, Proc. **24**, 10 (1908). — Soc. **93**, 271 (1908).

⁴⁾ Isolierung als Ferrisalze: Thomas, Soc. **95**, 342 (1909).

⁵⁾ Zincke, A. **339**, 223 (1905). ⁶⁾ Schraube, B. **30**, 1399 (1897).

Schwefelammoniumlösung gereinigt werden¹⁾. Sie sind im allgemeinen gelb; das Diazoaminohydroisochinolin dagegen ist farblos²⁾.

Reaktionen der Diazoaminokörper: $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{NHR}$.
(R)

Das Wasserstoffatom der Iminogruppe zeigt die typischen Reaktionen eines sekundären Aminwasserstoffs, es ist auch durch Metall vertretbar.

Bei aromatischen Diazoaminokörpern, bei denen Desmotropie vorliegt, hat sich Phenylisocyanat als diagnostisch wertvolles Reagens erwiesen³⁾.

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 [Chrysoidinreaktion⁴⁾].

Aromatische Diazoaminoverbindungen mit unbesetzter Parastellung⁵⁾ gehen beim Stehen ihrer alkoholischen Lösungen (mit etwas salzsaurem Anilin usw.) in Paraaminoazoverbindungen über⁶⁾:



Bei besetzter Parastellung entstehen Orthoaminoazokörper.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist der Stärke der Säure des 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 höheren Temperaturen und weniger explosionsartig zersetzt.

Über ihre quantitative Bestimmung siehe S. 1031 ff.

3. Bildung von Azofarbstoffen.

Siehe hierüber S. 946. 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 ersteren Fall entstehen Para-, im letzteren 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) erzwingen⁷⁾. Sekundäre Amine hingegen lassen sich unter diesen Umständen ganz normal kombinieren⁸⁾.

Das gleiche gilt von den Oxyazoverbindungen⁹⁾, nur tritt bei Phenolen

¹⁾ Bernthsen und Goske, B. **20**, 928 (1887).

²⁾ Bamberger und Dieckmann, B. **26**, 1210 (1893). — Bamberger, B. **27**, 2933 (1894).

³⁾ 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).

⁴⁾ Witt, B. **10**, 1309 (1877). — Friswell und Green, Soc. **47**, 923 (1885).

⁵⁾ In gewissen Fällen läßt sich auch bei besetzter Parastellung Umlagerung erzwingen. Noelting und Witt, B. **17**, 77 (1884).

⁶⁾ Kekulé, Z. **1866**, 689. — Goldschmidt und Bardach, B. **25**, 1347 (1892).

⁷⁾ Weinberg, B. **25**, 1612 (1892). — Friedländer, M. **19**, 627 (1898).

⁸⁾ Die entgegengesetzten Resultate von Heidelberg, B. **20**, 150 (1887), sind nach Friedländer falsch.

⁹⁾ Limpricht, A. **263**, 236 (1891). — Kostanecki und Zibel, B. **24**, 1695 (1891).

mit besetzter Parastellung manchmal dadurch Azofarbstoffbildung ein, daß der Substituent (namentlich Carboxyl: Paraoxybenzoesäure) abgespalten wird¹⁾.

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).

c) Quantitative Bestimmung der Diazogruppe aromatischer Verbindungen.

Die Bestimmung der aromatischen Diazogruppe²⁾ erfolgt gewöhnlich ähnlich der S. 1023 angeführten Methode, am besten jedoch im Lungeschen Nitrometer unter Benutzung 40 proz. Schwefelsäure³⁾.

Wird die Bestimmung im Kohlendioxydstrom ausgeführt, so ist die Luft vorher bei 0° auszutreiben [Hantzsch⁴⁾], wenn die Verbindungen leicht zersetzlich sind.

Bei der Bestimmung mit dem Nitrometer ist die Tension der zur Zersetzung benutzten Schwefelsäure 1.306 (15°) mit 9.4 mm in Rechnung zu bringen.

Den Diazostickstoff normaler Diazotate bestimmt Hantzsch⁵⁾ durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd im Kältegemisch, nachheriges Zufließenlassen von Kupferchlorürlösung und schließliches Erhitzen bis zum Sieden, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltene Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volumen des Diazostickstoffs abgezogen wird.

Zur Stickstoffbestimmung in dem Zinnchloriddoppelsalz des m-Diazobenzaldehydchlorids übergossen Tiemann und Ludwig⁶⁾ die Substanz in einem Kölbchen mit ausgekochtem Wasser und verbanden einerseits mit einem Kohlensäureentwicklungsapparat, andererseits 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 Stickstoff durch erneutes Einleiten von Kohlendioxyd in die Meßröhre übergetrieben.

Häufiger als die eigentlichen Diazokörper werden Diazoaminokörper untersucht. Man geht dabei ganz ähnlich vor⁷⁾. Natürlich werden nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen Stickstoffs ausgetrieben. Goldschmidt und Reinders^{8) 9)} sind zu diesem Zweck zuerst so verfahren, daß sie die 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

¹⁾ Siehe S. 622, Anm. 3.

²⁾ Knoevenagel, B. **23**, 2997 (1890). — Pechmann und Frobenius, B. **27**, 706 (1894).

³⁾ Bamberger, B. **27**, 2598 (1894). — Hantzsch, B. **33**, 2528 (1900).

⁴⁾ B. **28**, 1741 (1895). ⁵⁾ B. **33**, 2159, Anm. (1900). ⁶⁾ B. **15**, 2045 (1882).

⁷⁾ Griß, A. **117**, 19 (1861). — Heussler, Am. **260**, 230 (1890).

⁸⁾ Vaubel, Z. ang. **15**, 1210 (1902). ⁹⁾ B. **29**, 1369 (1896).

einen großen Übelstand. Es war nämlich schwierig, Kölbchen und Bürette auf die gleiche Temperatur zu bringen, und bei dem relativ großen Volumen des im Kölbchen enthaltenen Gases konnten so recht erhebliche Fehler gemacht werden.

Besser ist folgendes Verfahren derselben Autoren¹⁾²⁾: Das Kölbchen, in das die Substanz gebracht worden ist, wird nach Beschickung mit 50 ccm 33proz. Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein Gasleitungsrohr befindet, während in der anderen ein kurzer Rückflußkühler steckt. Das obere Ende des Kühlers ist mit einem mit Kalilauge gefüllten Stickstoffbestimmungsapparat verbunden. Durch das Zuleitungsrohr wird so lange luftfreies Kohlendioxyd (aus gekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene

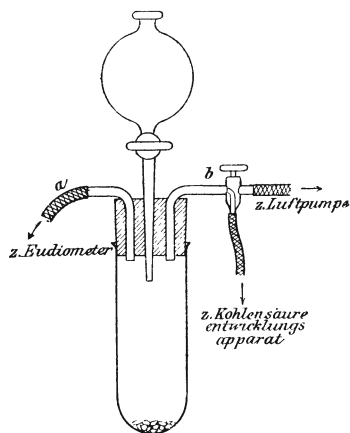


Fig. 341. Apparat von Mehner.

Kölbchen getrieben, bis das Gas von der Kalilauge vollständig absorbiert wird. Dann wird das Kölbchen rasch erhitzt und das entwickelte Gas 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 umlagernd gewirkt haben kann³⁾, haften auch dieser Methode kleine Fehler an, die Mehner⁴⁾ 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. 341 ersichtliche Einrichtung.

Ein nicht zu dünnwandiges Reagenzglas 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 andere *b* besitzt am Ende einen Dreiweghahn, dessen einer Weg zum Kippischen Kohlen säure entwicklungsapparat, dessen anderer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führt. *b* ist ebenfalls direkt unter dem Gummistopfen abgeschnitten. Durch die dritte Bohrung ragt das zu einer feinen Spitze ausgezogene Ansatzrohr eines mit gut schließendem 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

¹⁾ B. **29**, 1369 (1896).

²⁾ Goldschmidt und Merz, B. **30**, 671 (1897).

³⁾ Friswell und Green, B. **19**, 2034 (1886).

⁴⁾ J. pr. (2) **63**, 305 (1901).

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 $\frac{1}{5}$ seines Volumens erfüllt. 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 Dumas'schen 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). — Giemsa und Halberkann, B. 54, 1183 (1921).

Tröger und Ewers¹⁾ kochen die arylthiosulfosauren und arylsulfinsauren Diazosalze mit Nitrobenzol oder Anilin und messen den entwickelten Stickstoff.

Für noch beständigere Diazokörper empfiehlt Schmidt²⁾ folgendes Verfahren:

Ein kleines Kölbchen wird mit einem Gemisch der abgewogenen Substanz und grober Glasperlen beschickt; dann wird es mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein bis auf den Boden reichendes Gasleitungsrohr und ein mit dem unteren Teil des Stopfens abschneidendes Ableitungsrohr trägt; aus dem Kölbchen wird zunächst die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt, wobei man zweckmäßig wie bei der Stickstoffbestimmung (siehe S. 230) evakuiert; dann verbindet man das Gasableitungsrohr mit einem mit Kalilauge beschickten Schiff'schen 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 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

¹⁾ J. pr. (2) 62, 372 (1900). — Siehe auch Tröger und Piotrowski, Arch. 255, 162 (1917). ²⁾ B. 39, 614 (1906).

langsam, mit Kohlendioxyd gemischt, durchgeleitet und nunmehr endgültig gemessen.

Zur Analyse des *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenols geht Klemenc¹⁾ folgendermaßen vor:

Da eine Verbrennung des *o*-Nitro-*p*-diazoniumphenols wegen der un-
gemein 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 be-
stimmt und dann in einer anderen 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 Gesamtprozent-
gehalt an Stickstoff.

1. Bestimmung des
Diazostickstoffs. Der
Apparat besteht aus einem
Rundkolben mit einem seit-
lichen Ansatz zur Aufnahme
des Diazoniumphenols, einem
Tropftrichter und einem ca-
pillaren Gasentbindungsrohr,
das mit dem unteren Teil des
T-Stücks in ein Gläschen,
das mit Quecksilber gefüllt
ist, eintaucht. Der obere Teil
ragt unter das Eudiometer-
rohr und trägt einen Stopfen,
an den letzteres angesetzt
wird. Zur Kühlung muß
beständig kaltes Wasser in
die Wanne einfließen.

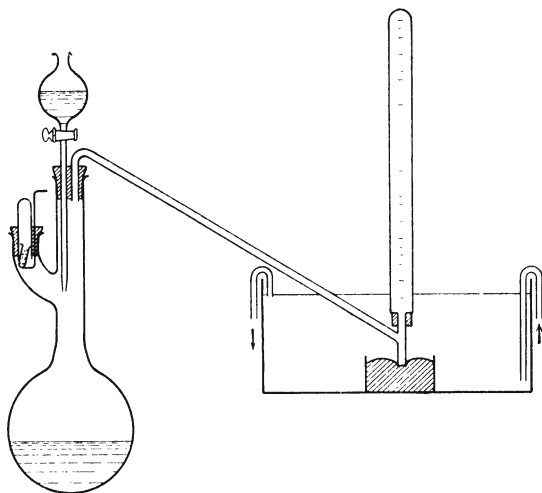


Fig. 342. Apparat von Klemenc.

In den Rundkolben werden etwa 150 ccm Wasser gegeben; man setzt
den oberen Stopfen mit dem Tropftrichter, dessen Stiel ganz mit Wasser gefüllt
ist, und der Gasentbindungsrohre auf.

In den seitlichen Ansatz wird das Gläschen mit dem Diazoniumphenol
in der aus der Abbildung zu ersehenden Weise eingeführt.

Nun wird das Wasser im Kolben zum Sieden erhitzt, bis die ganze
Luft vertrieben ist, was man mit einem Probierröhrchen leicht entscheiden
kann. Ist dies der Fall, wird das Gläschen mit der Substanz durch Weg-
drehen des Kupferdrahts in das siedende Wasser fallen gelassen. Es be-
ginnt 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.

Es wird bis auf etwa 2% der ganze Diazostickstoff mit Kalilauge in Freiheit
gesetzt.

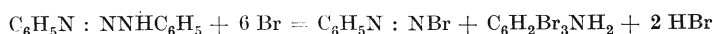
2. Bestimmung des durch Kalilauge nicht in Freiheit gesetzten
Stickstoffs. Eine abgewogene Menge Substanz wird mit wäßriger Natron-

¹⁾ B. 47, 1414 (1914).

lauge 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.

Titration der Diazoaminoverbindungen nach Vaubel¹⁾.

Wie schon Kekulé gefunden hat, wird Diazoaminobenzol durch Brom nach der Gleichung:



in Diazobenzolbromid und Tribromanilin zerlegt.

Diese Reaktion läßt sich zur titrimetrischen Bestimmung der Diazoaminoverbindungen überhaupt verwenden.

Man löst die Substanz in Eisessig, versetzt mit Salzsäure und Bromkaliumlösung und titriert mit Bromatlösung bis zur 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.

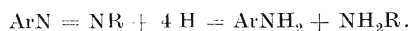
Azogruppe.

1. Qualitative Reaktionen der Azogruppe²⁾.

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. 1040).

Bei energischer Reduktion³⁾ findet, je nach Art des Azokörpers, mehr oder weniger glatt vollkommene Spaltung in Amine statt:



Diese Reaktion kann nach Witt zur Ermittlung der Konstitution des Farbstoffs verwertet werden. Die speziellen Reaktionsbedingungen müssen

¹⁾ Z. ang. **15**, 1210 (1902).

²⁾ Über aliphatische Azokörper siehe Thiele, A. **270**, 40, 43 (1892); **271**, 132 (1893). — Thiele und Heuser, A. **290**, 5, 30 (1896). — Gomberg, B. **30**, 2045 (1897). — Wieland, B. **38**, 1454 (1905). — A. **353**, 69 (1907). — Thiele, B. **42**, 2575 (1909). — Holzappel, Diss. Heidelberg (1909).

³⁾ Oxyazokörper können schon durch Phenylhydrazin zu Aminophenolen reduziert werden: Oddo und Puxeddu, B. **38**, 2752 (1905). — Puxeddu, G. **46**, I, **71**, 211 (1916).

zwar für jeden Fall ausgearbeitet werden, im allgemeinen können aber die Angaben von Witt als Paradigma gelten ¹⁾.

Die Reduktion wird in salzsaurer Lösung mit Zinnsalz oder mit Zinn und Salzsäure ²⁾ vorgenommen. Die Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak oder Lauge empfiehlt sich nicht, führt vielmehr nach Witt „regelmäßig zu hoffnungsloser Schmierbildung“ ³⁾.

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 besonderen Versuch. Als passende Menge benutzt man 1 g vorher durch Kristallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz usw. befreiten Farbstoff.

Als zweckmäßigstes Reduktionsmittel dient Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn es nur in mäßigem Überschuß verwendet wird, so daß nach beendeter Reaktion wesentlich nur Zinnchlorid in mäßig saurer Lösung vorliegt, wird Ausscheidung schwer löslicher Zinndoppelsalze nur selten erfolgen und Befreiung der 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 größerem 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 (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 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 Substanz erfolgt die Ausscheidung der gesuchten Aminonaphthol- oder Naphthylendiaminsulfosäure schon in der Wärme, oder beim Erkalten, oder auch gar nicht. Im letzteren 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 angegebener Weise ausgeführten Reduktion zur Sonderung in Gruppen, innerhalb deren die einzelnen Reduktionsprodukte durch wenige nach ihrer Reinabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

¹⁾ B. **21**, 3471 (1888). — Weitere Beispiele: Jacobson und Hönigsberger, B. **36**, 4098, 4117 (1903). — Hesse, J. Ind. and Eng. Ch. **7**, 674 (1915).

²⁾ Grandmougin und Michel, B. **25**, 981 (1892).

³⁾ Vergleiche dagegen DRP. 82 426 (1895) und Stülcken, Diss. Kiel (1906), 41, der gerade mit Zinkstaub (und Schwefelsäure) die besten Resultate erzielt. — Über die Reduktion mit Zink und Lauge und Schwefel-Schwefelkalium siehe auch Cobenzl, Ch. Ztg. **39**, 859 (1915).

Grandmougin und Michel¹⁾ 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 $\frac{1}{4}$ l technischer Salzsäure. (Es ist gut, zum Auflösen des Zinns diese Salzsäuremenge nicht auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $\frac{1}{4}$ l. Wenn sich die Auflösung des Zinns verlangsamt, wird wieder $\frac{1}{4}$ l zugegeben usw. 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 Salzsäure nach. So erhalten bildet das salzsaure Aminonaphthol glänzende, weiße Krystalle, die sich aber bald violett färben.

Das Umkrystallisieren erfolgt wie bei allen anderen 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 daher²⁾ das feste Natriumhydrosulfit der B. A. S.

Der 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 gegeben. Man bläst nach vollendeter Reduktion Wasserdampf ein. Anilin und Alkohol gehen über und aus dem Rückstand krystallisiert das 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 Triazolverbindungen³⁾ gebildet.

¹⁾ B. **25**, 981 (1892). — Schaar und Rosenberg, B. **32**, 81 (1899).

²⁾ B. **39**, 2494, 3929 (1906). — O. Fischer, Fritzen und Eilles, J. pr. (2) **79**, 562 (1909). — Khotinsky und Soloweitschik, B. **42**, 2513 (1909). — R. Meyer, B. **53**, 1265 (1920).

³⁾ 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). — Reduzieren von Nitrokörpern mit Hydrosulfit s. a. Brass und Ferber, B. **55**, 548 (1922).

Wertbestimmung des Hydrosulfits¹⁾.

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 kristallisierte Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist nicht vollständig rein. Es kann aber ohne weiteres zu Titrationen benutzt

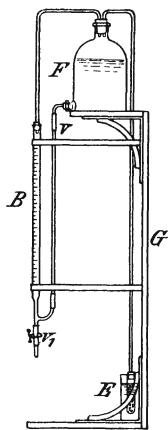


Fig. 343.
Apparat von
Grandmougin.

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 Klärflasche *F*, aus der die Flüssigkeit nach Öffnung des *Bunsen* verschlusses oder Quetschhahns *V* in die Bürette *B* fließen kann (Fig. 343). Das obere Ende der Bürette ist wieder luftdicht mit der oberen 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.

Zur Einstellung der Natriumhydrosulfitlösungen verwendet man Mohrsches Salz $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder Eisenammoniumalaun $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ 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 äußeren Luft in Berührung gestanden war, in ein anderes 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 größeren Eisenmengen durch Oxydation entfärbt wird.)

¹⁾ Stieldorf, Diss. Heidelberg (1907), 20. — Franzen und Stieldorf, J. pr. (2) 76, 467 (1908). — Bollenbach, Ch. Ztg. 32, 146 (1908). — Siehe auch Bruhns, Z. ang. 33, 92 (1920).

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 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 Natriumhydrosulfidlösung ist, unter Luftabschluß aufbewahrt, ziemlich lange haltbar. Sie muß aber immer erst kurz vor dem Gebrauch eingestellt werden. Vorher wird sie umgeschüttelt.

Spaltung mit Jodwasserstoff¹⁾.

Die Anwendung der Jodwasserstoffsäure bietet gegenüber anderen Reduktionsmitteln den Vorteil, daß durch sie keine anorganischen Salze in die Flüssigkeit gebracht werden; das bei der Reduktion abgeschiedene freie Jod kann leicht durch schweflige Säure entfernt werden, die Jodwasserstoffsäure durch Abrauchen mit Salzsäure.

Beispiele:

1. Alizarin-Direktviolett R: 6 g Farbstoff werden mit 50 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt und der siedenden Flüssigkeit so lange Jodwasserstoffsäure (1.7) zugesetzt, bis eine Probe durch wäßrige schweflige Säure entfärbt wird und ein rotbrauner Niederschlag fällt. Dann wird die ganze Flüssigkeit abgekühlt und Schwefeldioxydlösung bis zur Entfernung des freien Jods zugesetzt. Der rotbraune Niederschlag besteht aus Leukochinizarin.

Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und zweimal mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Es fallen kleine, farblose, regelmäßig ausgebildete rhombische Tafeln. Das ist die charakteristische Krystallform der 1.2.4-p-Toluidinsulfosäure.

2. 20 g Methylorange werden in einer Porzellanschale mit so viel rauchender Jodwasserstoffsäure vermischt, daß sich der Brei noch gut rühren läßt, darauf unter Rühren zum Kochen erhitzt. Nach einigen Minuten wird er dünnflüssig und die Spaltung ist beendet. Nun wird wäßrige, schweflige Säure bis zur Entfärbung zugesetzt. Schon in der Lösung läßt sich die Anwesenheit von N-Dimethyl-p-phenylendiamin durch die Methylenblaureaktion nachweisen. Die Lösung wird nun mit Ätznatron alkalisch gemacht und das ölig ausgeschiedene N-Dimethyl-p-Phenylendiamin als Acetylderivat identifiziert.

Die nach dem Ausschütteln der Base mit Benzol bleibende Flüssigkeit liefert die Sulfanilsäure in farblosen Blättchen.

3. Diphenylaminorange, $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die Spaltung durch Jodwasserstoff läßt sich in wäßriger Lösung nicht durchführen, da sich eine violettbraune, grünlich schillernde Masse bildet, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Vermutlich wirkt das bei der Reduktion frei werdende Jod auf das Aminodiphenylamin oxydierend und bildet indulinartige Produkte. Dagegen gelingt die Spaltung glatt in alkoholischer Lösung.

20 g Farbstoff werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, darauf etwas mehr als die berechnete Menge rauchende Jodwasserstoffsäure in kleinen Anteilen zugesetzt. Die anfangs rotgelbe Lösung

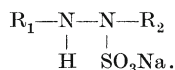
¹⁾ R. Meyer, B. 53, 1265 (1920).

wird zunächst durch die frei werdende Farbsäure tiefrot gefärbt, nimmt aber nach etwa 10 Minuten durch das frei werdende Jod die Farbe der Jodtinktur an. Nun wird wäßrige, schweflige Säure bis zur Entfärbung zugesetzt, der Alkohol abdestilliert und die Lösung durch Natron neutralisiert. Beim Erkalten kristallisiert p-Aminodiphenylamin in seidenglänzenden Nadeln. Es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten (Smp. 66°). Aus der von der Base befreiten Lösung kann die Sulfanilsäure leicht rein gewonnen werden.

Weiteres über Reduktion und Spaltung von Azokörpern siehe S. 1054 und 1060. — Spaltung der Azokörper mit Salpetersäure, Chromsäure oder Übermangansäure: Schmidt, B. **38**, 3201, 4022 (1905). — Durch elektrolytische Reduktion: Puxeddu, G. **48**, II, 557 (1918); **50**, 149 (1920).

Über Unterscheidung von Azo- und Hydrazoverbindungen durch Brom: Armstrong, Proc. **15**, 243 (1899).

Viele Azokörper verbinden sich¹⁾ mit Natriumbisulfit zu Additionsprodukten der Formel:



Bisulfitverbindungen geben nur Azofarbstoffe mit einer Naphthalin-Azokomponente und — weniger ausgeprägt — solche mit einer Benzolazokomponente mit zwei m-ständigen Auxochromen.

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 Verfahren²⁾

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:



B. Methode von Knecht und Hibbert³⁾.

Bei der Einwirkung von Titantrichlorid werden Azokörper in saurerer Lösung leicht unter Entfärbung reduziert, wobei auf eine Azogruppe vier Moleküle Trichlorid in Reaktion treten.

Die Methode setzt voraus, daß der Azokörper in Wasser oder Alkohol löslich ist (wie dies bei den meisten Azofarben der Fall ist) oder sich

¹⁾ DRP. 29 067 (1883); 30 080 (1884); 30 598 (1884). — Spiegel, B. **18**, 1481 (1885). — Prudhomme, Mon. sc. **1886**, 319. — DRP. 141 497 (1903) (Kaliumbisulfit). — DRP. 165 575 (1905). — Stieldorf, Diss. Heidelberg (1907), 22. — Bucherer, J. pr. (2) **79**, 385 (1909). — Woroschzow, J. pr. (2) **84**, 514 (1911). — A. Ch. (9) **6**, 389 (1916); **7**, 50 (1917).

²⁾ Siehe Bestimmung der Nitrogruppe S. 1079. — Siehe auch Schultz, B. **15**, 1539 (1882); **17**, 464 (1884).

³⁾ B. **36**, 166, 1549 (1903). — J. Soc. Dyers and Col. **21**, 3 (1915). — Sichel, Diss. Berlin (1904), 42. — Sirker, Soc. Ind. **34**, 598 (1915). — Siehe auch S. 1083.

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 Probe¹⁾.

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 Eisenaunlösung zurückzutitrieren²⁾.

Zur Titerstellung der Titanchloridlösung benutzt man eine Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt. Ein abgemessenes Volumen dieser Lösung wird ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit der Titanlösung titriert unter Verwendung einer Lösung von Rhodankalium als Indi-

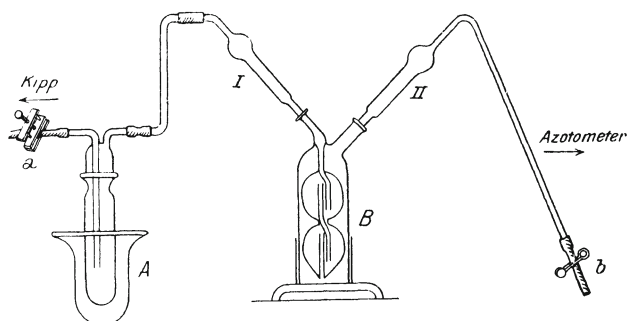


Fig. 344. Bestimmung von chinoiden und Azogruppen.

cator, die dem Kolbeninhalt in reichlicher Menge zugegeben wird. Als Ur-titer 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. $\frac{1}{50}$ -Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung zugegeben, dann Rhodankalium zugefügt und bis zur Entfärbung mit Titanchlorid titriert. Die Eisenlösung ist fast unbegrenzt haltbar.

Die Titanlösung³⁾ 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 abgossen, 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 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. 343, S. 1038).

Die Titanlösung soll ungefähr 1 proz. sein.

¹⁾ Knecht und Hibbert, B. 38, 3319 (1905).

²⁾ Siehe S. 1084.

³⁾ Zirka 20 proz. Titantrichloridlösungen sind jetzt auch im Handel zu haben.

C. Methode der quantitativen Bestimmung von chinoiden und Azogruppen mit Phenylhydrazincarbamat (Fig. 344).

Eine Modifikation des Verfahrens von Clauser¹⁾ durch Willstätter und Cramer²⁾ gestattet die quantitative Bestimmung von Nitroso-, Chinon- und Azogruppen. Dabei lassen sich die Reduktionsphasen bei verschiedenen Temperaturen studieren.

Als Reduktionsmittel dient das von E. Fischer³⁾ beschriebene Carbamat des Phenylhydrazins (phenylcarbaminsaures 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 Schwierigkeiten⁴⁾ 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 Substanz, sodann wieder ca. 1 g Carbamat. Durch Bewegen des Glases wird die Substanz mit dem 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 anderen 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 Phenylhydrazins⁵⁾. Sie scheint in den Ausnahmefällen, welche noch bei höheren

¹⁾ S. 1063.

²⁾ B. **43**, 2979 (1910).

³⁾ A. **190**, 123 (1877).

⁴⁾ 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.

⁵⁾ Siehe S. 786.

Temperaturen scharfe Endwerte ergeben, katalytisch verlangsamt, in anderen 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 cem subtrahiert.

Berechnung. Ein Molekül verbrauchter Wasserstoff entspricht einem Molekül Stickstoff. Eine chinoider Gruppe liefert 1 Molekül, eine Azogruppe 2 Moleküle Stickstoff. Man gibt als Resultat den Stickstoff in Gewichtsprozenten der 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 chinoider Verbindungen liefern zuerst Azokörper, andere Hydrazoverbindungen, dann deren Spaltungsprodukte. In mehrfach chinoiden Verbindungen läßt sich ein chinoider Kern nach dem anderen quantitativ bestimmen.

Beispiele.

1. Stilbenchinon. Bei 70—80° tritt Reduktion zum Chinhydrone 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° beendet.

3. p-Azoanilin. Die Reduktion erfolgt erst bei 180—200°.

Über die Titration von Azofarbstoffen mit Hydrosulfit siehe S. 1037.

Dritter Abschnitt.

Reaktionen der Hydrazingruppe¹⁾.

1. Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

a) Primäre Basen RNH — NH₂.

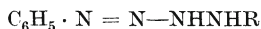
Im allgemeinen zeigen die primären aliphatischen Hydrazine große Ähnlichkeit mit den entsprechenden aromatischen Verbindungen (siehe S. 1046).

Verschiedenheiten treten nur dort zutage, wo die stärkere Basizität der ersteren und die größere Unbeständigkeit ihrer Stickstoffgruppe gegen oxydierende Agenzien zur Geltung kommt. Besonders ist in dieser Beziehung

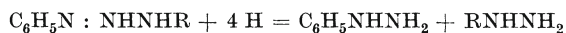
¹⁾ E. Fischer, B. **8**, 589 (1875); **9**, 111 (1876); **11**, 2206 (1878). — A. **190**, 67 (1877); **199**, 281 (1879). — Renouf, B. **13**, 2171 (1880). — v. Brüning, A. **253**, 9 (1889). — Curtius, J. pr. (2) **39**, 47 (1889). — Harries, B. **27**, 696, 2276 (1894).

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:



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:



gespalten.

Verhalten gegen salpetrige Säure¹⁾. 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.

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.

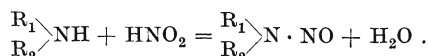
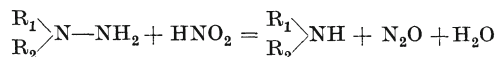
b) Asymmetrische (primär - tertiäre) Basen $\text{RR}_1\text{N} - \text{NH}_2$.

Diese zeigen im allgemeinen keine wesentliche Verschiedenheit von den aromatischen Basen.

Mit Säurechloriden, Aldehyden, Senfölen und Schwefelkohlenstoff tritt schon in der Kälte lebhaft Wechselwirkung ein.

Als typische Reaktionen sind das Verhalten gegen salpetrige Säure, Jodäthyl und oxydierende Agenzien hervorzuheben.

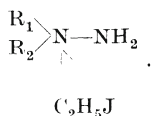
Durch salpetrige Säure werden die Basen unter Entwicklung von Stickoxydul in die entsprechenden Nitrosamine verwandelt. Dabei entsteht intermediär die sekundäre Aminbase, die erst in einer zweiten Phase der Reaktion in Nitrosamin verwandelt wird:



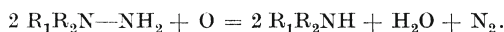
Thionylchlorid wirkt in glatter Reaktion auf die primäre Amingruppe²⁾. Jodäthyl vereinigt sich mit dem Hydrazin zu einer quaternären Ammoniumverbindung

¹⁾ Reaktion mit Nitrit und Eisenchlorid: Thiele, B. **42**, 2580 (1909).

²⁾ Michaelis und Storbeck, B. **26**, 310 (1893).



Fehlingsche Lösung wird erst in der Wärme oder selbst dann nur schwer reduziert nach der Gleichung:

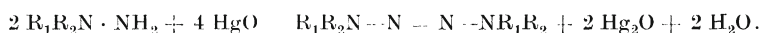


Stärker wirkende Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd) wandeln die Basen in Tetrazone um, die in Form der (explosiven) Platindoppelsalze analysiert werden können.

Verlässlicher ist quantitative Bestimmung des Dialkylhydrazins durch Oxydation¹⁾.

Das Hydrazin wird in verdünnter wäßriger oder ätherischer Lösung durch allmählichen Zusatz von gelbem Quecksilberoxyd zersetzt. Dabei darf keine Gasentwicklung stattfinden.

Nach Beendigung der Oxydation werden die Quecksilberverbindungen filtriert, zur Entfernung des Tetrazons sorgfältig mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst und das durch Salzsäure abgeschiedene Kalomel bei 130° getrocknet und gewogen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Nach Backer²⁾ 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 Sublimatlösung³⁾ 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 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—NHR⁴⁾

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.

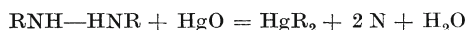
Trägt man in eine eisgekühlte wäßrige Lösung der Base vorsichtig rotes

¹⁾ E. Fischer, A. **199**, 322 (1879). — Renouf, B. **13**, 2173 (1880). — Franchimont und van Erp, Rec. **14**, 321 (1895). ²⁾ Rec. **31**, 153, 157 (1912).

³⁾ Der man zur Erhöhung der Löslichkeit in Wasser Kochsalz zufügen kann.

⁴⁾ 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).

Quecksilberoxyd (gelbes wirkt zu stürmisch) ein, so wird es schnell reduziert, es entwickeln sich Blasen und nach der Gleichung:

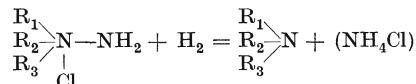


wird giftiges Quecksilberalkyl gebildet, das sich durch seinen intensiven Geruch bemerkbar macht.

Salpetrige Säure bildet in ziemlich glatter Reaktion Alkylnitrit.

d) Quaternäre Basen

werden in Form ihrer Salze bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefel- oder Essigsäure nach der Gleichung:



in Trialkylamin und Ammoniumsalz gespalten.

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.

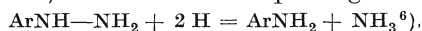
2. Aromatische Hydrazinverbindungen.

a) Primäre Hydrazine.

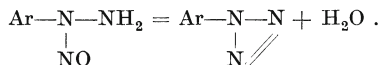
1. Durch Oxydationsmittel wie Kupfersulfat¹⁾, Eisenchlorid²⁾, Wasserstoffsuperoxyd³⁾ oder — noch besser — Chromsäure⁴⁾ werden die Hydrazine zu Kohlenwasserstoffen oxydiert (siehe auch quantitative Bestimmung).

Schüttelt man die Hydrazinlösung mit Quecksilberoxyd, so entsteht Diazoniumsalz, das im Filtrat gelöst bleibt und beim Eintragen in eine wäßrig-alkalische R-Salzlösung mit blutroter Farbe kuppelt⁵⁾.

2. Kräftig wirkende Reduktionsmittel (andauerndes Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure) führen zu einer Spaltung:



3. Mit salpetriger Säure entstehen labile Nitroderivate, die leicht durch Erwärmen mit Alkali in Diazoimide übergehen⁷⁾.



4. Einwirkung von Diazobenzol⁸⁾ führt in mineral-saurer Lösung ebenfalls zur Diazoimidbildung.

Fügt man verdünnte Natriumnitritlösung zur Lösung eines Phenylhydrazinsalzes, so tritt, namentlich beim Erwärmen, der Geruch nach Benzazimid auf⁵⁾. — Siehe S. 785.

5. Einwirkung von Aldehyden und Ketonen (Hydrazonbildung) siehe S. 784.

Nicht auf alle die Gruppe C—CO—C enthaltende Körper wirken die Hydrazine in gleicher Weise ein.

¹⁾ Baeyer und Haller, B. **18**, 90, 92 (1885). ²⁾ Zinke, B. **18**, 786 (1885).

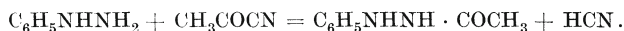
³⁾ Wurster, B. **20**, 2633 (1887). ⁴⁾ Chattaway, Soc. **93**, 876 (1908).

⁵⁾ Suchanek, Diss. Zürich (1907), 25. ⁶⁾ E. Fischer, A. **190**, 156 (1877).

⁷⁾ E. Fischer, A. **190**, 89, 93, 158, 181 (1877).

⁸⁾ Grieb, B. **9**, 1657 (1876). — E. Fischer, A. **190**, 94 (1877). — Wohl, B. **26**, 1587 (1893).

So reagieren die Säurecyanide $R-CO-CN$ auf Phenylhydrazin nicht wie Ketone, sondern wie Säurechloride ¹⁾:



Auf Körper mit der Atomgruppierung $CO-CHOH$ (Ketonalkohole, Zuckerarten) wirkt Phenylhydrazin unter Oxydation²⁾, wobei Orthodiketone entstehen, die mit 2 Molekülen der Base reagieren (Osazonbildung S. 857).

Auf Lactone wirken nur die freien Hydrazine. Über das Verhalten der verschiedenen Klassen von Lactonen siehe S. 778.

Salzsaures Phenylhydrazin reagiert im allgemeinen nur mit Aldehyden, nicht mit Monoketonen: mit α -Diketonen erhält man aber Mono- und Dihydrazone [Petrenko - Kritschenko und Eltschaninoff³⁾].

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonebildung³⁾⁴⁾.

Man löst die Carbonylverbindung in 50—80proz. Alkohol. 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. $\frac{1}{10}$ -Lösung erhalten wird. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur ($15-17^\circ$) wird das unverändert gebliebene Phenylhydrazin nach E. v. Meyer⁵⁾ oder Strache⁶⁾ bestimmt. Unter den Bedingungen der Titration wirkt nach Petrenko - Kritschenko und Eltschaninoff das Jod auf das Hydrazone nicht ein.

Da der Alkohol selbst nach sorgfältiger Reinigung gewisse Mengen Aldehyd enthält, ist stets eine blinde Probe auszuführen.

Messung der Geschwindigkeit der Hydrazonebildung aus der Abnahme des Wertes für das Molekulargewicht bei der kryoskopischen Untersuchung in Phenylhydrazin als Lösungsmittel: Oddo, G. **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) entstehen Derivate, in denen beide Wasserstoffatome der Amingruppe acyliert sind.

Auch die Amidogruppe der Säureamide kann durch den Hydrazinrest verdrängt werden [Pellizari⁷⁾, Just⁸⁾].

Über Umwandlung von Oximen in Hydrazone siehe S. 1074.

Die Säurephenylhydrazide gehen beim Kochen mit Kupfersulfat und Ammoniak in Diarylhydrazide über. Beim Erhitzen mit Ätzkalk auf 200° geben sie Indolinone.

Quantitative Bestimmung der Säurehydrazide S. 1052.

¹⁾ Pechmann und Wehsarg, B. **21**, 2999 (1888). — Siehe S. 784.

²⁾ E. Fischer, B. **17**, 579 (1884). — E. Fischer und Tafel, B. **20**, 3386 (1887).

³⁾ B. **34**, 1699 (1901). — Einfluß von Katalysatoren: Grassi, G. **40**, II, 139 (1910).

⁴⁾ Petrenko - Kritschenko und Lordkipanidze, B. **34**, 1702 (1901).

⁵⁾ Siehe S. 846 und 1051. ⁶⁾ Siehe S. 841. ⁷⁾ G. **16**, 200 (1886).

⁸⁾ B. **19**, 1202 (1886).

Bülow'sche Reaktion¹⁾.

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 blau²⁾ gefärbt. Beim Verdünnen verschwindet die Farbe. Manchmal tritt sie erst beim Erwärmen auf³⁾. Diese Reaktion wird vielfach benutzt, um Hydrazide von Hydrazonen zu unterscheiden.

Die Reaktion ist aber nicht durchaus verlässlich. So gibt es eine Anzahl echter Hydrazone, die ebensolche Färbungen zeigen [Phenylacetonphenylhydrazon⁴⁾, α - und β -Benzaldehydphenylhydrazon⁵⁾, Mesoxalsäurephenylhydrazon, sog. Benzolazoaceton⁶⁾]: ja nach Neufville und v. Pechmann ist sie den Phenylhydrazonen(?)⁷⁾, Osazonen und den entsprechenden Derivaten des Methylphenylhydrazins allgemein eigentümlich⁸⁾. Nach v. Pechmann und Runge⁹⁾ dagegen ist die Bülow'sche Reaktion „ein äußerst bequemes und sicheres Hilfsmittel zur Unterscheidung von Hydraziden und Hydrazonen der Phenyl- und der Paratolylreihe, weil erstere dabei rot, violett oder blau, letztere dagegen gar nicht gefärbt werden“.

Nach einer neueren Angabe von Bülow¹⁰⁾ 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 Tafel¹¹⁾ (mit Kaliumpyrochromat oder Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel) auch von allen einfachen Aniliden¹²⁾ mit unbesetzter Parastellung¹³⁾ und den Phenylcarbamiden, von Äthyltetrahydrochinolin, Dibenzoyl-m-Phenylendiamin usw., dann auch von Alkaloiden [Strychnin¹⁴⁾] gezeigt.

Andererseits tritt nach Widmann¹⁵⁾ 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 Gläsel¹⁶⁾ 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,

¹⁾ A. **236**, 195 (1886). — E. Fischer und Passmore, B. **22**, 2730 (1889). — Schiff, A. **303**, 200 (1898). — Wedel, Diss. Freiburg (1900), 73. — Lungwitz, Diss. Leipzig (1910), 14, 37.

²⁾ Dehydracetsäurephenylhydrazon: Bülow, B. **41**, 4164 (1908).

³⁾ Bülow, B. **35**, 3684 (1902). — Die Nuance der Färbung hängt auch von der Stärke der Schwefelsäure ab und ebenso von der Natur des Oxydationsmittels. Bülow, B. **41**, 4166 (1908).

⁴⁾ Miller und Rhode, B. **23**, 1074 (1890).

⁵⁾ v. Pechmann, B. **26**, 1045 (1893). — Thiele und Pickard, B. **31**, 1250 (1898).

⁶⁾ Japp und Klingemann, A. **247**, 190 (1888).

⁷⁾ Auch Rassow und Bauer nennen sie eine „für Hydrazone charakteristische Reaktion“. J. pr. (2) **80**, 91 (1909).

⁸⁾ B. **23**, 3384 (1890). ⁹⁾ B. **27**, 1697 (1894). ¹⁰⁾ B. **37**, 4170 (1904).

¹¹⁾ B. **25**, 412 (1892). — Siehe auch R. Meyer, B. **26**, 1272 (1893). — R. und W. Meyer, B. **51**, 1585 (1918). Die Reaktion gelingt nur in sehr verdünnter Lösung.

¹²⁾ Hans Meyer, M. **28**, 1225 (1907). ¹³⁾ Leuchs und Geiger, B. **42**, 3070 (1909).

¹⁴⁾ Schaer, Arch. **232**, 251 (1894). ¹⁵⁾ B. **27**, 2964 (1894).

¹⁶⁾ Diss. Jena (1909), 5.

mit einem Tropfen wäßriger Pyrochromatlösung 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 gehen Hydrazine mit unbesetzter Parastellung in p-substituierte Sulfosäuren über [Gallinek und Richter¹⁾].

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 der COOH-Gruppe der 1-N-Imido-2.5-Dimethylpyrrol-3.4-Dicarbonsäurediäthylester-Rest steht²⁾.

b) Sekundäre Hydrazine.

I. Unsymmetrische primär-tertiäre Hydrazine $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} \rangle N-NH_2$ ³⁾.

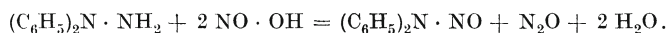
1. Die Hydrochloride der aliphatisch substituierten „sekundären“ Hydrazine sind in Chloroform, Äther und Benzol löslich [Michaëlis⁴⁾, Philips⁵⁾]. (Trennung von den primären Hydrazinen und sekundären Anilinen.)

2. Fehlingsche Lösung wird in der Wärme reduziert. Siehe auch unter quantitativer Bestimmung.

3. Tetrazonbildung⁶⁾. Die gesättigten fettaromatischen Hydrazine werden (in Chloroformlösung) durch Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid zu Tetrazonen oxydiert (siehe S. 857). Die ungesättigten Hydrazine (Allylphenylhydrazin) liefern nur bei der Oxydation mit Eisenchlorid Tetrazone, während Quecksilberoxyd sie in anderer Weise verändert [Michaëlis und Claessen⁷⁾].

Diese Tetrazone lösen sich in Säuren unter Stickstoffentwicklung und unter Auftreten einer prachtvollen Rotfärbung⁸⁾.

4. Salpetrige Säure führt zur Bildung von Nitrosaminen, wobei Stickoxydul entweicht:



Das Nitrosamin wird durch den Geruch, die Liebermannsche Reaktion und die Wiederüberführbarkeit in Hydrazin charakterisiert.

Zur Ausführung der empfindlichen Hydrazinprobe⁹⁾ 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 anderen 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 verschiedenen 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.

¹⁾ B. **18**, 3173 (1885).

²⁾ Bülow und Weidlich, B. **40**, 4326 (1907).

³⁾ Verhalten gegen Aldehyde und Ketone S. 794.

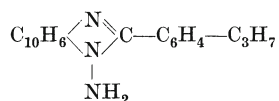
⁴⁾ B. **30**, 2809 (1897). ⁵⁾ B. **20**, 2485 (1887).

⁶⁾ E. Fischer, A. **190**, 182 (1877); **199**, 322 (1879). — Franzen und Zimmermann, B. **39**, 2566 (1906). ⁷⁾ B. **22**, 2235 (1889); **26**, 2174 (1893).

⁸⁾ v. Braun, B. **41**, 2171 (1908). ⁹⁾ E. Fischer, A. **199**, 315, Anm. (1878).

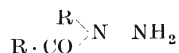
5. Einwirkung von Brenztraubensäure in saurer Lösung führt zur Bildung von Alkyndolcarbonsäuren¹⁾.

Auch die N-amidierten heterocyclischen Verbindungen, die sekundäre asymmetrische Hydrazine sind, wie Piperidylhydrazin²⁾ oder Morpholyhydrazin³⁾, geben die gleichen Reaktionen; dagegen sind μ -Phenyl-N-Amino-2.3-Naphthoglyoxalin⁴⁾ und μ -p-Isopropylphenyl-N-Amino-2.3-Naphthoglyoxalin⁵⁾:



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 Hydrazine⁶⁾:



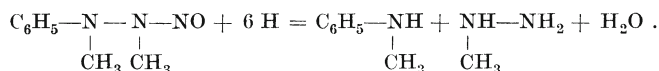
gehen durch salpetrige Säure in Amine über, reagieren mit Aldehyden und Ketonen, reduzieren beim Erwärmen Fehlingsche Lösung, lassen sich aber nicht zu Tetrazonen oxydieren.

II. Symmetrische bisekundäre Hydrazine siehe unter Hydrazokörper (S. 1054).

c) Tertiär - sekundäre und ditertiäre Basen⁷⁾.

Zur Reinigung der tertiären und quaternären Basen werden die ferrocyanwasserstoffsäuren Salze benutzt, zur Trennung von tertiären Anilinen dienen die leichtlöslichen Oxalate.

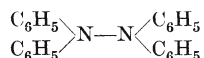
Die tertiären Basen geben Nitrosoverbindungen, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen; durch starke Säuren wird die Nitrosogruppe abgespalten. Mit Zinkstaub und Essigsäure tritt Spaltung ein im Sinn der Gleichung:



Auch beim weiteren Alkylieren tritt teilweise Spaltung in fettes und aromatisches, tertiäres Amin ein.

Die Azoniumbasen können nur durch feuchtes Silberoxyd freigemacht werden und geben mit Silbernitrat, Platinchlorid und Pikrinsäure schwerlösliche Salze.

Ditertiäre Basen⁸⁾, wie:



¹⁾ E. Fischer und Kuzel, B. **16**, 2245 (1883). — E. Fischer und Heß, B. **17**, 567 (1884). ²⁾ Knorr, B. **15**, 859 (1882). — A. **221**, 297 (1883).

³⁾ Knorr und Brownsdon, B. **35**, 4474 (1902).

⁴⁾ Franzen, J. pr. (2) **73**, 545 (1906).

⁵⁾ Franzen und Scheuermann, J. pr. (2) **77**, 193 (1908).

⁶⁾ Michaelis und Schmidt, B. **20**, 43 (1887). — Pechmann und Runge, B. **27**, 1693 (1894). — Widman, B. **27**, 2964 (1894).

⁷⁾ E. Fischer, A. **239**, 251 (1887). — Harries, B. **27**, 696 (1894).

⁸⁾ Nach Franzen und Zimmermann, „Quaternäre“ Hydrazine, B. **39**, 2566 (1906).

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 den Stickstoff mittels eines langsamen Kohlendioxidstroms ins Azotometer, bis wieder die Blasen bis auf einen minimalen Rest von der Lauge absorbiert werden.

Diese Methode — die auch zur Bestimmung anderer aromatischer Hydrazine¹⁾ und zur indirekten Bestimmung von Hydrazonen (siehe S. 846, 1047) Verwendung finden kann — setzt natürlich die Abwesenheit von Stoffen voraus, die auf Jod resp. Jodsäure und schweflige Säure einwirken.

So ist sie nach Strache²⁾ für ein Gemisch von salzsaurem Hydrazin und essigsäurem Natrium — wie es nach der E. Fischerschen Vorschrift zur Hydrazonbereitung Verwendung findet — nicht anwendbar.

c) Methode von Strache, Kitt und Iritzer²⁾³⁾.

Mit derselben lassen sich die aromatischen Hydrazine und Säurehydrazide bestimmen. Das Verfahren ist als indirekte Methode der Bestimmung von Hydrazonen auf S. 841 ff. 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. 844 geschilderten Übelstände eintreten, weshalb man die Lösung in der dort beschriebenen Weise unter erhöhten Druck bringt oder Amylalkohol zusetzt.

Bei schwerlöslichen Hydraziden ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, das die 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 beendet ist.

Bei unlöslichen Substanzen verfährt man nach Hans Meyer⁴⁾ folgendermaßen:

In einem Kolben von $\frac{1}{2}$ l Inhalt wird eine Mischung von 100 ccm Fehling'scher 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 man das Kühlerende mit einem vertikalstehenden, unten umgebogenen 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:



¹⁾ Siehe auch Gorr, Diss. Gießen (1908), 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).

wird sämtlicher Stickstoff ausgetrieben und verdrängt in der Meßröhre das gleiche Volumen Wasser.

Nach kurzem Kochen ist die Bestimmung zu Ende.

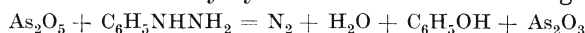
Handelt es sich bloß um die Analyse von Säurehydraziden, so kann man die Substanz auch durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseifen, auf 100 ccm verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trocknes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrats verwirft — 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 Galinek und von Richter, B. 18, 3177 (1885).

d) Methode von Causse¹⁾.

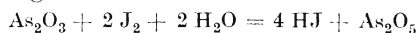
Arsensäure wird von Phenylhydrazin nach der Gleichung:



reduziert.

Die arsenige Säure wird entweder so bestimmt, daß man ein abgemessenes 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:



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. $\frac{1}{10}$ -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.

Ausführung des Versuchs.

0.2 g freie Base oder Chlorhydrat werden in einem $\frac{1}{2}$ -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 Soda-lösung zu, bis mit Phenolphthalein deutliche Violettfärbung eingetreten ist, säuert mit Salzsäure wieder an, fügt zur kalten Lösung erst 60 ccm Bicarbonat-lösung, dann 3—4 Tropfen Stärkelösung und titriert mit Jod.

¹⁾ C. r. 125, 712 (1897). — Bull. (3) 19, 147 (1898).

Da ein Teil As_2O_3 0.5454 Teilen Phenylhydrazin entspricht, ist die gefundene Hydrazinmenge

$$\text{Ph} = 0.5454 + 0.00495 V,$$

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 Denigès¹⁾.

Man kocht die mit Ammoniak und Natronlauge versetzte Probe mit einer gemessenen Menge Silbernitrat und titriert das nicht reduzierte Silber mit Cyankaliumlösung.

Bestimmung von Hydrazin und von Hydrazinsalzen: Curtius, J. pr. (2) **39**, 37 (1889). — Petersen, Z. 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, G. **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 Fettreihe²⁾. Über diese siehe S. 1050.

2. Fettaromatische Hydrazoverbindungen³⁾.



Diese reduzieren Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Sie bilden farblose, leicht veränderliche Öle oder niedrig schmelzende Krystalle (β -Benzylphenylhydrazin).

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 Azoverbindung⁴⁾.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und 50 proz. Essigsäure⁵⁾ oder mit Natriumamalgam und Eisessig⁶⁾ tritt Spaltung in aromatisches und aliphatisches primäres Amin ein.

¹⁾ A. 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). — A. **199**, 325 (1879). — Tafel, B. **18**, 1741 (1885). — Fischer und Knoevenagel, A. **239**, 204 (1887).

⁴⁾ β -Benzylphenylhydrazin gibt bei der Oxydation keinen Azokörper, sondern Benzaldehydphenylhydrazon.

⁵⁾ E. Fischer, A. **199**, 325 (1879).

⁶⁾ Schlenk, J. pr. (2) **78**, 52 (1908).

3. Aromatische Hydrazoverbindungen.

a) Verhalten beim Erhitzen¹⁾.

Beim Destillieren werden die Hydrazokörper derart verändert, daß ein Teil auf Kosten des anderen reduziert und in zwei Moleküle primäres Amin gespalten wird, während der andere Teil durch Oxydation in den stark farbigen Azokörper übergeht:



Über eine analoge Spaltung durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff: Hugershoff, Diss. Heidelberg (1894).

b) Die Wasserstoffatome

der beiden Imidgruppen sind durch den Acetylrest vertretbar²⁾, Phenylisocyanat³⁾ und Phenylsenfö⁴⁾ 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 Busch⁵⁾ 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). — DRP. 39 944 (1886).

d) Salpetrige Säure

oxydiert in der Wärme zu Azokörpern⁶⁾.

e) Umlagerungsreaktionen.

α) Diphenyl-(Benzidin-) Umlagerung⁷⁾.

Aromatische Hydrazokörper mit freien Parastellungen verwandeln sich leicht unter dem Einfluß von Säuren, Säurechloriden, Anhydriden, Benzaldehyd und Chlorzink usw.⁸⁾ in Diphenylderivate:



Das häufigst angewendete Umlagerungsmittel ist salzsaure Zinnchlorürlösung⁹⁾.

Beispiel: Darstellung von Benzidin¹⁰⁾.

Hydrazobenzol wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und ca. 5 Minuten sich selbst überlassen. Man versetzt dann mit Wasser, macht mit

¹⁾ Melms, B. **3**, 554 (1870). — Lermontow, B. **5**, 235 (1872). — Stern, B. **17**, 380 (1884).

²⁾ Schmidt und Schultz, A. **207**, 327 (1881). — Stern, B. **17**, 380 (1884).

³⁾ Goldschmidt und Rosell, B. **23**, 490 (1890).

⁴⁾ Marckwald, B. **25**, 3115 (1892).

⁵⁾ B. **36**, 139 (1903). — Siehe übrigens Freundler, C. r. **134**, 1510 (1902).

⁶⁾ Baeyer, B. **2**, 683 (1869). — E. Fischer, A. **190**, 181 (1877).

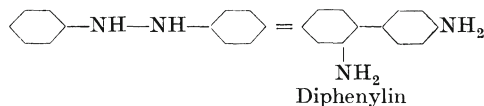
⁷⁾ Zinin, J. pr. (1) **36**, 93 (1845). — A. **85**, 328 (1853). — Fittig, A. **124**, 280 (1862). — Hofmann, Ch. News **8**, 29 (1863). — Fittig, A. **137**, 376 (1866). — Werigo, A. **165**, 202 (1873).

⁸⁾ Stern, B. **17**, 379 (1884). — Bandrowski, B. **17**, 1181 (1884). — Cleve, Bull. (2) **45**, 188 (1886). — Elektrolytische Umlagerung: Lüb, B. **33**, 2329 (1900). — Siehe auch Gintl, Z. ang. **15**, 1329 (1902).

⁹⁾ Schmidt und Schultz, A. **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), 15. ¹⁰⁾ M. u. J. **2**, 36.

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-Parastellung¹⁾:



(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 Semidinumlagerung²⁾, oder alle diese Reaktionen treten nebeneinander auf.

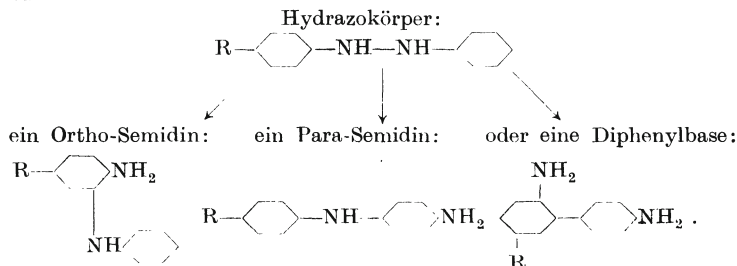
Für die Umlagerungsart der Hydrazokörper ist nicht nur die Stellung der Substituenten (auch der nicht in Parastellung befindlichen), sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einfluß.

Die diesbezüglichen Untersuchungen von Jacobson und seinen Schülern sind ausschließlich mit salzsaurer Zinnchlorürlösung durchgeführt worden.

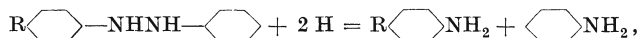
Wenn ein p-Monosubstitutionsprodukt eines Hydrazokörpers mit salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht wird, erfolgen in mehr oder weniger großem Ausmaß folgende Reaktionen:

1. Unter Abspaltung des Substituenten tritt Umlagerung zu einem Paradienyllderivat ein (Umlagerung unter Abspaltung).

2. Durch einfache Umlagerung (ohne Abspaltung der Substituenten) entsteht aus dem



Diese vier Umlagerungen können sämtlich nebeneinander verlaufen und außerdem kann noch Spaltung eintreten:



im allgemeinen treten jedoch mehrere dieser Reaktionen quantitativ stark zurück.

¹⁾ Schultz, A. **207**, 311 (1881).

²⁾ 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 Helmolz, B. **27**, 2700 (1894). — Witt und Buntrock, B. **27**, 2358 (1894). — A. **287**, 97, 145 (1895); **303**, 290 (1898). — Jacobson, Franz und Hönigsberger, B. **36**, 4069 (1903).

In der folgenden Tabelle nach Jacobson¹⁾ bedeuten:

- ||| Hauptreaktion.
- || Nebenreaktion (5--15 %).
- | Spuren.

Substituenten	Umlagerung unter Abspaltung	Orthosemidinbildung	Parasemidinbildung	Bildung von Diphenylbase
Cl				
Br				
J	?		0	
OC ₂ H ₅	0			0
OCOCH ₃		0	0	
N(CH ₃) ₂	0		0	
NHCOCH ₃	0	0		0
CH ₃	0		?	?
COOH		?	0	0

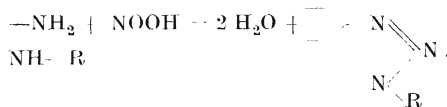
Paraoxyhydrazo- und Aminohydrazokörper werden fast ausschließlich gespalten.

Abspaltung von Methoxyl aus der Parastellung findet nur beim Benzolhydrazoveratrol statt²⁾. (Einfluß der Orthostellung!)

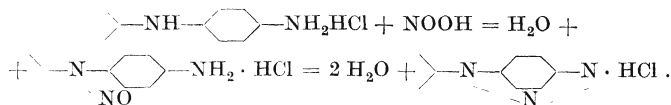
Reaktionen der Umlagerungsbasen³⁾. Unterscheidung von Ortho- und Parasemidinen.

1. Verhalten gegen salpetrige Säure.

Orthosemidine geben, in sehr verdünnter Salzsäure oder alkoholischer Essigsäure gelöst⁴⁾, beim Eintropfen von Natrium- oder Amyl⁵⁾nitritlösung, meist unter vorübergehendem Auftreten einer schmutzigen Rot- und Rotviolett- färbung, einen Niederschlag, der in der Regel zunächst harzig ausfällt, nach einiger Zeit aber hart und krystallinisch wird (Azimidbildung):



Parasemidine⁵⁾ dagegen geben beim Zusatz des ersten Tropfens Natriumnitritlösung äußerst intensive, blauviolette oder rein blaue Färbung, die aber unbeständig ist; beim weiteren Nitritzusatz verschwindet sie nach kurzer Zeit und macht -- häufig unter vorübergehendem Auftreten von roter -- rotgelber oder goldgelber Färbung Platz, während die Lösung klar bleibt:

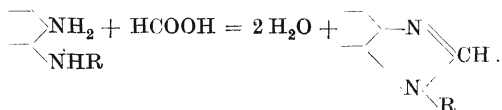


Die so entstehenden Diazoverbindungen haben ähnliche Konstitution und Beständigkeit wie die Diazobenzolsulfosäuren.

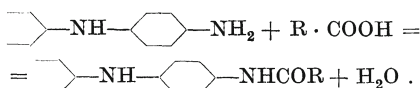
¹⁾ A. **303**, 296 (1898).
²⁾ Jacobson, Jaenicke und Meyer, B. **29**, 2688 (1896).
³⁾ Jacobson, A. **287**, 129 (1895).
⁴⁾ Witt und Schmidt, B. **25**, 1017 (1892).
⁵⁾ Vgl. Ikuta, A. **243**, 281 (1887). -- B. **27**, 2707 (1894).

2. Verhalten beim Erhitzen mit organischen Säuren.

Orthosemidine liefern beim Kochen mit wasserfreier Ameisen- oder Essigsäure Anhydroverbindungen von basischer Natur (in verdünnten Säuren löslich):



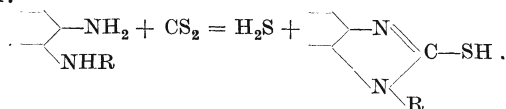
Parasemidine dagegen liefern unter Abspaltung von nur einem Molekül Wasser Produkte, die keinen Basencharakter besitzen:



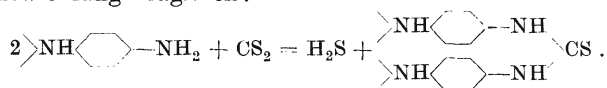
In diesen Substanzen ist die Imidogruppe noch acylierbar.

3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff¹⁾.

Durch längeres Kochen der freien Basen in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff bilden die Orthosemidine aus gleichen Molekülen Base und Schwefelkohlenstoff unter Austritt von einem Molekül Schwefelwasserstoff Produkte, die in verdünnten Alkalien leicht löslich und meist äußerst krystallisationsfähig sind:



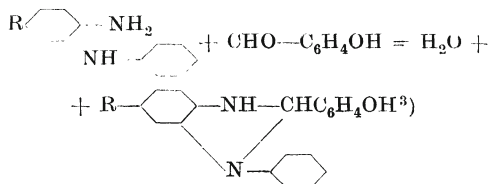
Parasemidine dagegen werden in Sulfoharnstoffe übergeführt, indem zwei Moleküle Base mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff unter Schwefelwasserstoffentwicklung reagieren:



Die Entscheidung wird leicht durch eine Schwefelbestimmung erbracht.

4. Verhalten gegen Salicylaldehyd²⁾.

Bringt man die Basen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd zusammen und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad — zweckmäßig im Kohlendioxidstrom zur Verhütung von Oxydation —, so reagieren die Orthosemidine nach der Gleichung:

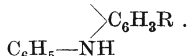


Parasemidine dagegen nach dem Schema:

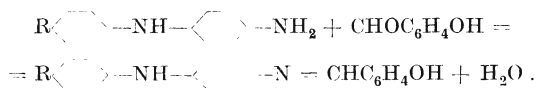
¹⁾ O. Fischer und Sieder, B. **23**, 3799 (1890). — Hencke, A. **255**, 192 (1889). — O. Fischer, B. **25**, 2832 (1892); **26**, 196, 200 (1893).

²⁾ Jacobson, A. **303**, 303 (1898). — Vgl. Hencke, A. **255**, 189 (1889). — Traube und Hoffa, B. **29**, 2629 (1896).

³⁾ Oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{ONCH} = \text{N}$



Vgl. O. Fischer, B. **25**, 2826 (1892); **26**, 202 (1893).



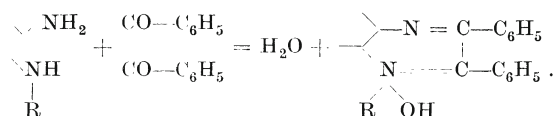
Um das Derivat eines Orthosemidins von dem eines Parasemidins zu unterscheiden, braucht man nur eine Probe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu spalten, den Salicylaldehyd fortzukochen und die schwefelsaure Lösung mit Nitrit zu prüfen.

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 Salicylsäurederivate übergehen, die im Gegensatz zu den gelben bis roten Aldehydderivaten farblos sind und durch Kochen mit Säuren nicht gespalten werden (O. Fischer).

5. Verhalten bei der Oxydation.

Die verdünnten salzsauren Lösungen der Semidine liefern mit Eisenchlorid intensive Farbenreaktionen. Bei den Orthosemidinen ändert sich die Farbnuance häufig durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure in charakteristischer Weise¹⁾, während die Färbungen der Parasemidine dadurch meist verschwinden²⁾.

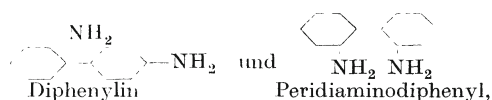
6. Speziell zur Charakteristik der Orthosemidine geeignet ist die Bildung von Stilbazoniumbasen⁵⁾ durch Kondensation mit Benzil:



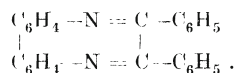
Diese Produkte sind meist außerordentlich krystallisationsfähig, lösen sich leicht in verdünnten wäßrigen Säuren mit goldgelber Farbe, zeigen in alkoholischer Lösung gelbgrüne Fluoreszenz, die auf Säurezusatz verschwindet, und geben mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure intensive, orange- bis himbeerrote Färbungen, die auf Wasserzusatz in Goldgelb umschlagen.

Unterscheidung der Semidine von den Diphenylbasen⁴⁾.

Von den beiden in Betracht kommenden Typen:



liefert mit salpetriger Säure keine ein Azimid. Eisessig führt zu Diacetylverbindungen (nicht zu Anhydroverbindungen), und mit Benzil entsteht aus den Peridiaminen ein sauerstoffreies Produkt der Form



Ebenso zeigen die Diphenylbasen nicht die Farbenreaktionen der Semidine, und mit Salicylsäurealdehyd reagieren sie unter Bildung einer Di-Oxy-

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, A. **207**, 348 (1881). — Reuland, B. **22**, 3011 (1889). — Täuber, B. **24**, 198 (1891); **25**, 3287 (1892); **26**, 1703 (1893).

benzylidenverbindung, 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 Hydrazoverbindungen¹⁾ werden beim Kochen mit Mineralsäuren sehr glatt durch gleichzeitige Oxydation und Reduktion in Azokörper und Amin gespalten: Hydrazodiäthylphthalid z. B. in Amino- und Azo-Diäthylphthalid²⁾.

¹⁾ Melms, B. **3**, 554 (1870). — Calm und Heumann, B. **13**, 1180 (1880). — Schultz, A. **207**, 315 (1881). ²⁾ Bauer, B. **41**, 504 (1908).

Siebentes Kapitel.

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

Erster Abschnitt.

Nitrosogruppe.

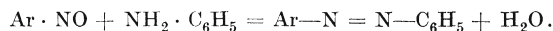
1. Qualitative Reaktionen.

1. Wahre Nitrosoverbindungen enthalten die NO-Gruppe gewöhnlich an tertiären Kohlenstoff gebunden [Piloty¹⁾].

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 Lösung²⁾ intensiv blaue oder grüne Flüssigkeiten. Manche sind auch schon im festen Zustand blau³⁾. Die farblosen Substanzen sind bimolekulare, die farbigen monomolekulare Modifikationen derselben Verbindung [Piloty⁴⁾]. Sie sind im allgemeinen unzersetzt flüchtig und besitzen stechenden Geruch. Die sekundären Nitrosocarbonsäureester sind flüssig und nicht unzersetzt destillierbar.

3. Aus angesäuertem Jodkaliumlösung machen sie augenblicklich Jod frei, aus Schwefelwasserstofflösung Schwefel⁵⁾.

4. Mit aromatischen Aminen kondensieren sie sich zu Azokörpern⁵⁾:



Sie geben daher mit Anilin (in alkoholischer oder essigsaurer) oder mit salzsaurem Anilin in wäßriger Lösung erwärmt eine Farbenreaktion [Azofarbstoffbildung⁶⁾].

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, A. **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). — A. **353**, 65 (1907).

⁶⁾ Walder, Diss. Zürich. (1907), 22. — Bauer, Diss. München (1907), 47. — Karrer, a. a. O.

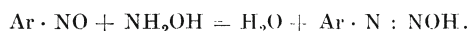
5. Mit Schwefelsäure und Ferrosulfat geben sie die Salpetersäurereaktion¹⁾.

6. Die Nitrosoverbindungen der Fett- und der aromatischen Reihe liefern die Liebermannsche Reaktion²⁾³⁾⁴⁾, die Nitroschloride des Tetramethyläthylens⁵⁾ und des Δ^4 (⁸⁾-Terpenolacetats⁶⁾ dagegen nicht.

Zur Ausführung der Liebermannschen Reaktion⁷⁾ erwärmt man gewöhnlich ein Probchen der Substanz mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, gießt in Wasser und übersättigt mit Lauge, worauf blaue bis violette Färbung auftritt.

Angeli und Castellana⁸⁾ empfehlen 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 gibt⁹⁾.

7. Mit Hydroxylamin entstehen aus den aromatischen Nitrosobenzolen Isodiazohydrate, die als Oxime der Nitrosoverbindungen aufzufassen sind¹⁰⁾:



Da die Isodiazohydrate als solche nicht isolierbar sind, kuppelt man sie sofort mit Naphthol.

Man versetzt eine alkoholische Nitrosolösung mit α - oder β -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).

Spitzer, Öst. Ch. Ztg. 3, 489 (1900).

¹⁾ Keller, Arch. 242, 321 (1904). — Karrer, a. a. O.

²⁾ Siehe Anm. 2 auf S. 1061. 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). Dasselbst 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, G. 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).

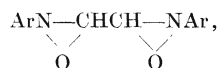
¹⁰⁾ Bamberger, B. 28, 1218 (1895). — Karrer, a. a. O.

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 Glyoxims¹⁾:



die in goldgelben Nadeln kristallisieren.

10. Konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert aldolartig zu Nitrosodiarylhydroxylaminen, die intensiv gelb sind und sich in Alkalien mit roter Farbe lösen²⁾:



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).

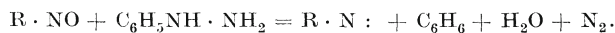
Über Nitrosophenole siehe S. 619.

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 Clauser³⁾.

Phenylhydrazin reagiert mit wahren Nitrosokörpern unter geeigneten Reaktionsbedingungen glatt nach der Gleichung:



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 Wassertropfen völlig gesättigten Stickstoffs gemessen, der sich bei der Reaktion entwickelt.

Die Konstruktion des hierzu ursprünglich benutzten Apparats ist aus Fig. 345 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 Liebig'scher 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⁾ Stiegelmann, Diss. Straßburg (1896). — Bamberger, Büsdorf und Sand, B. **31**, 1513 (1898).

³⁾ B. **34**, 889 (1901). — Clauser und Schweizer, B. **35**, 4280 (1902).

einem Kippischen Apparat¹⁾ 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—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. 345 ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die Ausgleich des Drucks und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhalts ermöglicht.

Als bald beginnt lebhafte Gasentwicklung, und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Rot um.

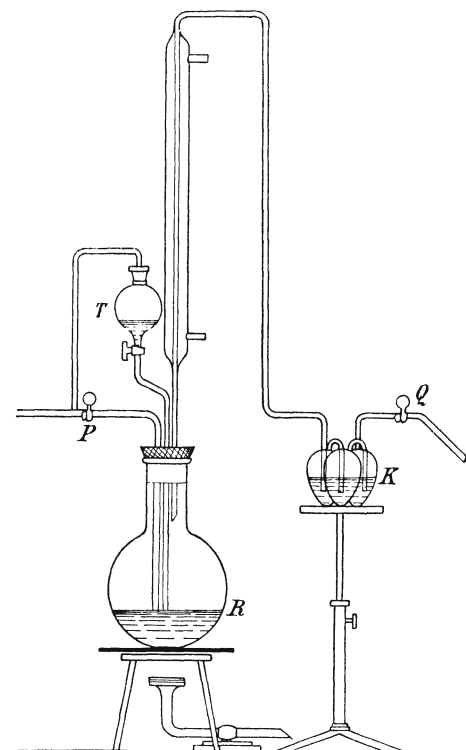


Fig. 345. Apparat von Clauser.

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 α_1 -Nitroso- α_2 -Naphthol oder dem Chinondioxyd, 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 stehen.

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. 236.

Um nun den Stickstoff aus dem Apparat in ein Meßrohr überzuführen, setzt man an die Austrittsstelle der zentralen Bohrung des Dreiweghahns ein passend gebogenes 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.

In seiner letzten Publikation beschreibt Clauser einen vereinfachten Apparat, den Fig. 346 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 essigsäuren 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. 347). Sehr wichtig ist die Verwendung eines sehr gut funktionierenden Kühlers, da anderenfalls nicht unerhebliche Mengen Essigsäure in die vorgelegte Kalilauge gelangen und die Absorption des Kohlendioxyds verzögern.

Andere oxydierend wirkende Gruppen (Nitrogruppe) bewirken unter den Versuchsbedingungen keinerlei Störung. So wurden Nitrobenzol, Azoxybenzol, Dinitronaphthalin und Pikrinsäure auf Phenylhydrazin einwirken gelassen, ohne daß hierbei eine Stickstoffentwicklung bemerkbar 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.

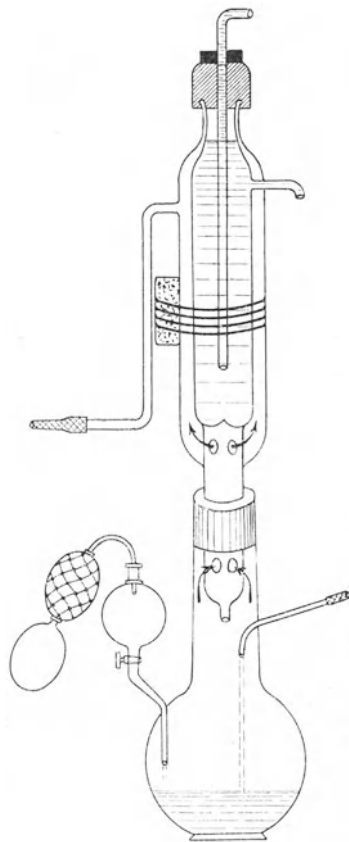


Fig. 346. Modifizierter Apparat von Clauser.

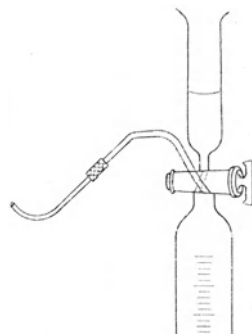


Fig. 347. Hahn mit Parallelbohrungen.

in Anwendung kommen.

Die Salpetrigsäureester gestatten die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nicht ohne weiteres. Dennoch wird deren quantitative Bestimmung dadurch ermöglicht, daß man dem Reaktionssystem (Salpetrigsäureester, Phenylhydrazin, Eisessig) solche Substanzen zufügt, die leicht und völlig in Nitrosoderivate überzugehen vermögen.

Mit Vorteil werden Phenol oder Dimethylanilin verwendet. Da das quantitativ entstehende Nitrosoderivat seinerseits die quantitative Bestimmung dieser Gruppe zuläßt, ist ein Hindernis bei deren Gehaltsermittlung nicht zu befürchten.

In diesem Fall wird folgendermaßen gearbeitet:

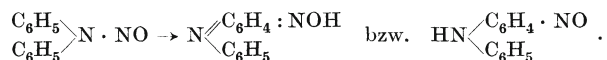
0.1—0.3 g in Eisessig gelöster Salpetrigsäureester werden vorsichtig mit 3 g einer essigsäuren Lösung von Dimethylanilin und sodann mit 10—20 cm konzentrierter Salzsäure versetzt.

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 kristallisiertes Natriumacetat zugesetzt und nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd die Bestimmung durchgeführt.

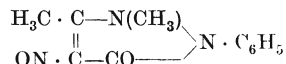
Für die Analyse sehr flüchtiger Nitrite (Äthylnitrit) ist dieses Verfahren nicht verwendbar.

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 Hepp¹⁾ gemachten Angaben berücksichtigt. Danach ist Diphenylnitrosamin befähigt, in sauren Lösungen tautomer zu reagieren, und zwar nach dem Schema:



Um nun zu ermitteln, ob auch Nitrosogruppen, die an einem heterocyclischen 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 anwendbar²⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe nach der gekennzeichneten Methode nur bei Verbindungen vom allgemeinen Typus $\text{NO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CR}_1 \\ \diagdown \text{CR}_2 \end{array}$ 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	
$\text{NO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	Unmittelbare quantitative N-Entwicklung	Liebermannsche Reaktion
Salpetrigsäureester, $\text{NO} \cdot \text{O-Alkyl}$	Mittelbare quantitative N-Entwicklung (nach Hinzufügen von Dimethylanilin)	Liebermannsche Reaktion
Nitrosamine, $\text{NO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	Keine N-Entwicklung	Liebermannsche Reaktion
Echte Isonitrosoverbindungen, $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}_1 \\ \searrow \text{R}_2 \end{array}$	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 Procente 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. 843),

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 in Grammen von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mm repräsentiert,

$$K = 0.00017709; \log K = 0.24821 - 4.$$

Die Fehlergrenzen betragen bei in Eisessig löslichen Substanzen kaum mehr als 0.5 % von P. Nur bei in Eisessig unlöslichen Substanzen geht die Reaktion schließlich sehr langsam vor sich, weshalb ein Fehler bis 2 % beobachtet wurde.

Wahrscheinlich läßt er sich noch durch Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an Phenylhydrazin verkleinern.

Über die Abänderung dieses Verfahrens durch Willstätter und Cramer siehe S. 1042.

b) Methode von Knecht und Hibbert.

Die S. 1040 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 Grandmougin¹⁾.

Die Reduktion der Nitrosokörper mit Hydrosulfit gelingt gleichermaßen gut. Z. B. wird α -Nitroso- β -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- β -Naphtholsulfosäure abscheidet.

Über quantitative Reduktion von Nitrosothymolfarbstoffen mit Zinnchlorür siehe Decker und Solonina, B. 38, 66 (1905).

d) Verfahren von Kaufler: S. 1086.

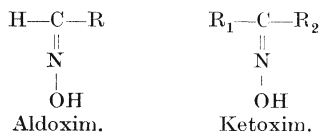
Zweiter Abschnitt.

Isonitrosogruppe.

1. Qualitative Reaktionen.

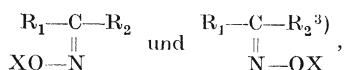
Die Isonitrosoverbindungen (Oxime) zeigen im allgemeinen, je nach ihrer Konstitution, verschiedenartiges Verhalten.

Man kann sie, indem man sie von Aldehyden (Aldehydsäuren usw.) oder Ketonen (Ketonsäuren, Chinonen usw.) ableitet, als Aldoxime und Ketoxime²⁾ unterscheiden.

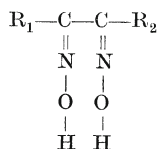


In jeder der beiden Gruppen hat man zahlreiche Fälle von Isomerie konstatiert, die wahrscheinlicher in räumlicher Verschiedenheit (Hantzsch und Werner) als in verschiedenartiger Konstitution der Isonitrosogruppe ihren Grund hat.

Bei Monoximen sind demnach — analog der Isomerie stereoisomerer Äthylenderivate — zwei Reihen von Derivaten:



bei Dioximen der Form:

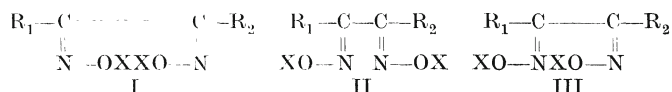


¹⁾ Siehe S. 1037.

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, A. 355, 29 (1907). — Hase, Diss. Leipzig (1907).

dreierlei isomere Formen denkbar:



Nach Hantzsch unterscheidet man im ersteren Fall Syn- und Anti-formen, im letzteren Syn- (I), Anti- (II) und Amphi- (III) Ketoxime.

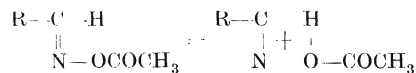
Bei den Monoximen wird bei der Auswahl der Präfixe der Grundsatz befolgt, daß das Präfix die räumliche Stellung des an den Stickstoff gebundenen Radikals zu dem unmittelbar nach dem Präfix genannten, an den Kohlenstoff gebundenen Rest angibt, wobei, falls eines der beiden Radikale R_1 und R_2 mit dem 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 Alkali¹⁾.

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 kohlen-saures Alkali²⁾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 reinsten Form angewendet werden, als Krystallisationsmittel empfiehlt sich Benzol bzw. Fällung der Benzollösung mit Ligroin.

Kleine Mengen (nicht über 1 g) reines Oxim werden fein gepulvert in möglichst wenig (einigen Tropfen) Essigsäureanhydrid, nötigenfalls unter ganz gelindem Erwärmen, so lange eingetragen, bis sich nichts mehr löst, und dann im Natronkalkexsiccator bis zum Festwerden stengelassen, 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

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).

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 verseift¹⁾, das Diisonitrosocumarandiacetat ließ sich aber aus Alkohol umkrystallisieren²⁾.

Synaldoxime werden schneller esterifiziert als Antialdoxime³⁾.

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 Acetyl-derivate überführbar.

Leichter noch als durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig gehen Synaldoxime durch Acetylchlorid in Nitrile über⁴⁾⁵⁾⁶⁾.

Orthonitrobenzaldoxim wird mit schwachen Alkalien in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in Nitril (und Amid) verwandelt⁷⁾.

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. 1073.

Synaldoximessigsäure bildet ein Acetat, das weder durch Soda noch durch Natronlauge in Cyanessigsäure zu spalten ist, sondern einfach zur Aldoxim-säure verseift wird⁵⁾.

Die alkoholische Lösung der Synaldoxime gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung tief blutrote Färbung⁸⁾, 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 AgNO₃ entstehen; ähnliche, ungefähr nach der Formel 1 Oxim + 1 HgNO₃ zusammengesetzte Fällungen veranlaßt alkoholisches Mercuronitrat.

Die Antioxime zeigen diese Reaktionen nicht⁹⁾.

Mit Chloral und Bromal reagieren die Synaldoxime sofort, die Antialdoxime langsam¹⁰⁾.

¹⁾ Werner und Detscheff, B. **38**, 77 (1905).

²⁾ Hugo, Diss. Rostock (1906), 23. ³⁾ H. Goldschmidt, B. **37**, 184 (1904).

⁴⁾ V. Meyer und Warrington, B. **19**, 1613 (1886).

⁵⁾ Hantzsch, B. **25**, 2179 (1892).

⁶⁾ Phosphorpentachlorid in Phenetollösung: Hess und Eichel, B. **50**, 1194 (1917).

⁷⁾ DRP. 204 477 (1908).

⁸⁾ Die entsprechenden Carbanilidverbindungen geben Blaufärbung.

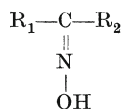
⁹⁾ Beck und Hase, A. **355**, 29 (1907). — Ende, Diss. Leipzig (1909), 39, 53. — Über das analoge Verhalten der Syndioxime siehe S. 857, 1073.

¹⁰⁾ Beck und Hase, A. **355**, 27 (1907). — Ende, Diss. Leipzig (1909), 40, 47, 68.

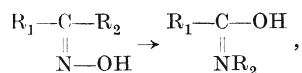
Verhalten gegen Phenylisocyanat: Goldschmidt, B. **22**, 3112 (1889).
 -- Ende, Diss. Leipzig (1909), 42, 48.

Konfigurationsbestimmung bei Ketoximen [Beckmannsche Umlagerung^{1) 2)}].

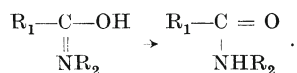
Die Ketoxime:



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 primärenamins kann man auf die Konfiguration des untersuchten Ketoxims schließen. Die stabile Form pflegt dabei in glatter Reaktion umgesetzt zu werden, während die labile infolge von, der Umlagerung vorhergehender, partieller Isomerisierung als Nebenprodukt auch das der stabilen Form entsprechende Amin liefert. Die Umlagerung wird zum Teil durch Arbeiten bei sehr niedriger Temperatur (bis -20° , Hantzsch) vermieden.

Umlagerung von Oximen der Diketone: Beckmann und Köster, A. **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 können³⁾.

Als umlagernde Medien werden hauptsächlich Phosphorpentachlorid, konzentrierte Schwefelsäure, wasserfreie Salzsäure, Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid, in seltenen Fällen auch Alkalien, verwendet.

Umlagerung mit Phosphorpentachlorid. Die stark verdünnte ätherische Lösung des Oxims wird mit Phosphorchlorid in kleinen Portionen

¹⁾ B. **20**, 500 (1887).

²⁾ B. **19**, 988 (1886); **20**, 1507, 2580 (1887). — Mit Weyerhoff, A. **252**, 1 (1889). — Mit Günther, A. **252**, 44 (1889). — Mit Köster, A. **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). — Siehe dazu Meisenheimer, B. **54**, 3206 (1921).

³⁾ Wallach, A. **309**, 5 (1896); **312**, 173 (1900). — Mitt. Kgl. Ges. d. W. Göttingen **1904**, 15. — Vgl. Bredt, A. **289**, 15 (1896). — Beckmann, A. **289**, 390 (1896).

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 substituierte Amid. Die hydrolytische Spaltung des letzteren wird durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf etwa 160° vollzogen.

Umlagerung mit konzentrierter Schwefelsäure¹⁾. 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 (Beckmannscher Mischung). Die Substanz wird in ihrem 10fachen Gewicht Eisessig, der mit 20 % Essigsäureanhydrid versetzt ist, gelöst, unter Kühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, dann die Flüssigkeit im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt oder mehrere Tage stehengelassen.

Umlagerung durch Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Eisessig und Anhydrid ist im allgemeinen weniger leicht zu erzielen. Man erhitzt im Einschlußrohr mehrere Stunden 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).

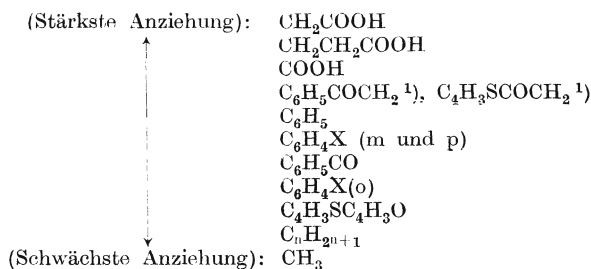
Umlagerung durch Alkali oder Pyridin, bei Gegenwart von Benzolsulfosäurechlorid: Tiemann und Pinnow, B. **24**, 4162 (1891), Posner a. a. O. — Werner und Piguët, B. **37**, 4295 (1904). — Natrium und Alkohol: Goldschmidt, B. **26**, 2086 (1893). — Skita, Habil.-Schrift Karlsruhe (1906), 35. — Wäßrige Salzsäure oder Schwefelsäure: Thorp, Hans Meyer, a. a. O. — Harries, A. **330**, 190 (1903) (ungesättigte Ketone). — Bosshard, Diss. Zürich (1907). — Auwers, Borsche und Weller, B. **54**, 1313 (1921).

Über die Wahrscheinlichkeit, mit der stereoisomere Oxime zu erwarten sind, hat hauptsächlich Hantzsch²⁾ Betrachtungen angestellt.

Man kann danach eine Skala der Wirksamkeit der Radikale R₁ und R₂ hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und somit die Beständigkeit bzw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einfluß dieser beiden Radikale herleiten.

¹⁾ Siehe auch Wallach, A. **312**, 174, Anm. (1900). — Sluiter, Rec. **24**, 372 (1905).

²⁾ B. **25**, 2164 (1892).



Die Rolle des Wasserstoffs (Aldoxime) ist wechselnd, die fetten Aldoxime²⁾, Thiophenaldoxim³⁾, Benzoylformoxim⁴⁾ u. a. sind ausschließlich als Synaldoxime bekannt; für die Oximidoessigsäure⁵⁾ und für die aromatischen Aldoxime ist die Antikonfiguration stets begünstigt 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 α -Dioximen geben nur die Synformen farbige Niederschläge mit Schwermetallsalzen [Tschugaeff⁶⁾].

Das Hydroxyl der NOH-Gruppe kann nicht nur durch den Acetylrest, sondern auch durch andere Säurereste⁷⁾, durch Alkyl⁸⁾⁹⁾, Benzyl¹⁰⁾ usw. substituiert werden. Man acyliert am besten in alkalischer Lösung nach der Schotten-Baumannschen Methode (S. 684).

Phenylisocyanat¹¹⁾ und Blausäure¹²⁾ werden direkt addiert (siehe auch S. 808).

Über Solvate der Oxime siehe S. 808.

Einwirkung von Carboxäthylisocyanat¹³⁾.

Dieses Reagens wurde vorläufig erst an einem Beispiel erprobt, erscheint aber vielversprechend.

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.

¹⁾ Salvatori, G. **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. 857.

⁷⁾ Wege, B. **24**, 3537 (1891). — Borsche und Bothe, B. **41**, 1944 (1908). Benzoylierung.

⁸⁾ Petraczek, B. **16**, 823 (1883). — Spiegler, M. **5**, 204 (1884). — Trapezonjanz, B. **26**, 1427 (1893). — Ponzio und Charrier, G. **37**, I, 504 (1907). — Trennung von d- und l-Carvoxim durch die verschiedene Löslichkeit der Benzoylverbindungen in Ligroin: Deussen und Hahn, Z. Riech- u. Geschmackstoffe **1**, 25 (1909).

⁹⁾ Semper und Lichtenstadt, B. **51**, 928 (1918).

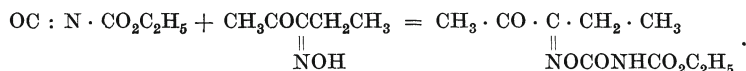
¹⁰⁾ Janny, B. **16**, 170 (1883). ¹¹⁾ Goldschmidt, B. **22**, 3101 (1889).

¹²⁾ Miller und Plöchl, B. **26**, 1545 (1893). — Münch, B. **29**, 62 (1896).

¹³⁾ Siehe S. 707.

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 Nadelchen. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, da schon bloßes Stehen 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:



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 Phenylhydrazin¹⁾ führt zur Verdrängung des Isonitrosoests und zu Hydrazonbildung. Man kann diese Reaktion in vielen Fällen zur Unterscheidung der Nitroso- und der Isonitrosogruppe verwenden.

Man erhitzt das Oxim in alkoholischer Lösung mit freiem Phenylhydrazin am Rückflußkühler, evtl. auch ohne Lösungsmittel bis auf 150°.

Die Reduktion der Oxime führt zu primären Aminen [Goldschmidt²⁾]. Im allgemeinen sind die Oxime gegen alkalische Reduktionsmittel beständig, doch gelingt meist die Reduktion des in absolutem Alkohol³⁾ gelösten Oxims mit metallischem Natrium. Das Benzildioxim⁴⁾ kann nur auf diese Weise in Diphenyläthylendiamin übergeführt werden⁵⁾. Das häufigst angewendete Reduktionsmittel ist Natriumamalgam und Eisessig²⁾. Neuberg und Marx reduzieren das Glucosoxim in wäßriger Lösung mit metallischem Calcium⁶⁾.

Mit Zinkstaub und Eisessig hat Wallach⁷⁾ das Nitrosopinen zu Pnylamin reduziert. Mit Zinn und Salzsäure lassen sich die α -Isonitrososäuren und auch solche Stoffe in Aminoderivate überführen, die wie das Isatoxim

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, G. 21, 136 (1891). — Minunni und Corselli, G. 22, II, 149 (1892). — Auwers und Siegfeld, B. 25, 2898 (1892). — Minunni und Ortoleva, G. 22, II, 183 (1892). — Auwers, B. 26, 790 (1893). — Kolb, A. 291, 288 (1896). — Minunni, G. 29, II, 397 (1899). — Zink, M. 22, 831 (1901). — Fulda, M. 23, 907 (1902). — Meister, B. 40, 3436 (1907). — Halberkann, Diss. Rostock (1908), 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, A. 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, A. 299, 221 (1897). — Harries, B. 34, 300 (1901). — Kohn, M. 23, 14 (1902). — Ihssen, Diss. Leipzig (1903), 48. — Knoevenagel und Schwartz, B. 39 3450 (1906). — Semmler und Hoffmann, B. 40, 3527 (1907). — Skita, B. 40, 4167 (1907). — Monosson, Diss. Berlin (1907), 23. — Rabe, A. 360, 286 (1908). — Kohn und Morgenstern, M. 29, 520 (1908). — Müller, Diss. Leipzig (1908), 14.

⁶⁾ Bioch. 3, 542 (1907).

⁷⁾ A. 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). Carvenoxim gibt Carvenylimin.

Hydroxyl und Oximid an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten¹⁾. Auch elektrolytisch, an einer Bleikathode in 60proz. Schwefelsäure, läßt sich die Reaktion durchführen²⁾, ebenso mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung³⁾.

Fluorenonoxim gibt mit Zinn und rauchender Salzsäure Fluorenäther, mit Zinnchlorür und Salzsäure Fluorenon⁴⁾.

Über Beckmannsche Umlagerung bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol siehe Goldschmidt, B. **26**, 2086 (1893).

Verbindungen, bei denen sich in α -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 entstehen Salze der normalen Aminokörper, die aber äußerst leicht durch Alkalien in Ketine übergehen^{7) 8)}. Am aromatischen Kern sitzende NOH-Gruppen lassen sich immer glatt zur primären Aminogruppe reduzieren¹⁾.

Die Liebermannsche Reaktion zeigen die Isonitrosoverbindungen der Fettreihe nicht⁹⁾, wohl aber die Nitrosamine und die meisten aromatischen Isonitrosokörper.

Über Hydroxamsäuren: S. 768, 834ff.

Nachweis von Hydroxylamin¹⁰⁾. Die (meist mineralisaure) Probe 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 (Benzhydroxamsäure) besonders deutlich erkennbar, wenn man durch den Inhalt des Reagensglases von oben nach unten auf eine weiße Unterlage blickt.

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. 846 und 1086.

¹⁾ Grandmougin und Michel, B. **25**, 974 (1892).

²⁾ DRP. 166 267 (1906). ³⁾ Harries und Majima, B. **41**, 2525 (1908).

⁴⁾ Schmidt und Stützel, A. **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, A. **291**, 293 (1896). — Kakothelinoxim: Leuchs, Osterburg und Kaehrn. B. **55**, 570 (1922).

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, A. **403**, 142 (1914).

Alle typischen Reaktionen der Nitrokörper, die auf der Beweglichkeit von der NO_2 -Gruppe benachbarten Wasserstoffatomen beruhen, kommen tatsächlich den Isonitrokörpern zu.

Es sind dies die folgenden, zur Charakterisierung der primären und sekundären Verbindungen geeigneten Reaktionen.

a) Verhalten gegen Brom [oder Chlor¹⁾].

Beim Behandeln mit Alkalien und Brom (Chlor) entstehen Substitutionsprodukte der Nitrocarbure: das Produkt eines sekundären Nitrokörpers ist ein indifferenten Stoff, des primären eine starke Säure, die ein weiteres Halogenatom aufzunehmen imstande ist.

Tertiäre Nitrokörper geben natürlich kein Bromderivat.

Man arbeitet nach Scholl am besten bei Ausschluß von Wasser.

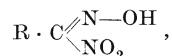
Beispiel: Darstellung von Monobromnitromethan.

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 ausgeschiedene Bromnatrium durch Wasserzusatz gelöst, überschüssiges Brom durch schweflige Säure entfernt, die Schichten im Scheidetrichter getrennt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Das zurückbleibende Bromnitromethan ist dann schon fast rein.

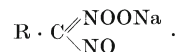
Zur Darstellung des Dibromnitromethans werden 20 g Monobromnitromethan in 50 g Alkohol gelöst und mit 1.6 g Natrium in 32 g Alkohol versetzt. Das ausgeschiedene Salz wird wie oben angegeben mit 9.2 g Brom in 50 g Schwefelkohlenstoff behandelt und das Endprodukt fraktioniert.

b) Einwirkung von salpetriger Säure.

Aus primären Nitrokörpern entstehen nach dem Versetzen mit Lauge (Isomerisation) und Alkalinitrit auf Schwefelsäurezusatz die farblosen Nitrolsäuren:



die intensiv blutrote Alkalisalze geben, Erythronitrolate²⁾:



Manchmal kann die Reaktion nur in wäßriger Acetonlösung ausgeführt werden³⁾.

Sekundäre Nitrokörper geben nach der Isomerisation mit naszierender salpetriger Säure die Pseudonitrole, wahre Nitrosoverbindungen, die dement-

¹⁾ V. Meyer, B. **7**, 1313 (1874). — V. Meyer und Tscherniak, A. **180**, 114 (1875). — Tscherniak, B. **8**, 608 (1875). — A. **180**, 128 (1875). — Ter Meer, A. **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).

sprechend in geschmolzenem oder gelöstem Zustand blaue oder blaugrüne Farbe zeigen [Piloty¹⁾].

Darstellung von Pseudonitrolen aus Ketoximen:

Scholl, B. **21**, 508 (1888).

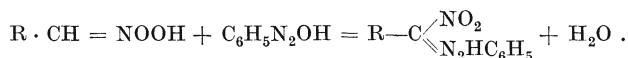
Born, B. **29**, 93 (1896).

Tertiäre Nitrokörper reagieren nicht mit salpetriger Säure.

Über die Salpetrigsäurereaktion siehe auch S. 601 und 606.

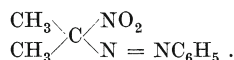
c) Kupplung mit Diazoniumsalzen (Phenyldiazoniumsulfat).

Hierbei entstehen aus den primären Nitrokörpern nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern²⁾ „Nitroazoparaffine“, die richtiger als „Nitroaldehydrazone“ zu bezeichnen sind³⁾:



In ätherischer Lösung oder Suspension geben alle Isonitrokörper mit trockener Salzsäure oder Acetylchlorid namentlich beim Erwärmen hervortretende himmelblaue Färbung [Hantzsch und Schultze⁴⁾].

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.:



d) Reaktion von Konowalow⁵⁾. 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.

e) Alle aromatischen Nitrokörper, welche in Orthostellung die Gruppe $-CH \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ enthalten, sind lichtempfindlich⁶⁾.

f) Weitere Reaktionen der Nitrokörper:

Preibisch, J. pr. (2) **7**, 480 (1873); **8**, 316 (1874).

V. Meyer und Locher, **180**, 163 (1875).

Nef, **280**, 267 (1894).

Traube, A. **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).

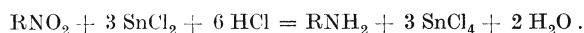
⁶⁾ Sachs und Hilpert, B. **37**, 3425 (1904). — Hans Meyer, A. **351**, 274, 275 (1907).

Über Nitramine $R \cdot NH \cdot NO_2$ und Nitrimine $R_1R_2N \cdot NO_2$ siehe Thiele und Lachmann, A. **188**, 269 (1895). — Scholl, B. **37**, 4430 (1904). — A. **338**, 23 (1905); **345**, 363 (1906).

2. Quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

A. Methode von Limpricht¹⁾.

Wird eine gewogene Menge aromatischer Nitroverbindung mit einem bestimmten Volumen Zinnchlorürlösung²⁾ von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_2 nach der Gleichung:



Aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren zu bestimmen ist, läßt sich der Gehalt an NO_2 ermitteln.

Zum Titrieren der Zinnchlorürlösung wird am besten nach Jensen³⁾ Jodlösung, eventuell Chamäleonlösung angewendet.

Erforderliche Reagenzien.

1. Zinnchlorürlösung. Etwa 150 g Zinn löst man in konzentrierter Salzsäure, gießt vom Bodensatz klar ab und verdünnt 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 $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht

$$1 \text{ ccm} = 0,0059 \text{ g Sn} = 0,0007655 \text{ g } NO_2.$$

4. Stärkelösung: Sie muß verdünnt und filtriert sein.

5. Chamäleonlösung. Diese kann statt der Jodlösung dienen. Sie soll $\frac{1}{10}$ 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 Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossenen 100-ccm-Fläschchen mit 10 ccm Zinnchlorürlösung übergossen und mindestens 2 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke, schüttelt um und hebt 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 Zugabe von Stärkelösung bis zum Eintreten bleibender Violettfärbung mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung versetzt.

¹⁾ B. **11**, 35 (1878). — Claus und Glassner, B. **14**, 778 (1881). — Spindler, A. **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, Ann. (1904). — Goldschmidt und Ingebrechtsen, Z. phys. **48**, 435 (1904). — Martinsen, Z. phys. **50**, 390 (1904). — Sunde, Diss. Freiburg (1906).

²⁾ Über Fälle, wo bei der Reduktion Chlor eintritt, siehe S. 1081.

³⁾ J. pr. (1) **78**, 193 (1859). — Eine andere Titrationmethode beschreiben Berry und Colwell, Ch. News **112**, 1 (1915).

Die Berechnung der Analyse erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{NO}_2 = (a-b) \cdot 0.007655 \text{ g,}$$

wobei

a die Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung, die 1 ccm der Zinnchlorürlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikzentimetern, die zum Titrieren des 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 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 hinzugelassen sind, wird das offene Ende des größeren Rohrs vor der Lampe zugeschmolzen.

Da das Rohr später keinen Druck¹⁾ auszuhalten hat, kann es aus leicht schmelzbarem Glas bestehen.

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—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, α -Nitronaphthalin und solchen Verbindungen, in denen sich außer der NO_2 -Gruppe noch andere, leicht reduzierbare Elemente¹⁾ oder Atomgruppen befinden, sowie wenn in Orthostellung zum NO_2 tertiäre Amino-, Alkoxy- oder Alkylgruppen sich finden²⁾, versagt die Methode.

Spindler³⁾ empfiehlt, statt das Zinn in Salzsäure zu lösen, die Reduktionsflüssigkeit aus einem Gewichtsteil umkrystallisierten Zinnchlorürs und einem

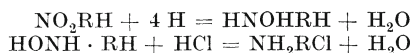
¹⁾ Hierzu können auch unter Umständen die Halogene gehören. Schmidt und Ladner, B. **37**, 3575 (1904).

²⁾ Pinnow, J. pr. (2) **63**, 352 (1901). ³⁾ A. **224**, 291 (1884).

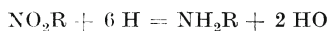
Volumteil reiner Salzsäure anzuwenden. Bei leicht reduzierbaren Substanzen benutzt er eine schwächere Lösung (290 g Zinnchlorür und 700 ccm 25 proz. Salzsäure).

Bemerkungen zur Methode von Limpincht.

In allen Fällen dürfte an zu niedrigen Resultaten die Bildung von chlorierten Aminen schuld sein, die ja bekanntlich als Nebenreaktion oftmals beobachtet wird¹⁾. Da bei der Chlorierung nach den Gleichungen²⁾



nur vier Wasserstoffe verbraucht werden, während die Reduktion



deren sechs verbraucht, kann die aus dem Wasserstoff verbrauchte Wasserstoffmenge bis auf $\frac{2}{3}$ des erwarteten Werts herabgehen und so im Grenzfall 66% statt 100% gefunden werden. Ersatz des Zinnchlorürs durch Sulfat ist nicht angängig, da das Arbeiten mit dieser Substanz große Schwierigkeiten bietet³⁾.

Pinnow¹⁾ gibt an, die Bildung der chlorierten Amine durch Zusatz von Graphit verhindert zu haben; doch hat die Nachprüfung im Prager deutschen Universitätslaboratorium dies nicht bestätigen können⁴⁾.

Was die Titration mit Jod anbelangt, so empfehlen Florentin und Vandenberghe⁵⁾ an Stelle von Sodalösung Calciumcarbonat und statt des Seignettesalzes saures citronensaures Ammonium für die Analyse von Mononitroderivaten zu verwenden. Auch wird das Übersichten der Lösung mit Petroläther empfohlen.

Das von Druce⁶⁾ befürwortete Arbeiten in alkoholischer Lösung ist aus dem Seite 1085 angegebenen Grunde meist nicht angebracht.

B. Methode von Green und Wahl⁷⁾.

Diese Methode besteht darin, die Substanz mit einem gewogenen Überschuß an Zinkstaub von bekanntem Gehalt zusammen mit Salmiak zu reduzieren und das übriggebliebene metallische Zink mit Ferrisulfat und Permanganat nach der von Wahl⁸⁾ vorgeschlagenen Zinkstaubbestimmungsmethode zu titrieren.

2 g (oder mehr) Salmiak und etwas Wasser werden in eine kleine, mit Gummistopfen und Bunsenventil versehene Flasche gegeben, dann setzt man eine abgewogene Menge Zinkstaub, etwa 4 g (86 proz.), dessen Gehalt vorher nach Wahls Methode bestimmt wurde, und 3—4 g Nitroverbindung hinzu,

¹⁾ Fittig, B. **8**, 15 (1875). — Seidler, B. **11**, 1201 (1878). — Herold, B. **15**, 1685 (1882). — Bamberger, B. **28**, 251 (1895). — Gabriel und Stelzner, B. **29**, 306 (1896). — Störmer und Franke, B. **31**, 752 (1898). — Pinnow, J. pr. (2) **63**, 352 (1901). — De Vries, Konink. Ak. van Wetensch. Amsterdam (1909), 247. — Holleman, Rec. **25**, 185 (1906). — Blanksma, Rec. **25**, 365 (1906); **28**, 395 (1909). — Lesser, A. **402**, 5 (1913). — Hurst und Thorpe, Soc. **107**, 934 (1915). — Réverdin und Ekhard, B. **32**, 2624 (1899). — Callan, Henderson und Strafford, Soc. Ind. **39**, 86 (1920).

²⁾ Koch, B. **20**, 1567 (1887). — Stelzner und Gabriel, B. **29**, 306 (1896). — Bamberger, B. **28**, 251 (1895). — Bamberger und Lagutt, B. **31**, 1504 (1898).

³⁾ Callan, Soc. Ind. **39**, 88 (1920).

⁴⁾ Zu dem gleichen negativen Resultat kommen neuerdings auch Florentin und Vandenberghe, Bull. (4) **27**, 162 (1920).

⁵⁾ A. a. O. 159. ⁶⁾ Ch. News **118**, 133 (1919).

⁷⁾ B. **31**, 1080 (1898). ⁸⁾ Chem. Ind. **16**, 15 (1897).

schließt die Flasche und schüttelt kalt etwa eine halbe Stunde, erwärmt dann zum Sieden und kocht bis zur vollendeten Reduktion.

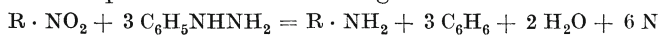
Die Flüssigkeit gießt man nach dem Absetzen von übriggebliebenem Zink und Zinkoxyd ab und wäscht letztere durch Dekantieren aus. Darauf setzt man 10 g Ferrisulfat und etwas Wasser zum Rückstand; die Mischung erwärmt sich und das Zink löst sich unter gleichzeitiger Umwandlung eines Teils des Ferrisulfats in Ferrosulfat auf. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure füllt man mit Wasser auf 500 ccm auf und titriert einen Teil der Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung. Durch Subtraktion des im Rückstand gefundenen Zinks von dem angewendeten erhält man die zur Reduktion verbrauchte Zinkmenge.

Wertbestimmung des Zinkstaubs¹⁾. 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 Walther²⁾.

Diese beruht auf der reduzierenden Wirkung des Phenylhydrazins, das aromatische Nitrokörper nach der Gleichung:



unter Stickstoffentwicklung in Amine verwandelt.

Man arbeitet in passenden Autoklaven (Pfungsche Röhre) und mißt den entwickelten Stickstoff.

Über die Reduktion von Acylazoarylen nach diesem Verfahren: Ponzio, G. **39**, I, 596 (1909). — Über Nitroazoderivate: Gastaldi, G. **41**, II, 319 (1911).

D. Verfahren von Gattermann.

Wenn die angeführten Methoden im Stich lassen, muß man den Aminokörper aus dem Nitroprodukt darzustellen trachten und, wie weiter oben³⁾ angegeben, auf Aminogruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann⁴⁾ aus Metanitrobenzaldehyd durch eine einzige Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man den Nitrokörper mit der sechsfachen Menge konzentrierter Salzsäure und $4\frac{1}{2}$ Teilen Zinnchlorür reduziert, ohne das Zinn zu fällen, mit der berechneten Menge Nitrit diazotiert und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

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 erhalten⁵⁾. Dagegen ist die Zinndoppelverbindung des Aminosalicylaldehyds darstellbar, läßt sich ohne Schwierigkeit diazotieren und ganz glatt in 3-Bromsalicylaldehyd überführen⁶⁾.

¹⁾ Siehe dazu auch Clenell, Eng. Min. J. **106**, 672 (1918).

²⁾ J. pr. (2) **53**, 436 (1896). — Ruggli, A. **412**, 3, 8 (1916).

³⁾ S. 915 ff. ⁴⁾ B. **23**, 1222 (1890). — Siehe Erdmann, A. **272**, 141 (1893).

⁵⁾ Taege, B. **20**, 2109 (1887). ⁶⁾ Müller, B. **42**, 3700 (1909).

In anderen Fällen scheint es wieder vorteilhaft, die Aminoverbindung selbst von Spuren anhängenden Zinnchlorürs zu befreien. Siehe v. Hemmelmayr, M. **35**, 4 (1914).

Callan, Henderson und Strafford¹⁾ empfehlen mit titrierter Nitritlösung zu arbeiten²⁾.

Nach ihnen ist die Methode dort von großem Wert, wo der Nitrokörper glatt reduzierbar und diazotierbar ist.

Ungefähr $\frac{1}{20}$ Gramm-Mol. der Substanz wird in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst oder suspendiert und Zinkstaub in großem Überschuß nach und nach zugefügt, wobei die Reaktion durch entsprechendes Erwärmen in lebhaftem Gang erhalten wird.

Nach etwa einer Stunde wird filtriert, verdünnt, mit Eis gekühlt und mit $\frac{1}{2}$ -Nitritlösung titriert.

Bei dieser Methode ist die Bildung von chlorierten Aminen bedeutungslos, falls diese, wie dies meist der Fall ist, diazotierbar sind.

Man muß sich vergewissern, daß Säure und Zinkstaub eisenfrei sind, oder durch eine blinde Probe den Einfluß nach der Reduktion vorhandenen Ferrosalzes ermitteln.

2000 ccm $\frac{1}{2}$ -Natriumnitritlösung entsprechen einem Gramm-Molekül einer Mononitroverbindung.

E. Methode von Knecht und Hibbert³⁾.

Wie bei den Azokörpern (S. 1040) 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 eigenen Indikatoren dienen, da die Farbe vor Vollendung der Reduktion verschwindet. Indolgedessen muß für diese Bestimmungen die indirekte Methode angewendet werden.

Zur Bestimmung von wasserunlöslichen Nitrokörpern hat Hans Meyer⁴⁾ das Arbeiten in alkoholischer Lösung empfohlen.

Knecht und Hibbert⁵⁾ gehen gleichermaßen vor, so 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 5 Minuten im Kohlendioxidstrom gekocht, abgekühlt und der Überschuß an Titanlösung mit Eisenaunlösung 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 größere Mengen Sauer-

¹⁾ Soc. ind. **39**, 88 (1920).

²⁾ Wenn die Autoren schreiben: „We have been unable to find any direct reference in the literature to this method“ (i. e. Reduction of the nitro group to the amino group and subsequent determination of the latter), so liegt die Schuld an ihnen.

³⁾ B. **36**, 166, 1554 (1903); **38**, 3318 (1905); **39**, 3482 (1906); **40**, 3820 (1907). — J. Ind. Eng. Ch. **9**, 694 (1917). — Sinnat, J. of Gas Lighting **18**, 288 (1905). — Proc. **21**, 297 (1905). — Knecht, J. Soc. Dyers and Col. **1903**, 169; **1905**, 111, 292. — Stähler, B. **42**, 2696 (1909). — van Duin, Ch. W. **16**, 1111 (1919). — Florentin und Vanden berghe, Bull. (4) **27**, 162 (1920). — English, J. Ind. Eng. Ch. **12**, 994 (1920). — Rathsburg, B. **54**, 3183 (1921).

⁴⁾ Festschrift f. Adolf Lieben (1906), 469. — A. **351**, 269 (1907).

⁵⁾ B. **40**, 3819 (1907). — Wei, M. **29**, 901 (1908).

stoff 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.

Will man nicht in stark mineral-saurer Lösung arbeiten, so setzt man genügende Mengen weinsaures Kalium zu¹⁾. — Siehe hierzu S. 1086.

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 = 0.004 219 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 $50 - 25.29 = 24.41$ ccm 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 wurde, 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 gelegentlich²⁾ 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. Salvaterra³⁾ konnte nun diese Übelstände auf folgende Weise vermeiden und dabei leicht vorzügliche Resultate erzielen. Man versetzt die kochend heiße Lösung des Nitro- oder Nitrosokörpers unter Kohlendioxydatmosphäre mit einem gemessenen Überschuß von Titantrichlorid und läßt kurze Zeit einwirken. Dann läßt man eine gemessene 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 gebogenes Rohr⁴⁾. Dieses ist mit dem einen Ende mit der Bürette verbunden, am anderen 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 stehen kommt und dadurch Erhitzung und damit verbundene Volumveränderung vermieden wird; andererseits 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) versetzt und

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.

kurze Zeit einwirken gelassen; dann 5 ccm 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	0.006895 g	Pikrinsäure
Gefunden II	0.006913 „	„
Berechnet	0.006900 „	„

Bemerkungen zur Methode von Knecht und Hibbert.

Die Methode erfordert eine verhältnismäßig kleine Einwage und ist daher für die Untersuchung von Farbstoffen in Pastenform od. dgl. nicht wohl anwendbar.

Ähnlich wie beim Limprichtschen Verfahren geben auch Nitronaphthaline, o-Nitroanisol, Nitrokresylmethyläther usw. zu niedrige Zahlen.

Nach Knecht¹⁾ soll beim Nitronaphthalin die Salzsäuremenge so weit eingeschränkt werden, daß das Titanchlorür eben noch in Lösung gehalten wird, aber auch so erhält man sehr schwankende und immer ungenügende Resultate.

Der Grund für derartige Mißerfolge liegt hier, wie bei der Limprichtschen Methode, in der als Nebenreaktion stattfindenden Bildung chlorierter Amine. Alle Momente, die in letzterer Richtung wirken, verschlechtern das Resultat der Analyse. Hierher gehört das Vorhandensein größerer Mengen von Salzsäure oder die Anwesenheit von Alkohol. Für derartige Fälle empfehlen Callan, Henderson und Strafford²⁾ und ebenso Duin³⁾ die Anwendung von Titanosulfat. Eine geeignete Lösung stellt man dar, indem man zu der käuflichen ca. 12proz. Titanosulfatlösung (400 ccm) 1 : 4 verdünnte Schwefelsäure (500 ccm) fügt, einige Minuten kocht und abkühlen läßt.

Zur Titerstellung bringt man die Lösung in einen mit zweifach durchbohrtem Stopfen versehenen Kolben mit engen Zu- und Ableitungsröhren für Kohlendioxyd, kocht im Kohlendioxydstrom, läßt unter dem Gas erkalten und kann nunmehr mit Eisenalaunlösung titrieren.

Die Anwendung des Sulfats hat den großen Vorteil⁴⁾, daß man in ziemlich konzentrierter Lösung (nicht unter 5%) arbeiten und daher größere Einwagen machen kann. Auch ist hier natürlich die Anwendung von Alkohol ohne Nachteil.

Eine andere Verbesserung der Methode findet Radcliffe⁵⁾ in gewissen Fällen im Zumischen von Acetanilid zur Analysensubstanz (künstliche Moschusarten).

Will man flüchtige Substanzen im offenen Gefäß untersuchen, so führt man sie in Sulfo Säuren über, doch kann dieses Verfahren zur Verkohlung führen (o-Nitrokresylmethyläther). Knecht empfiehlt auch⁵⁾ die Anwendung von Titanofluorid.

¹⁾ New Reduction Methods in Volumetric Analysis (1918), 130.

²⁾ Soc. Ind. **39**, 87 (1920).

³⁾ Ch. W. **16**, 1111 (1919). — Rec. **39**, 578 (1920).

⁴⁾ Dagegen ist das Sulfat viel luftempfindlicher (namentlich in der Hitze) als das Chlorid. ⁵⁾ Soc. Ind. **39**, 88 (1920).

Nach den Untersuchungen von Piccard¹⁾ beschleunigt der Zusatz von Weinsäure (wie ihn schon Knecht vorgeschlagen hat) und gewisser anderer Säuren die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Titrations 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, Benzoessäure usw. Schwefelsäure²⁾ ist schwach wirksam. Oxalsäure kann zu Fehlbestimmungen Veranlassung geben³⁾, während Flußsäure sehr

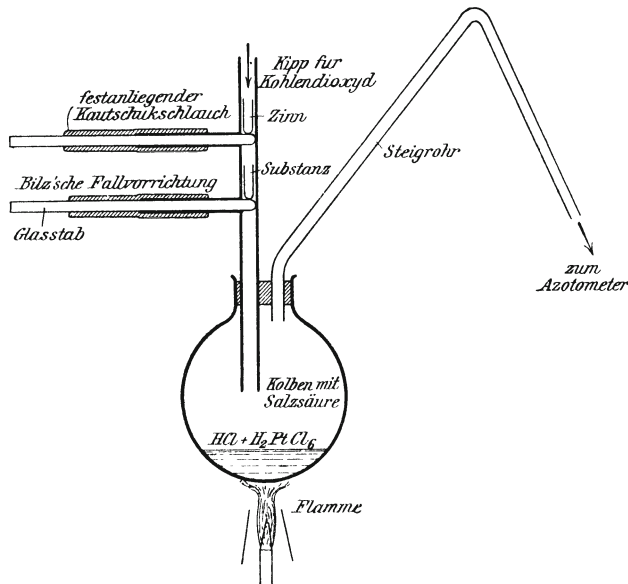


Fig. 348. Apparat nach Kaufler.

geeignet ist. Es empfiehlt sich allgemein, bei der titrimetrischen Reduktion mit Titantrichlorid der Lösung ca. 1% Flußsäure zuzufügen³⁾).

Man arbeitet z. B. in Eisessiglösung, die man mit der entsprechenden Menge verdünnter Flußsäure versetzt.

F. Methode von Kaufler⁵⁾.

Dieses Verfahren, das ganz allgemein für die Bestimmung reduzierbarer Gruppen (NO₂-, NO-, NOH-) und Doppelbindungen anwendbar ist, hat Gnehm speziell auch für die quantitative Bestimmung von Nitrogruppen verwertet.

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:

¹⁾ B. **42**, 4341 (1909).

²⁾ Entgegen den Angaben von Stähler, B. **38**, 2619 (1905).

³⁾ Pummerer, Eckert und Gassner, B. **47**, 1501, 1505 (1914).

⁴⁾ Piccard, B. **42**, 4341 (1909).

⁵⁾ Privatmitteilung. — Schindler, Diss. Zürich (1906), 18. — Gnehm, J. pr. (2)



realisiert wird, reduziert. Zur leichteren Lösung des Zinns wird bei allen Versuchen die gleiche Menge ganz verdünnter Platinchloridlösung zugegeben. Aus der Differenz des bei der Titerstellung gemessenen und des beim Reduktionsversuch entwickelten Wasserstoffs wird der zur Reduktion verbrauchte ermittelt. Der Apparat, der zu diesen Versuchen dient, ist in Fig. 348 skizziert, die Operation wird folgendermaßen ausgeführt:

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 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. 2 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-Jodosobenzoessäure) gelbe, amorphe Substanzen, die sich leicht (beim Erhitzen oder längeren Aufbewahren) in Jodderivate und Jodoverbindungen umsetzen. Sie scheiden aus Jodkaliumlösung Jod ab, besitzen basischen Charakter und bilden gut krystallisierende Salze, die von den hypothetischen Hydroxyden $\text{RJ} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ableitbar sind.

Die Jodoverbindungen sind krystallisierbar, farblos, beim Erhitzen explosiv und haben keinen basischen, vielmehr Superoxydcharakter.

Die Jodoniumbasen $\begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{Ar} \end{smallmatrix} \text{J}-\text{OH}$ 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 JO₂.

Jodoverbindungen sowie Jodosoverbindungen scheiden, wenn sie in Jodkaliumlösung bei Anwesenheit von Eisessig, Salzsäure oder verdünnter Schwefel-

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). — DRP. 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). — Kloeppe, B. **26**, 1735 (1893). — V. Meyer, B. **26**, 2118 (1893). — Gumbel, 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).

säure umgesetzt werden, eine dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod aus, so daß also

von Jodverbindungen 4 Atome Jod,
von Jodosverbindungen 2 „ „

freigemacht werden.

Zur quantitativen Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird die Substanz im zugeschmolzenen Rohr 4 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 Wachter¹⁾].

Oder man digeriert die Substanz in konzentrierter Jodkaliumlösung mit nicht zu wenig Eisessig und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad [Willgerodt²⁾].

Nach beendigter Reaktion läßt man, ohne einen Indicator zu benötigen, $\frac{1}{10}$ -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 $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung, die beim Titrieren des Jods verbraucht wird, so berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Jodo- und Jodosverbindungen 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 analysieren³⁾.

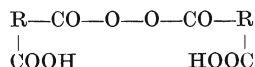
Fünfter Abschnitt.

Peroxyde und Persäuren⁴⁾.

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·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). — A. **217**, 383 (1883). — Pechmann und Vanino, B. **27**, 1510 (1894). — Wolfenstein, B. **28**, 2265 (1895). — Vanino und Thiele, B. **29**, 1724 (1896). — Nef, A. **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 reduzieren Goldchloridlösungen¹⁾, scheiden²⁾ aus angesäuerter Jodkaliumlösung langsam³⁾ 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 gehen 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 Schwefelsäure⁴⁾, 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 Manganacetats. Sie geben geruchlose, unbeständige Alkalisalze.

Mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure⁵⁾ 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 Peroxyd⁶⁾. (Unterscheidung von Wasserstoffsuperoxyd.)

Über Sulfopersäuren: $\text{RSO}_2\text{—O—OSO}_3\text{H}$ 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). — Looser, Diss. Göttingen (1914), 40.

2. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs.

a) Verfahren von Pechmann und Vanino⁷⁾.

Eine bekannte Menge Superoxyd wird mit einem bekannten Volumen titrierter, saurer Stannochloridlösung in Kohlendioxydatmosphäre erwärmt, bis — nach etwa 5 Minuten — alles in Lösung gegangen ist.

Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{n}{10}$ -Jodlösung zurücktitriert.

b) Verfahren von Baeyer und Villiger⁸⁾.

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

¹⁾ Vanino und Herzer, Arch. **253**, 436 (1915).

²⁾ Cross und Bevan, Z. ang. **20**, 570 (1907). — Zimmermann, Z. ang. **20**, 1280 (1907). — Ditz, Ch. Ztg. **31**, 834 (1907).

³⁾ Durch Zusatz von Eisessig oder Alkohol wird die Reaktion beschleunigt. Clover und Richmond, Am. **29**, 198 (1903).

⁴⁾ Vanino und Uhlfelder, B. **37**, 3624 (1904).

⁵⁾ Vanino und Uhlfelder, B. **33**, 1048 (1900).

⁶⁾ Clover und Richmond, Am. **29**, 181 (1903).

⁷⁾ B. **27**, 1512 (1894). ⁸⁾ B. **33**, 3390 (1900).

lange erwärmt, bis das Zink vollständig gelöst ist. Schließlich wird das im Kolben befindliche Gas durch Füllen mit Wasser übergetrieben. Das abgelesene Gasvolumen weniger Kolbeninhalt ist dann gleich dem des entwickelten Wasserstoffs.

Bei einem zweiten Versuch wird die Substanz mit 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 haben¹⁾ noch ein zweites Verfahren angegeben:

Man vermischt die Substanz mit überschüssiger angesäuerter Jodkaliumlösung, läßt 24 Stunden stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thio-sulfat.

Daneben wird in gleicher Weise ein blinder Versuch gemacht und das freiwillig ausgeschiedene Jod in Rechnung gestellt.

Dieses Verfahren haben auch Clover, Richmond und Houghton mit Erfolg angewendet²⁾, und ebenso D'Ans und Frey³⁾.

c) Verfahren von Pictet⁴⁾.

Diese Methode wurde zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Amin-peroxyden 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 Chinonsauerstoffs⁵⁾.

1. Viele Chinone, vor allem die Benzochinone, auch Naphthochinon⁶⁾ und Anthradichinon⁷⁾ und parachinoide Stoffe überhaupt werden durch Jodwasserstoffsäure glatt nach der Gleichung:



reduziert.

Das frei werdende Jod kann, wie bei der Analyse der Peroxyde angegeben, bestimmt werden.

Valeur⁸⁾ 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 95 proz. Alkohol. Andererseits werden 20 ccm konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volum Alkohol von 95% unter Kühlung vermischt. Dann fügt man zur Salzsäure noch 20 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung und gießt diese Mischung sofort

¹⁾ B. **34**, 740 (1901). — Siehe dazu Vanino und Herzer, Arch. **253**, 437 (1915).

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 Violett-färbung seiner indifferenten Lösungen mit Dimethylanilin nachweisen. Pummerer, B. **46**, 3883 (1913).

⁶⁾ Kurt H. Meyer, B. **42**, 1153 (1909).

⁷⁾ Dimroth und Schultze, A. **411**, 347 (1916).

⁸⁾ C. r. **129**, 552 (1899). — Casolari, G. **39**, I, 589 (1909). — Kurt H. Meyer, B. **42**, 1151 (1909). — Siegmund, J. pr. (2) **82**, 411 (1910). — Wieland, B. **43**, 716 (1910). — Pummerer und Cherbuliez, B. **52**, 1401, 1412 (1919). — Meyer und Billroth, B. **52**, 1482 (1919). — Mörner, Z. physiol. **117**, 69 (1921).

zur alkoholischen Chinonlösung. Das in Freiheit gesetzte Jod wird nunmehr mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung titriert.

Ebenso kann man Chinhydrone analysieren. In dieser Form ist das Valeursche Verfahren nur für reine Chinonlösungen oder für Chinone (Chinhydrone), 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 30 proz. Jodkaliumlösung und 1 ccm 30 proz. Schwefelsäure und versetzt eventuell mit konzentrierter Bicarbonatlösung¹⁾. Dann wird überschüssiges $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat zugegeben und die wäßrige Schicht mit dem Rest von Thiosulfat abgelassen. Nun kann unter Anwendung von Stärke zurücktitriert werden²⁾.

2. α - und β -Naphthochinon können mit Zinnchlorür quantitativ reduziert werden³⁾.

a) Bestimmung von α -Naphthochinon. In eine alkoholische Lösung des Chinons wird eine $\frac{n}{10}$ -Lösung von Zinnchlorür in 2 proz. 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. Chinon erfordert 2 Mol. SnCl_2 .

b) Zur Bestimmung des β -Naphthochinons wird die ätherische Lösung mit $\frac{n}{10}$ -Zinnchlorür titriert. Wahrscheinlich infolge von Chinhydronebildung entsteht zunächst eine schwarzgrüne, opake Lösung, bis bei weiterem 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 30 proz. Jodkaliumlösung und 3 ccm 30 proz. Schwefelsäure) und arbeitet zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der ätherischen Jodwasserstoffsäure mit kohlendioxydgesättigtem Äther und in Kohlendioxydatmosphäre. Auch bei den einfacheren Chinonen bietet diese Arbeitsweise Vorteile.

Wieland⁴⁾ 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 $\frac{n}{10}$ -Jodlösung unter Anwendung von Stärke als Indicator.

Über Chinonbestimmung mit schwefliger Säure siehe: Nietzki,

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 $\frac{n}{10}$ -Thiosulfat und schüttelt jedesmal kurz um. Ist die Ätherschicht hellrotbraun 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).

A. **215**, 128 (1882). — Müller, Diss. München (1908), 60 und dazu Willstätter und Dorogi, B. **42**, 2165, Anm. (1909).

Methode von Knecht und Hibbert¹⁾.

Titantrichlorid reduziert die Chinone nach der Gleichung:



Die Bestimmung kann einerseits dadurch geschehen, daß das in kaltem Wasser gelöste Chinon²⁾ mit einem Überschuß eingestellter Titantrichloridlösung versetzt wird und das unverbrauchte Titantrichlorid mit Eisenalaun unter Verwendung von Rhodankalium als Indicator zurücktitriert wird. (Indirekte Methode.) Andererseits 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 eintritt³⁾.

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 $\text{TiCl}_3 = 0.001\,408$ 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 Methylenblaulösung⁴⁾ mit eingestellter Titantrichloridlösung bis zur Entfärbung titriert.

Verbraucht wurden 19.4 ccm TiCl_3 ,
1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001\,357$ g Fe,
woraus sich berechnet **99.84%**.

Methode von Willstätter und Cramer siehe S. 1042.

¹⁾ B. **43**, 3455 (1910). — H. und W. Suida, A. **416**, 119 (1918). — Siehe S. 1040, 1083.

²⁾ Das relativ wenig lösliche o-Napththochinon 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 bei Zusatz der Titantrichloridlösung das Ferrisalz quantitativ zum 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. 1084.

⁴⁾ Die Menge des als Indicator verwendeten Methylenblaus wird so gewählt, daß sie von einem Tropfen Titantrichloridlösung entfärbt wird.

Achtes Kapitel.

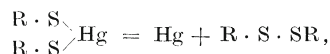
Schwefelhaltige Atomgruppen.

Erster Abschnitt.

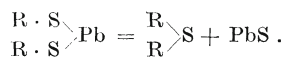
Mercaptane $R \cdot SH$, Thiosäuren $R \cdot COSH$ und Thioäther $RSCH_3$.

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) umkrystallisierbar¹⁾. Sie zerfallen beim Erhitzen in Quecksilber und Dialkylsulfid²⁾:



während die übrigen Mercaptide zumeist neben Dialkylsulfid das entsprechende Metallsulfid liefern³⁾:



Die Mercaptide der Edelmetalle⁴⁾ (Gold, Platin, Iridium, Palladium) werden durch Salzsäure nicht angegriffen⁵⁾.

b) Schwache Oxydationsmittel, selbst Hydroxylamin⁶⁾, oxydieren zu Disulfiden⁷⁾. Ebenso wirkt verdünnte Salpetersäure⁸⁾, während starke Oxydationsmittel in Sulfosäuren überführen⁹⁾.

c) Die Thiophenole geben mit Vitriolöl erhitzt (rote bis) blaue Färbungen¹⁰⁾.

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. 921 f.

e) Mercaptane und Alkoholate bilden die charakteristischen Dithio-urethane¹¹⁾.

f) Anlagerung von Mercaptanen an Doppelbindungen: S. 1121.

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, A. **119**, 150 (1861). — Vitriolöl: Erlenmeyer und Lisenko, Z. **1861**, 660.

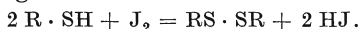
⁸⁾ Stenhouse, A. **149**, 250 (1869). ⁹⁾ Autenrieth, A. **259**, 363 (1890).

¹⁰⁾ Baumann und Preusse, Z. physiol. **5**, 321 (1881). — Taboury, A. Chim. Phys. (8) **15**, 5 (1908). ¹¹⁾ Roshdestwensky, Russ. **41**, 1438 (1909).

g) In alkalischer Lösung lassen sich die Mercaptane mit Dimethylsulfat methylieren. Diese Derivate können durch Wasserstoffsperoxyd in Sulfoxyde und Sulfone übergeführt werden¹⁾.

2. Volumetrische Bestimmung von Mercaptanen und Thiosäuren²⁾.

Die Reaktion zwischen diesen Substanzen und Jod verläuft, wenn man die verdünnten alkoholischen Lösungen mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung titriert, quantitativ nach der Gleichung:



Die Anwesenheit von Bicarbonat ist hierbei nicht nur überflüssig, sondern kann sogar Veranlassung zu weitergehender Oxydation geben.

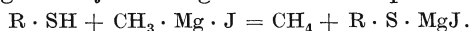
Bei der Analyse aliphatischer Mercaptane muß durch starkes Verdünnen dafür gesorgt werden, daß die Konzentration der Jodwasserstoffsäure nicht zu hoch wird³⁾.

Die aromatischen Sulphydrate sind so starke Säuren, daß sie in alkoholischer Lösung mit Alkali und Phenolphthalein als Indicator titriert werden können.

Rhodianwasserstoff ist indifferent gegen Jod.

3. Verfahren von Zerewitinoff⁴⁾.

Mit Methylmagnesiumjodid reagieren die Mercaptane nach der Gleichung:



Als Lösungsmittel kann Amyläther oder Pyridin verwendet werden. Man arbeitet nach der S. 708 gegebenen Vorschrift.

Die niedrig siedenden, leicht flüchtigen Mercaptane geben oftmals etwas zu niedrige Resultate.

4. Thioäther $RSCH_3$.

Die Gruppe SCH_3 liefert nach Kirpal⁵⁾ mit siedender Jodwasserstoffsäure im Methoxylapparat reichliche Mengen Jodmethyl.

Zur annähernd quantitativen Bestimmung dieser Gruppe in methylierten Mercaptobenzolen machen Pollak und Spitzer⁶⁾ eine Methoxylbestimmung mit phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure 1:7 unter Vorlage von in 20 proz. Cadmiumsulfatlösung aufgeschwemmtem Phosphor. — Das in der alkoholischen Silberlösung ausgeschiedene Gemisch von Jodsilber und Silbermercaptid wird mit Jodwasserstoffsäure abgedampft und so ganz in Jodsilber verwandelt.

Zweiter Abschnitt.

Senföle $CSN \cdot R$.

1. Qualitative Reaktionen⁷⁾.

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:

¹⁾ Dereser, Diss. Marburg (1915), 11, 14, 28.

²⁾ Klason und Carlson, Arch. Kemi **2**, 31 (1906). — B. **39**, 738 (1906); **40**, 4185 (1907).

³⁾ Kimbal, Kramer und Reid, Am. soc. **43**, 1199 (1921). ⁴⁾ B. **41**, 2233 (1908).

⁵⁾ 3. Aufl. dieses Buches, S. 932. ⁶⁾ Herzig, Privatmitteilung.

⁷⁾ Hofmann, B. **1**, 177 (1868); **2**, 116 (1869).



verseift¹⁾).

c) Ähnlich wirkt schwach verdünnte Schwefelsäure:



d) Organische Säuren liefern neben COS alkylierte Säureamide, mit Thiobenzoessäure entsteht Benzamid und Schwefelkohlenstoff²⁾. Säureanhydride geben alkylierte Säureimide und COS³⁾.

e) Mit Alkoholen oder alkoholischer Lauge bei 100—110° entstehen Sulfurethanderivate (Alkylthiocarbaminsäureester), Mercaptane liefern Dithiocarbaminsäureester.

f) Ammoniak, Amine, Schwefelwasserstoff⁴⁾ und Triäthylphosphin werden unter Bildung substituierter Thioharnstoffe addiert⁵⁾.

g) Nascierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) reduziert zu Thioformaldehyd CH₂S 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 Isocyan säureester werden durch Wasser momentan in Dialkylharnstoffe verwandelt.

Über die Einwirkung von Halogen auf Senföle: Freund, A. **285**, 154 (1895). Einwirkung von Hydroxylamin: Kjellin und Kuylenstjerna, A. **298**, 117 (1897).

Alkylhydrazine: Busch, Opfermann und Walther, B. **37**, 2319 (1904).

Aldehydammoniak: Dixon, Soc. **61**, 509 (1892).

Alkylmagnesiumhaloide: Sachs und Lövy, B. **37**, 874 (1904).

2. Quantitative Bestimmung⁶⁾.

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) 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 Gadamer⁷⁾ das Senföl titrimetrisch bestimmen.

¹⁾ Als primäres Produkt entsteht Dialkylthioharnstoff: Gadamer, Arch. **237**, 103 (1899).

²⁾ Wheeler und Merriam, Am. soc. **23**, 283 (1901). — Rhodanide liefern dagegen N-Acyldithiocarbaminsäureester: Wheeler und Johnson, Am. soc. **24**, 684 (1902). — Wheeler und Jamieson, Am. soc. **24**, 753 (1902).

³⁾ Kay, B. **26**, 2848 (1893).

⁴⁾ Ponzio, G. **26**, I, 326 (1896). — Anschütz, A. **371**, 216 (1909).

⁵⁾ Hildebrand, Am. soc. **29**, 447 (1907).

⁶⁾ Vuillemin, Ph. C.-H. **45**, 384 (1905). — Vgl. Dieterich, Helf. A. **1900**, 182; **1901**, 116. — Hartwich und Vuillemin, Apoth. Ztg. **20**, 199 (1905). — Über das Verhalten von Senfölen siehe noch Schneider, A. **392**, 1 (1912).

⁷⁾ Arch. **237**, 105, 110, 374 (1899). — Grützner, Arch. **237**, 185 (1899). — Roeser, J. Pharm. Chim. (6) **15**, 361 (1903). — Kuntze, Arch. **246**, 58 (1908).

Das im Alkohol gelöste Senföl wird mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung (dreifachem Überschuß) und Ammoniak in verschlossener Flasche 24 Stunden stehengelassen, mit Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von einigen Tropfen Ferrisalzlösung mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung bis zur Rotfärbung titriert.

Nach der Gleichung:



entsprechen einem Molekül Senföl zwei Moleküle Silbernitrat.

Senföle reagieren mit Alkoholen unter Bildung der charakteristischen Thiourethane¹⁾.

Dritter Abschnitt.

Analyse der Thioamide und Thioharnstoffe.

Reaktion von Tschugaeff²⁾.

Verbindungen, welche die Gruppe CSNH_2 oder CSNHR enthalten, zeigen beim Erwärmen³⁾ mit Benzophenonchlorid⁴⁾ intensiv blaue Färbung. Die Schmelze ist in Chloroform oder Benzol mit gleicher Farbe löslich.

Zur

volumetrischen Bestimmung von Thioharnstoffen

haben Vollhard⁵⁾, Reynolds und Werner⁶⁾ sowie Salkowsky⁷⁾ Methoden angegeben, die aber nach V. J. Meyer⁸⁾ nicht vollkommen befriedigen. Meyer geht folgendermaßen vor, wobei er auch eine Trennung von Thioharnstoff und Rhodanammium erzielt.

Die Probe wird in Wasser gelöst und Ammoniak und überschüssige $\frac{1}{10}$ -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) aufgetropft, bis im Filtrat durch einige Tropfen Rhodanammium 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

¹⁾ Roshdestwensky, Russ. **41**, 1438 (1909).

²⁾ B. **35**, 2482 (1902). — Willstätter und Wirth, B. **42**, 1915 (1909). — Warunis, B. **43**, 2974 (1910). — Albert, B. **48**, 471 (1915).

³⁾ Manchmal schon in der Kälte (Thioformamid).

⁴⁾ Darstellung: Kekulé und Franchimont, B. **5**, 908 (1872). — Maecklenburg, Diss. Königsberg (1914), 15.

⁵⁾ B. **7**, 102 (1874). ⁶⁾ Soc. **83**, 1 (1903). ⁷⁾ B. **26**, 2496 (1893).

⁸⁾ Diss. Berlin (1905),⁷ 52.

gerade bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt¹⁾. 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 mit Rhodanammonium zurücktitriert. Somit ist einerseits bekannt, wieviel Silber im ganzen für die Titration verbraucht ist, andererseits wieviel auf den Thioharnstoff kommt. Die Differenz ergibt die dem Rhodanammonium entsprechende Menge.

Zur Bestimmung von Phenylthioharnstoff verfährt man einfacher nach Rothmund²⁾.

Die Lösung wird mit 5 ccm 10proz. Ammoniak und 20 ccm $\frac{1}{25}$ -Silberlösung versetzt, gut geschüttelt, 20 Minuten stehengelassen, 10 ccm 25proz. Salpetersäure zugegeben, das Schwefelsilber abfiltriert und im Filtrat das Silber nach Volhard bestimmt.

Die Schwefelbestimmung nach Carius bereitet bei den Thioharnstoffen Schwierigkeiten³⁾.

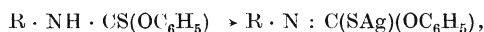
Nach Großmann⁴⁾ ist diese Methode aber auch gar nicht notwendig. Man gibt zu der Substanz, die sich in einer großen, etwa einen Liter fassenden bedeckten Porzellanschale befindet, tropfenweise konzentrierte Salpetersäure von der erweiterten Ausgußöffnung aus mit einer Pipette hinzu. Dann tritt schon in der Kälte bald eine heftige Reaktion ein, die man, ohne zu erwärmen, ruhig zu Ende gehen läßt. Hierauf gibt man noch einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Salzsäure zu, erhitzt zuerst mit aufgelegtem Uhrglas einige Zeit auf dem Wasserbad, bis jede lebhaft Gasentwicklung aufgehört hat, und dampft schließlich, nach Entfernung des Uhrglases, zur Trockne. Der Rückstand wird noch ein- oder zweimal mit konzentrierter Salzsäure eingedampft und aus der salpetersäurefreien Lösung schließlich die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

Noch bequemer ist das Verfahren von Gasparini (S. 302).

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). — A. 349, 232 (1906). — Plenkens, Diss. Straßburg (1906).

Die Thiourethane liefern mit ammoniakalischer Silberlösung gut kristallisierende Silbersalze ihrer Pseudoförmern, z. B.:



die zu ihrer Isolierung und Reinigung dienen können. Die Silbersalze pflegen in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Xylol) löslich zu sein⁵⁾.

¹⁾ Hierbei werden, wie auch Salkowsky angibt, die letzten Reste von noch etwa vorhandenem Schwefel durch den vom schmelzenden Silber aufgenommenen Sauerstoff oxydiert.

²⁾ Z. phys. 33, 401 (1900). — Freundlich und Rona, Bioch. 81, 96 (1917).

³⁾ Siehe S. 300. ⁴⁾ Ch. Ztg. 31, 1196 (1907).

⁵⁾ Schneider und Wrede, B. 47, 2039 (1914). — Schneider und Clibben, B. 47, 2220 (1914).

Vierter Abschnitt.

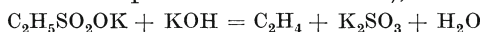
Analyse der Sulfosäuren.

Hierzu wird man im allgemeinen nach den S. 284ff. angegebenen Methoden verfahren.

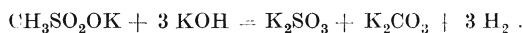
Bei der Kalischmelze der Sulfosäuren werden diese unter Abgabe von schwefliger Säure zersetzt¹⁾.

Dieses Verhalten wird in der Technik dazu benutzt, den Verlauf der Schmelze durch Titration von Proben mit Jod zu verfolgen.

Ähnlich zerfallen auch aliphatische Sulfosäuren²⁾, etwa nach der Gleichung:



oder



Nach Hönig und Fuchs³⁾ wird zur Bestimmung des abgespaltenen Schwefels die Schmelze in Wasser gelöst und auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt. Aus einem aliquoten Teile der Lösung wird das Schwefeldioxyd durch Destillation mit Phosphorsäure verjagt, in Natriumcarbonatlösung aufgefangen, mit Bromwasser oxydiert und schließlich als Bariumsulfat gewogen.

Ortho- und paraständige Sulfogruppen werden bei der Bromierung von Phenolsulfosäuren als Schwefelsäure eliminiert und durch Brom ersetzt. 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-Salzsäure⁴⁾.

Über den Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor siehe S. 511.

Über Methoxylbestimmung resp. Methylimidbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen siehe S. 902ff. resp. S. 1001.

Analyse von Sulfosäurechloriden:

Neitzel, Ch. Ztg. **43**, 500 (1919).

¹⁾ Siehe S. 509. ²⁾ Berthelot, C. r. **69**, 563 (1869).

³⁾ M. **40**, 346 (1919).

⁴⁾ Hübener, Ch. Ztg. **32**, 485 (1908). — Obermiller, B. **42**, 4361 (1909). — Siehe auch Marquoyrol und Carré, Bull. (4) **27**, 133, 135, 137 (1920). — Datta und Bhoumik, Am. soc. **43**, 303 (1921).

Neuntes Kapitel.

Doppelte und dreifache Bindungen. — Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionen.

Erster Abschnitt.

Doppelte Bindung¹⁾.

1. Qualitativer Nachweis von doppelten Bindungen.

a) Die Permanganatreaktion von Baeyer²⁾.

Nach A. von Baeyer hat man in alkalischer Permanganatlösung ein ausgezeichnetes Mittel, um offene oder ringförmig geschlossene ungesättigte Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen gesättigten, sowie von den Carbonsäuren des Benzols und ähnlichen Gebilden zu unterscheiden. Auch sonst läßt sich diese Reaktion vielfach zur Entdeckung ungesättigter Verbindungen benutzen.

Man prüft¹⁾ 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 Farbumschlag in Kaffeebraun und Abscheidung von Manganhydroxyd ein; oder man verwendet alkoholische Lösungen und fügt der Permanganatlösung ein wenig Soda zu. Man muß im letzteren Fall als Vergleichsflüssigkeit eine reine Alkoholprobe mit der gleichen Permanganatmenge versetzen. Auch Lösen in Aceton³⁾ oder feuchtem Essigester⁴⁾ oder Pyridin⁵⁾ kann von Vorteil sein.

Über die katalytische Beschleunigung der Reaktion durch 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 sind⁶⁾.

Er empfiehlt daher, Basen stets in schwach schwefelsaurer Lösung zu prüfen.

¹⁾ Die „Doppelbindungen“ der gesättigten Ringsysteme sind hier nicht mit eingegriffen.

²⁾ A. **245**, 146 (1888). — Willstätter, B. **28**, 2277, 2880, 3282 (1895); **30**, 724 (1897); **33**, 1167 (1900). — Vorländer, B. **34**, 1637 (1901). — Thoms und Vogelsang, A. **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 Dorf-müller, B. **46**, 2387 (1913).

⁶⁾ Siehe hierzu auch Pauly und Hültenschmidt, B. **36**, 3355, Anm. (1903).

Den gleichen Erfolg erzielt Ginsberg, indem er die Benzolsulfo-
derivate der Basen untersucht¹⁾.

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 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 angegriffen²⁾.

Erucasäure und Erucylalkohol entfärben Permanganat in Eisessiglösung momentan, in Sodalösung nur träge³⁾.

Übrigens zeigen natürlich auch andere als ungesättigte Verbindungen⁴⁾, wenn sie leicht oxydabel sind, die Permanganatreaktion, so z. B. Malonsäureester⁵⁾, und andererseits wurden auch Fälle beobachtet⁶⁾, 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 Neubauer⁷⁾.

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 Osmium⁸⁾.

c) Ozonidbildung.

Siehe hierzu S. 495.

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. 650.

¹⁾ B. 36, 2703 (1903). ²⁾ Knoevenagel und Fuchs, B. 35, 1798 (1902).

³⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. 378, 102 (1911).

⁴⁾ Königs und Schönwald, B. 35, 2981, 2988 (1902).

⁵⁾ Auch sonst erweisen sich Ester leichter angreifbar als die freien Säuren: Skraup, M. 21, 897 (1900).

⁶⁾ Lipp, A. 294, 135, 150 (1897). — Errera, G. 27, II, 395 (1897). — Brühl, B. 35, 4033 (1902). — Scholl, A. 338, 5 (1904). — Wallach, A. 350, 172 (1906). — Willstätter und Hocheder, A. 354, 256 (1907). — Langheld, B. 41, 2024 (1908).

⁷⁾ Z. ang. 15, 1036 (1902). — Ch. Ztg. 26, 944 (1902). — Vers. Ges. deutsch. Naturf. 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). — Siehe dagegen Paal, B. 49, 550 (1916).

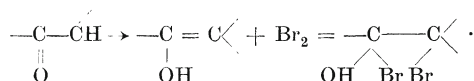
Über Farbenreaktionen ungesättigter Verbindungen mit Tetranitromethan siehe Ostromisslensky, B. **43**, 197 (1910). — J. pr. (2) **84**, 489 (1911). — Ferner Werner, B. **42**, 4324 (1909). — Fomin und Sochanski, B. **46**, 246 (1913).

Oxydation (Oxydbildung) ungesättigter Verbindungen mit organischen Superoxyden: Prileschajew, B. **42**, 4811 (1909). — Russ. **43**, 609 (1911); **44**, 613 (1912). — Mit Caroscher Säure: Simowski, Russ. **47**, 2121 (1916). — Afanassjewski, Russ. **47**, 2124 (1916).

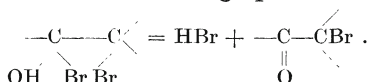
d) Additionsreaktionen¹⁾.

1. Addition von Halogenen.

Ungesättigte Verbindungen addieren mehr oder weniger leicht ein Molekül Halogen, namentlich Brom, an die Doppelbindung. Ebenso wird Chlorjod²⁾ addiert (siehe S. 1127). 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 können³⁾:



Sekundär wird dann Bromwasserstoff abgespalten:



Andererseits gibt es eine Reihe von Substanzen, die trotz vorhandener Doppelbindung kein Brom addieren⁴⁾.

Diese Inaktivität kann zweierlei Gründe haben: Es tritt nämlich gewöhnlich keine Bromaddition ein, wenn schon andere stark negative Radikale an die Äthylenkohlenstoffatome gebunden sind.

¹⁾ Allgemeines über Additionsvorgänge: Nef, A. **298**, 208 (1897). — Hinrichsen, A. **336**, 182 (1904). — Vorländer, A. **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, A. **378**, 80, 122 (1910). — Hier auch Literatur. — Reich und Koehler, B. **46**, 3727 (1913). — Kurt H. Meyer, A. **380**, 212 (1911); **398**, 51 (1913). — B. **44**, 2718 (1911); **45**, 2843 (1912); **47**, 826 (1914). Siehe S. 648.

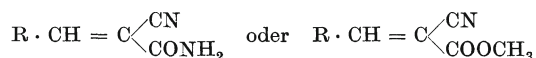
⁴⁾ Drewsen, A. **212**, 1651 (1882). — Claisen und Crismer, A. **218**, 140 (1883). Fittig und Buri, A. **216**, 176 (1883). — Cabella, G. **14**, 115 (1884). — Frost, A. **250**, 157 (1889). — Rupe, A. **256**, 21 (1890). — Carrick, J. pr. (2) **45**, 500 (1892). — Fiquet, A. chim. phys. (6) **29**, 433 (1893). — Müller, B. **26**, 659 (1893). — Bechert, J. pr. (2) **50**, 16 (1894). — Liebermann, B. **28**, 143 (1895). — Reformatzky und Plescossoff, B. **28**, 2841 (1895). — Riedel, J. pr. (2) **54**, 542 (1896). — Biltz, A. **296**, 231, 263 (1897). — Auwers, A. **296**, 234 (1897). — Stelling, Diss. Freiburg (1898), 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 Krezmar, 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, A. **336**, 17 (1904); **350**, 172 (1906). — Thoms und Vogelsang, A. **357**, 153 (1907). — Langheld, B. **41**, 1024 (1908). — Staudinger, B. **41**, 1498 (1908). — Straus und Ackermann, B. **42**, 1806 (1909). — Maecklenburg, Diss. Königsberg (1914), 11.

Wird die abstoßende Wirkung solcher negativer Reste paralysiert, z. B. indem man die Gruppe COOH in COOCH₃ verwandelt, so ist wieder Addition möglich. Daher geben vielfach die Ester ungesättigter Säuren Dibromide, während die freien Säuren kein Brom addieren (Liebermann, Autenrieth).

Es gibt indessen auch Fälle, wo anscheinend die sterischen Verhältnisse eine Rolle spielen, indem die relativ große Raumerfüllung der an die Äthylenkohlenstoffatome gebundenen Radikale die Anlagerung der Bromatome verhindert (Biltz, Bistrzycki, Staudinger). — So addiert Fumarsäure Brom, Dimethylfumarsäure dagegen nicht¹⁾.

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:



enthalten, werden von Brom nur substituiert, während die Doppelbindung erhalten bleibt²⁾.

Man läßt gewöhnlich das Brom in einem indifferenten Lösungsmittel [Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff³⁾, Alkohol⁴⁾, Äther, Ätheralkohol, Nitrobenzol³⁾, Schwefelkohlenstoff] gelöst, zu der ebenfalls gelösten oder suspendierten Substanz (die evtl. gekühlt wird) zufließen.

Amylalkohol, namentlich auch im Gemisch mit Äther, hat sich in der Terpenreihe als Lösungsmittel sehr bewährt⁵⁾.

In Eisessig⁶⁾ geht im allgemeinen⁷⁾ die Bromierung leichter und glatter vor sich als in den anderen 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 gestatten⁸⁾.

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). — Dorée und Orange, Soc. **109**, 46 (1916).

Oft tritt sofortige Entfärbung ein und man kann das Ende der Bromaufnahme leicht erkennen. Manchmal⁹⁾ 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, A. **304**, 171 (1899).

²⁾ Piccinini, Atti Acc. di Torino **1905**, 40.

³⁾ Bruner und Fischler, Z. El. **20**, 84 (1914).

⁴⁾ Wallach, A. **227**, 280 (1885). ⁵⁾ Godlewski, B. **32**, 3204, Anm. (1899).

⁶⁾ Wallach, A. **239**, 3 (1887).

⁷⁾ Siehe dagegen Dorée und Orange, Soc. **109**, 46 (1916).

⁸⁾ Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 96 (1905). ⁹⁾ Friedländer, B. **13**, 2257 (1880).

Als beste Katalysatoren der Bromaddition haben sich Chlorjod und Antimontribromid erwiesen¹⁾.

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 zu²⁾.

Großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion übt das Sonnenlicht, das im allgemeinen³⁾ 4) die Addition sehr begünstigt, manchmal aber auch zu verhindern imstande ist⁵⁾. Auch ganz geringe Verunreinigungen können die Addition sehr beschleunigen⁴⁾.

Umlagerungen: Liebermann, B. **24**, 1108 (1891). — Michael, B. **34**, 3540 (1901). — Dampfförmiges Brom: Elbs und Bauer, J. pr. (2) **34**, 344 (1886).

Bromaddition an konjugierte Doppelbindungen: Thiele, **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). — A. **393**, 242 (1912). — Die Bromaddition erfolgt in dem System $C = C - C = C$ vielfach an den Stellen 1

1 2 3 4

und 4; aber durchaus nicht immer, oft erfolgt auch daneben oder ausschließlich Addition in 1.2-Stellung.

Die Dihydroterephthalsäuren gestatten nur dann die Addition von vier Atomen Brom, wenn die beiden ungesättigten Kohlenstoffpaare durch andere Kohlenstoffatome getrennt sind⁶⁾. Sonst entsteht nur ungesättigtes Dibromid.

2. Addition von Nitrosylchlorid⁷⁾.

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, A. **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, A. **272**, 98 (1893).

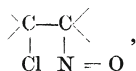
⁴⁾ Herz und Rathmann, B. **46**, 2588 (1913).

⁵⁾ Friedländer, B. **13**, 2257 (1880).

⁶⁾ Baeyer und Herb, A. **258**, 2 (1890).

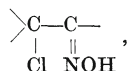
⁷⁾ Tilden, Soc. **28**, 514 (1875). — Tilden und Shenstone, Soc. **31**, 554 (1877). — Tönnies, B. **12**, 169 (1879); **20**, 2987 (1887). — Wallach, A. **245**, 245 (1888); **252**, 109 (1889); **253**, 251 (1889); **270**, 174 (1892); **277**, 153 (1893); **332**, 305 (1904); **336**, 12 (1905). — 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 Matthaïopoulos, 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, A. **306**, 279 (1898); **332**, 309 (1904). — Wallach, A. **343**, 49 (1905); **345**, 127, 152 (1906); **353**, 308 (1907); **360**, 37 (1908). — Francesconi und Sernagiotto, G. **43**, I, 315 (1913).

a) Verbindungen $\text{>C}=\text{C}<$
liefern wahre Nitrosoderivate:



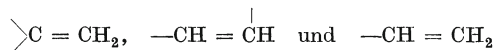
blaue oder grüne, schwere Flüssigkeiten oder Krystalle von stechendem Geruch, die durch Erwärmen mit Alkohol oder Wasser in ihre Komponenten zerfallen. Sie fallen aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung rasch Chlorsilber und scheiden aus Jodkaliumlösung sofort Jod ab.

b) Verbindungen $\text{>C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}<$
bilden krystallisierte Derivate nach der Formel:



also Isonitrosoverbindungen, die farblos sind und alle Eigenschaften der Oxime besitzen. Intermediär entstehen die labilen wahren Nitrosokörper.

c) Substanzen der Formeln:



geben keine festen Reaktionsprodukte.

Darstellung der Additionsprodukte mit Nitrosylchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendet man freies Nitrosylchlorid nur sehr selten; bequemer löst man den Kohlenwasserstoff in überschüssiger stark alkoholischer Salzsäure, kühlt gut ab und fügt konzentriertes Natriumnitrit in geringem Überschuß unter guter Kühlung tropfenweise hinzu (Thiele), worauf durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt auszufallen pflegt, oder man verwendet, was meist vorteilhafter ist¹⁾, nach Wallach Amyl- oder Äthylnitrit und Salzsäure.

Man schüttelt dann einfach ein kalt gehaltenes Gemisch von Kohlenwasserstoff und Amylnitrit mit konzentrierter Salzsäure durch und fügt Alkohol oder nach Umständen zweckmäßiger Eisessig zu der Flüssigkeit, worauf das Reaktionsprodukt sich abscheidet.

Als Beispiel der Verwendung von Äthylnitrit sei die Darstellung von Limonen-Nitrosochlorid angeführt.

5 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 Otto²⁾ 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 Kühlrohr und mit Eis gekühlte Vorlage), auf der anderen mit einem höher stehenden Gefäß, das ein Gemisch von 200 g konzentrierter Schwefelsäure, 1.5 l Wasser und 100 g Alkohol enthält. Läßt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so liefert

¹⁾ Semmler, Ätherische Öle **1**, 118.

²⁾ A. **253**, 251, Anm. (1889).

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 weiteres verwertbar ist.

Als Krystallisationsmittel der Nitrosylchloridverbindungen dienen Chloroform, Methylalkohol und Essigester. Am besten bewährt sich Aceton¹⁾.

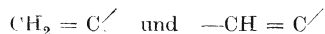
Wendet man an Stelle der Salzsäure bei der Darstellung der Nitrosylchloride Bromwasserstoff oder Salpetersäure an, so erhält man analog Nitrosylbromide bzw. Nitrosate²⁾.

Letztere entstehen auch durch direkte Einwirkung von N₂O₄ auf die Kohlenwasserstoffe.

3. Addition von Halogenwasserstoff³⁾.

Die Anlagerung von Jodwasserstoffsäure an ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Alkohole gelingt am leichtesten, leicht auch die Bromwasserstoffanlagerung, während Salzsäure oft nur träge reagiert⁴⁾. Die Anlagerung erfolgt stets in der Weise, daß das Halogenatom vorwiegend an das Kohlenstoffatom tritt, mit dem die geringere Zahl von Wasserstoffatomen verbunden ist⁵⁾ (Regel von Markownikoff). Als Nebenreaktion kann auch die umgekehrte Anlagerung erfolgen⁶⁾.

Salzsäure wird um so leichter angelagert, je weniger Wasserstoffatome sich an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befinden; die Substanzen vom Typus:



addieren Salzsäure schon in der Kälte, solche vom Typus CH₂ = CH — erst bei höherer Temperatur⁷⁾.

Gesättigte bicyclisch-hydrierte Kohlenwasserstoffe können durch Halogenwasserstoff aufgespalten werden⁸⁾. So gehen α - und β -Tanacetene C₁₀H₁₆, 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 Aufspaltung eines Fünfrings zum Carvestrendibromhydrat gelangen; dieses Dibromhydrat gibt Carvestren, nach Baeyer ein Tetracymolderivat.

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.

¹⁾ Wallach, A. **336**, 43 (1904).

²⁾ Literatur über Nitrosate: Wallach, Terpene und Campher (1909), 69.

³⁾ Berthelot, A. **104**, 184 (1857); **115**, 114 (1860). — Schorlemmer, A. **166**, 177 (1873); **199**, 139 (1879). — Morgan, A. **177**, 304 (1875). — Le Bel, C. r. **85**, 852 (1877).

⁴⁾ Erlenmeyer, A. **139**, 228 (1866). — Butlerow, A. **145**, 274 (1868). — Markownikoff, A. **153**, 256 (1869). — B. **2**, 660 (1869). — Saytzeff, A. **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).

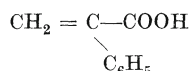
⁷⁾ Guthrie, A. **116**, 248 (1860); **119**, 83 (1861); **121**, 116 (1862). — Wallach, A. **241**, 288 (1887); **248**, 161 (1888). — Ipatjew und Ssolonina, Russ. **33**, 496 (1901). — Schmidt, B. **35**, 2336 (1902).

⁸⁾ Semmler, Die ätherischen Öle **1**, 95 (1905).

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 an¹⁾, $\Delta\gamma\delta$ -Säuren verhalten sich umgekehrt²⁾.

Indessen gibt die Atropasäure:



mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sowohl α - als auch β -Bromhydratropasäure; bei 100° nur β -Säure³⁾.

4. Addition von Wasserstoff.

Die Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung durch Natriumamalgam⁴⁾ oder Natrium und Alkohol gelingt im allgemeinen⁵⁾ nicht, wohl aber die der $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren⁶⁾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 Lasch⁸⁾ mit elektrolytisch an einer Quecksilberkathode abgeschiedenem Natrium. Zur Darstellung der Chlorhydratzimtsäure wird z. B. folgendermaßen vorgegangen:

In einen breiten, dickwandigen Glaszylinder *A* (Fig. 349) 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 25 proz. Natronlauge gefüllt. Als positive Elektrode dient ein dicker Nickeldraht *D*, der an seinem unteren 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.

In das Gefäß *A* werden 60 g Chlorzimtsäure, gelöst in 120 ccm Natronlauge von 25 0/0 und 1200 ccm Wasser, gebracht. Der Rührer *E*, der zwei fixe, senkrecht zueinander stehende Glasflügel trägt, taucht mit dem einen Flügel

¹⁾ Erlenmeyer, B. 13, 304 (1880). — Fittig, B. 27, 2661 (1894). — Eckert und Halla, M. 34, 1816 (1913).

²⁾ Messerschmidt, A. 208, 100 (1881). — Fittig und Fränkel, A. 255, 32 (1889).

³⁾ Fittig und Wurster, A. 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). — Zur Theorie der Hydrierung mit Natriumamalgam: Willstätter und Waldschmidt, B. 54, 120 (1921).

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, A. 251, 258 (1889); 269, 171 (1892).

⁷⁾ Thiele, A. 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).

vollkommen unter das Quecksilber, während der andere die Lösung der Chlorzimsäure durchzumischen bestimmt ist. Man läßt einen Strom von 2 Ampere pro 10 cm² Kathodenoberfläche und von 20 · 5 Volt hindurchgehen, während der Rührer sich in dauernder, nicht zu langsamer Bewegung befindet. Nachdem sehr wenig mehr als die berechnete Strommenge verbraucht worden ist, beginnt lebhaftere 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 nicht¹⁾ oder nur schwer und in der Hitze²⁾, wohl aber durch saure Mittel [Zink und Salzsäure + Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor³⁾] reduzieren.

Quartäre ungesättigte Ammoniumsalze können bei der Reduktion mit Natriumamalgam gespalten werden, ohne daß es gelingt, Wasserstoff an die Doppelbindung anzulagern⁴⁾.

Ungesättigte Ketone lassen sich (mit Natrium und feuchtem Äther) nur dann reduzieren, wenn sich die Doppelbindung in $\alpha\beta$ -Stellung befindet⁵⁾.

Auch ungesättigte Alkohole lassen sich, wenn auch oft nur langsam und unvollständig, durch Natriumamalgam reduzieren⁶⁾, besser in alkalischer Lösung mit Aluminiumspänen⁷⁾ oder nach der Sabatierschen Methode⁸⁾, oder elektrolytisch an Platin-kathoden⁹⁾, am besten in ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Platinschwarz¹⁰⁾ oder Palladium¹¹⁾.

Dagegen lassen sich Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen durch Natrium und Alkohol, namentlich Amylalkohol, reduzieren. So konnte Semmler¹²⁾ das Myrcen in Dihydromyrcen überführen. Letzteres ist dann natürlich nicht durch alkalische Reduktionsmittel weiter angreifbar:

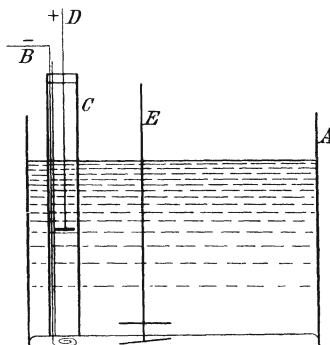
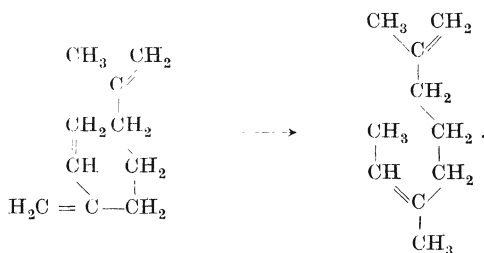


Fig. 349.

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, A. **216**, 97 (1882). — Sudborough und Gittins, Soc. **95**, 318 (1909). $\beta\gamma$ -Phenylcrotonsäure. ³⁾ Goldschmidt, Sitzb. Wien. Ak. (II) **72**, 366 (1876).

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, A. **172**, 123 (1874). — Hatton und Hodgkinson, Soc. **39**, 319 (1881). — Perkin, B. **15**, 2811 (1882).

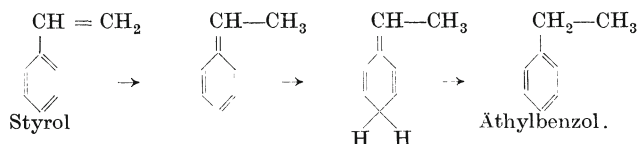
⁷⁾ Speranski, C. r. **2**, 181 (1899). ⁸⁾ C. r. **144**, 880 (1907). — Siehe S. 1132ff.

⁹⁾ Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 91 (1910). — Majima, B. **45**, 2728 (1912).

¹⁰⁾ Siehe S. 1109. ¹¹⁾ Wieland, B. **45**, 2617 (1912).

¹²⁾ B. **34**, 3126 (1901); **36**, 1035 (1903); **42**, 526 (1909). — Rupe und Liechtenhan, B. **39**, 1121 (1906). — Siehe hierzu Auwers, B. **42**, 4895 (1909).

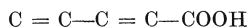
Hierher gehört auch die scheinbare Ausnahme der oben gegebenen Regel, daß Kohlenwasserstoffe mit nur einer Doppelbindung nicht reduzierbar sein sollen: Kohlenwasserstoffe vom Styroltypus sind nämlich reduzierbar. Dies ist nach Semmler dahin zu erklären, daß in derartigen Verbindungen kein Benzolring, sondern ein Chinonring anzunehmen ist. Folgendes Beispiel illustriert diesen Gedankengang:



Danach wäre also auch hier ein Paar konjugierter Doppelbindungen vorhanden¹⁾.

Saure Reduktionsmittel, von denen am energischsten Jodwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Phosphor, wirkt, bewirken vollständige Reduktion, 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. 515 und 530.

Säuren mit zwei konjugierten Doppelbindungen²⁾:



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. 1106).

Reduktion ungesättigter Ketone: Wallach, A. **275**, 171 (1893); **279**, 379 (1894). — Harries, A. **296**, 295 (1897). — B. **29**, 380 (1896); **32**, 1315 (1899). — A. **330**, 212 (1904). — Thiele, A. **306**, 99 (1899). — Semmler, 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, A. ch. (7), **17**, 215 (1899) — Harries u. Haga, A. **330**, 226 (1904) (Aluminiumamalgam). — Siehe auch S. 1114.

Von ungesättigten Phenolen: Klages, B. **37**, 3987 (1904).

Von ungesättigten Säureestern und Kohlenwasserstoffen mit Aluminiumamalgam: Harries, B. **29**, 380 (1896). — Thiele, A. **347**, 249, 290 (1906); **348**, 1 (1906). — Henle, A. **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 hatte³⁾, haben Sabatier

¹⁾ B. **36**, 1033 (1903). — Siehe hierzu Klages, B. **36**, 3585 (1903). — Voigt, Diss. Rostock (1908).

²⁾ Thiele, A. **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). ³⁾ A. **128**, 200 (1863).

und Sendere ns die Wirkungsweise des Nickels, Kupfers und Platins als Wasserstoffüberträger erprobt¹⁾.

Nach dem Patent von Leprince und Siveke²⁾ 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.

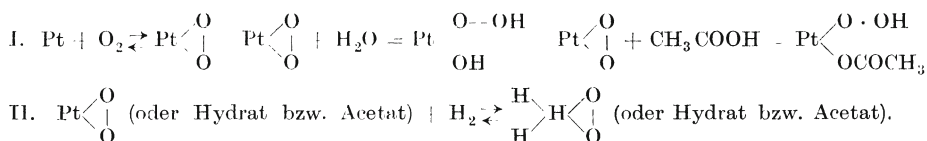
Fokin fand dann³⁾, daß man bei Verwendung von Platin und Palladium⁴⁾ die Reduktion schon bei gewöhnlicher Temperatur ausführen kann. Er erhielt durch Einleiten von Wasserstoff in ätherische Ölsäurelösung bei Gegenwart von Platinschwarz nach $\frac{1}{2}$ Stunde 24%, nach 5 Stunden 90% Stearinsäure.

Auf der gleichen Reaktion dürfte die elektrolytische Reduktion von ungesättigten Fettsäuren und deren Estern an platinieren Platinkathoden beruhen⁵⁾.

Methode von Willstätter.

Willstätter und Mayer⁶⁾ haben die Reduktionsmethode mit Platin 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.

Nach Willstätter⁷⁾ beruht die Wasserstoffübertragung auf einem Spiel zwischen zwei Valenzstufen des Platins:



Neben der Wasserstoffübertragung durch die Platinsauerstoffverbindung geht ihre Desoxygenierung einher, wodurch der Katalysator verbraucht wird. Es wirkt also nur sauerstoffhaltiges Platin als Hydrierungsmittel.

Das erforderliche Platinschwarz wird folgendermaßen⁸⁾ dargestellt:

80 ccm einer etwas salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure aus 20 g Platin werden mit 150 ccm 33 proz. Formaldehyd vermischt und bei -10° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 420 g 50 proz. Kalilauge versetzt, so daß die Temperatur nie über $4-6^\circ$ steigt. Dann wird unter fortgesetztem lebhaften Rühren $\frac{1}{2}$ Stunde auf $55-60^\circ$ erwärmt. Das klar abgesetzte Platinschwarz wird durch Dekantation (in einem hohen Zylinder) gut gewaschen, bis zum Verschwinden der Alkali- und Chlorreaktion. Man saugt

¹⁾ A. chim. phys. (8) **4**, 344, 355, 367, 415 (1905). — Siehe unter „Methode von Bedford“, S. 1132. — Katalyse im Vakuum: Zelinsky, B. **44**, 2779 (1911). Siehe ferner Sabatier, Die Katalyse, Akad. Verlagsges. (1914), 44ff.

²⁾ DRP. 141 029 (1903); 189 322 (1907). — Windaus, B. **49**, 1728 (1916).

³⁾ Russ. **38**, 419 (1906); **39**, 607 (1907). — Ch. Ztg. **32**, 922 (1908).

⁴⁾ Roth, Diss. Erlangen (1909), 40. — B. **42**, 1541 (1909). — Paal und Hartmann, B. **42**, 2239 (1909). — Wallach, A. **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. 1111.

⁵⁾ DRP. 187 788 (1907).

⁶⁾ 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).

⁷⁾ B. **45**, 1471 (1912); **46**, 527 (1913); **51**, 767 (1918); **54**, 113 (1921).

⁸⁾ Löw, B. **23**, 289 (1890). — Willstätter und Hatt, B. **45**, 1472 (1912). — Siehe auch Boeseken, Rec. **35**, 260 (1915). — Gutbier und Maisch, B. **52**, 1370 (1919). — Willstätter und Waldschmidt, B. **54**, 122 (1921) und S. 1110, Anm. 1.

schwach ab, wobei das Platin stets unter Wasser bleibt, dann wird rasch zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Man evakuiert im Hochvakuum während 10 Stunden und läßt noch einige Tage im Exsiccator, der vor dem Öffnen mit Kohlendioxyd gefüllt wird. Um das Präparat oder inaktiv gewordenen Katalysator aufzuladen, wird es in der Schüttelbirne unter Flüssigkeit suspendiert, evakuiert, einige Minuten unter Schütteln Sauerstoff (Luft) einströmen gelassen, wieder kurze Zeit evakuiert und mit dem Wasserstoffbehälter verbunden¹⁾.

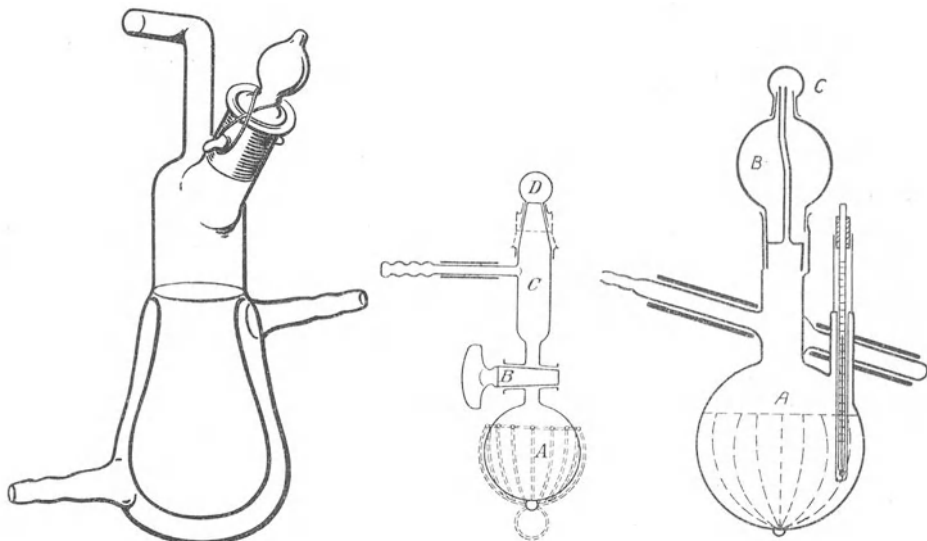


Fig. 350. Mantelkolben nach Willstätter und Sonnenfeld.

Fig. 351 und 352. Schüttelbirnen 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 Phosphorpenoxyd, 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 Rosenberg²⁾ reinigen den Wasserstoff durch Silbernitrat, Kaliumpermanganat, glühendes Platin und Schwefelsäure. Skita empfiehlt Permanganat, Kalilauge, Schwefelsäure und ein Glasrohr mit erwärmtem Palladiumasbest.

Hess³⁾ benutzt die in Fig. 351 und 352 abgebildeten Schüttelbirnen, deren Gebrauch aus den Zeichnungen ersichtlich ist.

Man reaktiviert den Katalysator, sooft die abnehmende Hydrierungsgeschwindigkeit es wünschenswert macht; Vergiftung wird durch Vermehrung des Platins und durch Behandlung mit Sauerstoff überwunden. Palladiummohr bietet nach Willstätter und Waldschmidt keinen Vorteil, seine

¹⁾ Andere Darstellungsarten: Mc Dermotte, Am. soc. **32**, 336 (1910). — Siehe auch Grün und Woldenberg, Am. soc. **31**, 504 (1909). — Houben und Pfau, B. **49**, 2294 (1916). — Feulgen, B. **54**, 360 (1921). — Hess und Anselm, B. **54**, 2320 (1921). ²⁾ B. **46**, 769 (1913). — Semmler und Risse, B. **46**, 2303 (1913).

³⁾ B. **46**, 3120 (1913). — Einen ähnlichen Apparat beschreiben Willstätter, Sonnenfeld und Waser, B. **46**, 2952, 2955 (1913); **47**, 2801, 2808 (1914). — Siehe auch B. **43**, 1176, 1179 (1910).

starke Wasserstoffabsorption bedingt vielmehr, daß er schwerer durch Sauerstoff aktiviert und daß das Verfahren entweder gefährlich oder umständlich wird.

Für die Beschickung des Schüttelkölbcchens (5—10 g Substanz) verwendet man meist 0.1—0.2 g Platin, das bei olefinen selten, bei aromatischen Stoffen alle Stunden durch kurzes Schütteln mit Luft aktiviert wird. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird die Lösung vom Platinmohr dekantiert und dieser von neuem verwendet.

Schwierig hydrierbare Stoffe werden bei 60° bearbeitet.

Zum Erwärmen dient der von Willstätter und Sonnenfeld beschriebene Schüttelkolben mit eingesetzter Glühbirne, oder man umwickelt den Kolben mit Nichromdraht und heizt mit einem Strom von 2.5 Amp. Um konstante Wärme zu erzielen, benutzt man den Mantelkolben von Willstätter und Sonnenfeld und heizt z. B. mit Chloroformdampf.

Erheblichen Überdruck (über $\frac{1}{2}$ —1 Atm.) von Wasserstoff braucht man nicht anzuwenden.

Bei aromatischen Verbindungen, die träger als Benzol hydriert werden, (o-Benzylbenzoesäure), beobachtet man Vergiftungen, die nur durch starke Vermehrung der Katalysatormenge und Einleiten der Reaktion durch Zufügen von Benzol überwunden werden können¹⁾. Als bestes Lösungsmittel für die Hydrierung dient Eisessig (Willstätter und Hatt); aber auch Äther u. dgl. sind oftmals gut anwendbar.

Methode von Paal²⁾.

Paal arbeitet mit kolloidem Platin und namentlich Palladium³⁾, dem er als Schutzkolloid protalbinsaures Natrium beigesellt. Die Versuche werden meist in dem in der Fig. 353 skizzierten Schüttelapparat ausgeführt. Die „Liebig'sche 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 beschriebene 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 Stark⁴⁾ (Fig. 354) vermieden. (Die Umkonstruktion der Liebig'schen Ente ist aus der Abbildung ohne weiteres ersichtlich.)

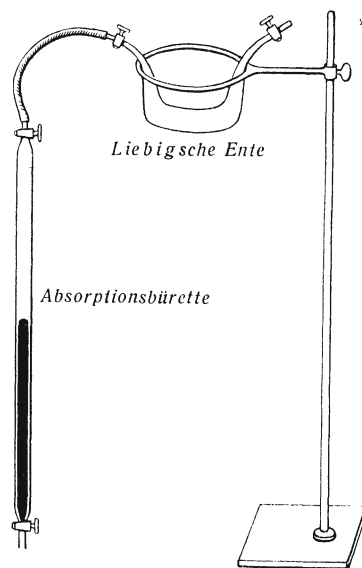


Fig. 353. Apparat von Paal.

¹⁾ Willstätter und Waldschmidt, a. a. O. 128.

²⁾ B. **38**, 1398, 2414 (1905); **40**, 1392, 2201 (1907); **41**, 805, 818, 2273, 2282 (1908); **42**, 1541, 1553, 2239, 2930 (1909). — Wallach, A. **381**, 52 (1911). — Kötze und Rosenbusch, B. **44**, 464 (1911). — Oldenberg, B. **44**, 1829 (1911). — Borsche, B. **44**, 1829 (1911). — Heber, Diss. Leipzig (1915), 18. — Kelber, B. **49**, 55 (1916). — Paal und Hartmann, B. **51**, 711 (1918). — Willstätter und Jaquet, B. **51**, 767 (1918).

³⁾ Auf ungesättigte Glykole wirkt kolloides Palladium wasserabspaltend: Wallach, A. **414**, 197 (1917).

⁴⁾ B. **46**, 2335 (1913). Einen ähnlichen Apparat beschreiben Hinrichsen und Kempf, B. **45**, 2110 (1912). Siehe auch Albright, Am. soc. **36**, 2189 (1914).

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 Ente befindet sich die zu reduzierende Lösung. Nachdem bei *Z* reiner Wasserstoff nachweisbar ist, sperrt man durch Einfüllen von Quecksilber bei *Z* das Wasserstoffvolumen ab, schließt *A*, erreicht durch Heben des Quecksilberreservoirs bei *Z* Überdruck und läßt jetzt bei *A* den unter Überdruck stehenden Wasserstoff durch Öffnen von *A* entweichen, bis nahezu Niveaueausgleich des Quecksilbers im Reservoir und in der Gasbürette erzielt ist. Jetzt bringt man die Platin- oder Palladiumlösung in den bei *C* angeschmolzenen Trichter,

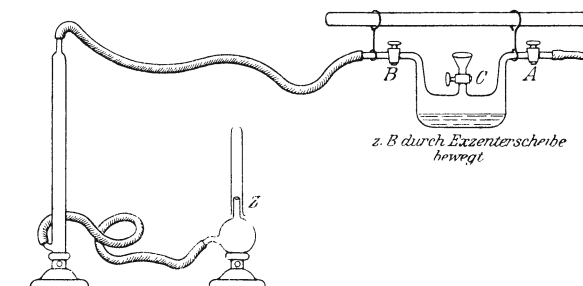


Fig. 354. Apparat von Stark.

senkt das Quecksilberreservoir und öffnet vorsichtig *C*, wobei man die Platin- oder Palladiumlösung nur unvollständig einsaugt. Nach Schluß von *C* ist jetzt die Apparatur 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 Amberger¹⁾ folgendermaßen vor:

Um zunächst das protalbinsaure Natrium zu erhalten, trägt man²⁾ 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 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 stehen. Man filtriert, wäscht mit wenig Wasser, löst die rohe Protalbinsäure in Natronlauge und dialysiert gegen Wasser. Die gereinigte Lösung wird eingengt 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 Palladium³⁾ (in Form von in 25 Teilen Wasser gelöstem PdCl_2) langsam zugegeben. Die klare, rotbraune Lösung wird tropfenweise mit Hydrazinhydrat versetzt. Die Reduktion tritt sofort unter Aufschäumen ein. Nach dreistündigem Stehen 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° eingengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultieren schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösen. Das Präparat ist jahrelang haltbar.

¹⁾ B. 37, 134 (1904). — Siehe auch Tausz und Putnoky, B. 54, 1576 (1921) und S. 489. ²⁾ Paal, B. 35, 2197 (1902). ³⁾ 1.6 g $\text{PdCl}_2 = 1$ g Pd.

Regenerierung des Palladiums.

Die Rückstände werden eingedampft und mehrmals gegläht; dann wird mit Wasser ausgelaugt. Die ausgelaugten Rückstände werden einige Male mit Königswasser abgeraucht, sodann in Wasser gelöst und evtl. 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.

Das so erhaltene Palladium ist rein und wird nach dem Lösen in Königswasser zur Trockne eingedampft, wobei es als Palladiumchlorür wiedergewonnen wird¹⁾.

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 Roth²⁾ das Fett mit Wasser emulsiert, dem Gummi arabicum zugesetzt war. Dann haben Paal und Skita ein Patent genommen³⁾, 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 $\frac{1}{2}$ -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 andere doppelte und mehrfache Bindungen.

Methode von Skita.

Skita hat dann in Gemeinschaft mit v. Bergen und Schoßberger⁴⁾ näher ausgeführt, daß sich unter Verwendung von kolloidem Palladium eine sehr einfache Reduktionsmethode ergibt, wenn man zu der wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung kleine Mengen Palladiumchlorür und Gummi arabicum (als Schutzkolloid) hinzufügt und 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 beschriebene Lösung von Palladiumchlorür, Gummi arabicum und Substanz geht fast immer bis zur quantitativen Aufhebung der Doppelbindungen vor sich.

¹⁾ Weiteres über die Darstellung von Palladiummohr und seine Anwendung: Wieland, B. **45**, 484, 489 (1912). — Willstätter und Waldschmidt, B. **54**, 123 (1921). ²⁾ B. **41**, 2288 (1908). ³⁾ DRP. 230 724 (1909).

⁴⁾ B. **42**, 1627 (1909). — Siehe zum folgenden: Skita, Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen. Stuttgart, F. Enke (1912). — Skita und Brunner, B. **49**, 1597 (1916).

Andere Schutzmittel, wie z. B. Tragant, haben für Gummi arabicum keinen gleichwertigen Ersatz geboten.

Die Reduktion von ungesättigten Aldehyden und Ketonen erfolgt nach diesem Verfahren sehr gut und um so leichter, je näher die Doppelbindung dem Carbonyl liegt¹⁾.

Chinon geht 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 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 die 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 α - und β -Jonon sowie bei den Strychnosalkaloiden ausgeführt.

α - und β -Jonon ergaben zuerst zwei verschiedene Dihydrojonone, ein Beweis, daß die Aufhebung der Doppelbindung nicht im Kern, sondern in der Seitenkette erfolgt war. Bei weiterer Reduktion entstand sowohl aus dem α - wie aus dem β -Dihydrojonon dasselbe Tetrahydrojonon.

Eine andere Partialreduktion betraf das Strychnin und das Brucin, bei welchen Tafel durch elektrolytische Reduktion zu den tetrahydrierten Alkaloiden gelangt war. Durch die Palladiumreduktion wurde aus Strychnin ein Dihydrostrychnin und aus Brucin ein Dihydrobrucin erhalten²⁾, aus denen durch weitere Hydrierung unter höherem Wasserstoffüberdruck die 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 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 eingehen 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.

¹⁾ Skita, B. **45**, 3313 (1912). ²⁾ Skita und Franck, B. **44**, 2862 (1911).

Beispiele:

1. Reduktion von Heptylaldehyd (Önanthaldehyd). Eine Lösung von 1 g Platinchlorid, 1 g Gummi arabicum und 100 ccm Wasser wurde mit 10 ccm kolloider Platinlösung, enthaltend 0.01 g Platin, versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Zu der so erhaltenen kolloiden Lösung wurden 5.7 g Heptylaldehyd 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 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, 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 $\frac{1}{2}$ 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 0.005 g Platin) versetzt und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Nach $\frac{1}{4}$ 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 Dihydrochinin identisch (Smp. 169°).

Aromatische Doppelbindungen können nicht in wäßrig-alkoholischer, sondern nur in Eisessiglösung gelöst werden¹⁾.

Man stellt sich eine homogene essigsäure 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 Apparat²⁾ ist in Fig. 355 skizziert.

Als Gasbehälter dient ein ungefähr 8 l fassender Messingzylinder. 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

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.

Wasserstoffs durch Wasser der Überschuß des in den Gasbehälter einströmenden Wassers erst nach Überwindung einer Quecksilbersäule, die entsprechend 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

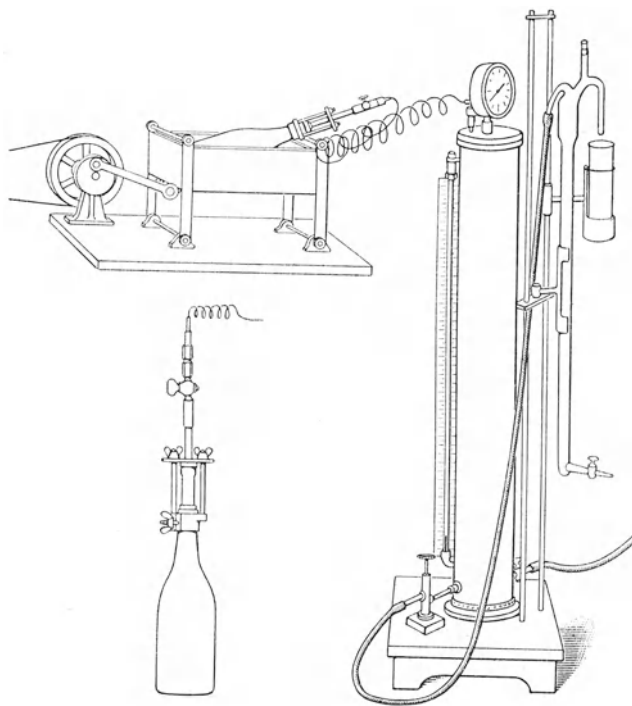


Fig. 355. Apparat von Skita.

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.

Nach dem Einfüllen der Lösung wird das Reaktionsgefäß evakuiert, mit dem Gaszylinder verbunden und auf einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Einen einfacheren Apparat zum Hydrieren nach Skita hat Franck¹⁾ angegeben (Fig. 356):

Ein an beiden Seiten mit Schlißöffnung 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 Kempf²⁾, während unten ebenfalls durch einen doppelt-durchbohrten Gummistopfen ein druckdichter Verschluss erreicht wird. Die eine Bohrung ist durch den Schlauch *d* an die Wasserleitung angeschlossen, die andere steht durch *Q* mit Quecksilberregulator *B* in Verbindung. Dieser besteht aus einer unten zugeschmolzenen weiteren Röhre, in die durch einen zweifach durchbohrten Stopfen eine engere bis auf den Boden eingeführt ist.

¹⁾ Ch. Ztg. **37**, 958 (1913). — Andere Konstruktionen des Apparates: Franck, Z. ang. **26**, 315 (1913). — Voswinkel, Ch. Ztg. **37**, 489 (1913).

²⁾ Ch. Ztg. **37**, 58 (1913).

Man füllt den Zwischenraum zwischen äußerem und innerem Rohr von dessen unterem Ende ab 76 cm hoch mit Quecksilber und führt in die zweite Öffnung des Stopfens ein Abflußrohr ein. Sodann verschließt man *Q* (Quetschhahn oder Schließhahn) und drückt mit Hilfe der Wasserleitung alle Luft aus *A* heraus, so daß es 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 so lange 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.

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 Atm., leicht und bequem auf einen anderen 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 aufgehobenen Doppelbindungen, der „Wasserstoffzahl“¹⁾, auskommt.

Hydrierung mit Calciumhydrid bei Gegenwart von Palladium- oder Platinchlorid: Nivière, Bull. (4) 29, 217 (1921).

¹⁾ Siehe S. 1136.

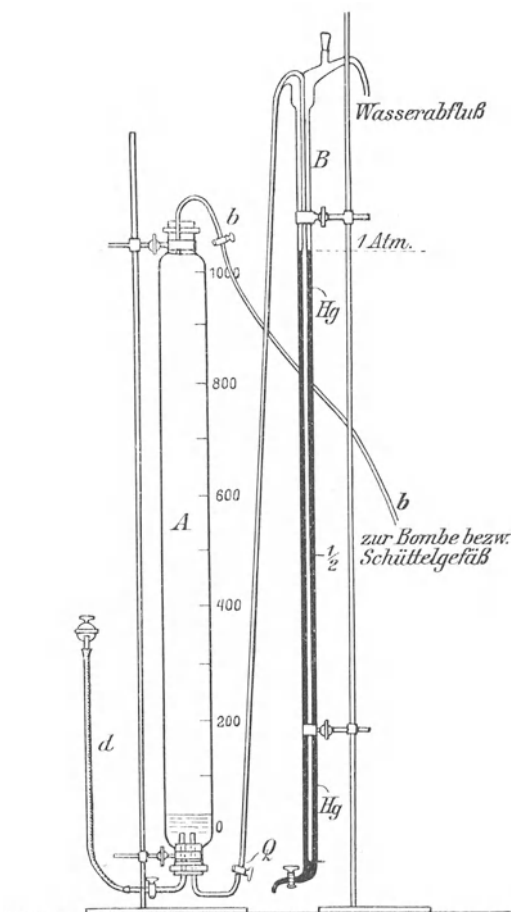
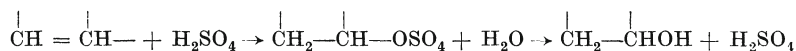


Fig. 356. Apparat von Franck.

5. Addition von Wasser.

Direkte Anlagerung von Wasser wird selten beobachtet¹⁾.

Olefine werden durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Schwefelsäure²⁾ und Wasser nach dem Schema:



in sekundäre oder tertiäre Alkohole verwandelt³⁾, indem sich das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom anlagert.

Die Additionsfähigkeit der Olefine ist verschieden, manche reagieren schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure⁴⁾ (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O), andere müssen in konzentrierter Säure gelöst und dann mit Wasser gekocht werden⁵⁾.

Bei den ungesättigten Terpenalkoholen findet die Addition am leichtesten statt, wenn sich die Doppelbindung in der Seitenkette befindet⁶⁾.

Gewisse ungesättigte Amine werden in gleicher Weise hydratisiert. So bildet sich Oxydecylenamin aus Menthonylamin⁷⁾ und Oxydipropylamin aus Allylpropylamin⁸⁾.

Trennung der Menthenole auf Grund ihrer verschiedenen Additionsfähigkeit: Wallach, A. **356**, 218 (1907); **360**, 101 (1908).

Auch die ungesättigten aliphatischen Säuren addieren Schwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser unter Bildung der Oxysäuren abgespalten wird⁹⁾.

Alkalien können ebenfalls bei manchen ungesättigten Säuren Wasseranlagerung vermitteln. So wird Acrylsäure beim Erhitzen mit Natronlauge in Hydracrylsäure verwandelt¹⁰⁾.

$\Delta\gamma\delta$ -Säuren addieren unter dem Einfluß von Lauge kein Wasser.

$\Delta\beta\gamma$ -Säuren werden beim Kochen mit 10proz. Natronlauge größtenteils zu $\Delta\alpha\beta$ -Säuren umgelagert, wobei gleichzeitig β -Oxysäuren gebildet werden¹¹⁾.

Bei der Verseifung des Methylenmalonsäureesters mit Kalilauge erhält man die Additionsverbindung der entsprechenden Säure mit Wasser¹²⁾, und ebenso findet bei der Verseifung des Benzalmalonsäureesters mit methylalkoholischem Kali Wasseranlagerung statt¹³⁾, während in anderen Fällen bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Alkohol addiert wird¹⁴⁾.

Ähnlich den Mineralsäuren wirken auch die organischen Säuren. Es bilden sich, und zwar aus Kohlenwasserstoffen, die eine tertiärprimäre oder

¹⁾ Nef, A. **335**, 219 (1904).

²⁾ Oder Salpetersäure: Butlerow, A. **180**, 245 (1876).

³⁾ Berthelot, A. chim. phys. (3) **43**, 391 (1855). — Butlerow und Goriainow, A. **169**, 147 (1873).

⁴⁾ Butlerow, A. **180**, 247 (1876).

⁵⁾ Trennung der Amylene auf Grund ihrer verschiedenen Additionsfähigkeit: Wischnegradsky, A. **190**, 354 (1878). ⁶⁾ Wallach, A. **360**, 102 (1908).

⁷⁾ Wallach, A. **278**, 315 (1894). ⁸⁾ Liebermann und Paal, B. **16**, 531 (1883).

⁹⁾ Sabanejew, B. **19**, R. 239 (1886). — Saytzev, J. pr. (2) **35**, 369 (1887). — Saytzev und Tscherbakow, J. pr. (2) **57**, 29 (1898).

¹⁰⁾ Linnemann, B. **8**, 1095 (1875). — Erlenmeyer, A. **191**, 281 (1878).

¹¹⁾ Fittig, A. **283**, 51 (1894). — B. **27**, 2677 (1894).

¹²⁾ Zelinsky, B. **22**, 3294 (1889). — Wallach, Terpene und Campher (1909), 56.

¹³⁾ Blank, B. **28**, 145 (1895).

¹⁴⁾ Purdie, B. **14**, 2238 (1881); **18**, R. 536 (1885). — Claisen und Crismer, A. **218**, 141 (1883). — Zelinsky, B. **22**, 3295 (1889). — Purdie und Marshall, B. **24**, R. 855 (1891).

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). — DRP. 134 553 (1902).

Diese Veresterung findet namentlich leicht bei Gegenwart von Katalysatoren statt, so von Chlorzink [Kondakow¹⁾] oder von anorganischen Säuren (Bertram).

Verfahren von Bertram²⁾.

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 Caryophyllens³⁾.

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 größeren 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, A. **360**, 84 (1908).

6. Addition von Alkohol⁴⁾.

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 Isonitrogruppe⁶⁾.

Eine hierhergehörige Substanz, das Cyanallyl⁷⁾, enthält an Stelle des ungesättigten Sauerstoffs dreifach gebundenen Stickstoff.

Der RO-Rest des Alkohols nimmt in allen Fällen die β -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 allein⁵⁾. Besonders glatt addieren die ungesättigten Malon-

¹⁾ J. pr. (2) **48**, 467 (1894). — Transier, Diss. Heidelberg (1907).

²⁾ DRP. 67 255 (1893). — Bertram und Walbaum, J. pr. (2) **49**, 7 (1894). — Aschan, B. **40**, 2752 (1907). ³⁾ Wallach, A. **271**, 288 (1892).

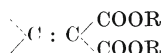
⁴⁾ Siehe auch S. 1118. — Addition an Enole: Wislicenus, A. **413**, 211 (1917).

⁵⁾ Newbury und Chamot, Am. **12**, 523 (1890). — Claisen, B. **31**, 1014 (1898).

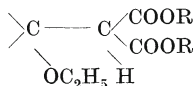
⁶⁾ Thiele und Häckel, A. **325**, 1 (1902). — Meisenheimer, A. **323**, 205 (1902); **355**, 249 (1907). — Biltz, Heyn und Hamburger, B. **49**, 662 (1916). Hydurilsäuren.

⁷⁾ Pinner, B. **12**, 2053 (1879).

säureester der allgemeinen Formel:



ein Molekül Natriumäthylat in ätherischer Lösung¹⁾. Durch Wasserzusatz werden aus den entstandenen Alkoholaten die Ester:



erhalten.

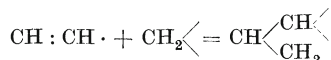
Allylessigsäure, welche die Doppelbindungen nicht in Nachbarstellung enthält, addiert auch keinen Alkohol²⁾.

Stärkere Tendenz, das Wasserstoffatom des Alkohols anzulagern, als die Carbonylgruppe, besitzt die tertiäre Nitrogruppe, denn α -Nitro-p-Nitrozimtsäureester³⁾ und α -Nitro-m-Nitrozimtsäureester addieren glatt⁴⁾.

Addition von Alkohol unter dem Einfluß von Mineralsäuren: Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **21**, 71 (1907).

7. Addition anderer Substanzen.

Verbindungen mit einer reaktionsfähigen CH_2 -Gruppe lassen sich nach dem Schema:



an ungesättigte Säureester anlagern⁵⁾.

Äthylidenmalonsäureester vereinigt sich bei Siedehitze mit einem Molekül Malonsäureester⁶⁾.

Allgemeines über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester: Herrmann und Vorländer, Abhdl. Naturf. Ges. Halle **21**, 251 (1899). — Vorländer, A. **293**, 298 (1906). — Merwein, A. **360**, 323 (1908).

Ebenso glatt gelingt die Addition von Anilin⁷⁾ und Phenylhydrazin an Benzalmalonsäureester, Maleinsäure⁸⁾ und Fumarsäure⁹⁾.

Anilin wird auch leicht an ungesättigte einbasische Fettsäuren addiert (beim Erhitzen auf den Siedepunkt der Base). Die entstehenden Anilinfett-

¹⁾ Claisen und Crismer, A. **218**, 143 (1883). — Liebermann, B. **26**, 1876 (1893). — Hinrichsen, A. **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, A. **229**, 210 (1885).

⁴⁾ Friedländer und Lazarus, A. **229**, 233 (1885).

⁵⁾ Komnenos, A. **218**, 161 (1883). — Michael, J. pr. (2) **35**, 349 (1887). — Claisen, J. pr. (2) **35**, 413 (1887). — Auwers, B. **24**, 307 (1891). — Brecht, 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, A. **218**, 159 (1883). — Addition von Phenyllessigester: 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, A. **239**, 150 (1887). ⁹⁾ Duden, B. **26**, 121 (1893).

säureanilide können zur Unterscheidung und Charakterisierung der Säuren benutzt werden¹⁾.

Aus Citraconsäure²⁾, Crotonsäure³⁾, Isocrotonsäure⁴⁾, Zimtsäure⁴⁾, Malein- und Fumarsäure⁵⁾ können durch Kondensation mit Phenylhydrazin Pyrazolidone erhalten werden. Analog reagieren $\Delta\alpha\beta$ -Aldehyde und Ketone⁶⁾. - - Addition von Hydrazin: Blaise und Maire, C. r. **142**, 215 (1906). - Riedel und Schultz, A. **367**, 22 (1909).

Addition von Mercaptanen an ungesättigte Verbindungen: Posner, B. **34**, 1395 (1901); **35**, 799 (1902); **37**, 502 (1904). — Posner und Tscharno, B. **38**, 646 (1905). — Ruhemann, Soc. **87**, 17, 461 (1905). — Posner, B. **40**, 4788 (1907). — Baumgarth, Diss. Greifswald (1907).

Addition von Blausäure: Claus, A. **191**, 33 (1878). — Bredt und Kallen, A. **293**, 338 (1896). — Thiele und Meisenheimer, A. **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).

Hydroxylamin⁷⁾ wird an $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren derart addiert, daß der Wasserstoff an das α -, der Rest NHOH an das β -Kohlenstoffatom geht⁸⁾. 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 Schultz, A. **367**, 17 (1909). — Posner und Rohde, B. **42**, 2785 (1909).

Bei allen derartigen Reaktionen tritt der Wasserstoff an das α -Kohlenstoffatom, während der übrige Rest an das β -Kohlenstoffatom wandert. Siehe Reinicke, Diss. Halle a. S. (1902).

Addition von Stickoxyden an ungesättigte Verbindungen: Wallach, A. **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, A. **360**, 299 (1908). — Wallach, Terpene und Campher (1909), 71. — Wieland, A. **328**, 154 (1903); **329**, 225 (1903); **340**, 63 (1905); **424**, 71 (1921).

Addition von unterchloriger Säure: Carius, A. **126**, 197 (1863). - - Glaser, A. **147**, 79 (1868). — Markownikow, A. **153**, 255 (1870). — Erlenmeyer und Lipp, A. **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, A. **292**, 276 (1896). — Albitzky, J. pr. (2) **61**, 67 (1900). — Melikoff, J. pr. (2) **61**, 556 (1900). — Krassuski, Russ. **33**, 1 (1901). — Wohl und Schweitzer, B. **40**, 94 (1907). — Henry, Rec. **26**, 127 (1907). — Pauly und Neukam, B. **41**, 4154, 4156 (1908).

¹⁾ Blaise und Luttringer, Bull. (3) **33**, 760 (1905).

²⁾ Fichter und Füg, J. pr. (2) **74**, 307 (1906).

³⁾ Knorr und Duden, B. **25**, 759 (1892).

⁴⁾ Knorr und Duden, B. **26**, 103, 108, 117 (1893). — Cinnamylacrylsäure: Riedel und Schultz, A. **367**, 30 (1909). ⁵⁾ Knorr und Duden, B. **20**, 1107 (1887).

⁶⁾ E. Fischer und Knoevenagel, A. **239**, 194 (1887). — Auwers und Müller, B. **41**, 4230 (1908). ⁷⁾ Siehe S. 808.

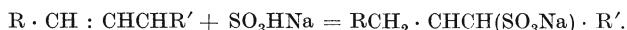
⁸⁾ Posner, B. **36**, 4305 (1903); **38**, 2316 (1905); **39**, 3515, 3705 (1906). — Harries und Haarmann, B. **37**, 252 (1904). — Posner und Oppermann, B. **39**, 3705 (1906). — Riedel und Schulz, A. **367**, 31 (1909). — Posner und Rohde, B. **43**, 2663 (1910).

Unterbromige Säure: Michael, B. **39**, 2158 (1906).

Unterjodige Säure: Bougault, C. r. **131**, 528 (1900); **139**, 864 (1904); **143**, 398 (1906). — A. 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). — Fuchs und Eisner, B. **53**, 889 (1920). Viele ungesättigte Säuren verbinden sich mit Natriumbisulfit nach der Gleichung:



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, KNO₃ usw.) vergrößern die Reaktionsgeschwindigkeit. Die entstehenden Sulfosäuren sind sehr leicht in Wasser löslich und schwer (durch Lauge bei 160°) wieder spaltbar¹).

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, G. **17**, 226 (1887); **19**, 422 (1889). — Wender, G. **19**, 437 (1889). — Guareschi, B. **28**, R. 160 (1895). — DRP. 98 705 (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, A. **336**, 213 (1904). — E. Fischer und Raske, B. **38**, 3607 (1905). — Blaise und Maire, C. r. **142**, 215 (1906). — Riedel, A. **361**, 96 (1908). — Riedel und Schultz, A. **367**, 15 (1909).

Addition von Schwefelwasserstoff: Varrentrapp, B. **9**, 469 (1876). — Wallach, A. **279**, 385, 388 (1894); **343**, 32 (1905). — Terpene und Campher (1909), 62. — Schweflige Säure: Königs und Schönwald, B. **35**, 2980 (1902). — DRP. 236 386 (1911).

Aufspaltung $\beta\gamma$ -ungesättigter cyclischer Basen durch Bromcyan: Braun, B. **43**, 1353 (1910). — Braun und Aust, B. **47**, 3023 (1914).

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 um²).

Dieser Prozeß ist indessen umkehrbar, so daß nie mehr als 80% $\alpha\beta$ -un-

¹ Strecker, A. **154**, 63 (1870). — Messel, A. **157**, 15 (1871). — Wieland, A. **157**, 34 (1871). — Labbé, Bull. (3) **21**, 1077 (1899). — Bougault, A. chim. phys. (8) **15**, 499 (1909). — Bougault und Mouchel-la-Fosse, C. r. **156**, 396 (1913). — J. Pharm. Chim. (7) **7**, 473 (1913).

² Baeyer, A. **251**, 268 (1889). — Rupe, A. **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). — A. **283**, 47, 269 (1894); **299**, 10 (1898). — Aschan, B. **24**, 2617 (1891). — A. **271**, 231 (1892). — Einhorn und Willstätter, B. **27**, 2827 (1894). — A. **280**, 111 (1894). — Buchner und Lingg, B. **31**, 2249 (1898). — Buchner, B. **31**, 2242 (1898). — Hans Meyer, M. **23**, 24 (1902).

gesättigte Säure gebildet werden¹⁾. Als Nebenprodukte entstehen β -Oxysäuren.

Auch beim Erhitzen mit Chinolin werden die $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren zum Teil in $\beta\gamma$ -ungesättigte umgewandelt²⁾.

Dagegen ist Kalilauge auf Säuren, deren Doppelbindung noch weiter vom Carboxyl entfernt ist, selbst bei 180° ohne Einwirkung³⁾.

Die Spaltung ungesättigter Säuren durch die Kalischmelze ist natürlich nicht zu Konstitutionsbestimmungen verwertbar⁴⁾.

Theorie der Umlagerung von $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in $\alpha\beta$ -ungesättigte: Thiele, A. **306**, 119 (1899). — Knoevenagel, A. **311**, 219 (1900). — Erlenmeyer jun., A. **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.

Von Jod und gelbem Phosphor werden $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren nicht verändert, $\beta\gamma$ - und $\gamma\delta$ -ungesättigte addieren JOH und bilden Jodlactone⁵⁾, 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 Benzoylacrylsäure⁶⁾.

$\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren addieren (im Dunkeln) Brom viel langsamer als die anderen, die in wenig Minuten fast quantitativ reagieren⁷⁾.

Bei 5 Minuten langem Kochen mit 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 1, D = 1.84) gehen die $\beta\gamma$ -Säuren in isomere γ -Lactone über, die $\Delta\alpha\beta$ -Säuren dagegen nicht. Letztere sind durch Soda aus der ätherischen Lösung extrahierbar, während die Lactone gelöst bleiben [Fittig⁸⁾].

Fichter⁹⁾ hat allgemein 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 β -Kohlenstoffatom alkylierten Acrylsäuren, indem sie eine Verschiebung der doppelten Bindung nach rückwärts erleiden. Es entstehen erst $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren, und diese werden dann durch die heiße Schwefelsäure in γ -Lactone umgewandelt. So wurden β -Methyl- β -äthylacrylsäure und β -Diäthylacrylsäure speziell untersucht; die hier eintretenden Umlagerungen sind folgende:

¹⁾ Fittig, B. **24**, 82 (1891); **26**, 40 (1893); **27**, 267 (1894). — A. **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%). — Bougault, C. r. **164**, 633 (1917).

²⁾ Rupe, Ronus und Lotz, B. **35**, 4265 (1902). — Rupe und Pfeiffer, B. **40**, 2813 (1907). — Siehe auch S. 1124.

³⁾ Holt, B. **24**, 4124 (1891). — Fittig, A. **283**, 80 (1893).

⁴⁾ Siehe hierzu S. 506.

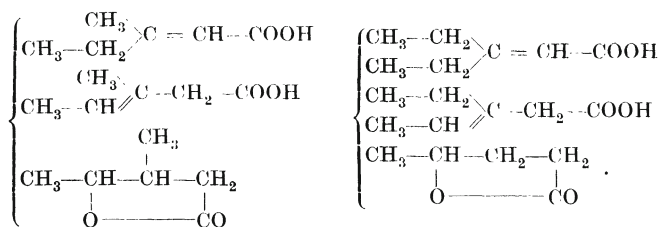
⁵⁾ Bougault, C. r. **139**, 864 (1905). — A. chim. phys. (8) **14**, 145 (1908).

⁶⁾ Bougault, Ch. Ztg. **32**, 258 (1908).

⁷⁾ Sudborough und Thomas, Proc. **23**, 147 (1907).

⁸⁾ B. **27**, 2667 (1894). — A. **283**, 51 (1894). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 106 (1910). — Bougault, C. r. **157**, 403 (1913).

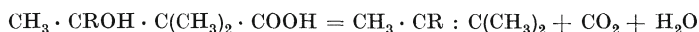
⁹⁾ Ch. Ztg. **31**, 802 (1907). — Gisiger, Diss. Basel (1905). — Bernouilli, Diss. Basel (1908), 49. — Fichter, Kiefer und Bernouilli, B. **42**, 4710 (1909). — Willstätter, Schuppli und Mayer, A. **418**, 125 (1919). — Willstätter und Katt, A. **418**, 150 (1919).



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 β -alkylierten Acrylsäuren dagegen repräsentieren eine Klasse von $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren, die gegen Pyridin oder Chinolin beständig sind, sich aber mit heißer (62 Proz.) Schwefelsäure in γ -Lactone umsetzen.

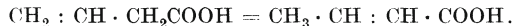
Nach Blaise und Luttringer¹⁾ bewirkt 80—100 Proz. Schwefelsäure beim längeren Erhitzen unter Umständen diese Wanderung der Doppelbindung auch bei α -Alkylacrylsäuren.

Im Gegensatz zu den übrigen $\Delta\beta\gamma$ -Säuren gehen Säuren vom Typus der Vynlessigsäure, z. B. $\text{CH}_2 : \text{CR} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$, bei denen sich also die Doppelbindung am Ende der Kette befindet, unter Wasseranlagerung in β -Oxy-säuren über, die dann weiter im Sinn der Gleichung:



zerfallen.

Vynlessigsäure selbst geht in Crotonsäure über²⁾:



Die $\Delta\alpha\beta$ -Säuren schmelzen höher und siedeln um 8° höher als die isomeren $\Delta\beta\gamma$ -Säuren.

Zur Unterscheidung von Propenylgruppe ($-\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) und Allylgruppe ($-\text{CH} : \text{CH}_2$) in aromatischen Verbindungen dienen folgende Reaktionen:

1. Das Verhalten gegen Alkalien und Säuren.

Durch Kochen mit Alkalien³⁾ oder Baryt, am besten alkoholischem⁴⁾ Kali oder trockenem Natriumäthylat⁵⁾, resp. durch Kochen über metallischem Natrium, werden die Allyl- in Propenylverbindungen umgewandelt.

Noch leichter (mit Halogenwasserstoffsäuren schon bei 80°) erfolgt diese Umlagerung durch Säuren⁶⁾.

Bei Terpenkohlenwasserstoffen und -ketonen wandert dabei die Doppel-

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).

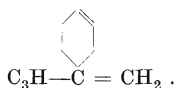
³⁾ Ciamician und Silber, B. **21**, 1621 (1888); **23**, 1160 (1890). — Ginsberg, B. **21**, 1192 (1888). — Eijkman, B. **23**, 859 (1890). — Tiemann, B. **24**, 2871 (1891). — Einhorn und Frey, B. **27**, 2455 (1894). — Tiemann und Schmidt, B. **30**, 29 (1897). — Harries und Roeder, B. **32**, 3371 (1899). — Thoms, B. **36**, 3447 (1903). — Arch. **242**, 334 (1904). — Semmler, B. **41**, 2184 (1908). — Hoering und Baum, B. **42**, 3076 (1909).

⁴⁾ Eventuell amyalkoholischem Kali: Tiemann, B. **24**, 2870 (1891).

⁵⁾ Angeli, G. **23**, II, 101 (1893).

⁶⁾ Blaise, C. r. **138**, 636 (1904). — Wallach, A. **359**, 278 (1908). — Auwers und Hessenland, B. **41**, 1808 (1908).

bindung in den Kern¹⁾, einerlei ob die Doppelbindung semicyclisch war, wie im Terpinolen: , oder sich in der Seitenkette befand, wie im Dipenten:



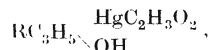
2. Die Tatsache, daß sich nur die Propenylderivate mit Pikrinsäure verbinden²⁾.

3. Die leichte Verharzung der Allylderivate beim Kochen mit konzentrierter Ameisensäure³⁾ oder anderen sauren Reagenzien⁴⁾.

4. Das Verhalten bei der Reduktion: Siehe S. 1107, Anm. 5.

5. Der Siedepunkt der „Iso“-verbindungen (Propenylverbindungen) liegt höher, sie haben auch ein höheres spez. Gewicht. Die Molekularrefraktion zeigt bedeutende Exaltation, die Verbrennungswärme ist geringer⁵⁾.

6. Die Allylverbindungen geben mit Mercuriacetat das Acetomercuriadditionsprodukt:



während die Propenylverbindungen unter Reduktion des Quecksilbersalzes die entsprechenden Glykole $\text{R}\cdot\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2$ 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 regenerieren⁶⁾. — Das Verfahren dient zur Isolierung von Terpenen.

7. Verhalten gegen Ozon: Semmler und Bartelt, B. **41**, 2751 (1908).

Wanderung der Doppelbindung ungesättigter Kohlenwasserstoffe beim Leiten über auf 270—290° erhitztes Aluminiumsulfat oder beim Erhitzen mit anderen sauren Katalysatoren (Phosphorpenoxyd, Phosphorsäure), Gillet, Bull. soc. ch. Belg. **29**, 192 (1920).

2. Quantitative Bestimmung der doppelten Bindung.

Bei der quantitativen Bestimmung der Additionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen wird man auf den Charakter der Substanz Rücksicht nehmen.

¹⁾ Wallach, A. **239**, 24, 33 (1887); **286**, 130 (1895); **360**, 29 (1908).

²⁾ Bruni und Tornani, Atti Linc. (5) **13**, II, 184 (1904). — Rimini, G. **34**, II, 281 (1904). — Thoms, B. **41**, 2760 (1908). Siehe auch S. 45.

³⁾ Weitere Methoden zur Unterscheidung dieser Atomgruppen siehe: Eijkman, B. **23**, 862 (1890). — Angeli und Rimini, G. **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, G. **34**, II, 283 (1904). — Vorländer, A. **341**, 1 (1905). — Semmler, B. **41**, 2185 (1908). — Kobert, Z. anal. **47**, 711 (1908). — Thoms, 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). — G. **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, A. ch. appl. **1**, 324 (1914).

Befinden sich in der Nähe der Doppelbindung positive Reste, so wird man negative Addenden (Brom, Chlorjod) anlagern; im entgegengesetzten Fall studiert man das Verhalten der Substanz gegen nascierenden Wasserstoff.

a) Addition von Brom an Doppelbindungen¹⁾.

Von den zahlreichen für diesen Zweck vorgeschlagenen Methoden erscheint die von McIlhiney²⁾ 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:

$\frac{1}{3}$ -Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung,

$\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung,

2 proz. Kaliumjodatlösung,

10 proz. 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 löst³⁾. 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 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 Renouf⁴⁾ empfehlen den nachfolgend beschriebenen Apparat (Fig. 357).

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). — *J. Pharm. Chim.* **1**, 334 (1887). — Halphen, *J. 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, *J. Pharm. Chim.* (6) **21**, 111 (1905). — Moßler, *Z. Ost. Apoth.-Ver.* **45**, 267, 283 (1907). — Scheibe, *B.* **54**, 793 (1921). — Reich, van Wijck und Waelle, *Hel.* **4**, 242 (1921). — Siehe auch S. 648.

²⁾ *Am. soc.* **21**, 1087 (1899). — Bedford, *Diss. Halle* (1906), 24. — Remington und Lancaster, *Pharm.* (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 unbequemerer Vorgehen nach McIlhiney ersetzt, ist recht praktisch. ⁴⁾ *Soc.* **93**, 648 (1908).

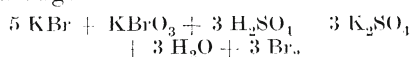
In den Kolben *A* wird die Substanz (1—1.5 g) in ca. 30 cem trockenem Chloroform oder einem anderen passenden Lösungsmittel gebracht und der Kolben mit einem gewöhnlichen Kork verschlossen.

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.

Methode von Klimont und Neumann¹⁾.

Wenn man auf hydroaromatische, ungesättigte Verbindungen Brom nach der Gleichung:



einwirken läßt, so erhält man in der Terpenreihe quantitative Addition an die Doppelbindung. Der Zusatz von Schwefelsäure verhindert die Bildung von Bromoxyloverbindungen. Man löst einige Zehntelgramme 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.

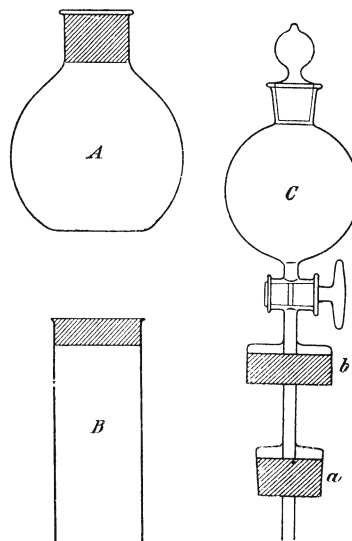


Fig. 357. Apparat von Crossley und Renouf.

b) Addition von Chlorjod (Bromjod).

v. Hübl²⁾ 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). — Wellmans, 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 Jodzähl. 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). — Sangle-Ferriere und Cunnasse, J. Pharm. Chim. (6) **17**, 169 (1903). — Teychené, J. 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, G. **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), 145. — Remington und Lancaster, Pharm. J. (4) **29**, 146 (1909). — Willstätter, Mayer und Hüni, A. **378**, 84, 106 (1910). — Müller, Bull. (4) **21**, 1008 (1912). — Meigen und Winogradow, Z. ang. **27**, 241 (1914). — Marcille, A. chim. an. appl. **20**, 52 (1915). — Bauer, Ch. Umschau **28**, 163 (1921). — Margosches und Baru, Ch. Ztg. **45**, 898 (1921). — Ch. Umschau **28**, Heft 18 (1921). — Mac Lean und Thomas, Bioch. J. **15**, 319 (1921).

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, Wacharten, 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, andererseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm 95 proz. 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 Kaliumpyrochromat in 1 l Wasser auf und läßt davon 20 ccm in eine Stöpselflasche fließen, in die man vorher 10 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung und 5 ccm Salzsäure gebracht hat. Jeder Kubikzentimeter Pyrochromatlösung macht genau 0.01 g Jod frei. Man läßt von der Hyposulfitlösung so viel zufließen, daß die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist, setzt etwas Stärkelösung 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 Tetrachlorkohlenstoff¹⁾.

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 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 braungefärbt erscheint.

Man läßt 12 Stunden im Dunkeln²⁾ bei Zimmertemperatur stehen, 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 Stärkelösung zugesetzt und zu Ende titriert.

¹⁾ Levi und Manuel, Collegium (1909), 34. — Siehe auch Margosches und Baru, Z. ang. **34**, 454 (1921). — Man reinigt den Tetrachlorkohlenstoff mit Natriumthiosulfat- oder Jodlösung. — Siehe auch S. 27.

²⁾ Marcille führt die ganze Bestimmung in der Dunkelkammer durch. A. falsif. **9**, 6 (1916).

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 sind¹⁾ (siehe die Literaturzusammenstellung auf S. 1127), 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 anderen Fällen wenigstens qualitativ sehr wohl zu verwerten.

Am besten²⁾ 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 Farbumschlag erkennen läßt³⁾.

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 nehmen⁴⁾.

Die

Jodzahlbestimmung nach Winkler⁵⁾

ist die offizielle Methode der Ung. Pharmakopöe, doch bietet sie in dieser Form einige Schwierigkeiten, wogegen sie mit nachfolgenden kleinen Abänderungen den weitestgehenden Ansprüchen der Fabrikpraxis bestens entspricht (Dubovitz). Man bereitet eine $\frac{1}{5}$ -Kaliumbromatlösung, von der 1 l 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 Stehen 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.

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 1 l 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, A. falsif. **5**, 459 (1912).

²⁾ Siehe auch Remington und Lancaster, Pharm. J. (4) **29**, 146 (1909). — Marcille, A. falsif. **3**, 417 (1910). — Auguet, A. falsif. **5**, 459 (1912). — Kelber und Rheinheimer, Arch. **255**, 417 (1917).

³⁾ Dubovitz empfiehlt, im Liter 7.8 g Jodtrichlorid und 8.5 g Jod aufzulösen. Ch. Ztg. **38**, 1111 (1914). — Siehe dazu Niegemann und Kayser, Ch. Ztg. **39**, 491 (1915). — Z. anal. **55**, 487 (1916).

⁴⁾ Siehe Anm. 1, S. 1128.

⁵⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. **28**, 65 (1914); **32**, 358 (1916). — Dubovitz, Ch. Ztg. **39**, 744 (1915). — Arnold, Z. Unters. Nahr. Gen. **31**, 382 (1916).

Da auch die

Methode von Hanuš

in letzterer Zeit viele Anhänger gefunden hat¹⁾, sei sie im folgenden nach der Vorschrift der schweizerischen Pharmakopöe mitgeteilt:

6.35 g zerriebenes 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 wird die Substanz in eine 200 ccm fassende Flasche (mit eingeschliffenem Glasstopfen) eingewogen, in 15 ccm Chloroform gelöst und 25 ccm Bromjodlösung zugegeben. Es wird tüchtig durchgeschüttelt und 15 Minuten stehengelassen. Nach dieser Zeit gibt man 15 ccm 10 proz. Kaliumjodidlösung hinzu und titriert unter tüchtigem Schütteln mit $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat, bis die wäßrige Lösung farblos ist.

Zu gleicher Zeit wird ein blinder Versuch ausgeführt, um den Titer der Jodlösung zu ermitteln.

25 ccm BrJ verbrauchen	T ccm Natriumhyposulfit
25 ccm BrJ + p g Substanz verbrauchen	t „ „
p g Substanz verbrauchen also	(T-t) „ „
1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0127 \text{ J}$	

$$\text{Jodzahl} = \frac{100 \times (T-t) - 0.0127}{p}$$

An Stelle der Zahl 0.0127 ist der jeweilige Titer der Thiosulfatlösung, berechnet auf Jod, zu setzen.

Fumar- und Maleinsäure addieren gar kein Jod²⁾, Crotonsäure 8%³⁾, Zimtsäure 33%⁴⁾, Styrcin 43%, Allylalkohol 85%³⁾.

Von den isomeren Ölsäuren geben:

	die Jodzahl
2.3-Ölsäure	9
3.4-Ölsäure	16.3
4.5-Ölsäure	27
Die gewöhnliche Ölsäure	89.4

Die Jodabsorption steigt also in dem Maß, als die Doppelbindung vom Carboxyl wegrückt⁵⁾. — Siehe dazu Ponzio, G. **42**, II, 92 (1912).

Mikrojodzahlbestimmung: Ernst, Seife **6**, 462 (1921). — Gill und Simms, J. Ind. Eng. Ch. **13**, 547 (1921).

Chlorzahl.

Zlatarow⁶⁾ benutzt als Chlorüberträger Phenyljodidchlorid. Es werden z. B. 0.25 g Triolein mit 60 ccm mit Phenyljodidchlorid bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff 4 Stunden stehengelassen,

¹⁾ Sie ist z. B. für die Pharm. helvetica Edit. IV vorgeschrieben. — Siehe auch Haller, Diss. Bern (1907), 25. — Mascarelli und Blasi, G. **37**, I, 113 (1907). — Tschirch und Gauchmann, Arch. **246**, 555 (1908). — Bohrisch und Kürschner, Apoth. Ztg. **33**, 247, 251, 257, 262, 266, 272 (1918). — Olszewski, Ph. C. H. **61**, 641 (1920). — Devrient, B. d. ph. G. **30**, 361 (1920).

²⁾ Lewkowitsch, Analysis of Oils and Fats. II. Edit., S. 176.

³⁾ Gomberg, B. **35**, 1840 (1902).

⁴⁾ Fulda, M. **20**, 711 (1899). Dort auch weitere Angaben.

⁵⁾ Eckert und Halla, M. **34**, 1817 (1913).

⁶⁾ Z. Unters. Nahr. Gen. **26**, 348 (1913).

dann 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 Wasserstoff¹⁾.

Um die Menge des Wasserstoffs zu messen, der von dem Reduktionsmittel (Zink, Magnesium usw.) entwickelt wird, kann man sich eines von Morse und Keißer²⁾ angegebenen Apparats bedienen, den man nach Bedarf entsprechend modifiziert.

Das von der Flasche *A* kommende Rohr (Fig. 358) ist bei *B* ausgezogen, und unterhalb der Verengung ist ein Stopfen von Glaswolle eingeführt. Die übrigen Teile des Apparats bedürfen keiner Beschreibung.

Zuerst wird das Reduktionsmittel 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. Falls sie sich nicht in anderer Weise entfernen lassen, so verschwinden sie vollständig, wenn das Wasser in der Flasche einige Augenblicke zum Sieden erhitzt wird. Dann bringt man das Eudiometer über die Mündung des Gasleitungsrohrs und läßt den größeren Teil des Wassers, der in *D* zurückbleibt, durch den Apparat fließen. Schwefelsäure (1 : 4) wird in *D* gegossen, bis es nahezu voll ist. Dann wird *E* geöffnet und das Wasser durch Schwefelsäure verdrängt. Die Einwirkung der Säure auf das Metall läßt sich durch Erwärmen, Zufügen einer Spur Platinchloridlösung usw. befördern.

Wenn statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet wird, empfiehlt es sich, dem Wasser in der Meßröhre etwas Ätznatron zuzusetzen.

Wenn die Reaktion beendet 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.

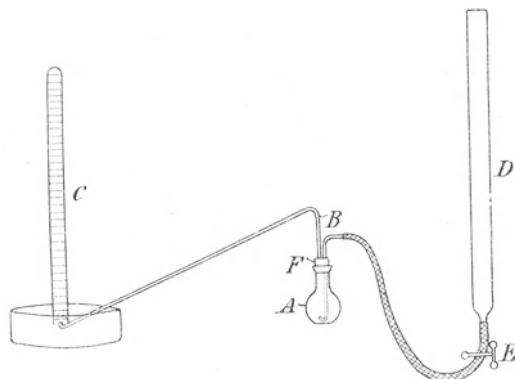


Fig. 358. Apparat von Morse und Keißer.

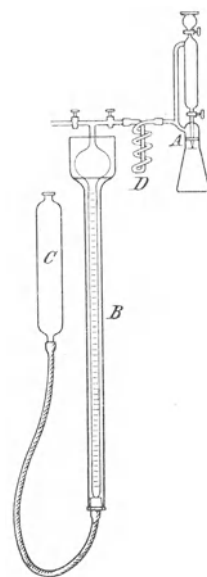


Fig. 359. Apparat von De Koninck.

¹⁾ Siehe hierzu vor allem auch S. 1109ff.

²⁾ Am. 6, 349 (1885). — Über die Wertbestimmung von Zinkstaub siehe auch S. 1082. — Verschiedene Wirkungsweise der einzelnen Zinkstaubsorten: Bamberger, B. 27, 1549 (1894). — Harries und Haarmann, B. 48, 37 (1915). — Schroeter, A. 426, 50 (1922).

Über den Apparat von Kaufler siehe S. 1086.

De Koninck¹⁾ hat ebenfalls einen Apparat konstruiert, der analogen Zwecken dienen kann. Die Substanz wird in den Kolben *A* gebracht, man setzt den Aufsatz auf den Kolben und füllt bei geschlossenem unteren Hahn in die weitere Aufsatzröhre das die Zersetzung bewirkende Reagens, z. B. verdünnte Säure, ein und schließt den oberen 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 äußeren Luft und läßt durch Öffnen des unteren Hahns am Aufsatzrohr das Reagens in den Kolben einlaufen. Alles übrige ergibt sich leicht aus der Figur. Der erweiterte Teil von *B* faßt 125, der graduierte 75 ccm. *D* ist ein durch kleine Messingfedern festgehaltenes Spiralgefäß, das als Kühler für das entwickelte Gas dient. (Fig. 359).

In den meisten Fällen wird man übrigens auch mit dem S. 1089 beschriebenen Verfahren von Bayer und Villiger auskommen²⁾.

Methode von Bedford³⁾.

Es ist dies eine Modifikation des von Sabatier und Senderens⁴⁾ angegebenen 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 einem genau gemessenen Volumen reinen Wasserstoffs ausgeht, dessen Überschuß durch Überführung in Wasser bestimmt wird.

Der benutzte Apparat ist in Fig. 360 dargestellt.

Die Gasflasche *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 Kupferröhren *r*¹ und *r*² hindurchläßt, und ferner mit einem Blechmantel *M* umgeben, der Wasser enthält. Dieses *F* umgebende Wasser dient dazu, den Wasserstoff auf gleichmäßige Temperatur zu bringen. *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 *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 Wasserleitung *r*¹ zufließt.

Der Wasserstoff geht durch das zylinderförmige Glasgefäß *E*, das vier Rohransätze α , β , γ , δ , trägt. α ist eine eingeschmolzene Röhre, die sich nach innen mit rechtwinkliger Biegung fortsetzt, bis etwa 6 cm vom Boden des Zylinders; außen wird α mit *r*⁴ durch einen Kautschukschlauch verbunden.

¹⁾ Bull. Ass. Belge des chim. **17**, 112 (1903). — Siehe hierzu Wohl, B. **37**, 451 (1904).

²⁾ Für die Messung des bei elektrolytischen Reduktionen verbrauchten Wasserstoffs hat Tafel, B. **33**, 2218 (1900), einen Apparat angegeben. ³⁾ Diss. Halle (1906).

⁴⁾ Eine Zusammenstellung der Literatur befindet sich in A. chim. phys. (8) **4**, 319 (1905).

γ dient zur Füllung von F mit Wasserstoff, β ist die Austrittsöffnung, während δ durch einen längeren 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 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 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

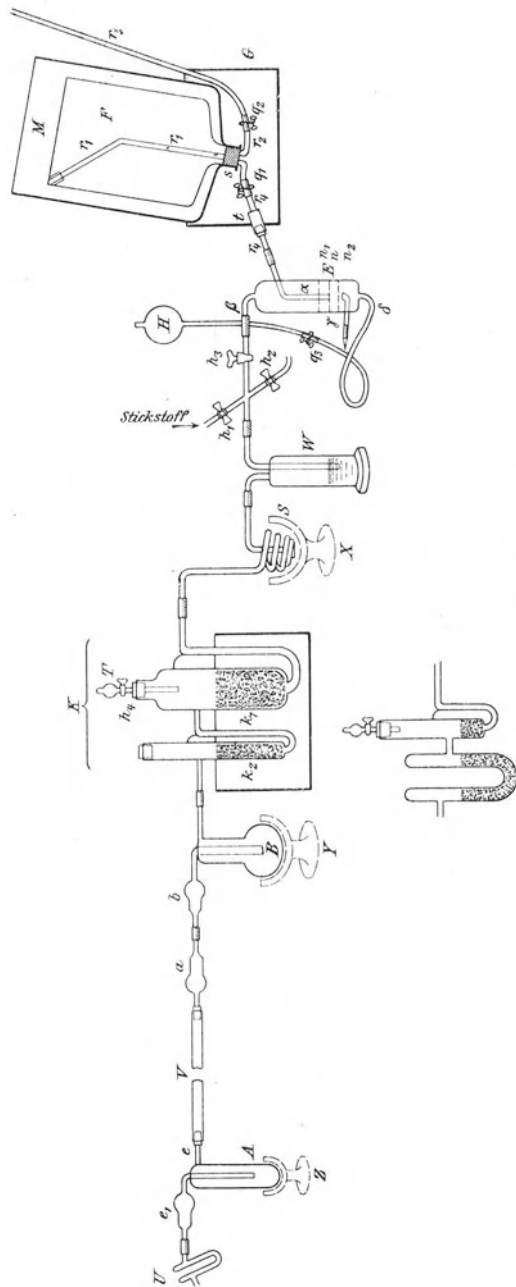


Fig. 360. Methode von Bedford.

hat. Die Reduktion des Oxyds zu metallischem Nickel findet im Apparat selbst statt. Die Erhitzung des Katalysators 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.

Das Chlorcalciumrohr *e*¹ ist an *A* angeschmolzen, *U* ist ein ebenfalls mit Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

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 mit destilliertem Wasser von bestimmter Temperatur, wozu dann noch der Inhalt der Rohrleitung $r^4 + \alpha$ zu zählen 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 α mit Wasserstoff, Verbrennung des letzteren 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 vorher über glühendes Kupfer geleitet wurde. Dieser Wasserstoff wird in einer Glasrohrleitung fortgeführt, die durch Kautschukschlauch mit γ zu verbinden ist.

Vorher wird *F* und die Rohrleitung bis α 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 äußeren Luft hergestellt. Wenn die in *E* befindliche Luft von γ 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 α eben abgeschlossen. Die Wasserstoffzuleitung wird bei γ unterbrochen, γ durch ein Stückchen Gummischlauch mit Glasstöpsel verschlossen; Zufluß und Abfluß des Kühlwassers in *M* wird abgestellt. Man läßt das Gas über Nacht stehen 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 α 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 $u n^1$ (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 den Wasserstoff quantitativ zu verbrennen, wird die Schlange S mit einem kleinen Chlorecalciumrohr, dieses mit dem zuvor gewogenen Chlorecalciumrohr 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 wie bei einer Elementaranalyse statt, indem der Wasserstoff über das in V befindliche glühende Kupferoxyd (in Drahtform) geleitet und der Wasserdampf in dem gewogenen Rohr A aufgefangen wird. Bei der großen Menge des Wassers hat sich das mit flüssiger Luft gekühlte Absorptionsrohr A als praktisch bewährt, während Chlorecalcium 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 evtl. 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 Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt.

Der Gasstrom wird so reguliert, daß in der Stunde 6—7 l Wasserstoff zur Verbrennung gelangen. Letztere nimmt also $2\frac{1}{2}$ —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.

Von der flüssigen Substanz werden 5—10 g in T gegeben und mit diesem gewogen. T wird dann auf K aufgesetzt, nachdem zuvor der Nickelbimsstein reduziert war.

Die Reduktion wird durch Erhitzen von K im Ölbad auf 275 — 285° und Durchleiten von Wasserstoff, der durch h^2 direkt aus einer Wasserstoffbombe zugeführt wird, bewerkstelligt. Während dieser Operation ist 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 Trichter T auf, kühlt S mit flüssiger Luft, schließt h_2 , erhitzt das mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsrohr und verdrängt den im Apparatsystem noch vorhandenen Wasserstoff durch Stickstoff, den man durch h^1 20—25 Minuten lang einströmen läßt¹⁾. Nunmehr wird K mit B und dadurch mit der anderen Hälfte des Apparats verbunden, flüssige Luft in Y und Z gebracht, h^1 ge-

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.

schlossen und jetzt der gemessene Wasserstoff in F durch h^1 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 eingetrofft ist, noch $\frac{1}{2}$ Stunde Wasserstoff durch die Apparate streicht. Die Entfernung der letzten Reste Wasserstoff aus F' und aus dem ganzen System erfolgt in der schon früher beschriebenen Weise.

Das Wasser ergibt sich auch hier aus der Gewichtszunahme von $A + a$; die des Röhrchens a überstieg niemals 0.01 g. Durch Wägung von T 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 Ölbad 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 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 angegebenen Verhältnissen durch Wasserstoff bei 280° nicht ganz vollständig reduziert wird, so daß bei dem späteren Versuch noch etwas von dem gemessenen Wasserstoff zur Wasserbildung verbraucht war; 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 nichtflüchtiger 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. 360 darstellt.

Die Substanz tropft auf den erhitzten Nickelbimsstein im Rohr h^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 ausgesprochenen Geruch des Buttersäureäthylesters, siedete bei 120° und addierte keine Spur Brom. Die Reduktion zu Buttersäureäthylester war also quantitativ verlaufen.

Die Procente 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 nahekommenen Wert ergeben mag, so ist man doch keineswegs berechtigt, ohne weiteres bei Säuren mit mehreren 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 Acetylenalkohole¹⁾, Aldehyde und Säuren²⁾ ist die Fähigkeit, mit ammoniakalischen Kupferoxydul³⁾ oder Silberlösungen⁴⁾ 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, ebensowenig 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 gehen beide Halogenatome an denselben Kohlenstoff. Um an Säuren mit dreifacher Bindung Jod zu addieren (wobei immer Dijodide $R \cdot CJ : JCR^1$ entstehen^{5) 7)}), löst man sie in der 2—3fachen Menge Eisessig und erwärmt kurze Zeit⁶⁾ mit der berechneten Menge Jod oder läßt in der Kälte 10 Stunden stehen.

Man kann auch im Dunkeln in Schwefelkohlenstofflösung unter Zusatz von sehr wenig Eisenjodür lange Zeit stehenlassen⁷⁾.

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 ein⁸⁾.

¹⁾ Darum der Name Propargylalkohol. Liebermann, A. **135**, 278 (1865).

²⁾ Propiolsäureester: Baeyer, B. **18**, 678 (1885). — Propargylsäure: Baeyer, B. **18**, 2270 (1885).

³⁾ Siehe Manchot, A. **387**, 257 (1912). — Darstellung der Kupferoxydullösung: Siehe S. 1139. Die Lösung ist mehrere Tage haltbar. Hlosvay v. Nagy Hlosva, 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), 12.

⁷⁾ Mühle, B. **46**, 2092 (1913). ⁸⁾ Moureu, Bull. (3) **33**, 151 (1905).

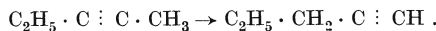
d) Mit wäßrigen (selbst sauren) Lösungen von Quecksilbersalzen¹⁾ entstehen nichtexplosive Niederschläge, aus welchen durch Säuren Wasseradditionsprodukte der Acetylene (Aldehyd aus Acetylen, Ketone aus den Homologen) abgeschieden werden²⁾. Weiteres über Wasseranlagerung: Berthelot, C. r. **50**, 805 (1862). — Schrohe, B. **8**, 367 (1875). — Lagermarck und Eltekow, B. **10**, 637 (1877). — Zeisel, A. **191**, 366 (1878). — Baeyer, B. **15**, 2705 (1882). — Baeyer und Perkin, B. **16**, 2128 (1883). — DRP. 45 371 (1888). — Béhal und Desgrez, C. r. **114**, 1074 (1892). — Fritsch und Buttenberg, A. **279**, 335 (1894). — Nef, A. **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, A. **325**, 74 (1902).

e) Mit Essigsäure entstehen beim Erhitzen auf 280° oder mit Wasser bei 325° dieselben Ketone³⁾. Die gleiche Reaktion tritt unter Kohlendioxidverlust mit den entsprechenden Säuren ein⁴⁾.

f) Über die Addition von Wasserstoff siehe namentlich: Baeyer, B. **18**, 680 (1885). — Holleman und Aronstein, B. **21**, 2833 (1888); **22**, 1181 (1889). — Fittig, A. **268**, 98 (1892). — Moureau und Delange, C. r. **132**, 989 (1901); **136**, 554 (1903). — Straus, A. **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 Acetylen 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 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 ist⁵⁾.

Eine Reaktion in entgegengesetzter Richtung tritt beim Erhitzen zweifach alkylierter Acetylene mit metallischem Natrium ein⁶⁾, z. B.:



h) Über die Einwirkung von Ozon siehe S. 500.

Einwirkung von Hydroxylamin: Claisen, B. **36**, 3665 (1903). — Moureau und Lazennec, C. r. **144**, 1281 (1907). — Von Hydrazin: v. Rothenburg, B. **26**, 1719 (1893); **27**, 783 (1894). — Moureau und Lazennec, C. r. **143**, 1239 (1906).

Addition von Alkalibisulfiten an Acetylsäuren: Lasausse, C. r. **156**, 147 (1913). — Bull. (4) **13**, 894 (1913).

Phenylhydrazin: Buchner, B. **22**, 2929 (1889). — Claisen, B. **36**, 3666 (1903).

¹⁾ Fällungen mit Nessler's Reagens: Keiser, Am. **15**, 535 (1893) — Nef, A. **308**, 299 (1899). — Lossen und Dorno, A. **342**, 189 (1905).

²⁾ Kutscherow, B. **14**, 1540 (1881); **17**, 13 (1884). — Faworsky, B. **21**, 177 (1888). — Griner, A. chim. phys. (6) **26**, 305 (1892). — Keiser, Am. **15**, 537 (1893). — Erdmann und 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, A. **342**, 184, 189 (1905). — Makowka, B. **41**, 824 (1908). — Haas, Diss. Würzburg (1913).

³⁾ Béhal und Desgrez, C. r. **114**, 1074 (1892). — Desgrez, A. chim. (7) **3**, 209 (1894).

⁴⁾ Desgrez, Bull. (3) **11**, 392 (1894).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ Faworsky, Russ. **19**, 553 (1887). — Béhal, Bull. (2) **50**, 629 (1888). — J. pr. (2) **44**, 236 (1891).

Hypochlorit: Faworsky, J. pr. (2) **51**, 533 (1895). — Hypobromit: Wittorf, Russ. **32**, 88 (1900).

Alkohol: Moureu, C. r. **137**, 259 (1903). — Claisen, B. **36**, 3668 (1903). — Moureu und Lazennec, C. r. **142**, 338 (1906). — Gauthier, A. Ch. Ph. (8) **16**, 289 (1909).

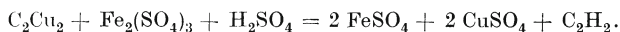
Über Säuren der Formel $R \cdot C : C \cdot COOH$ siehe Moureu und Delange, C. r. **132**, 989 (1901); **136**, 554, 753 (1903). — Moureu, Bull. (3) **31**, 1193 (1904). — Moureu und Lazennec, C. r. **143**, 553, 596, 1239 (1906). — Bull. (3) **35**, 843 (1906). — Feist, A. **345**, 100 (1906). — James und Sudborough, Soc. **91**, 1041 (1907).

Über Säuren mit größerem 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) Fällung als Cuprosalz¹⁾

Das Acetylenkupfer löst sich in einer sauren Ferrisalzlösung leicht auf.



Das entstandene Ferrosalz wird mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 Mol. Acetylen 2 Permanganatäquivalente erfordert. Das entbundene Acetylen stört dabei nicht.

Ausführung. Das Gas oder die Acetylenlösung läßt man einige Minuten unter Schütteln auf das Reagens von Hlosvay einwirken. Dann saugt man das Kupfersalz z. B. auf einer mit gut ausgewaschenem, langfaserigem Asbest beschickten Nutsche ab und wäscht es sehr sorgfältig aus, so daß anhaftendes Hydroxylamin entfernt, aber Oxydation durch Luftsauerstoff vermieden wird. Um keine zähe Haut, die sich schwer auswaschen läßt und träge löslich ist, zu bilden, vermeidet man das Trockensaugen des Niederschlages. Wenn das Waschwasser von einem Tropfen $\frac{1}{10}$ -Permanganat bleibend gerötet wird, löst man den Niederschlag von der Nutsche mit beispielsweise 25 ccm saurer Ferrisalzlösung, die aus 100 g Ferrisulfat mit 200 g konzentrierter Schwefelsäure durch Auffüllen zu einem Liter bereitet ist. Das Filter ist nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser für weitere Bestimmungen wieder bereit. Das schön grüne Filtrat wird mit $\frac{1}{10}$ -Permanganat titriert.

Darstellung des Reagens.

Für je 50 ccm Lösung sind zu nehmen:

1. 0.75 g Cuprichlorid ($CuCl_2, 3 H_2O$), 1 · 5 g Ammoniumchlorid. 3 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 % NH_3), 2 · 5 g Hydroxylaminchlorhydrat.
2. 1 g Cuprinitrat ($Cu[NO_3]_2, 5 H_2O$), 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20 bis 21 % NH_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

¹⁾ Holleman, B. **20**, 3081 (1887). — Hlosvay, B. **32**, 2698 (1899). — Hempel, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. (1913), 208. — Willstätter und Maschmann, B. **53**, 939 (1920). — Bestimmung von Acetylen in Leuchtgas und Luftgemischen: Arnold, Möllney und Zimmermann, B. **53**, 1034 (1920).

3. 1 g krystallisiertes Cuprisulfat, 4 ccm Ammoniumhydroxyd (20—21 % NH_3), 3 g Hydroxylaminchlorhydrat.

Man löst das Cuprisalz in einem 50-ccm-Kölbchen in wenig Wasser, tröpfelt das Ammoniumhydroxyd ein und fügt alsdann das salzsaure Hydroxylamin hinzu, schüttelt durch und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt. Die mit Kupferchlorid bereiteten Lösungen sind ein wenig trübe, im übrigen aber ganz farblos; ohne Ammoniumchlorid sind sie noch trüber.

b) Nach Arth¹⁾ 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 Freundler²⁾, 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 sog. „negativen“ Gruppen, nämlich die Halogene, die Nitrogruppe³⁾, Sulfo- und Carboxylgruppe, ferner die ungesättigten Gruppen CN, COCH_3 - COC_6H_5 usf.⁴⁾ wirken auf im Kern befindliche Halogenatome lockernd, d. h. die Halogenatome werden leicht gegen andere Reste austauschbar, sobald die negativen Gruppen in Ortho- oder Parastellung treten⁵⁾, namentlich aber, wenn zwei derartige Stellen besetzt sind.

Ähnliche Verhältnisse zeigt der Pyridinkern insofern, als nur in α - oder in γ -Stellung zum Stickstoff befindliches Halogen leicht vertretbar ist⁶⁾.

Nach Marckwald ist das Halogen in den α - und γ -Chlorpyridinen besonders dann leicht beweglich, wenn sich zu ihm in Ortho- oder Parastellung noch andere negative Substituenten, wie Carboxylgruppen, befinden.

¹⁾ C. r. 124, 1534 (1897).

²⁾ Manuel opératoire de chimie organique (1898), 80.

³⁾ Auch Fluor kann so austauschbar werden: Swarts, Bull. Belg. 1913, 241.

⁴⁾ Schöpf, B. 22, 3281 (1889). — Siehe auch Borsche, Stackmann und Makaroff, B. 49, 222 (1916).

⁵⁾ v. Richter, B. 4, 460 (1871). — Walter und Zincke B. 5, 114 (1872). — Körner, G. 4, 305 (1874). — Jacobson, B. 4, 2114 (1881). — Leymann, B. 15, 1233 (1882). — Lellmann, B. 17, 2719 (1884). — Jackson und Bancroft, B. 22, 604 (1889); 23, R. 458 (1890). — Bentley und Warren, B. 23, R. 346 (1890). — Schöpf und Fischer, B. 22, 903, 3281 (1889); 23, 1889, 3440 (1890); 24, 3771, 3785, 3818 (1891). — 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).

⁶⁾ 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).

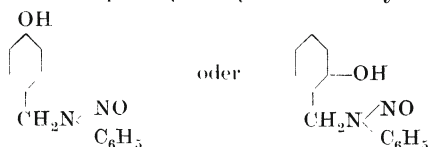
Eintritt von Aminogruppen in den Pyridinkern macht indes α -ständiges Halogen wieder resistenter. Hans Meyer und v. Beck, M. **36**, 733 (1915).

Ersatz von Chlor durch OH in α -Chlornitrochinolinen durch Kochen mit konz. Salzsäure: Guthmann, Diss. Erlangen (1915), 25. — Fischer und Guthmann, J. pr. (2) **93**, 382 (1916).

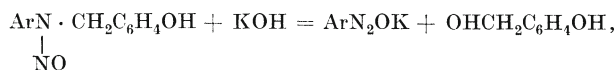
Auch in α -Stellung zum Benzolkern befindliches Halogen ist leicht beweglich und zum Teil schon beim Kochen mit Alkoholen durch Alkoxyll vertreten ¹⁾. Oxyalkylgruppen in o- oder p-Stellung scheinen hierfür besonders zu prädisponieren.

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 ²⁾.

Auch bei den Halogencarbostyrylen 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 ³⁾. Ortho- oder parahydroxylierte Benzylarylnitrosokörper, z. B.:



verlieren dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch ganz verdünnte Ätzlaugen das Oxybenzylradikal unter Zerfall in Isodiazotate und Oxybenzylalkohol:



während die entsprechenden Metaverbindungen beständig sind ⁴⁾.

3. Durch die Anwesenheit von Methylgruppen in Ortho- und Parastellung wird die Abspaltbarkeit von Halogen befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert ⁵⁾.

Ebenso verlieren diorthomethylierte Carbonsäuren, Ketone und Sulfosäuren leicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Halogenwasserstoff oder Phosphorsäure die zwischenstehende Gruppe ⁶⁾.

Umgekehrt werden Methylgruppen durch in o- oder p-Stellung befindliche negativierende Gruppen oder Atome reaktionsfähiger. So lassen sich die in α - oder γ -Stellung methylierten Pyridin-(Chinolin)-derivate mit Aldehyden aldolartig kondensieren ⁷⁾. Die entstehenden Alkine gehen leicht unter Wasser-

¹⁾ Hertzka, M. **26**, 227 (1905). — Kliegl, B. **38**, 284 (1905). — Jünger mann, 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 weitere Literaturangaben. ²⁾ B. **32**, 458 (1899).

³⁾ Friedländer und Müller, B. **20**, 2013 (1887). — Ephraim, B. **26**, 2227 (1893).

⁴⁾ Bamberger und Müller, A. **313**, 102 (1900).

⁵⁾ Klages und Liecke, J. pr. (2) **61**, 307 (1900). — Klages und Storp, J. pr. (2) **65**, 564 (1902).

⁶⁾ Louise, A. 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. 535.

⁷⁾ In Nachbarstellung zu diesem Methyl befindliche positivierende Reste heben diese Reaktionsfähigkeit wieder auf. So ist α -Methyl- β -Aminochinolin

abspaltung in Stilbazole über. Ähnlich wirkt Phthalsäureanhydrid¹⁾. Auch die in o- und p- negativ substituierten Toluole zeigen gegen Benzaldehyd eine derartige Reaktionsfähigkeit [Stilbenbildung²⁾].

4. Ähnliche Erhöhung der Reaktionsfähigkeit, wie bei Halogenen, wird bei von negativen Orthosubstituenten umgebenen Hydroxylgruppen in betreff ihrer Austauschbarkeit gegen Amine beobachtet³⁾.

5. Über die Beweglichkeit der Amingruppen siehe: Piccinini, B. **42**, 3219 (1909).

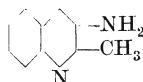
Weitere einschlägige Beobachtungen siehe: Schmidt, Über den Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Stuttgart (1902), Ferd. Enke. — Siehe auch S. 537.

Vierter Abschnitt.

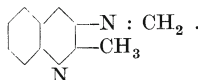
Substitutionsregeln bei aromatischen Verbindungen.

1. Eintritt eines Substituenten an Stelle von Wasserstoff in ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols⁴⁾.

Alle Gruppen, in welchen die Affinität des direkt am Benzolkern haftenden Atoms stark in Anspruch genommen ist, orientie-



nicht mit Aldehyden kondensierbar, reagiert vielmehr z. B. mit Formaldehyd zu der Verbindung:



Hoffmann, Diss. Kiel (1910). — Stark und Hoffmann, B. **46**, 2698 (1913).

¹⁾ 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, A. **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).

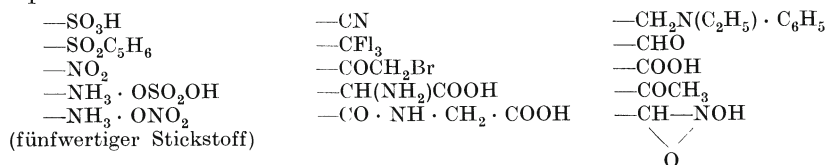
²⁾ Ullmann und Gschwind, B. **41**, 2291 (1908).

³⁾ Cahours, A. chim. phys. (3) **27**, 439 (1850). — Beilstein und Kellner, A. **128**, 168 (1863). — Salkowski, A. **163**, 1 (1872). — Hübner, A. **195**, 21 (1879). — Graebe, B. **13**, 1850 (1880). — DRP. 22 547 (1882); 27 378 (1883); 43 740 (1886); 46 711 (1888). — Thieme, J. pr. (2) **43**, 461 (1891).

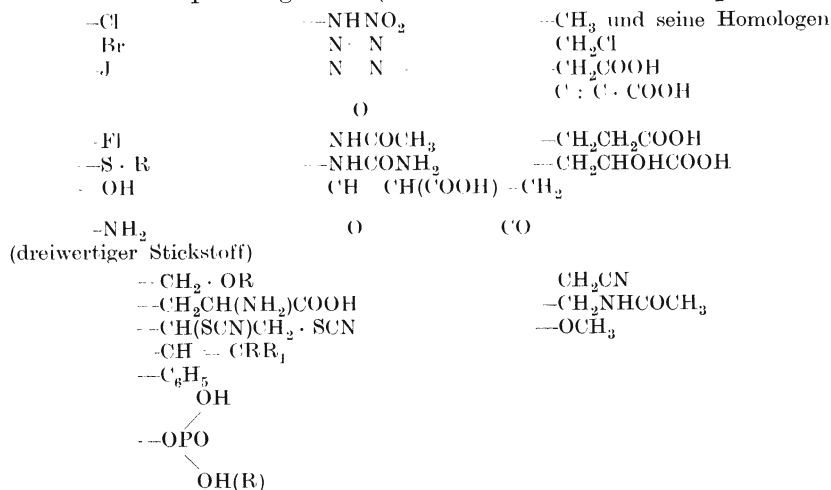
⁴⁾ Siehe vor allem Flürscheim, J. pr. (2) **66**, 324 (1902). — Ferner: Bertagnini, A. **78**, 106 (1851). — Gericke, A. **100**, 209 (1856). — Glaser und Buchanau, Z. **1869**, 193. — Nagel, Diss. Marburg (1880). — A. **216**, 326 (1882). — Erlenmeyer und Lipp, A. **219**, 228 (1883). — Rapp, A. **224**, 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, A. **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). — Kehrman und Baur, B. **29**, 2364 (1896). — Swarts, Bull. Ac. roy. Belg. (3) **35**, 375 (1898). — Thiele, A. **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, A. **320**, 122 (1901). — Schultz und Bosch, B. **35**, 1292 (1902).

ren 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 Molekülgröße des ersten Substituenten maßgebend [Kehrmann¹⁾]. — Es dirigieren demnach ausschließlich oder hauptsächlich nach m-:



Nach o- und p- dirigieren (ausschließlich oder hauptsächlich):



Auf Grund der Wernerschen Anschauungen²⁾ 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,

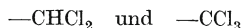
— Friedländer, M. **23**, 544 (1902). — Blanksma, Rec. **21**, 327 (1902). — Montagne, Rec. **21**, 376 (1902). — Kauffmann, J. pr. (2) **67**, 334 (1903). — Blanksma, Rec. **23**, 202 (1904). — Cohen und Hartley, Soc. **87**, 320, 1360 (1905). — Holleman, Ch. W. **3**, 1 (1906). — J. pr. (2) **74**, 157 (1906). — Flürscheim, J. pr. (2) **71**, 497 (1907); **76**, 175, 185 (1907). — Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig, Veit & Co. 1910. — Obermiller, J. pr. (2) **75**, 1 (1907); **82**, 462 (1910). — Obermiller, Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern. Leipzig (1909). — Holleman, Bull. (4) **9**, 1 (1911). — Obermiller, Z. ang. **27**, 37, 483 (1914). — Wibaut, Rec. **34**, 241 (1915). — Holleman, Rec. **34**, 259 (1915).

¹⁾ B. **21**, 3315 (1888); **23**, 130 (1890). — J. pr. (2) **40**, 257 (1889); **42**, 134 (1890).

²⁾ Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz. Zürich (1891).

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 größeren oder geringeren Negativität desselben (und des ersten Substituenten) abhängig; es werden aber die Gruppen:



in m- nitriert und in p- chloriert.

Einfluß von Katalysatoren auf die Sulfonierung: Behrend und Mertelsmann, A. **378**, 352 (1911). — Siehe auch Dimroth, B. **40**, 2411 (1907). — Rây und Dey, Soc. **117**, 1405 (1921). — Auger und Vary, C. r. **173**, 239 (1921) und S. 1147.

2. Eintritt weiterer Substituenten in den mehrfach substituierten Benzolkern¹⁾.

Beim weiteren Chlorieren, Nitrieren usw. von 1.2- und 1.4-Verbindungen entstehen dieselben 1.2.4-Verbindungen. Aus 1.3-Verbindungen werden 1.3.4- und 1.2.3-Derivate. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter (wie im m-Dinitrobenzol), so entstehen 1.2.5-Derivate.

Wird ein 1.2.4-Derivat weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymmetrische Tetraderivate 1.2.4.6- gebildet.

Nach Vaubel²⁾ begünstigt OH und NH₂ den Eintritt von nascierendem Brom in o- und p-. Stehen zwei derartige Gruppen in m-, so wirken sie vereint zugunsten der Bromaufnahme in diese Stellungen, verhindern sie aber, wenn sie sich in o- oder p-Stellung zueinander befinden. Sie wirken also schützend auf die zu ihnen in m-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome.

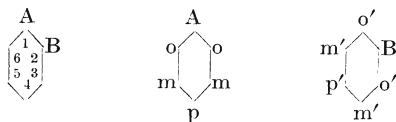
Ähnlich erleichtern³⁾ zwei in m- stehende CH₃-Gruppen den Eintritt von NO₂ und Br.

Die Alkyl- und Acetylderivate der genannten Gruppen NH₂ und OH üben einen geringeren orientierenden Einfluß aus. Die Substituenten CH₃, NO₂, Halogen, SO₃H, COOH, N=N·R, N=N·Cl verhindern den Eintritt des Broms nicht, falls sie in o- und p-Stellung zur NH₂- oder OH-Gruppe stehen.

Dabei sind in den letzteren Fällen COOH- oder SO₃H-Gruppen selbst durch Brom oder NO₂ ersetzbar.

Holleman⁴⁾ 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 C₆H₃ABC das prozentuelle Verhältnis der durch den Eintritt von C in die Verbindung C₆H₄AB entstehenden Isomeren zu bestimmen,



¹⁾ Siehe namentlich: Jul. Schmidt, Einfluß der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen, S. 286, 357, 363.

²⁾ J. pr. (2) **48**, 75, 315 (1893); **52**, 417 (1895).

³⁾ Blankma, Rec. **21**, 327 (1902).

⁴⁾ Rec. **18**, 267 (1899); **19**, 79, 188, 364 (1900); **20**, 206 (1901).

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 (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-Nitrophenol¹⁾ eine weitere 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).

Vorländer²⁾ gibt folgende Tabelle:

Vorhanden sind:		1.2	1.3	1.4
+	(1) —	dritter Substituent geht nach:		
NO_2	Cl	3.5	6.2	3
NO_2	Br	3.5	6	3
NO_2	J	3.5	6 (?)	3
NO_2	CH_3	5.3	4.6.2	3
NO_2	NH_2	5.3	6.4.2	3
NO_2	OH	5.3	4.2.6	3
SO_3H	Br	5	6.4	3
SO_3H	CH_3	5	4	3
SO_3H	NH_2	5	4.6	3
SO_3H	OH	5	—	3
CO_2H	Cl	5.3	4.6.2	3
CO_2H	Br	5.3	4.6.2	3
CO_2H	CH_3	5.3	4.6.2	3
CO_2H	NH_2	5	2.4.6	3
CO_2H	OH	5.3	4.2	3
CHO	Cl	5	4.6	3
CHO	OH	5.3	—	3
CN	CH_3	5	6	3
CN	Br	5	—	3
$N(CH_3)_3X$	CH_3	5	4	3
$N(CH_3)_3X$	Br	—	4	—

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 α -Atome müssen daher freie Affinität

¹⁾ Oder einen Nitrophenoläther: Kaufler und Wenzel, B. **34**, 2238 (1901).

²⁾ B. **53**, 283 (1920).

besitzen und jede Substitution in α -Stellung erfolgen¹⁾, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur.

Im besonderen ist das Folgende zu beachten²⁾:

a) Eintritt von Sulfogruppen³⁾.

Niedrige Temperatur führt zu α -Sulfosäuren, höhere zu β -Sulfosäuren. Anwendung von rauchender Schwefelsäure ermöglicht den Eintritt der Reaktion bei niedrigerer Temperatur⁴⁾.

Tritt eine zweite Sulfogruppe ein, so geht sie nicht in Ortho-, Para- oder Peristellung zur ersten Sulfogruppe [Regel von Armstrong und Wynne⁵⁾]. Analog sind die Verhältnisse bei den Chlor-, 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 α_2 , dann in β_1 , schließlich in β_4 sulfoniert: α -Naphthylamin und dessen Sulfosäuren geben zuerst α_2 , dann α_3 , endlich β_3 , β_4 und β_1 substituierte Derivate.

β -Naphthol und seine Sulfosäuren werden bei niedrigerer Temperatur in α_1 und α_4 , bei höherer in β_3 und β_4 sulfoniert⁵⁾.

β -Naphthylamin und seine Sulfosäuren liefern bei niedrigerer Temperatur α_3 und α_4 , bei höherer Temperatur β_3 und β_4 -Sulfosäuren. Di- und Polysulfosäuren dirigieren auch nach α_1 , α_2 und β_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 entstehen aber neben 2.3.5.7-Trisulfosäure 2.3.6.7- und 2.1.3.6.7-Tetrasulfosäure⁶⁾, aus β -Naphthol- ϑ -mono- oder -disulfosäure F. 2.1.3.6.7- β -Naphtholtetrasulfosäure⁷⁾ und aus 1-Naphthylamin-3.6.8-Trisulfosäure eine Naphtholsultamtrisulfosäure 1.8.3.4 (?).6⁸⁾.

Die scheinbare Wanderung der Sulfogruppe ist so zu erklären, daß die durch den Sulfonierungsprozeß verdünnte Schwefelsäure imstande ist⁹⁾, 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, A. **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. **6**, 130 (1890). — Cleve, Ch. Ztg. **1**, 785 (1893). — Erdmann, A. **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). — DRP. 45 229 (1889); 50 411 (1889). — Houlding, Proc. **7**, 74 (1891). — DRP. 63 015 (1892); 75 432 (1894); 76 396 (1894); 74 744 (1894).

⁵⁾ Di- und Polysulfosäuren auch in β_2 . ⁶⁾ DRP. 81 762 (1895).

⁷⁾ DRP. 78 569 (1894). ⁸⁾ DRP. 84 139 (1895). ⁹⁾ Siehe S. 535.

b) Eintritt von Nitrogruppen.

Naphthalin und seine Sulfosäuren werden vorwiegend in α -Stellung nitriert. Bei der weiteren 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 erhalten¹⁾.

Die Nitrogruppe sucht beim Eintritt in 1-Sulfosäuren zuerst die Stelle 8, dann 5²⁾, bei 2-Sulfosäuren ebenfalls die Stellen 8 und 5, neben Stelle 4. Sie vermeidet die Orthostellen zur Sulfogruppe³⁾. Eine zweite neueintretende Nitrogruppe geht nicht in Parastellung zur ersten⁴⁾.

In vereinzelt Fällen tritt (meist als Nebenreaktion) auch Substitution in β -Stellung ein.

So entsteht aus $\alpha_1\beta_3$ -Naphthalindisulfosäure etwas β -Nitronaphthalin- $\alpha_2\beta_4$ -disulfosäure⁵⁾, aus $\alpha_1\alpha_3$ -Disulfosäure β_1 -Nitronaphthalin- $\alpha_2\alpha_4$ -disulfosäure⁶⁾ aus α_1 -Nitro- $\beta_2\alpha_4$ -disulfosäure $\alpha_1\beta_3$ -Dinitro- $\beta_2\alpha_4$ -disulfosäure⁷⁾.

Über die Nitrierung von Naphthylaminen und Naphthylaminsulfosäuren siehe: Winther, Patente der organischen Chemie **1**, 742 (1908).

c) Eintritt von Chlor.

Über die Chlorierung von Naphthalinsulfosäuren siehe DRP. 101 349 (1898); 103 983 (1899) und Friedländer, Karamessinis und Schenk, B. **55**, 45 (1922).

4. Eintritt von Substituenten in den Anthrachinonkern.

Die Sulfogruppe tritt hier fast ausnahmslos⁸⁾ in die β -Stellung; läßt man aber die Sulfurierung bei Gegenwart von Quecksilber⁹⁾ vor sich gehen, so findet der Eintritt der Sulfogruppe in α -Stellung statt, unter intermediärer Bildung von α -Mercuroanthrachinon¹⁰⁾.

Siehe hierüber: Iljinsky, B. **36**, 4194 (1903). — Schmidt, B. **37**, 66 (1904). — DRP. 149 801 (1904); 157 123 (1904); 170 329 (1906). — DPA. W. 24 756 (1905); 23 785 (1906); 23 786 (1906).

Nach Roux und Martinet¹¹⁾ erhält man ohne Katalysator (fast) keine α -Säure, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur Sulfurierung und Umlagerung mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Das Quecksilber setzt die Sulfurierungstemperatur herab, ohne die Umlagerungsgeschwindigkeit zu beeinflussen. Bei hoher Temperatur erhält man daher auch bei Gegenwart von Quecksilber reichlich β -Sulfosäure.

Die übrigen Substituenten treten fast nur in die α -Stellungen¹²⁾.

Erleichterung der Abspaltung von Sulfogruppen durch Quecksilberzusatz: DRP. 160 104 (1905).

¹⁾ DRP. 100 417 (1899). ²⁾ DRP. 40 571 (1885).

³⁾ Cleve, B. **19**, 2179 (1886); **21**, 3264, 3271 (1888). — DRP. 27 346 (1883); 45 776 (1888); 56 058 (1891); 61 174 (1892); 70 857 (1893); 75 432 (1894); 82 563 (1895).

⁴⁾ DRP. 67 017 (1893); 70 019 (1893); 85 058 (1895).

⁵⁾ DRP. 45 776 (1888). — Schultz, B. **23**, 77 (1890). ⁶⁾ DRP. 65 997 (1892).

⁷⁾ Friedländer und Kielbasinski, B. **29**, 1982 (1896).

⁸⁾ α -Oxyanthrachinon liefert eine $\alpha\beta$ -Disulfosäure, Anthrarufin eine $\alpha\alpha\beta\beta$ -Tetra-sulfosäure DRP. 141 296 (1903). — Geringe Mengen von α -Sulfosäuren entstehen 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⁾ C. r. **172**, 385 (1921).

¹²⁾ Roemer, B. **15**, 1787 (1882). — Liebermann, B. **16**, 54 (1883).

Sachverzeichnis.

Ac. = Acylierung. — Acet. = Acetylierung. — Alk. = Alkylierung. — An. = Analyse. — B. = Bildung. — Best. = Bestimmung. — D. = Darstellung. — El.-An. = Elementaranalyse. — Entf. = Entfernung. — Gefr. = Gefrierpunktsbestimmung. — K. = Konstante. — Kal. = Kalischmelze. — Kr. = Krystallisationsmittel. — Lös. = Lösungsmittel. — Lösl. = Löslichkeit. — Nachw. = Nachweis. — Ox. = Oxydation. — Red = Reduktion. — Rein. = Reinigung. — Tr. = Trocknungsmittel. — Z. = Zinkstaubdestillation.

Ein Sternchen * nach einer Seitenzahl weist darauf hin, daß das Zitat unter den Anmerkungen zu suchen ist.

- | | | |
|--|---|--|
| <p>Abbau von Amidn 1013; — Aminosäuren 966, 969; — Carbonsäuren 506, 537ff.; — Eiweißkörpern 545; — heterocyclischen Ringen 482; — hydroaromat. Phenolen 481; — hydroar. Säuren 480; — Imiden 1019; — α-Ketonsäuren 866; — Methylketonen 474; — α-Oxysäuren 770; — Säurehydraziden 538; — ungesätt. Säuren 541; — Subst. m. 3fach. B. 500; — Terpenen 478; — Terpeneolen 481; — bei Acet. 665; — durch Ox. 461.</p> <p>Abietinsäure 18, 39, 528.</p> <p>Abnorme Absorption el. Schwingungen 655; — Dibenzolsulfonamide 928; — Neutralisationsphänomene 777, 988; — s. a. Pseudobasen, Pseudosäuren; — Reakt. v. Ammon.-Basen 987.</p> <p>Aboxydieren von Seitenketten 466, 467.</p> <p>Abpressen 56.</p> <p>Absaugen sied. Flüssigkeiten 41; — von Kryst. 56; — u. Abkühlen 40, 57.</p> <p>Abscheiden v. Aminosäuren 44, 967, 1015; — Aminos.-Est. 549, 749*; — Basen m. AgO 1046; — empfindl. Basen 44; — Kohlenw., Phenolen usw. m. Nitrov. 44; — s. a. Isolieren.</p> | <p>Absieben 14.</p> <p>Absolutwerden d. Alkohols 110*, 116, 171.</p> <p>Absorption el. Schwing. 655; — im Ultraviolett 655; — von Benzol 107, 844, 1042.</p> <p>Absorptionsapparate f. El.-An. 189, 204; — CO₂ 726; — n. Bärenfänger 239, 241; — Dennstedt 204; — Peligot 239; — Pregl 216; — Will-Varrentrapp 239; — s. a. Azotometer.</p> <p>Abspalten von Acetyl 417*, 922; — Alkylamin 996, 1003; — Ammoniak 979; — Carboxyl 722, 774, 1031; — CO 729; — Halogen 510; — NO₂ 950; — Seitenketten 723; — Sulfogruppe 535, 1146f. — S. a. Verseifen.</p> <p>Acenaphthen 46, 485*, 824.</p> <p>Acenaphthylen 485*.</p> <p>Acetale, B. 82; — Kr. 36; — D. 116, 782ff.</p> <p>Acetalisieren 493.</p> <p>Acetaldehyd 644; — Oxim 802.</p> <p>Acetamid, Kr. 31.</p> <p>Acetanilid 921*, 922, 1085.</p> <p>Acetantranilsäure 470.</p> <p>Acetbromphenylhydrazid 789.</p> <p>Acetessigsäure 723.</p> <p>Acetessigsäureester 824, 827, 853*. — Enolis. 124, 645; — Oximier. 804; — u. Br 648; — u. Oxime 808; — u. Ozon 652.</p> | <p>Acethäminamyläther 904.</p> <p>β-Acetobromglucose 51.</p> <p>β-Acetochlorgalactose 121.</p> <p>β-Acetochlorglucose 659.</p> <p>β-Acetodiphosphorige Säure 350.</p> <p>Acetol = Oxyaceton.</p> <p>Acetolyse 657, 665.</p> <p>Acetomercuriverbdgn. 1125.</p> <p>Aceton 826f., 835; — Acetalis. 783; — Best. 475f., 829; — Farbenreakt. 935; — Kr. 25, 42, 497, 1105; — Nachweis 474; — Rein. 25; — Lös. f. KMnO₄ 463, 493, 539, 1099; — f. Nitrolsäuren 1077; — f. Benzoyl. 684*, 686; — f. Hal. Best. 268; — Dimethylsulfat u. Halogenalk. 753; — Vers. 671, 674f. — Vbdg. m. NaJ 25; — Hydrazon 786*; — Oxim 808; — Semicarbazon 810f.</p> <p>Acetondicarbonsäureester 747.</p> <p>Acetondioxalsäureester 120.</p> <p>Acetonitril 753.</p> <p>Acetonoxalsäureester 784.</p> <p>Acetonylaceton 102.</p> <p>Acetophenon 48, 824; — Oxim 807.</p> <p>Acetophenone 516.</p> <p>Acetolluid 856.</p> <p>Acetyl, Absp. 417*, 922; — Best. 670 ff.; — Nachw. 670; — Verdräng. 22, 754, 925; — Wand. 922, 925; — Untersch. O- u. N-Ac. 925.</p> <p>Acetylaceton 651, 859.</p> |
|--|---|--|

- Acetylaminooxyanthra-
chinon 122.
Acetyläthylquercetin 898.
Acetylbromid 981.
Acetylcellulose 31.
Acetylchlorid Filtr. 53; — Kr.
31; — Rein. 31, 659*; — u.
Amine 919; — Enole 646;
— Hydroxyl 659; — Iso-
nitrok. 1078; — γ -Ketonss.
869; — Synaldoxime 1070;
— tert. Alk. 609, 658; — f.
Beckmannsche Uml.
1072.
Acetylderivate, gefärbte 4; —
Isol. 669.
Acetyldibenzoylmethan 124,
650, 654, 736.
Acetyldioxyppyridin 671.
Acetylen, Entf. 111; — Best.
115; — Nachw. 1137.
Acetylderivate, Reakt. 1137;
— Best. 1139; — u. aliph.
Diaz. 1022.
Acetyltetrachlorid = Tetra-
chloräthan.
Acetylfluorid 335.
Acetylgallussäuren 683
Acetylgerbsäuren 681.
Acetylglykol 671.
Acetylgruppen, unverseifb.
923.
Acetylierung v. Amin. 919;
— Hydrazovbdg. 1055; —
Hydroxyl 39, 658, 687*; —
Oximen 1069; — m. Essig-
ester 922; — z. Rein. 44; —
Geschwind. abh. v. Lös.
663; — Beschleun. d. Kat.
921; — oxydierende 465;
— reduzierende 519, 922;
— v. Nitrovbdg. 522.
Acetylingweiß 521.
Acetylkomenaminsäureester
618. [520.
Acetylleukoanthraflavinsäure
Acetylopiansäure 666.
Acetylphenylendiamin 974.
Acetylphenylhydrazid 1048.
Acetylphenylhydrazin 785,
863, 923.
Acetylschwefelsäure 665.
Acetylsemicarbazid 813*.
Acetylsuperoxyd 1089.
Acetylterebinsäureester 671.
Acetyltetransäurederivate
715*.
Acetyltribromphenol 679.
Acetyltrioxybenzole 670.
Acetyltriphenylcarbinol 669,
671.
Acetylvanillin 663.
Aci-Formen d. Nitrophenole
3*.
- Acidität d. Aminosäuren 716;
— v. Oxyssäuren 774; — v.
Phenolen 638.
Acridin 488.
Acridiniumbasen 40.
Acridon 482, 527.
Acridonsulfosäure, Ba-Salz 18.
Acrolein 1114; — Acetal 496.
 α -Acrose 519.
 α -Acrosone 519.
Acrylsäure 1007, 1118, 1123f.;
— Ester 541, 1119.
Acyl, Wand. 925; s. a. Acetyl.
Acylazoaryle 1082.
Acylierung v. Amin. 919, 977;
— Aminoss. 969; — Hydr-
oxyl 656; — erzwungene,
656; s. a. Acetylierung,
Benzoylierung usw.
Acylphenylhydrazide 1048.
Acylschwefelsäuren 748.
Addukte 14*, 20, 46.
Additionsmethode 681.
Additionsreaktionen d. Alde-
hyde 827; — Alkylenoxyde
913; — Säureanhydride 767;
— unges. Subst. 1101.
Adenin 934.
Adipinsäuren 733.
Adrenalin 924.
Adsorption 4.
Aktiver Sauerstoff, Best.
1089ff.; — Wasserstoff,
Best. 712.
Aktivierung von Phenyliso-
cyanat 705; — von Sauer-
stoff 824.
Alanin 550, 552, 926, 942,
967f.
Alaunwasser 16.
Albargin 373.
Albumosen 1009.
Aldamine 30.
Aldehydalkohole s. Aldosen,
Aldol.
Aldehydammoniak 802, 830;
— u. Senföle 1095.
Aldehyde, Acetal. 782f.; —
Add. Reakt. 827; — Best.
829, 835, 847; — Titr. 737;
— B. 495; — Farbenr.
825ff.; — Kond. Reakt.
830ff., 836ff.; — Nachw.
791, 824; — Ox. 472, 513,
825, 878; — Red. 517, 531,
832; — Rein. 45; — Silber-
spiegelreakt. 824f.; — Tr.
112; — Enol. 542; — O-
Akt. 824; — Acetalb. 657;
— u. Amine 982; — o-Di-
amine 970; — Naphthionat
830; — Nitroparaff. 913;
— Nitrovbdg. 45, 913; —
Semicarbazid 813.
- Aldehydgruppe, Schützen
493.
Aldehydine 971.
o-Aldehydo-p-Oxybenzoe-
säure 618.
o-Aldehydosalicylsäure 513.
Aldehydsäuren 472, 513; —
Ester 750.
Aldol 475.
Aldolkondensation 830ff.; —
d. Methyl-Pyridine u. Chi-
noline 1141.
Aldonsäuren 875.
Aldosen, Absch. 58, 819; —
Best. 875, 878; — neb. Ke-
tosen 875; — Nachw. 878; —
u. Methylphenylhydrazin
1003; — Oxime, B. 642; —
D. 802ff. —; Konf. Best.
1069.
Aldoside 884ff.
Aldoximsäuren 805.
Alizarin Alk. 634; — B. 507;
— Red. 531*; — Rein. 29;
— Z. 524, 527.
Alizarinäther, Vers. 636.
Alizarindirektviolett 1039.
Alizarinstellung 641.
Alkaliblau 735.
Alkalien, konz., Einfl. a. Ox.
Verl. 463, 468; — u. 1,2-Di-
ketone 858.
Alkalischemelze s. Kalischm.
Alkaliunlösliche Phenole
638ff.
Alkaloide 1048; — Entf. 6;
— Red. 1114; — Silber-
spiegelr. 825; — Spalt. d.
Essigs.-Anh. 664; — FeCl₃-
Salze 963; — Methylender.
907.
Alkamin 521.
Alkine 1141.
Alkohol, absol. D. 673; —
abs. Werden 110*, 116,
171; — Alkalihalt., Kr.
1029; — Add. a. Doppelb.
1118ff.; — Best. 61, 696;
— Entf. 23, 107f.; — Lös.
648; — Ident. 474, 690; —
Rein. 673; — Kr. 21; —
Tr. 110f., 116, 673; — u.
3f. Bdg. 1139; — f. alk.
Lauge D. 673; — u. Na
515; — u. Oxime 808.
Alkoholate 608ff.
Alkoholdampfdestillation 98,
102.
Alkohole, Dd. 396*, 613; —
Est.-Gesch. 610ff.; — Kr. 20;
— Kryosk. 612; — Mol. G.
Best. 671, 689; — Nachw.
a. Allophanate 708; — Ox.
471; — unges. Ox. 492; —

- Red. 516*; — Rein. d. Urethane 705; — Tr. 110f.; 116; — Untersch. 514; — Vbdg. m. CaCl_2 44, 112, 613; — d. Wachsart. 605, 610; — u. Ozon 472; — Primäre, Best. 169, 603ff., 696f.; — Reakt. 601ff.; — Sekundäre, Reakt. 602, 606f.; — Tertiäre, Reakt. 607ff., 658, 666, 668f., 689; — Acet. 659; — Ath. 22; — Dd. 396*; — s. a. Carbinole; — Einwertige, weit. Reakt. 609ff.; — Mehrwertige 614; — Ident. 690f., 706.
- Alkoholhydroxylzahl 772.
- Alkoholische Lauge s. Lauge, alkoholische.
- Salzsäure s. Salzsäure, alkoholische.
- Schwefelsäure s. Schwefelsäure, alkoholische.
- Alkyl am Stickstoff s. Methylimid.
- Alkylamine, Konstanten 997.
- Alkylacetessigeste 647.
- Alkylammoniumhydrate 987, 1007f.
- Alkylcarbonamidobenzylaniline 1011.
- Alkylchinoliniumhydrate 990.
- Alkylchlorophyll 22.
- Alkylene 608, 666; — s. a. unges. Kohlenw.
- Alkylenoxyde 909ff.
- Alkylfluorindine 924.
- Alkylidendimethylhydroresorcine 839.
- Alkylierung v. Aminen 983ff. — Carbinol. 40, 630; — Oxim. 1073; — Phenol. 630ff.; — Zuckerart. 631*, 633; — z. „Schützen“ 468; — katalyt. 635; — reduz. 523.
- Alkylindolcarbonsäuren 1050.
- Alkyl-naphthochinoline 836.
- Alkyl-naphthocinchoninsäuren 836.
- Alkylphloroglucine 633.
- Alkylpyridiniumhydrate 990.
- Alkylpyridone 807.
- Alkylschwefelsäuren 606; — Salze f. Est. 751.
- Allantoin 7*.
- Allelotropie 645.
- Allokaffursäure 630.
- Allophansäureester 701, 708, 932.
- Alloxan 828.
- Allylalkohol, B. 1114; — Jodadd. 1130; — Kr. 23.
- Allylamin 496.
- Allylessigsäure 1120.
- Allylgruppe, Reakt. 1124f.; — Red. 1106*; — Umlag. in Propenyl 13*, 1124; — Untersch. v. Propenyl 45, 1124f.
- Allylketone 809.
- Allylpropylamin 1118.
- Allylsenföl 971.
- Allylsulfid 303.
- Alolin 16, 39.
- Aluminium, Best. 305; — f. D. v. Tonerde 8; — z. Red. 522, 525, 527*; — z. Verhüt. v. Ox. 33*.
- Aluminiumalkoholate 112, 114, 832.
- Aluminiumamalgam 8, 13, 111, 114, 499, 518, 535, 788, 1075, 1108; — D. 111.
- Aluminiumbronze 522.
- Aluminiumchlorid z. Rein. 13; — Vers. 635, 910.
- Aluminiumhydroxyd z. Klär. 11.
- Aluminiumoxyd Tr. 110.
- Aluminiumphenyl 210.
- Aluminiumpropyl 305.
- Aluminiumsulfat 11, 464; — f. Est. 749; — Kat. 1125.
- Amalgam s. b. d. einz. Metallen.
- Ameisensäure 771, 1058; — Dest. 62; — Est. 577; — Kr. 29; — Nachw. 567ff.; — Rein. 291; — Tr. 189; — Zers. 593*.
- Cu-Salz 250*; — Na-Salz 511; — Pb-Salz 568; — Ester 44*; — u. Methylketone 850.
- Amidchloride 1017.
- Amide = Säureamide.
- Amidosäuren 1019; — Ester 1019.
- Amidoxime 991.
- Amine, Absch. 1015; — Rein. 12; — ar., saure Sulf. f. Acet. 666; — Silberpiegel. 825; — Titr. 945; u. Doppelb. 1122; — d. Pyridinreihe 955, 962, 1014. s. a. Aminogruppe.
- Aminoacetaldehyd 496, 962.
- Aminoaldehyde 496.
- Aminoalkohole 925; — Überf. in Nitrile 938.
- Aminoazobenzol 822, 918, 920. — Titr. 946*.
- Aminoazoverbindungen 955, 1030; — Titr. 945.
- Aminobenzaldehyd 644.
- Aminobenzamide 953.
- Aminobenzoesäuren 18, 799, 965.
- Aminobenzophenon 1015.
- Aminobenzylamin 935.
- Aminobromchinolin 950.
- Aminobuttersäuren 963f.
- Aminocampholsäure 10.
- Aminocaprinsäure 501.
- Aminocarbinole 120.
- Aminochinoline 955f.
- Aminochinolin-carbonsäuren 716.
- Aminocrotonsäureester 120, 921.
- Aminocyclohepten 1017.
- Aminodiarylarinsäuren, Titr. 947.
- Aminodiäthylphthalid 1060.
- Aminodimethylanilin 821.
- Aminodinitrophenylarinsäure 954.
- Aminodinitrophenylarinsäure 954.
- Aminodiphenylamin 1039.
- Aminofuran 951.
- Aminogruppe 641; — Best. 712, 938, 945; — Bewegl. 1142; — Nachw. 915; — Ers. d. H 1027; — primäre 915; — Best. 919, 938, 969; — Nachw. 915ff., 934; — Furoyl. 926; — sekundäre, Best. 977; — Nachw. 975; — Nitroxydr. 839*.
- tertiäre 979; — u. Enole 646*.
- Aminoguanidin u. Carboxylvbg. 818, 858, 864.
- Aminoguanidinnitrat, Pikrat 818.
- Aminoguanidinsalze, D. 818f.
- Aminohydrazoverbdgn. 1057.
- Aminoisobuttersäure 924.
- Aminoisochinolin-carbonsäuren 716.
- Aminoisonicotinsäure 970.
- Aminoisovaleriansäure 964.
- Aminoketone 925.
- Aminolutidindicarbonsäure 970.
- Aminomercaptane 922, 952.
- Aminomethoxybenzaldehyd 1025*.
- Aminonaphthol 924, 1146.
- Aminonaphtholdisulfosäure 536, 627.
- Aminonaphtholmethyläther 1026.
- Aminonaphtholsulfosäuren 509, 627. — Titr. 946*.
- Aminonicotinsäuren 969f.
- Aminonitrodichlorbenzol 49.
- Aminonitronicotinsäure 970.

- Aminoxypropionsäure = Serin.
 Aminoxyvaleriansäure 964.
 Aminophenole 915, 925*, 931, 952, 1027.
 Aminophenylarsinsäure 1028.
 Aminophenylchinolin 470.
 Aminopicolinsäure 970.
 Aminopyridine 955f., 962, 1014.
 Aminopyridincarbonsäuren 716.
 Aminopyrrole 951.
 Aminosoreindimethyläther 923.
 Aminosafuranone 805.
 Aminosalicylaldehyd 1082.
 Aminosäuren, Abbau 966, 969; — Acet. 921; — Acidität 716; — Benzoyl. 925; — Diaz. 949; — Est. 40, 719; — Extr. 65, 551*; — Furoyl. 926; — Isol. 44, 967, 1015; — Geschmack 964; — Titr. 717, 968; — u. Halogenalkyl 754; — u. Phenylisocyanat 931; — u. Pikrolonsäure 960; — u. Sulfochloride 928ff.
 — aliphatische, Reakt. 716; 963ff.; — Trenn. 545ff., 551ff., 967.
 — aromatische, Reakt. 716; — Est. 747; — Titr. 716ff; 968.
 — d. Pyridinreihe 969.
 — hydrierte 965.
 Aminosäureanhydride 969.
 Aminosäureester, Frakt. 545; — Isol. 749*; — Titr. 945; — Pikrate 966; — u. Naphthalinsulfochlorid 930.
 Aminosäuresalze 734, 963.
 Aminostilben 918.
 Aminosulfosäuren 716*, 920; — Diaz. 949.
 Aminotetralolcarbonsäure 716*.
 Aminothiobiazole 951.
 Aminothiophen 951.
 Aminovalerianaldehyd 835.
 Aminovaleriansäure 550, 553ff., 963.
 Aminowasserstoffe, Best. 982.
 Aminozimtsäuren 658, 1028.
 Aminozucker 931.
 Aminperoxyde 1090.
 Ammoniak, flüss. 20, 263, 675; — Absp. a. Imiden 979; — u. Aldehyde 584, 830; — s. a. Aldehydammoniak; — u. Alkylenoxyde 913; — u. Doppelbdg. 1122; — u. Ester 722; — u. Ketone 830; — u. Lactone 777; — u. Säureimide 1018; — z. Absch. Aminos. Est. 549; — z. Vers. 675.
 Ammoniakmethode 738.
 Ammoniakreaktion 646.
 Ammoniakwasser Kr. 17, 66, 566.
 Ammoniumbasen 987; — Best. 990.
 Ammoniumchlorid = Salmiak.
 Ammoniummetapurpurat 224*.
 Ammoniummolybdat u. Phenole 640*.
 Ammoniumnitrat, Kat. 783.
 Ammoniumpersulfat 491*, 614.
 Ammoniumsalze, Beständ. 44. — Titr. 969; — d. Sulfosäuren, trockn. Dest. 536; — v. Fettss., Abbau 542; — v. Sulfoss. 536. z. Bas. Best. 734.
 Ammoniumsulfat 738. — Kat. 783.
 Ammoniumsulfid z. Rein 1030.
 Amygdalin 886, 888.
 Amylal 36.
 Amylalkohol Est. Gesch. 611. — Extr. 48, 64; — Kr. 22. — Lös. 735, 756, 844, 1102; — Rein. 22; — Tr. 116; — z. Red. 516, 1074*, 1107; — z. Wasserbest. 116; — u. Oxime 808.
 Amyläther 709, 712, 756, 772.
 Amylbromid 28, 523.
 Amylbutyrolacton 775.
 Amylene 1118*.
 Amylene 1118*.
 Amylenhydrat 668.
 Amyljodid 904.
 Amylnitrit 620, 850*, 851, 1027, 1057, 1104; — z. Diaz. 949.
 Amyloxanthranol 523.
 Amyloxydgruppe, Best. 904.
 Amylphenylhydrazin 794.
 Amylschwefelsäure 18, 22.
 Anethol 636.
 Angelikasäure 1119, 1123.
 Anhydride, B. b. Smp.-Best. 839; — gemischte 658, 698, 703; — Smp. 141*.
 Anhydrobasen 970.
 Anhydroisatinanthranilid 33.
 Anhydroverbindungen 952, 970.
 Anile 123.
 Anilide = Säureanilide.
 Anilin, Acet. 921*; — Best. 946; — Dest. 100; — Kr. 34; — Rein. 34; — z. Vers. 675; — u. Doppelb. 1120f.; — u. Essigester 932; — u. ung. Lactone 780; — u. Oxime 808; — u. Säureanhydride 768; — u. Semicarbazone 815; — Chlorhydrat 650; — z. Vers. 635; — Salze v. Sulfoss. 536.
 Anilin, Benzolsulfoder. 928.
 Anilinfettsäureanilide 1120f.
 Anilinschwarz 228.
 Anilsäuren 123.
 Anisaldehyd 629.
 Anisidin 1027.
 Anisoin 529; — Methyläther 529.
 Anisol 35, 525, 635*, 636, 709*.
 Anisoylterephthalsäureester 140*.
 Anissäure 18; — Chlorid 688, 691.
 Anisylidenbisacetessigester 865.
 Anisylzimtsäuren 639.
 Anogon 361.
 Anregen d. Kryst. 50; — s. a. Impfen.
 Anthocyane 20, 48.
 Anthocyanidine 48, 65.
 Anthocyanine 65.
 Anthracen 20, 34f., 45, 465*, 530*, 577.
 Anthracenderivate, N-Best. 228.
 Anthrachinon Best. 578; — B. 488, 578; — Red. 522, 525, 531; — Rein. 12*; — Spalt. 514; — Umkr. 33; — Z. 527; — u. Phenylhydrazin 787, 862f.
 Anthrachinonacridone 34.
 Anthrachinonazhydrin 33.
 Anthrachinonazin 33f.
 Anthrachinoncarbonsäure 527.
 Anthrachinonitrile 33, 510.
 Anthrachinonreihe, Red. Acet. 519ff.; — Red. Alk. 523; — Subst. Reg. 1147.
 Anthrachinonsulfosäure 1147; — Chlorid 929; — D. 930.
 Anthrachrysonderivate 33.
 Anthradichion 1090.
 Anthradione 629.
 Anthraflavinsäure 520.
 Anthramine 915, 950*.
 Anthranil 978.
 Anthranilsäure 947, 953, 964, 1019; — Ester, Best. 969.

- Anthranol 33, 851, 862f.; —
 u. Brom 648; — Acetat
 465*.
 Anthranoylanthranilsäure 18,
 954.
 Anthrarufin 1147*.
 Anthrimide 33*.
 Anthrol 629, 631; — Äther
 631.
 Anthron 33, 862f.
 Antimon, Best. 306.
 Antimonäthyl 306.
 Antimonfluorür 640.
 Antimonigsäureester 307.
 Antimonoxyd 196, 338.
 Antimonpentachlorid-Vbdg.
 El.-An. 196, 306.
 Antimonsalze u. o-Dioxyben-
 zole 640.
 Antimontribromid 1103.
 Antimontrichlorid 635, 640.
 Antipyrin 527f.
 Antipyrincernitrat 328*.
 Antipyrindiazoniumsalze 951.
 Antipyrinerbiumnitrat 333.
 Antipyrinlanthannitrat 343.
 Antipyrinsamariumnitrat
 364.
 Antipyrinselenide 367.
 Antipyrinthornitrat 378.
 Antipyrinzirkonnitrat 385.
 Äpfelsäure 475, 593.
 Apiolsäure 906.
 Apiose 881*.
 Apophyllensäure 121, 1007;
 — Ag-Salz 734.
 Apparat von Andrews 75.
 — Anschütz u. Schultz
 125.
 — Arctowski 59.
 — Backer 138.
 — Bamberger 894.
 — Barlow 296.
 — Baumann u. Fromm
 411.
 — Baumann u. Kux 742.
 — Baxter 57.
 — Beckmann 406, 417,
 420, 423f., 435ff., 445,
 448.
 — Beckmann u. Liesche
 450.
 — Beckmann u. Paul 56.
 — Bedford 1132.
 — Benedikt u. Grüssner
 894.
 — Berl u. Innes 209.
 — Berzelius 185.
 — Bistrzycki u. Siemi-
 radski 730.
 — Bleier u. Kohn 402.
 — Bogdány 271.
 — Brach 799*.
 — Bredt 81.
 Apparat v. Bredt u. vander
 Maaren - Jansen 82.
 — Brühl 41, 59.
 — A. u. P. Buisine 604.
 — Bunte 147.
 — Burstyn 81.
 — Christomanos 136.
 — Clauser 1063, 1065.
 — Crossley u. Renouf
 1127.
 — Curtius 1023.
 — Daniel u. Nierenstein
 699.
 — Davis 104.
 — De Koningk 1132.
 — Delbridge 106.
 — Dennstedt 191.
 — Desaga 81*.
 — Diels 84.
 — Diepolder 61.
 — Doht 64.
 — Donau 276ff.
 — Drucker 442.
 — Edlbacher 1004ff.
 — Ehmann 905.
 — Eijkman 412.
 — Erdmann 701.
 — Erdmann u. Marchand
 187.
 — Fincke 573.
 — E. Fischer 53.
 — Franck 1116.
 — Franzen u. Greve 575.
 — Freyssmuth 64.
 — Fritsch 23*.
 — Fuchs 739f.
 — Funcke 580.
 — Gallenkamp 102.
 — Gay-Lussac u. The-
 nard 184.
 — Göckel 162.
 — Haak 66.
 — Haehn 81.
 — Harries 497.
 — Harries u. Haarmann
 100.
 — Hartley, Campbell u.
 Poole 762.
 — Heizmann 98.
 — Hell 604.
 — Hempel 73.
 — Hertkorn 59.
 — Herzig 895.
 — Herzig u. Hans Meyer
 998, 1000.
 — Hess 187.
 — Hodgkinson 137.
 — Hofmann 96.
 — Holde 64.
 — Hopkins 161.
 — Hunter u. Edwards
 741.
 — Jackson u. Zanetti 66*.
 — Kahlbaum 73, 75, 77.
 Apparat von Kaufler 1087.
 — Kaufler u. Smith 844.
 — Kempf 62, 68*.
 — Kenrik 166.
 — Kirpal u. Bühn 904.
 — Kjeldahl 241.
 — Klein 943.
 — Klemenc 1034.
 — Kopfer 201.
 — Krafft 75.
 — Kuhara u. Chikachigé
 134.
 — Kumagawa u. Suto 66*.
 — Kutscher u. Otori 137.
 — Kutscheru. Steudel 168.
 — Landolt 59, 96.
 — Landsberger 428.
 — Landsiedl 66*, 126.
 — Lassar - Cohn 98.
 — Lauk 92.
 — Lavoisier 183.
 — Lefèvre 726.
 — Lehner 433.
 — Liebermann 504.
 — Liebig 186.
 — Linnemann 73.
 — Löwe 136.
 — Ludlam u. Young 432.
 — Ludwig 106.
 — Maler 136.
 — Maquenne 138.
 — McCoy 431.
 — Medicus 66*.
 — Mehner 1032.
 — Meslans 335.
 — Hans Meyer 895, 904f.
 — L. Meyer 59.
 — V. Meyer 103, 395.
 — Morse u. Keißer 1131
 — Müller 499, 1024.
 — Nierenstein u. Spiers
 712.
 — Noyes 159.
 — Olberg 128.
 — Oppé 1025.
 — Ostwald 159.
 — Paal 1111.
 — Paul 764.
 — Paul u. Schantz 142.
 — Pauly u. Neukam 89.
 — Pawlewski 143.
 — Péligot 239.
 — Piccard 128.
 — Pozzi - Escot 98.
 — Pregl 905.
 — Radolesku 54.
 — Remsen u. Reid 1013.
 — Rice 163.
 — Richards 56.
 — Riiber 59f.
 — Rinne 53*.
 — Roth 126.
 — Rothmund u. Burg-
 staller 499*.

- Apparat v. Rüdorff 164.
 -- Schaefer 298.
 -- Schenk 293.
 -- Schröder 161.
 - Schryver 621.
 - Schwinger 130.
 -- Serger 40.
 -- Skita 1115.
 -- Skraup 80.
 -- van Slyke 562, 941.
 -- Soxhlet 6, 66, 248.
 -- Staněk 939.
 -- Stark 1111.
 -- Staudinger u. Kon 727.
 -- Staudinger u. Gaule 1024.
 -- Steinkopf 53.
 -- Stephani u. Böcker 70.
 -- Stock 132.
 -- Storch - Habermann - Zulkowsky 105.
 -- Strache 842.
 -- Stritar 52, 895.
 -- Tarugi u. Bianchi 295.
 -- Taus u. Putnokoy 490.
 -- Thar 66*.
 -- H. Thiele 139.
 -- J. Thiele 127.
 -- Thoms 71.
 -- Timmermans 171.
 -- Tolmacz 70.
 -- Traube 854.
 -- Trevor 167.
 -- Tschugaeff u. Chlopin 164.
 -- Tschugaeff u. Zerewitinoff 709.
 -- Turner u. Pollard 435.
 -- Volhard 57.
 -- Vollrath 67.
 -- Warren 66.
 -- Welde 100.
 -- Wenzel 110, 680, 682*.
 -- Will 68.
 -- Willstätter u. Cramer 1042.
 -- Wislicenus 386.
 -- Wohlu. Losanitsch 88.
 -- Wolf 136.
 -- Wörner 66*.
 -- Youngu. Caudwell 229.
 -- Zeisel 893.
 -- Zeisel u. Fanto 904.
 -- Zelmanowitz 69.
 -- Zerewitinoff 709.
 Araban 882.
 Arabinose 588, 590f., 789, 874, 880f.; — Best. 872; — Ox. 876.
 Arabonsäure 876.
 Aräopyknometer 175.
 Arbutin 888.
 Arecaidin 1006.
 Arecain 996.
 Arginase 562.
 Arginin 560, 942, 967; — Best. u. Isol. 562.
 Argonin 373.
 Aribin 131.
 Arsacetin 313.
 Arsanilsäuren, Titr. 969.
 Arsen, Best. 288, 307; — Nachw. u. Best. v. Spur. 315.
 Arsenäthyl 308.
 Arsenchlorür 976.
 Arsenige Säure 228, 900; — Anh. 670, 1053.
 Arsenmethylsulfid 308.
 Arsenoxyde 315.
 Arsenpillen 314.
 Arsensäure, Best. 310, 1053; — u. Phenylhydrazin 1053.
 Arsine, primäre 308.
 Arsoniumbasen, Pt-Salze 356.
 Arylstibinoxyde 307.
 Arylsulfinsäure, Diazosalze 1032.
 Asche, Best. 386; — Fe 332.
 Aschehaltige Subst., El.-An. 195.
 Äsculetin 888.
 Äsculin 888.
 Asparagin 926, 943.
 Asparaginderivate 717, 964.
 Asparaginsäure 547, 558, 942, 964; — Ester 547; — Pb-Salz 966.
 Aspergillus niger 889.
 Assoziation 416, 612.
 Asymmetrisches C-Atom, hydroxyltrag. 655.
 Äthan, Best. 768, 914.
 Äthanhexacarbonsäureester 722*.
 Äthyldiparatolyltriaminotoluol 51.
 Äther 23; — Benzoyl. 687; — Entf. 107; — Spalt. 657, 909f.; s. a. Äthyläther.
 Äther-Salzsäure 24.
 Ätherdampfdestillation 98, 102.
 Ätherester, An. 903.
 Ätherifizieren d. Carbinole 40, 630.
 — d. Phenole 628.
 Ätherische Öle 638, 667, 826.
 Äthoxybenzalresacetonphenonäther 638.
 Äthoxyl, Absp. b. Acet. 658; — Best. 901; — Nachw. 891.
 Äthoxyleukomalachitgrün 636.
 Äthoxyphenylisocyanat 705.
 Äthyl, and. reakt. als Methyl 721f.
 Äthylacetanilid 51.
 Äthylamin 997.
 Äthyläther, Entf. 107; — Entpolymer. Wirk. 24; — Kr. 23; — Rein. 23; — Spalt. 657, 909; — Tr. 24; — Verd. 753; — u. Oxime 808.
 Äthylbenzol 1108.
 Äthylbenzoylacetone 784.
 Äthylbutylketone 25.
 Äthylcarbitiosäures Pb 320.
 Äthylcarbylamin 996.
 Äthylchinolin 470.
 Äthyl-dimethylamin 998.
 Äthylenäther 640.
 Äthylenblau 522.
 Äthylenbromid 727; — Kr. 28; — Rein. 14; — u. Oxime 808.
 Äthylenchlorhydrin 182.
 Äthylenglykol 808.
 Äthylenjodid 28.
 Äthylenoxyde 910f.; — s. a. Alkylenoxyde.
 Äthylenozonid 198.
 Äthylfluorid 335.
 Äthylidenmalonsäureester 1120.
 Äthylidenpropionsäuredibromid 51.
 Äthylimidgruppe, Best. 1003; — Nachw. 996ff.
 Äthylketone 768.
 Äthylmagnesiumbromid 914*
 Äthylmagnesiumjodid 709*.
 Äthylnitrit 28, 487, 620, 1104.
 Äthylnitrolsäure 892.
 Äthylorange 735, 945.
 Äthylphenylhydrazin 794.
 Äthylphenylketone 475*.
 Äthylphenylurethan 891.
 Äthylpyrrrol 1001.
 Äthylschwefelsäure, K-Salz 751; — Chlorid 511.
 Äthylsuperoxyd 24.
 Äthyltetrahydrochinolin 1048.
 Ätioporphyrin 47.
 Atophan 470.
 Atoxyl 313.
 Atropasäure 1106.
 Aufbewahren lichtempfindl. Subst. 4; — selbstzers. Oxime 805.
 Auflockernde Wirk. v. Substit. a. Halogen 537; — v. Kat. 537.
 Auflösungs-geschwindigkeit 158*, 161.
 Aufschäumungspunkt 122.
 Aufschließen 361, 381, 386.
 Aufspaltung von acyclischen Äthern 657, 909f.; — Be-

- tainen 1006; — cyclischen Ketonen 513; — cycl. Oxiden 514, 910; — hydr. Kohlenw. 1105; — Imidazolonen 924; — Lactonen 775f.; — Phenolbetainen 1008; — s. a. Ringsprengung.
 Auraminbildung 774.
 Aurin 694.
 Aurosalze 338.
 Ausfällen von Kr. 43; — Lactonen m. CO₂ 776; — Phenolen u. Säuren m. CO₂ 44, 639.
 Ausfrieren 26, 29, 32, 34, 40f., 50, 109; — u. Feucht. u. Luftabschluß 41.
 Auskrystallisieren 38.
 Aussalzen 6, 43, 63, 625, 685*.
 Ausschütteln 42, 63; — frakt. 65.
 Auswaschen 56.
 Autoklaven f. El.-An. 212.
 Automatische Verbrennung 207.
 Autoxydation v. Ald. 824*; — Ket. 826.
 Azelainketon 937.
 Azelainsäure 498.
 Azimide 955.
 Azimidoxyde 1037.
 Aziminoverbindungen 952, 1057.
 Azine 787*.
 Azonanilin 1043.
 Azobenzol, B. 525; — Kr. 35; — Pikrat 45.
 Azodiäthylphthalid 1060.
 Azofarbstoffe 625, 642f.; — B. 1030; — D. 946ff.
 Azogruppe, Best. 1040ff.; — Nachw. 1035.
 Azoimide 947, 1057.
 Azoimidmethode 947.
 Azomethan 192.
 Azomethine 851.
 Azoniumbasen 1050.
 Azophenol 1043.
 Azophorrot 624.
 Azotometer 225, 237, 245, 586f., 730, 742, 844.
 Azoverbindungen, N-Best. 242; — Red. 1035ff.; — s. a. Azogruppe.
 Azoxybenzol 525.
Bäder 78, 396, 454, 505, 605, 686, 902, 1024f.; — s. a. Luftbäder.
 Badflüssigkeiten 78, 103f., 124, 396, 727.
 Badtemperatur f. Smp. 122.
 Bajonettrohr 192.
 Bakterienkulturflüssigkeiten, Klär. 10.
 Bandrowskische Base 922.
 Barbitursäure 883; — D. 883*.
 Barium, Best. 317.
 Bariumalkoholate 608.
 Bariumcarbonat 508, 660, 738, 803.
 Bariumhydroxyd 11, 110, 504, 508, 549, 551, 660*, 673*; — z. Alk. 631; — z. Benzoyl. 923; — z. Vers. 636, 675, 682, 994, 1010f., 1016.
 Bariumnitrat 300.
 Bariumnitrit 937, 950.
 Bariumoxyd Tr. 106, 110, 709; — u. Alkoh. 608.
 Bariumpermanganat 462.
 Bariumpikrat 317*.
 Bariumsalze, S-halt. An. 300; — P-halt. An. 317; — z. Bas.-Best. 734.
 Bariumsulfid 564*.
 Bariumverbindungen d. Pentosen 884.
 Barytmethode 990.
 Basen, empf. Absch. 44; — Rein. 6.
 Basizitätsbestimmung a. Leitf. 757; — m. Salz. 733f. — d. Titr. 734ff.
 Bebirin 21, 39, 662.
 Beckmannsche Mischung 472, 1072; — Umlagerung 501, 806, 1015, **1071**, 1075.
 Behenolsäure 500.
 Behenoxylsäure 500.
 Beilsteinsche Probe 249.
 Beizenfarbstoffe 640f.
 Benetzbarkeit 676, 678, 718*.
 Benzalacetone 665*.
 Benzalacetophenon 654.
 Benzalbenzylphenylhydrazin 795.
 Benzalchlorid 267.
 Benzaldehyd 771, 779, 803, 827, 860; — Acetal. 783; — An. 251; — B. 492, 496, 632, 887; — Fluorreakt. 664; — Red. Acet. 519; — z. Spalt. v. Hydrazid. 769; — Hydrazonen 588, 590, 798; — Osazon. 874; — Semicarbazone. 815; — u. Methylengr. 848.
 Benzaldehydbisulfid 982.
 Benzaldehydphenylhydrazon 1048, 1054*.
 Benzalmalonsäureester 1118, 1120.
 Benzalphenalid 778.
 Benzalsemicarbazone 771.
 Benzamaron 865.
 Benzamid 819.
 Benzamidinchlorhydrat 855.
 Benzaurin 866.
 Benzamid 953, 1046.
 Benzbetaine 1007.
 Benzhydrazide 588f., 819f.
 Benzhydroxamsäure 1075.
 Benzhydrylessigcarbonsäure 658.
 Benzidin 918; — D. 1055f.; Benzindervative, gechlorte 35.
 Benzindisulfat, Diaz. 949.
 Benzidinumlagerung 1051, 1055.
 Benzil 529, 858.
 Benzilaldol 858.
 Benzildioxim 1074.
 Benzilosazon 857.
 Benzochinon 656, 665, 787, 793; — Best. 1090, 1092; — s. a. Chinone.
 Benzoesäure 44, 486, 489, 514, 515*, **578**, 720*, 724, 755; — Best. 693f.; — Entf. 685, 687; — f. Aschebest. 386; — f. Benzoyl. 688, 923; — Na-Salz 689, 694; — Cu-Salz 250*, 342.
 Benzoessäureanhydrid, B. 688; — f. Benzoyl. 689f., 923.
 Benzoessäureäthylester 14.
 Benzoessäurebenzylester 35.
 Benzoessäurederivate, Z. 529; — subst. f. Acyl. 690.
 Benzoessäureester, Rein. 14; — z. Rein. 44*; — f. Benzoyl. 686, **689**, **924**.
 Benzoessäureimid 1003.
 Benzoessäuremethylester 35.
 Benzoessäuresalze 18, 332; — Ag-Salz 728.
 Benzoin 529, 632, 858.
 Benzoingelb 675.
 Benzol, Best. 61; — B. 523; Entf. 107, 843f., 1042; — Extr. 756; — Ident. 578, — Kr. 32, 670; — Lös. 412, 685, 753, 921*; — Tr. 116; — u. Oxime 808.
 Benzolazoacetone 1048.
 Benzolazodiazobenzolchlorid 950.
 Benzolazoparaoxybenzoessäure 622*.
 Benzolcarbonsäuren, hydrierte, Dehydr. 480.
 Benzoldiazoniumchlorid und saur. Methylen 852, 860.
 Benzoldiazoniumsulfonat 951*.
 Benzoldicarbonsäuren s. Phthalsäuren.

- Benzolhexabromid 478.
 Benzolhomologe, Ox. 467f.
 Benzolhydrazoveratrol 1057.
 Benzolpolycarbonsäuren, Methylimide 1003.
 Benzolreihe, Subst. Reg. 1142.
 Benzolsulfinsäure 18, 665*, 666, 834; — u. Chinone 864.
 Benzolsulfinsäureanhydrid 107.
 Benzolsulfosäure 511ff.; — Smp. 137; — z. Est. 746*; — z. Vers. 677.
 Benzolsulfosäureamide 927.
 Benzolsulfosäureanhydrid 513.
 Benzolsulfosäurechlorid 691, 834, 924*, 927, 1072.
 Benzolsulfosäurederivate und KMnO_4 1100.
 Benzolsulfosäuresalze 18, 513.
 Benzoltetracarbonsäuren 580.
 Benzoltricarbonsäuren 579.
 Benzophenon 157, 514, 516, 527.
 Benzophenonchlorid 1096.
 Benzophenonderivate, Red. 516.
 Benzopurpurin 40.
 Benzopyranole 860.
 Benzoylaceton 651f., 654, 784.
 Benzoylacetophenon 859.
 Benzoylacrylsäure 1123.
 Benzoylameisensäure 720*, 867.
 Benzoylaminobenzoessäure 658.
 Benzoylaminooxybuttersäure 16.
 Benzoylanthransäure 954.
 Benzoylbenzoessäure 108, 514, 718*.
 Benzoylbenzoessäureamid 1015.
 Benzoylbromid 688, 981.
 Benzoylchlorid, Dest. m. Was-serd. 100; — Kr. 35; — Red. Wirk. 925; — z. Acet. 661, 684; — z. Benzoyl. 684ff., 921, 923.
 Benzoylcyclomethylhexanonoxim 51*.
 Benzoylderivate, An. 693; — anormale 925; — Rein. 685.
 Benzoyldihydromethylketolhydrazin 801.
 Benzoylessigester 651*, 652.
 Benzoylformoxim 1073.
 Benzoylgruppe, Absp. d. Phenylhydrazin 923; — Best. 693, 924*.
 Benzoylierung von Aminen 920; — m. Verd.-Mitt. 924; — v. Hydrazovbdg. 1055; — v. Hydroxyl 684ff.; — v. Oxim. 805; — z. Rein. 44, 805.
 Benzoyllysin 925.
 Benzoylmorphin 694.
 Benzoylornithin 925.
 Benzoyloxyacanthin 962.
 Benzoylphenylhydrazin 863, 923.
 Benzoylsalicylsäurebenzoessäureanhydrid 658*.
 Benzoalsuperoxyd 12.
 Benzoylthiophen 515*, 516.
 Benzoylnitrosamin 224*.
 Benzoylfhydroxamsäure 834.
 Benzylalkohol 602.
 Benzylalkoholorthocarbon-säure 775.
 Benzylamin 917, 928.
 Benzylaminderivate 981.
 Benzylarylnitrosoverbindun-gen hydroxylierte 1141.
 Benzylbenzoessäure 1111.
 Benzylbenzopyrazolon 1001.
 Benzylchlorid 512, 637, 794.
 Benzylecyanid 35, 852, 1017.
 Benzylderivate, An. 708.
 Benzylidenbisacetessigester 645, 865.
 Benzylisierung 637.
 Benzyljodid 1001; — D. 637.
 Benzylsenfö 916*.
 Benzylphenylhydrazin 588f., 793ff., 1054; — D. 794.
 Benzylphenylketon 475*.
 Benzylsulfosäure 512.
 Benzylsulfosäurechlorid 931.
 Berberin 483.
 Berberonsäure 597.
 Bergkork 7.
 Berlinerblaureaktion 222f., 581.
 Bernsteinsäure 580, 587, 593, 731, 733; — Ester 603.
 Beryllium, Best. 318.
 Berylliumacetylaceton 318.
 Berylliumalkyle 318.
 Betain 962.
 Betaine 551*, 715, 719, 754, 1006.
 Betaingruppe 1006.
 Beweglichkeit von Halogen 537, 1140.
 Bianthron 488.
 Bienenwachs 693*; — s. a. Wachs.
 Bilirubin 807.
 Bimsstein 7.
 Bindungswechsel b. Phenolen 633, 643.
 Biochemische Bestimmung v. Hexosen 884.
 — Spaltung von Polysaccha-riden u. Glucosiden 884ff.
 Biochemischer Abbau von Aminosäuren 969.
 — Nachweis von Glucosiden 884; — v. Zuckern 884.
 Biphenol 913.
 Biphenyläther 527*.
 Biphenylenhydrazin 796.
 Biphenylenoxyd 913.
 Bisbenzoylenamid 991.
 Bisdiazoessigsäure 723.
 Bisdiazotieren 949.
 Bisdimethylchromoncadmi-umjodidjodhydrat 107.
 Bisulfit u. Azovbdg. 1040; — u. Carbonylder. 827, 858; — u. cyclische Äther 910; — u. Doppelbind. 828, 1122; — u. dreifache Bind. 1138.
 Bisulfitverbindungen z. Oxim. 803.
 Bistetralin 484.
 Bitumen 35.
 Biuret 1009; — Titr. 945.
 Biuretreaktion 1009f.
 Blausäure 192*, 417, 538, 581, 642, 1022; — Red. 1108; — u. Alkylenoxyde 913; — Doppelbdg. 1121; — Oxime 808, 1073.
 Blei, Best. 319; — S-halt. Vbdg., An. 298, 319.
 Bleiacetate 9, 643f.
 Bleibad 396.
 Bleicarbonat 9.
 Bleichromat 192, 195, 228, 321, 338, 374f., 377.
 Bleijodid 113.
 Bleimethode 10.
 Bleinitrat, bas. 9, 466.
 Bleioxyd z. Absch. Aminos. Est. 549; — Dehydr. 485; — El.-An. 195; — Kal. 505.
 Bleioxydhydrat 466.
 Bleisalze z. Basenbest. 734; — z. Fäll. 9, 11, 890; — f. Est. 753; — unlösl., v. Aminosäuren 966.
 Bleischwäzender Schwefel 303f., 971, 973.
 Bleisuperoxyd 193ff., 486, 1048; — z. Dehydr. 486; — f. Kal. 505; — u. Amine 919; — u. α -Oxys. 538, 770.
 Bleitetraalkyle 320.
 Bleiverbindungen d. Osone 874.
 Bleiwolle 57.
 Bleizucker 9*.
 Bloc Maquenne 138.

- Blut, An. 271*, 314, 389; — Acetonbest. 475; — Serum, Enteiw. 11.
 Blutkohle 10, 88; — s. a. Kohle.
 Bolus alba 7.
 Bor, Best. 321; — als Kat. 756.
 Boräthyl 323.
 Boressigester, An. 323.
 Borax 581*, 878.
 Boraxjodlösung 879.
 Boraxlösung z. Umkr. 16; — u. mehrw. Alkohol 615.
 Borneol 29, 705.
 Bornylenozonid 498.
 Borsäure 196, 338; — Einf. a. Sulfon. 1147*; — u. α -Oxysäuren 771.
 Borsäureanhydrid 29.
 Borsäureester z. Rein. 44.
 Borsäurephenylester 322.
 Bortrichloridverbindungen 322, 976.
 Brasilein 170.
 Brasilin 486.
 Brassidinsäuremethylester 898.
 Braunstein = Mangandioxyd.
 Brenzcatechin 525, **583**, 616, 643, 838, 1027; — Ätherif. 630.
 Brenzcatechinarsinsäure 308.
 Brenzcatechinkohlensäurehydrazid 837f.
 Brenzcatechinreihe 640; — Eisenchlorid. 616f.
 Brenzschleimsäure 18, 700, 884, 926; — Chlorid 700, 926.
 Brenztraubensäure 40, 475, 654, 720*, 799, 836, 866f., 934, 1050.
 Brenztraubensäureester 40, 747; — Semicarbazone 614, 814.
 Brenztraubensäurehalogender. 16.
 Brom, Abwägen 480; — Best. 61, 268f., 272, 280f., 287; — z. Dehydr. 478ff.; — f. S-Best. 299; — z. Umlag. i. Licht 1123; — u. prim. Alkohole 606; — sek. Alkoh. 606; — tert. Alkoh. 607f.; — Diazoaminobdg. 1035; — Diazovbdg. 1027, 1029; — Doppelbdg. 480, 648, 1101ff., **1126**; — Enole 648; — Nitrok. 1077; — Phenole 620; — Säuren 731; — Zucker 875. — s. a. Halogene.
 Bromacetophenon 582, 737.
 Bromacetylchlorid 921.
 Bromal 1070.
 Bromalhydrat 253.
 Bromalkyl 753.
 Bromamide 1013ff.
 Bromanthrachinon 258.
 Bromanthranol 648.
 Bromanthron 648.
 Bromäthyl 28, 643.
 Brombenzhydrazid 588f., 820.
 Brombenzoesäure 18, 507f.; — Anhydrid 690; — D. 692; — Chlorid 690; — D. 692; — Ester 820.
 Brombenzol 33, 265.
 Bromcarmin 477.
 Bromchinizarin 61.
 Bromcumarin 482.
 Bromcyan 981, 984, 1122.
 Bromcyclohexanoncarbon säureester 480.
 Bromdinitroanilin 954.
 Bromfettsäuren 538ff.; — Amide 538; — Ester 541.
 Bromhaltige Subst., Entf. 480.
 Bromhemipinimid 805.
 Bromhydrate, An. 267; — Tr. 107.
 Bromhydratropasäuren 1106.
 Bromierung, erschöpfende 478; — d. Enole 648; — v. Säuren 538, 540, 731.
 Bromisatin 522.
 Bromisobutyraldehyd 832.
 Bromjod 1129f.
 Bromjodbenzole 4.
 Bromketone 648.
 Bromkresolsulfosäure 508.
 Bromlaccain 468, 477.
 Bromlignocerinsäure 540.
 Brommelilotsäure 482.
 Brommethyl 643.
 Brommethylate 268.
 Brommethylfuroil 875.
 Bromnaphthalin 34.
 Bromnitromethan 1077.
 Bromnitroverbodgn. 824.
 Bromoform 27, 476.
 Bromopianoximsäureanhydrid 805.
 Bromparaoxybenzoesäure 96, 720.
 Brompepton 270.
 Bromphenacylbromid 582.
 Bromphenol 507, 629.
 Bromphenolphthaleinester 899.
 Bromphenolsulfosäuren, Kal. 508.
 Bromphenylhydrazin 789; 847; — D. 790.
 Bromphenylhydrazone 588f., 786, 789, 847.
 Bromphenylosazone 588f., 874.
 Bromphenylsemicarbazid 815.
 Bromphenyltriazenkupfer 258.
 Bromphloroglucide 1003.
 Brompropionsäure 50.
 Brompyromekazonsäure 618.
 Bromsalicylaldehyd 1082.
 Bromwasserstoff, Best. 271; — Entf. 1103; — z. Vers. 635*, 691; — u. prim. Alkohole 606; — sek. Alkoh. 607; — Alkylenoxyde 912; — Doppelbdg. 1105; — Lactone 779; — β -Oxysä. 772; — Terpene 478; — Zucker 875.
 Bruicin 1114.
 Bruicinperoxyd 1090.
 Brückensauerstoff 909; — Z. 527.
 Bufotalin 42.
 Bulbocapnin 483*.
 Butan 192.
 Butenyltriacetin 671.
 Butter 170.
 Buttersäure 582; — Lös. 31; — Trenn. v. Essigs. 97; — v. Isobutters. 582; — Anhydrid 695; — Chlorid 695; — Ester, B. 1136; — Vers. 696.
 Butylalkohol 65, 551*; — Prüf. a. Reinh. 172; — Best. d. tert. 613.
 Butylalkohole 611; — Tr. 116.
 Butylamin 928.
 Butylbutyrolacton 775.
 Butyrolacton 1007.
 Butyrylnaphthol 697.
 Cadmium, Best. 323; — z. Verh. d. Stoßens 882.
 Cadmiumbromid 961.
 Cadmiumchlorid 961.
 Cadmiumcyclogallipharat 324.
 Cadmiumdialkyle 323.
 Cadmiumjodid 903.
 Cadmiumsalze z. Bas.-Best. 734.
 Cadmiumsulfat 679, 903.
 Calainsäure 18.
 Calcium, Best. 195, 326; — z. Rein. 13; — z. Red. 518, 525, 1074; — z. Tr. 110f., 673; — u. Aceton 25.
 Calciumacetat 386.
 Calciumamalgam 518, 535.
 Calciumammonium 263.
 Calciumcarbid 111, 114.
 Calciumcarbidmethode 115.

- Calciumcarbonat 508, 663, 698, 812; — z. Vers. 676.
 Calciumchlorid s. Chlorcalcium.
 Calciumhydrid 115, 1117.
 Calciumhydrosulfit 12*.
 Calciumhydroxyd 508, 1016; — s. a. Kalk.
 Calciumnitrat 113.
 Calciumoxyd 110, 386; — s. a. Kalk.
 Calciumpermanganat 462.
 Calciumphosphat 386.
 Calciumsalze, z. Bas.-Best. 734; — S-halt., An. 300.
 Calciumsulfat 113.
 Calorimetrische Bombe f. El.-An. 212; — F 336; — P 351; — S 284*.
 Camphen 122.
 Camphenhydrat 50.
 Camphenolsäure 42.
 Campher 417, 476*, 483, 705, 824, 877.
 Campherpinakon 668.
 Campherpinakonanol 668.
 Camphersäure 249*, 476*; — Ester 752.
 Camphersemicarbazon 813.
 Camphersulfosäure 666, 689, 695*.
 Camphocarbonsäureester 647, 686, 688.
 Camphoglucuronsäure, Ag-Salz 733.
 Camphorylidenessigsäure 658.
 Canadin 483.
 Cantharidinmethylester 668.
 Cantharidinsäure, Ag-Salz 733.
 Cantharsäure 658, 739.
 Capillarröhrchen 123.
 Capriblau 656.
 Caprinsäure 542.
 Capronsäurechlorid 695.
 Caprylalkohol 516*.
 Carbamid = Harnstoff.
 Carbaminoreaktion 966.
 Carbaminosäuren 966ff.
 Carbanilid 704.
 Carbäthoxygruppe 650f.
 Carbazol 529, 796, 908f.
 Carbazolin 529.
 Carbinoläther 40, 630.
 Carbinolchloride, An. 267; — D. 659.
 Carbinole, Ätherif. 40, 120, 630; — Z. 526
 Carbocinchomeronsäure 597.
 Carbodinicotinsäure 597.
 Carbodipicolinsäure 597.
 Carbomethoxyderivate, An. 699; — D. 697f.
 Carbomethoxyvanilloyloxybenzoyloxybenzoesäure 719.
 Carbonate d. Brenzcatechine 838; — d. Phenole 699.
 Carbonatmethode 738.
 Carbonsäureester, Red. 516.
 Carbonsäuren, Acetyl. 658; — bedingt saure 735; — Bromier. 538, 540, 731; — — D. 513; — Est. 632, 719, 743ff.; — Est.-Gesch. 730; — Salzbild. 718f.; — CO-Absp. 729f.; — CO₂-Absp. 722, 726.
 Carbonyldiphenylenoxyd 527.
 Carbonyldiurethan 707.
 Carbonylgruppe, Best. 841; — Nachw. 781; — Red. 531.
 Carbonylsäuren 880.
 Carbonylverbindungen, Trenn. 816; — u. Hydrazovbdg. 1055.
 Carbopyrrolglyoxylsäure 514.
 Carboraffin 6.
 Carbostyrene 1141.
 Carbostyrylcarbonsäure 619.
 Carbovent 6.
 Carboxäthylisocyanat 707, 932, 1073.
 Carboxyl, Absp. 527, 722, 726; — Best. 726, 733; — Esterif. 743ff.; — Nachw. 713; — s. a. Carbonsäuren.
 Carboxylzahl 711.
 Carbylamine = Isonitrile.
 Carbylaminreaktion 915, 1044f.
 Carminsäure 468f., 525, 528.
 Carminzucker 870.
 Carnallit 113.
 Carosche Säure 391, 474, 613, 1101; — D. 391, 614.
 Carvacrol 483, 616.
 Carvakrotinaldehyd 828.
 Carvenonoxim 1074*.
 Carvenylimin 1074*.
 Carvestren 478f., 1105.
 Carvon 48.
 Carvotanacetoxim 52.
 Carvoxime 52; — Trenn. 1073*.
 Caryophyllen 1119.
 Caryophyllinsäure 19.
 Casein 559, 566, 944f.
 Cäsium, Best. 325; — Pikrat 326.
 Cedron 121.
 Cellulose 871; — Acetate 660, 666; — Derivate, El.-An. 209.
 Cephaelin 756.
 Cer, Best. 328.
 Cerdioxyd f. El.-An. 202*, 374.
 Cernitrat 568.
 Cerpikrat 328.
 Cersalze als Kat. 468.
 Certetrachloriddoppelvbdg. 328.
 Cerebronsäure 539.
 Cerylalkohol 603.
 Cespitin 35, 73.
 Cetylalkohol 603.
 Cetyljodid 602.
 Cetyloctylessigsäure 538.
 Chalkone 634.
 Chebulinsäure 734*.
 Cheirilinsilbersulfat 301.
 Chelidamsäure 618; — Ester 123.
 Chelidonsäureesterperbromid 268.
 Chemische Fernwirkung 984f. — Reinheit, Krit. d. 117.
 Chinaldin, Kr. 36, 485.
 Chinaldinsäure 466f.
 Chinasäure 632*.
 Chinazoline 471.
 Chinhydrone 643, 864, 1043; — Best. 1091.
 Chinin 1115; — Salze z. Rein. 43.
 Chininkohlensäureester 181.
 Chinoide Substanzen, Best. 1042.
 Chinolin, Kr. 36; — f. Acet. 661; — Benzoyl. 687f.; — z. Absp. v. Br 541ff.; — COOH 726; — z. Entf. v. BrH 541; — z. Umlag. 1123f.; — u. Oxime 808.
 Chinolinaldehyd 108.
 Chinolinbasen 181; — Isol. 465.
 Chinolincarbonsäure, Ag-Salz 371.
 Chinolinderivate, Jodmethyle 181; — Ox. 469ff.
 Chinolinsäure 596; — Cu-Salz 734; — Anhydrid 27.
 Chinolinsulfosäuren 511.
 Chinolintricarbonsäure 734.
 Chinonazin 1043.
 Chinolone 33, 535.
 Chinonderivate 815, 862f.
 Chinone, Acet. 656; — Best. 1090ff.; — B. 973; — bei Diaz. 950; — Red. 531, 1114; — Spalt. 513; — Z. 527; — u. Aminoguanidin 818; — Hydroxylamin 861; — Nitrophenylhydrazin 792; — Phenylhydrazin 787, 857; — Semicarbazid 813ff.
 Chinonimidbildung bei Oximier. 805.
 Chinonoxime 643, 804, 861f.

- Chinonsemicarbazone 814f., 864.
 Chinoxaline 874.
 Chinoxalinreaktion 856, 971.
 Chitosamin 793.
 Chlor, Best. 251, 266, 280f., 306; — in Chlorauraten 266, 337f.; — Chlorhydraten 267; — Chloroplatinaten 254, 259, 266, 356; — Fe-halt. Subst. 259; — Hg-halt. Subst. 259, 357; — Pd-Der. 348; — Se-Vbdg. 258*; — Säurechloriden 267; — Seitenketten 267; — Thalliumvbdg. 377; — V-Der. 379; — z. D-hydr. 482; — Ersatz d. Alkoxy 1141; — Br u. J 537; — CN 510; — H 537; — OH 1141; — s. a. Halogene.
 Chloraceton 737, 757.
 Chloracetylchlorid 660*, 668, 921.
 Chloracetylderivate, An. 670.
 Chloral, Kr. 37; — u. Aldoxime 1070; — Chloramide 1013ff.; — α -Oxysäuren 771; — m-Oxysäuren 774.
 Chloralalkoholat 782, 899*.
 Chloralhydrat 37, 575, 781f.; — Best. 575.
 Chloralidreaktion 771, 773.
 Chloranil 656.
 Chloranilsäure 715.
 Chloranthrachinon 528.
 Chlorate, El.-An. 195.
 Chloräthyl 28, 497.
 Chlorbenzaldehyd 839, 1082.
 Chlorbenzhydrazid 820.
 Chlorbenzoesäure 18, 507f.; — Chlorid 687, 690.
 Chlorbenzol, D. 512, 947; — Kal. 509; — Kr. 33.
 Chlorbenzolsulfonsäure 507, 512.
 Chlorbrombenzol 417*.
 Chlorbromjodanisol 281.
 Chlorcalcium z. Est. 749; — z. Tr. 106, 112; — Vbdgen. 112; — m. Alkohol 112, 613.
 Chlorchinoline 51, 537.
 Chlorcumaron 912.
 Chlorinitrobenzol 708.
 Chloroessigsäure 666, 921; — Anhydrid 921; — Ester 31.
 Chloroessigsäuren 666.
 Chlorfettsäuren, D. 965.
 Chlorformaldoxim 642.
 Chlorguajacol 616.
 Chlorhydrate, An. 267; — Smp. 129; — Umkr. 22; — v. Aminosäuren, Est. 40.
 Chlorhydrozimtsäure 508, 1106.
 Chlorjod 1103, 1127ff.
 Chlorkalk 12.
 Chlorkohlenoxyd 640, 661, 697, 701, 772*, 773, 838.
 Chlorkohlensäureester 697, 756.
 Chlorkresolmethyläther 616.
 Chlormethyl 28, 131, 635*, 754*, 983*; — Rein. 29; — u. Ozonide 497.
 Chlormethylantracen 528*.
 Chlormethylanthrachinon 528.
 Chlormethylate 268.
 Chlormethylheptanon 912.
 Chlornaphthalin 512, 1146; — -sulfosäuren 1146.
 Chlornitrochinoline 1141.
 Chlornitrotoluol 417*.
 Chloroform, Best. 27; — Entf. 107; — Kr. 26; — Lös. 773; f. Acet. 662; — Benzoyl. 686, 688; — Enole 652*; — Est. 753, 756; — Ozonide 497, 652*; — Rein. 26; — z. Rein. 834; — z. Tr. 108.
 Chloroformcolchicin 27.
 Chlorophyll 22, 42.
 Chlorophyllderivate, CO₂-Abspalt. 728*; — Extr. 65; — Rein. 44.
 Chloroplatinate, Cl-Best. 254, 266; — N-Best. 242; — Smp. 122; — prim. Amine 915.
 Chloroximidoessigester 992.
 Chlorpentaäthylaminochromiaurat 338.
 Chlorphenol 269, 507, 664.
 Chlorphenylharnstoffe 254.
 Chlorphenylhydrazin 801.
 Chlorphenylpropionsäurenitril 992.
 Chlorphosphine 640.
 Chlorpikrinsäure 48.
 Chlorpropionsäureester 746.
 Chlorpyridine 1140f.
 Chlorsalicylsäure 953.
 Chlorschwefel 13.
 Chlorwasser, D. 273.
 Chlorzahl 1130.
 Chlorzimtsäure 1106.
 Chlorzink z. Acet. 657, 659, 665*, 667, 749, 921; — Benzoyl. 684; — CO₂-Absp. 728; — Est. 749; — Kond. 769, 838, 864; — z. Rein. 13; — Wasseradd. 1119.
 Chlorzinkdoppelsalze, An. 383.
 Cholalsäure 40.
 Choleinsäure, Ba-Salz 21.
 Cholestanol 516.
 Cholesterin 393*, 476*, 499*, 516.
 Cholestrophan 1001.
 Cholin 961.
 Cholsäure 42, 499*.
 Chrom, Best. 328; — Trenn. v. Pt 356.
 Chromgelatine 67.
 Chromhaltige Substanzen, Ag-Best. 258*; — El.-An. 328.
 Chromoxalate, kompl. 328.
 Chromoxyd 196.
 Chromsäure f. Hal.-Best. 261, 281; — S-Best. 299; — El.-An. 208f.; — z. Abbau v. α -Oxysäuren 539; — Dehydr. 486; — Rein. 12; — Spalt. v. Azok. 1040; — Ox. 464, 473, 578, 643, 1046; — v. Alkoh. 471, 494, 605, 609; — Chinolinder. 469; — Hydrazin. 1046; — Keton. 473; — Umlag. b. Ox. 462*, 465.
 Chromsäureanhydrid 464; — u. tert. Alkoh. 609.
 Chromsäurephosphat 465.
 Chromsaure Salze 464, 956.
 Chromylchlorid 302.
 Chrysanissäure 950.
 Chrysanthemine 48.
 Chryszol 629.
 Chrysen 530*.
 Chrysenäure 514.
 Chrysochinon 514, 858.
 Chrysoidin = Diaminoazobenzol.
 Chrysoidinreaktion 972, 1030.
 Chrysohansäure 527f.
 Chrysotil 7.
 Cinchomeronsäure 596; — saur. Methylest. 121, 1007; — Dimethylest. 596; — Anhydrid 102.
 Cinchonin 37, 517*, 998.
 Cinchonin 517*.
 Cinensäure 746*.
 Cineol 665*.
 Cinnamalmalonsäure 587.
 Cinnamenylpropionsäure 492.
 Cinnamoysalicylsäurebenzoesäureanhydrid 658*.
 Citraconsäure 981, 1121; — Anhydrid 51.
 Citral, Best. 826; — Naphthylhydrazon 798.
 Citronellal 493, 517; — Acetal 493.
 Citronellol 517, 602f.
 Citronellöl 603.
 Citronensäure 18, 475, 587, 593, 608, 769; — NH₄-Salz 1081.

- Cocain 689.
 Coccinon 31*.
 Cochenille 945.
 Cochenillesäure 659.
 Coeroxonol 630.
 Colchicin 39, 123.
 Collidinsäureester 487.
 Colorimeter 565.
 Conchairamin 22.
 Conicein 983*.
 Coniferin 888.
 Coniferylalkohol 888.
 Coniin 50, 485, 488.
 Conyryn 485, 488.
 Coralydin 483.
 Cordit 248.
 Corydalin 483.
 Corydin 483*.
 Crotonsäure 746, 1121, 1124, 1130; --- Ester 746, 1136.
 Cumalinsäure 747.
 Cumarane 912*.
 Cumaranone 792, 814.
 Cumaroxim 807.
 Cumenylacrylsäuren 515.
 Cuminoylphenylhydrazid 1048.
 Cuminsäure 728.
 Cumol, Kr. 33.
 Cuskygrin 854.
 Cyamelid 701.
 Cyan 1022.
 Cyanacridane 993*.
 Cyanallyl 1119.
 Cyanbenzoesäureester 140*.
 Cyanbenzylselencyanid 367.
 Cyanchinolin 511.
 Cyanhydrine 995.
 Cyanidin 48.
 Cyanidinchlorid 42.
 Cyanidinglukoside 42.
 Cyanin 48.
 Cyankalium 509ff.
 Cyankupfer 510; — Beilsteinsche Reakt. 250.
 Cyanmesitylen 994.
 Cyanpyrene 993.
 Cyanpyridin 35.
 Cyansäureäther 916.
 Cyansilber 996.
 Cyanursäure, Rein. 12.
 Cyanverbindungen, An. 202.
 Cyclaminole 1008.
 Cyclaminene 1008. [1008.
 Cyclammiumhydroxyde
 Cyclische Äther 910.
 — Basen 923*.
 — Ketone 800, 813, 828, 849ff., 858, 860ff.
 — Oxime 1071.
 — Phenolbetaine 1007f.
 Cyclobutylamin 937.
 Cycogallipharssäure, Cd-Salz 324; --- Cu-Salz 342.
 Cycloheptencarbonsäureamid 1017.
 Cyclohexan 417, 488, 937.
 Cyclohexanolone 865.
 Cyclohexanoncarbonsäureester 480.
 Cyclohexanone 656, 800, 813, 937.
 Cyclohexanonoxim 808.
 Cyclohexanonsemicarbazon 813.
 Cyclohexene 488.
 Cyclohexenone 825.
 Cyclohexylamin 489.
 Cyclooctadienhydrobromid 479.
 Cyclopentanon 656, 800.
 Cyclopentenoxyd 912.
 Cyclopentylmethylamin 937.
 Cymol 483, 486.
 Cystein 304.
 Cystin 564, 566f., 943, 963; --- Trenn. v. Tyrosin 566; Nitrat 19, 566.
 Cytosin 943.
Dampfdestillation 96, 572ff.; --- im Vak. 97, 100; --- m. gesp. Dampf 98, 535.
 Dampfdichtebestimmung 395; v. Alkoh. 613.
 Dampfdruckerniedrigung, Best. 456f.
 Dampfentwickler 96.
 Dampftension, Best. 152.
 Dampfüberhitzer 98.
 Decan 704.
 Decarboxylierende Bakterien 726*.
 Dehydracetsäure 31.
 Dehydrieren 478ff.
 Dehydrocholsäure 40.
 Dehydrocorydalin 821*.
 Dehydrofichtelit 483*.
 Dekacyclen 45*.
 Dekalin 34.
 Depolymerisier. d. Lösungsm. 24, 417; --- b. Smp. 121.
 Depressimeter 412.
 Desoxybenzoinbenzalacetessigester 865.
 Desoxyheteroxanthin 486*.
 Desoxykoffein 486*.
 Desoxytheobromin 486*.
 Destillation, frakt. 72; --- im Vak. 73; --- m. Wasserdampf s. Dampfdestillation.
 Dextrin 769, 871.
 Diacetbernsteinsäureester 645, 651f., 1049.
 Diacetyl 840, 971*.
 Diacetylaceton 650, 661, 686.
 Diacetylbenzoylmethan 652.
 Diacetylene 1137.
 Diacetylhydantoin 978.
 Diacetylhydrochinon 656.
 Diacetylierung, Ald. 657, 665, 922; --- s. a. Diacylierung.
 Diacetyllindigweiß 521.
 Diacetylisatyd 522.
 Diacetylleukoisorosindon 522.
 Diacetylmorphin 671.
 Diacetyloxanthranol 520.
 Diacetyltetrachlorhydrochinon 656.
 Diacetylvaleriansäure 746.
 Diacylierung 657, 665, 922; --- v. Hydrazinen 1047; --- Phenylhydraziden 1048.
 Dialdehyde 496.
 Dialkylchloramine 981.
 Dialkylhydrazine 1045.
 Dialkylrhodamine 752*.
 Dialkylsulfid 1093.
 Diallylpropylcarbinol 492.
 Dialyse 71.
 Diamide, Abbau 1016f.; --- B. 1018; --- Smp. 123.
 Diamine, alph. titr. 946; --- arom. 970; --- Diaz. 949; --- o-D. 955, 970; --- m-D. 955, 972; --- Farbenr. 823; --- p- 955, 973; --- Farbr. 973ff.; --- u. salpetr. S. 955; --- u. Phenylisocyanat 931*; --- Sulfosäuren 955.
 Diaminoanthrachinone 923.
 Diaminoazobenzol 918.
 Diaminobenzophenon 528.
 Diaminodiarylsinsäuren, Titr. 947.
 Diaminoindigo, Der. 208.
 Diaminolutidin 538, 956.
 Diaminopyridine 538.
 Diaminosäuren, Absch. 547, 560.
 Diaminotrioxydodekansäure 550.
 Dianisoyldiacetondulcit 688.
 Dianthrachinonylderivate 34.
 Dianthranoylanthranilsäure 954.
 Diarylhydrazide 1047.
 Diäthylacrylsäure 1123.
 Diäthylamin 44, 823.
 Diäthylaminophenylsig-säureamid 1012.
 Diäthylanilin 541, 661, 688, 692, 726.
 Diäthylgoldbromid 337.
 Diäthylketon 48.
 Diäthylsulfat 753.
 Diazoacetamid 1023.
 Diazoaceton 230, 1023*.
 Diazoaminoanhydride 952.
 Diazoaminobenzol 1035.
 Diazoaminobenzolcarbon-säure 953.

- Diazoaminohydroisochinolin 1030.
 Diazoaminoverbindungen 1027; — Best. 1031; — B. 1029; — Reakt. 1030; — Rein. 1030; — Titr. 1035.
 Diazoanisolsulfosäure 951f.
 Diazoarylsulfosäuren 951f.
 Diazoäthansulfosaures K. 340, 1021.
 Diazobenzaldehydchlorid, Sn-Salz 1031.
 Diazobenzoesäuren 952.
 Diazobenzol u. Hydrazine 1044, 1046.
 Diazobenzolazid 1044.
 Diazobenzolbromid 1035.
 Diazobenzolgoldchlorid 338.
 Diazobenzolimid 1044.
 Diazobenzolplatinchlorid 355.
 Diazobenzolsilber 371.
 Diazobenzolsulfosäuren 16, 20, 827, 951.
 Diazobutan 756.
 Diazoessigsäure 723; — Ester 1021; — Rein. 100.
 Diazofettsäureester 965, 1021ff.
 Diazogruppe, aliphatische Best. 1022ff.; — Nachw. 1021.
 — aromatische Best. 1031; — Nachw. 1025; — Kuppl. R. 1029; — Red. 1028; — Ers. d. Halogene 1027; — OH 1025ff.; — H 1027ff.; — Alkoholrest 1028; — andere Reste 1029.
 Diazoimide 1044, 1046.
 Diazolösungen, Titerstell. 624f.
 Diazomethan 754, 1021ff.; — Best. 755, 1022ff.; — D. 755; — Entf. 756; — nascier. 630, 756; — u. Acetyl 925; — Acetylander. 1022; — Alkoh., Ald., Aldehydsäuren 630, 754; — Est. unges. Säuren 1022; — Nitrosovb. 1063; — Phenole 630, 633.
 Diazomethylbenzoesäureester 1024.
 Diazonitroanilin 622, 624.
 Diazoniumsalze u. Nitrovb. 1078; — innere 951f.; — nichtaromatische 951.
 Diazoxyde 952.
 Diazoperbromide 947.
 Diazopropan 756.
 Diazostickstoff, Best. 1031; — s. a. Diazogruppe; — Nachw. 222.
 Diazosulfide 952.
 Diazothiodimethylanilin 952.
 Diazotieren 624, 946ff.
 Dibenzolsulfonamide 928.
 Dibenzoylacetylmethan 652.
 Dibenzoyldiacetondulcit 688.
 Dibenzoylindigweiß 523.
 Dibenzoylmethan 652.
 Dibenzoylphenylendiamin 1048.
 Dibenzoylpseudomorphin 694.
 Dibenzoylstyrol 665.
 Dibenzyl 26, 41, 45.
 Dibenzylarsinsäure 312.
 Dibenzylessigsäureanhydrid 767*.
 Dibenzylmethylacetamid 1011.
 Dibenzyltetrahydrodipyridyl 488*.
 Dibromacetessigester 343.
 Dibromanetholdibromid 899*.
 Dibromanthracen 577.
 Dibromanthrachinone 507.
 Dibromanthranilsäure 954; — Nitril 923.
 Dibrombenzol 33.
 Dibrombrenztraubensäure 866.
 Dibromchelidamsäure 618.
 Dibromchinizarin 61.
 Dibromfettsäuren 500.
 Dibromindigo 33.
 Dibromkresol 736.
 Dibrommethyloxyphthal-säure 477.
 Dibromnitromethan 1077.
 Dibromoxyppyridin 618.
 Dibromoxyxylylnitromethan 674.
 Dibromparaoxybenzoesäure 96, 733.
 Dibrompentan 936, 975, 981.
 Dibromphenol 715.
 Dibromphenoltricarbonsäure 477, 736*.
 Dibromphenylhydrazin 801.
 Dibromretenchinon 858.
 Dibromsulfanilsäure 954.
 Dicarbonsäuren 731; — ali-phat. Konst. Best. 733; — Umkr. 29f.; — aromati., D. 513; — Smp. 123; — Titr. 737; — o-Dic., Pseudo-ester 898*; — d. Pyri-dinreihe 596f.; — Anhydride 30; — Anile u. Anil-säuren 123*.
 Dicarboxyglutaconsäureester 647, 714.
 Dichloranilin 49, 950f.
 Dichloranthracen 577.
 Dichloranthrachinone 507.
 Dichloräthylen 28.
 Dichlorbenzol 33, 510, 512f.
 Dichlorchelidamsäure 618.
 Dichlorchinolin 950.
 Dichlorressigsäure 666.
 Dichlorhydrin 29.
 Dichlormuconsäure 720.
 Dichlornitroanilin 49.
 Dichloroxyppyridin 618.
 Dichlorphenylhydrazin 801.
 Dichlorphenol 49.
 Dichlorphthalsäureester 28.
 Dichlorpikrinsäure 45, 48, 50.
 Dichroine 619.
 Dichtebestimmung 173ff.
 Dichten v. Glashähen 96, 497; — Kautschukstopfen 86; — Korken 67, 408.
 Dicinnamylchlorcarbinole 40, 659.
 Dicyanäthyl 684.
 Dicyanmethyl 684.
 Dicyclohexylamin 489.
 Difluorchlorlortoluol 336.
 Difluortoluol 336.
 Difuraltropinon 849.
 Difuroylresorcin 700.
 Digitogensäure 39.
 Digitonin 21, 393*.
 Digitoxonsäure 875; — Rein. 10.
 Diglucoside 958.
 Dihydrazone 788.
 Dihydroanthracen 46, 531.
 Dihydrobromide d. Terpene 478.
 Dihydrobrucin 1111.
 Dihydrocamphen 528.
 Dihydrocarveol 492.
 Dihydrochinin 1115.
 Dihydrocollidindicarbon-säureester 487f.
 Dihydroisochinoline 487.
 Dihydroisoidole 935.
 Dihydroisophoron 1115.
 Dihydrojonon 1114.
 Dihydrolutidindicarbon-säureester 487ff., 1100.
 Dihydromethylfuran 912.
 Dihydromyrcen 1107.
 Dihydronaphthalin 46.
 Dihydrooxyppyridin 526.
 Dihydrophenonaphthaeridin 527.
 Dihydrophytol 602, 605.
 Dihydropyridine 487.
 Dihydropyrone 810.
 Dihydroresorcin 656.
 Dihydroresalicysäure 481.
 Dihydrostrychnin 1114.
 Dihydroterephthalsäureester 487.
 Diisoamylzinnoxylchlorid 385.
 Diisoamylnitramine 853.

- Diisonitrosocumarandiäacetat 1070.
 Dijodbenzole 4.
 Dijodparaoxybenzoesäure 616, 618.
 Dijodphenylhydrazin 801.
 Dijodsalicylsäure 18, 122.
 Diketone 819, 855; — 1,2-Dik. 855; — Red. 531; — Hydrazone 786; — Oxime 804; — Silbersp. 825; — u. Alk. 858; — u. Bisulfit 828; — 1,3-Dik. 859; — Acetal 784; — Oxime 860; — Ster. Beh. 806; — Cu-Vbdg. 341, 859; — u. BCl_3 322; — 1,4-Dik. 861; — 1,5-Dik. 864; — 1,6-Dik. 865; — 1,7-Dik. 865; — cyclische Dik., Acet. 656.
 Diketonsäuren 500.
 Dilactone 775*.
 Dimethoxyacetophenon 531*
 Dimethoxybenzoin 528.
 Dimethylacetylcarbäthoxy-pyrrol 223.
 Dimethyladipinsäuren, Tremm. 19, 42.
 Dimethylamin 666, 823, 998.
 Dimethylaminobenzaldehyd 472, 835; — Bishydrochlorid 51.
 Dimethylaminobenzoessäure 658; — Chlorid 691, 693.
 Dimethylaminobenzo-phenone 774.
 Dimethylaminobuttersäure-ester 1007.
 Dimethylaminoessigsäure-ester 1007.
 Dimethylaminopropionsäure-ester 1007; — z. Verd. 978.
 Dimethylanilin 669, 698, 725, 979, 981; — Benzoyl. 687f. — Kr. 34; — Auraminbild. 774; — f. Methox. 891f.
 Dimethylapionol 906.
 Dimethyläthylamin 997.
 Dimethyläthylbenzol 479.
 Dimethyläthylphenylium-jodid 891*, 892.
 Dimethylcarbostyryl 526.
 Dimethylchromonwismuttri-jodidjodhydrat 381.
 Dimethylcyanacridon 995*.
 Dimethylcyanursäure, Cu-Salz 342.
 Dimethylcyclohexandion 650.
 Dimethyldiaminodiphenyl-methan 800.
 Dimethylengluconsäure 909.
 Dimethylfumarsäure 1102.
 Dimethylfuran 912.
 Dimethylgentisinaldehyd 517*.
 Dimethylglyoximnickel 347.
 Dimethylheptadien 496.
 Dimethylhomophthalimid 25, 528.
 Dimethylhydroresorcine 839.
 Dimethylhydroresorcylsäure-ester 714.
 Dimethylnicotinsäure 962.
 Dimethylnitrobarbitursäure 753.
 Dimethylphenylbenzylam-moniumchlorid = Leuko-trop.
 Dimethylphenylendiamin 1039.
 Dimethylphloroglucin 633, 644.
 Dimethylphloroglucincarbonsäure 725.
 Dimethylphthalsäure 469.
 Dimethylpyranthren 506.
 Dimethylpyron 661.
 Dimethylpyrrolidincarbon-säure, Cu-Salz 342.
 Dimethylsulfat, Entf. 753; — Kr. 29; — Rein. 29; — Kat. f. Acet. 666; — u. alkohol. OH 631*, 752; — Amine 752, 983, 986; — Aminos. 551*; — Carbons. 752; — Lactone 752; — Mercap-tane 1094; — Phenole 631f. 752; — Sulfos. 632; — Zucker 631*.
 Dimethyltolan 528.
 Dimethyltoluidin 985.
 Dimethylureidamidoazin 19.
 Dimethylviolansäure, Ag-Salz 733.
 Dimorphie 962.
 Dinaphthol 526.
 Dinaphthostilbene 46.
 Dinaphthyläthane 46.
 Dinaphthylelessigsäure 751.
 Dinaphthylharnstoff 706.
 Dinaphthylphenylcarbinol 526.
 Dinaphthyltellur 376.
 Dinitroanilin 951, 955*.
 Dinitroanisidin 950.
 Dinitrobenzaldehyd 938.
 Dinitrobenzol 44, 823*; — Best. 1084.
 Dinitrobenzoylderivate 691.
 Dinitrobrombenzol 933.
 Dinitrochlorbenzol 44, 933.
 Dinitrodibenzylhydrazin 792.
 Dinitrohydrocumarsäure 734.
 Dinitrokresylbenzyläther 636.
 Dinitronaphthalin 823*.
 Dinitrooxydimethylbenzoe-säure 734.
 Dinitroparaoxybenzoesäure 734.
 Dinitrophenylbenzyläther 636, 708.
 Dinitrophenylhydrazin 792f., 863.
 Dinitropropylphenol 635.
 Dinitroresorcin 664.
 Dinitrosobenzol 1062f.
 Dinitrosoverbindungen 862.
 Dinitrotoluol 823*, 851.
 Dinitrozimtsäure 724; — Ester 1120.
 Dioxime 804, 809.
 Dioxindole 632.
 Dioxyacetoxim 803.
 Dioxyacetophenon 531*.
 Dioxyanthrachinone 641.
 Dioxybenzaldehyde 737.
 Dioxybenzoesäuren 18, 617.
 Dioxybenzole 583, 633.
 Dioxybiphenyldicarbonsäure 616.
 Dioxycapronsäure 493.
 Dioxychinolin-Anilin 526.
 Dioxydesoxybenzoin 634*.
 Dioxydihydrocitronellalace-tal 493.
 Dioxydinicotinsäureester 44.
 Dioxydiphenylsulfone 864.
 Dioxyhemimellithsäure 736*.
 Dioxymethylenkreatinin 686.
 Dioxynaphthaline 629, 631.
 Dioxynaphthalinsulfosäuren 509.
 Dioxynaphthoesulfosäure 509.
 Dioxyppyridin 769*.
 Dioxyppyridincarbonsäure-ester 664*.
 Dioxyppyridine 618, 640f.
 Dioxysäuren, Ox. 494; — u. KOH 507; — Umlag. in Oxy-lact. 492; — a. ung. Säuren 491.
 Dioxysebacinsäure 770.
 Dioxystilben 1043.
 Dioxyxylo 617.
 Dipentenderivate 58, 1125.
 Dipeptide 1009.
 Diperoxyde 1089.
 Diphenole, Z. 526.
 Diphenyl 157.
 Diphenylamin 702, 705, 928, 1089; — Best. 703; — B. 489; — Na-Vbdg. 985.
 Diphenylaminorange 1039.
 Diphenyläther 635.
 Diphenyläthylaldehyd 828.
 Diphenyläthylendiamine 1074.
 Diphenylbasen 1055.
 Diphenylbiphenylchlorme-than 20.

- Diphenylcarbaminsäureester 702.
 Diphenylcarbonsäuren 66.
 Diphenyldihydropyridazin-carbonsäure 725.
 Diphenylenäthan 528.
 Diphenylenendiazomethan 26.
 Diphenylenessigsäure 724.
 Diphenylenglykolsäure 42.
 Diphenylenoxyd 912.
 Diphenylenphenylmethan 527*.
 Diphenylessigsäureanhydrid 767*.
 Diphenylfluorindin 924.
 Diphenylharnstoff = Carbanilid.
 Diphenylharnstoffchlorid 702.
 Diphenylhydantoin 19*.
 Diphenylhydrazin 588f., 793, 795.
 Diphenylhydrazone, Spalt. 590.
 Diphenylin 1059.
 Diphenylinumlagerung 1056.
 Diphenylketon 514, 527.
 Diphenylmethanbasen 984, 990.
 Diphenylmethandimethyl-dihydrazin 800f.
 Diphenylmethanreihe 990.
 Diphenylmethylacetaldehyd 828.
 Diphenylnitrosamin 1066.
 Diphenylphthalid 778.
 Diphenylpiperidondicarbon-säureester 486.
 Diphenylpyridazincarbon-säure 725.
 Diphenylpyridondicarbon-säureester 486.
 Diphenylsemicarbazid 815.
 Diphenylyumlagerung = Benzidinumlagerung.
 Diphenylurethane 702f.
 Dipicolinsäure 596, 719; — Na-Salz 734.
 Dipropionylindigweiß 523.
 Dipropylketon 848.
 Dipyridyl 488*.
 Diorescin 526, 644, 907; — Nachw. 908.
 Disazoverbindungen, Farbenr. 1040.
 Dissoziationsvermögen u. Isom.-Gesch. 647.
 Dissoziierende Substanzen, Smp. 129; — Tr. 107.
 Disulfide 1093.
 Dithioacetylacetonkupfer 342.
 Dithiocarbaminsäureester 1095.
 Dithiocarbaminsäureester 841.
 Dithiophenylbuttersäure-ester 868.
 Dithiophenylpropionsäuren 867.
 Dithiourethane 1093.
 Ditoluyldihydrazone 795*.
 Diureine 978.
 Dixanthylharnstoff 585.
 Dodekahydrotriphenylen 488f.
 Doppelbindungen, Add. R. 1101; — Best. d. Lage 491 ff., 650; — d. Zahl 493, 1125; — Nachw. 1099; — Red. 1086, 1109ff., 1131; — Spreng. 492, 494, 497, 650ff. — Wander. 1122ff.; — u. Br 1123, 1126f.; — u. SnCl₂ 1086; — d. Enole 648ff.
 Doppeloxyde aus Glykolen 615.
 Dreifache Bindung 500, **1137**; — Best. 1139; — Red. 1138; — u. Ozon 500.
 Druck, Anw. f. Absp. v. Sul-fogr. 535; — f. Diaz. 950; — Kal. 505; — Red. m. H 1111, 1113, 1115, 1117.
 Druckregulatoren 74, 92, 147, 445, 448, 450.
 Dulcit 871.
 Düngemittel, An. 303.
 Durchgehen d. Kohle 7.
 Durolsulfosäure 535.
 Ecgonin 689.
 Edestin 566.
 Eidotter 329.
 Eisen, Best. 259, 329; — z. Entchlor. 536; — Kat. f. Aufschließ. 391; — f. Ha-logenabsp. 537; — f. Red. 519, 525; — Verunr. in Kohle 7.
 Eisenacetat 10.
 Eisenammoniumalaun 1038, 1041.
 Eisenammoniumsulfat 1038, 1041.
 Eisenchlorid 583, 670; — u. Diamine 973; — Enole 646; — Formylketone 850; — Hydrazine 1049; — o-Oxy-säuren 773; — Phenole 615ff., 643; — Pyridinder. 618; — Semidine 1059; — z. Entschwefeln 916; — Kat. 657, 665f., 783.
 Eisenchloriddoppelverbin-dungen 332, 963.
 Eisenhydroxyd 10.
 Eisenjodür 1137.
 Eisenmethylat 891*.
 Eisenoxyd f. Hal.-Best. 257; — f. Verasch. 386.
 Eisenoxydulhydrat 24.
 Eisenspäne 61.
 Eisenstaubdestillation 525.
 Eisenvitriol 112, 619, 666.
 Eisessig s. Essigsäure.
 Eistrichter 40.
 Eiweiß, Abbau 545; — An. 244, 300, 334; — Titr. 968; — Biuretreakt. 1009; — N-Methyl 1002; — Entf. 10; — Fäll. 7; — Jodoform-reakt. 475; — Benzoyl. 924; — Phophoryl. 934; — a. Fäll.-Mitt. 11; — u. Naph-thalinsulfchlorid 930*.
 Elaidinsäure 503.
 Elektrische Heizung 424, 442.
 — Leitfähigkeit f. Bas.-Best. 757; — f. Lösl.-Best. 167; — Erhö. d. Borsäure 771; — v. Oxyssäuren 771, 774.
 — Methode z. Smp.-Best. 136.
 Elektrolytische Aufschließung 392.
 — Best. v. Acetylend. 1140; — Ag 1140; — Au 338; — Cd 325; — CO 341; — Cu 342; — Hg 302*, 361; — J 270; — P 302*; — S 302; — Zn 383.
 — Reduktionen 949, 1017, 1075, 1106.
 — Spalt. v. Azovbdgn. 1040.
 — Umlagerung (Benzidin-uml.) 1055.
 Elektromagnetische Drehung d. Pol. Eb. 655.
 — Rührer 132*, 410, 414.
 Elektrometrische Titration 736.
 Elementaranalyse, Allgem. 178; — Geschichtl. 182; — nach Benedict 194; — Blau 199; — Dennstedt 202, 374; — Hilpert 210; — Kopfer 201; — Liebig 186, **187**; — Lippmann u. Fleissner 201; — Mes-singer 207; — Pregl 213; — a. nassem Weg 207, 306; — a. elektroth. Weg 211; — in d. Bombe 212; — im Vakuum 198; — m. feucht. Sauerstoff 210; — v. asche-halt. Subst. 195; — explos. S. 198, 207; — gasförm. S. 192; — halogenh. S. 195; — hygrosk. S. 197; — leicht flücht. S. 191; — schwer verbrennl. S. 192, 195; — Subst., die enth.: As 207,

- 210, 308; — B 321; — Ba 317; — Bi 380; — Ca 195; — Cd 323; — F 333; — Fe 332; — Hg 333, 335, 357, 788; — K 195, 338; — Li 343; — N 193, 210; — Na 346; — P 207, 210; — Pb 320; — S 195, 207; — Sb 196, 306; — Se 366; — Si 374; — Sn 384; — Te 375; — Ti 377; — Ti 379; — v. Dihydrazonen 788; — Naphthalinsulfoder. 931; — Naphthylurethanen 706; Berechn. d. Result. 220. Empfindliche Basen, Absch. 44; — Acet. 921; — Ester, Umkr. 17, 21. — Oxime, Aufbew. 107, 805; — Umkr. 806. — Substanzen, Acet. 661*, 662, 670; — Benzoyl. 685, 924; — Umkr. 21; — Vers. 675, 693*.
- Empirische Formel, Ermittl. 392. Emulsin 886ff.; — D. 888. Emulsionen 57, 63. Enolacetate 657, 677. Enolacetyldibenzoylmethan 124. Enolacetyldibenzylmethan 120. Enoläther, Vers. 636. Enole 645; — Add. v. Alkoh. 1119*; — Ausfrier. 26; — Charakt. 690; — Phys. Unt.-Meth. 655; — Smp. 120; — Strukturbest. 650; — Titr. 647ff.; — u. Br 648; — Ozon 650; — Permanganat 654. Enolysieren v. Aldehyd. 542, 657; — cycl. Keton. 656; — d. Alkalig. d. Glases 124. Entchloren 536. Ente, Liebig'sche 167, 409, 1111. Entfärben 4; — d. Licht 673*. Entfernen v. Harzen 4; — Eiweiß 10; — unges. Kohlenw. 479; — s. a. bei d. betr. Substanzen. Entschwefeln 916, 1095. Epichlorhydrin 28, 911. Erbium, Best. 333. Erschöpfende Bromierung 478; — Methylierung 983. Erstarrungspunkt 117*, 127*. Erucasäure 1100. Erucylalkohol 1100. Erysolin 916*. Erythrite 492. Erythronitrolate 602, 1077.
- Eserin 1002. Essigsäure, Beständ. 723; — Best. 670ff., 736, 768; — B. 539*; — Entf. 30, 107; — Kond. 838; — Kr. 30, 670; — Lös. 412, 497, 753; — Nachw. 670; — Rein. 30; — f. Acet. 610, 662, 668, 921; — Benzoyl. 924; — Methox. 898; — Vers. 677; — u. Olefine 1119. Essigsäureamylester 31. Essigsäureanhydrid 524; — Beständ. 919f.; — Best. 768; — Entf. 107; — Kr. 30, 102, 670, 686, 963; — Nachw. 661; — Rein. 30; — z. Acetyl. 661, 919; — f. Methox. 898; — u. Alkoh. 608, 662, 920; — Amine 919, 977; — Benzylamine, tert. 920; — aliph. Dicarbons. 733; — dreifache Bind. 1138; — α -Glykole 614*; — γ -Ketons. 869; — Oxalsäure 593; — Oxime 808. Essigsäureäthylester 31, 683; — Extr. 64, 590, 890; — Kr. 31, 497, 670, 805, 957, 962; — Lös. 957; — z. Acet. 786, 922. Essigsäurebenzylester 519. Essigsäuremethylester 30, 756. Essigsäurephenyläthylester 519. Essigsäurepropylester 31. Ester 743ff.; — B. a. unges. Kohlenw. 1118; — d. ultraviolett. Licht 750; — d. Esterase 750; — b. Koch. m. Alkoh. 21, 22, 29, 39; — Katalyt. 757; — SOCl_2 750; — Geschmack 181, 597; — Isol. 545ff., 749; — Red. 516; — Rein. 754; — Umkr. 17, 21; — Isomere, von Ald. u. Ket.-S. 750; — von o-Dicarbons. 898*; — leichter angreifbar d. KMnO_4 a. d. freie S. 1100*; — u. Hydroxylamin 807. Esterase 22, 750. Esterifizieren m. Chloraceton 757; — Chlorkohlensäureester 756; — Diazomethan 754; — Dimethylsulfat 752; — Halogenalkyl 753; — methylalkoh. Lauge 776; — Säureanhydr. 767 (s. a. Acetylierung usw.); — Säurechlor. 750; — Säuren 743ff.; — v. Stereoisomeren 746. Esterifizierungsgeschwindigkeit v. Alkoh. 610ff., 614; — Anhydr. 767; — Phenol. 611; — Säuren 730f. Estersäuren, Konst. Best. 617, 1014; — s. a. Phthalestersäuren. Eugenol 616, 705. Eutektische Gemische 52. Euterpen 479. Euxanthinsäure 881. Euxanthon 514, 527, 809. Explosionen d. unrein. Äther 23. Explosionspunkt 137. Explosive Salze v. Ag 258, 370*, 371f., 734; — Au 337f.; — Ba 317; — Ca 327; — Ce 328; — Cs 326, 341; — Cr 328; — Cu 342f.; — F 336; — Fe 332; — Hg 359; — K 317, 339f.; — Li 343; — Mg 344; — Mn 345; — Na 346; — Ni 347; — Pb 320; — Pt 355; — Rb 364; — Se 343, 370*; — Zn 383; — Zr 385. Exsiccatoren 106f. Extrahieren 6, 64, 577; — v. klebr. Stoff. 68. Extraktionsapparate 66. Faden thermometer 148. Faeces, Best. v. Al 305; — Br 270; — Fe 329; — K 338; — P 351; — Zn 384; — Extrakte, Klär. 10; — S-Best. 285. Fällungsmittel 9. Fällungsvermögen u. Valenz 11. Fallvorrichtungen 397, 448, 741, 833, 1023, 1034, 1052. Farbbasen 990. Farbe u. Konst. 3. Farbenreaktionen d. Aldehyde 825ff.; — Alkohole 601, 606, 609, 614; — Amine 919, 934; — Aminosäuren 966; — Anilide 1048; — Azo-, Dis-, Trisazobdg. 1040; — Carbonylbvg. 822; — Diamine 973ff.; — Diazoaminobvg. 1030; — α -Diketone 858; — Enole 646; — Formaldehyd 569; — Hydrazide, Hydrazine u. Hydrazone 1048; — α -Ketons. 867; — Methylenäther 906; — Nitrosobvg. 1061f.; — Nitrobdg. 1078; — Phenole 615—620, 643; — Pyrazo-

- line 860; — α -Pyridinder. 596ff. — Semidine 1059; — Synaldoxime 1070; — Tetrazone 1049; — Thioamide u. Sulfoharnstoffe 1096; — Thiophender. 620; — Thiophenole 1093; — Tryptophan 564; — Zucker 877.
- Farbige Substanzen 3; — Smp. 128.
- Farblacke 676.
- Farbstoffe, Isol. m. Pikrin- u. Dichlorpikrinsäure 47; — red. Acet. 520ff.; — Vers. 675.
- Farnesensäurenitril 995*.
- Fehlingsche Lösung 825, 841, 872, 991, 1010, 1045, 1049, 1052, 1054; — D. 841.
- Fenchine 1105.
- Fenchylisocyanat 705*.
- Fermente 22.
- Ferribenzoate 332.
- Ferricyankalium z. Dehydr. 483.
- Ferricyanwasserstoff u. Betaine 1006.
- Ferrisalze, farbige 615.
- Ferrisulfate, D. 1082.
- Ferrocyankalium z. Einf. v. CN 509; — Klär. 11; — Trenn. v. Amin. 982.
- Ferrocyanwasserstoff 980, 991, 1050; — Salze 956, 1006; — An. 980; — Entf. 991.
- Ferrosalze, Kat. 468; — u. Pyridinder. 596ff.; — Trioxybenzole 598.
- Fette, An. 169, 272, 615, 671, 772, 1128, 1137; — Geschmack 181; — Red. 1113. — Smp. 120.
- Fettsäuren, Kal. 506; — Rein. 13; — Titr. 735, 738; — Trenn. 26, 92; — Tr. 109; — Z. 526; — NH_4 -Salze, Dest. m. H_2O_2 542. s. a. Carbonsäuren.
- Fettsäureester u. Chloraceton 757.
- Feuchtigkeit, Abhalt. 53, 408; — Best. 169; — Entf. 113; — Nachw. 113, 169.
- Fibrinosen 943.
- Fibroidtonerde = gewachsene Tonerde.
- Fibroin 546.
- Fichtelit 45.
- Fichtenspanreaktion 580f., 644, 861.
- Filterieren 38, 52; — ätzalk. Flüss. 53*.
- Filterpapier z. Tr. 113.
- Filtersteine 57.
- Flavanone 810.
- Flavanthren 524, 527.
- Flavanthrin 524.
- Flavindulin 990.
- Flavone 711, 809.
- Flavonole 634.
- Fleisch, An. 312f.
- Fließende Krystalle 119, 135.
- Fluor, Best. 333; — Locker. 1140*; — Nachw. 334; — u. Diaz. 1027.
- Fluoralkyle 336; — s. a. Methyl-, Äthylfluorid.
- Fluoranilin 1016.
- Fluoran 527*, 778.
- Fluorbenzamid 1016.
- Fluorbenzol 333.
- Fluorborverbindungen 322, 335.
- Fluordiphenylderivate 334.
- Fluoren 528, 724.
- Fluorenäther 1075.
- Fluorenon 1075.
- Fluorenoncarbonsäuren 514.
- Fluorenonmethylsäure 870.
- Fluorenonoxim 1075.
- Fluorescein 629, 778.
- Fluoresceinreaktion 641, 769.
- Fluorindine 228.
- Fluornitrobenzoesäure 334.
- Fluoronreaktion 644.
- Flußsäure 20. 1021*; — Kat. 1086.
- Formaldehyd, Aldolkond. 832; — Best. 584, 718; — Nachw. 21, 568, 583; — z. Red. 1109; — z. Spalt. v. Hydrazonen 588, 590, 795, 798; — Oxim. 806; — u. Carbazol 908f.; — u. Nitrophenylhydrazin 792.
- Formaldehydbisulfit 982.
- Formaldehydphloroglucid 907f.
- Formaldehydpyrrol 528.
- Formaldehydsulfoxylat 12.
- Formalresorcin 908.
- Formamid, Kr. 31.
- Formiminoester 782.
- Formisobutyraldol 832.
- Formolstickstoff 718.
- Formoltitration 717.
- Formylacetophenon 835.
- Formylderivate d. Phenole 699.
- Formylieren 662*.
- Formylketone 850.
- Formylphenyllessigester 645ff., 650, 654.
- Fraktionieraufsätze 73.
- Fraktionierkolben 76.
- Fraktionierte Destillation 72; — Aminos. Est. 550; — m. Wasserd. 96; — i. Vak. 73.
- Fällung 52.
- Krystallisation 51.
- Löslichkeitsbest. 167.
- Sublimation 61.
- Fraktioniertes Ausschütteln 64ff.
- Umscheiden 58.
- Frankonit 8.
- Fructose 588ff., 874, 880; — Best. 872.
- Fructosemethylphenylsazon 793.
- Fuchsin 48, 826.
- Fuchsinschweflige Säure 583, 825, 910; — D. 825f.
- Fucose 588ff., 789, 880.
- Fullerde 8.
- Fumarsäure 575, 1102, 1120ff., 1130; — Ester 496, 746*, 1119.
- Furacrylsäure 912.
- Furalaceton 912.
- Furalbrenztraubensäure 747.
- Furaldehyd = Furol.
- Furalkohol 702.
- Furan 912.
- Furane 912.
- Furazane 471.
- Furol 534, 821, 832; — Best. 881ff., 884; — u. saur. Methylen 849; — D. 882.
- Furolbarbitursäure 883.
- Furolmalonylthioharnstoff 884.
- Furolphloroglucid 881*, 882f.
- Furolsemitoxamazit 883.
- Furoylalanin 926.
- Furoylasparagin 926.
- Furoylterung 700, 926.
- Furoyltoluidin 926.
- Furylidenmercaptal 821.
- Fuselöl, Best. 660.
- G-Säure 627, 954; — Salz 628.
- γ -Säure 627.
- Galaktonsäure 876.
- Galaktose 588ff., 788f., 794, 798, 801, 871, 874, 880; — Best. 872, 879; — Ox. 876.
- Galakturonsäure 871.
- Gallacetophenon 669.
- Gallensäure, Salze 17.
- Galloflavin 668.
- Gallussäure 697, 741*, 890, 906.
- Gärung 590.
- Gasolin 25.
- Gefärbte Substanzen 3*; — Smp. 128; — Titr. 735, 738.
- Geißlerscher Hahn 192.

- Gelatine 11*; --- Hydrolyseprod. 13, 566.
 Gemische, konst. sied. 72; --- Trenn. 14; --- untrennb. 51f.
 Gemischte Anhydride d. Carbonsäuren 658, 698, 703.
 Gentianose 884.
 Gentisinsäure 698.
 Geraniol 492, 603, 612, 629, 696*, 697, 702, 705, 1102.
 Germaniumtril 995*.
 Gerbstoffe = Tannine.
 Gerüstsubstanzen 546.
 Geruchsreaktionen 179, 736.
 Ger y k pumpe 85.
 Geschmack 180; --- v. Aminosäuren 180, 964; --- Estern 181, 597; --- Fetten 181; --- Jodmethylaten 181; --- Säuren 180f., 736.
 Getreide, An. 303.
 Gewachsene Tonerde 8.
 Gitonin 393*.
 Glas, Angreifbar. 15f., 257*, 259; --- Einfl. a. Smp. 123f. --- Schliffe, Dichten und Schmierer 96, 218, 497.
 Gliadine 37, 944.
 Glucose 31, 884.
 Glucosfibrinose 943.
 Glucose 518, 588ff., 769, 798, 800, 827, 835, 871, 874, 880f., 888; --- Best. 872, 879, 884; --- Oxim. 1074.
 Glucoside 48, 65, 675, 877; Acet. 667*; --- Alk. 633; --- Best. 872; --- Spalt. 872, 884ff.; --- Trenn. 958f.
 Glucoson 835.
 Glucuronsäure 726, 789, 814*, 871, 881; --- Erkenn. neb. Pentosen 881.
 Glucuronsäuren, gepaarte 880.
 Glutamine 964.
 Glutaminsäure 546f., 558, 942, 964, 1002; --- Est. 547.
 Glutaminsäureammoniumsalz 107.
 Glutarsäuren 733.
 Glutazin 618.
 Glycerin 672, 769, 786; --- Best. 169, 660; --- Verb. m. CaCl_2 112*; --- u. JH 615; --- u. Oxime 808.
 Glycerinäther 615, 910.
 Glycerincarboxat 31.
 Glycerinester, Smp. 120.
 Glycerin 546, 551, 942f., 967f., 1002.
 Glycinamid 1010.
 Glycinanhydrid 942.
 Glycerinester 549ff., 933.
 Glycinpikrat 552.
 Glycyglycin 930, 943.
 Glycylvalinanhidrid 50.
 Glykokol = Glycin.
 Glykoläther 910.
 Glykolester 911.
 Glykole 492, 614f., 832.
 Glykolsäuren 858; --- Ester 749.
 Glyoxal 417, 496, 737, 834, 972.
 Glyoxalinbildung 856.
 Glyoxalglykole 629f.
 Glyoxime 856f.; --- Salze 857; --- N-Ather 1063.
 Glyoxylsäure 496, 569, 574.
 Gold, Best. 259, 337.
 Goldasbest 362.
 Goldchlorid 1089; --- Kat. 1001, 1005.
 Golddoppelsalze 338, 962; --- N-Best. 242; --- Cl-Best. 259, 266, 337f.; --- Umkr. 16; --- d. Betaine 1006.
 Graphit 1081.
 Grignards Reagens 537, 612.
 Guajac-Tinktur 1089.
 Guajacol 525f., 616, 631, 639, 1027.
 Guajacolreihe 1026.
 Guanidin 924*, 943, 960, 967.
 Guanidindoppelsalze 256*.
 Guanin 934, 943.
 Gulose 800.
 Gummi arabicum 871, 1113.
 Gummiharze, Lös. 17.
 Guvacin 746, 998.
 Gynocardin 108.
H-Säure 627.
 Habermannscher Hahn 188.
 Halochromie 749.
 Halogen, Best. 204, 209, 252, 274, 288; --- in Bi-halt. Subst. 381; --- Hg-halt. Subst. 357; --- Se-halt. Subst. 369; --- Ti-halt. Subst. 378; --- Einfl. auf Reakt. 1141; --- Ers. d. H 536f.; --- OH 507; --- CN 510; --- Locker. 508, 537, 1140; --- Nachw. 223, 249; --- u. dopp. Bind. 1101, 1126; --- u. dreif. Bind. 1137; --- u. Phenole 620; --- s. a. Chlor, Brom, Jod.
 Halogenalkyl, D. 601, 606; --- u. Amine 983ff., 986; --- Phenole 630; --- Säuren 753.
 Halogenarbestyrole 1141.
 Halogenmagnesiumverbindungen z. Acet. 659.
 Halogenphenole 269.
 Halogenpurine 1141.
 Halogensilber, Abfiltr. 252, 905; --- Fäll. 252.
 Halogensulfosäuren 269, 510.
 Halogenwasserstoff u. dopp. Bind. 1105; --- dreif. Bind. 1137; --- s. a. Salzsäure, Brom-, Jodwasserstoff.
 Hämatein 170.
 Hamameli-Tannin 889f.
 Hamatoxylin 486, 675.
 Häm in 807.
 Hämoglobin 841.
 Hämopyrrolidin 706*.
 Harman 131.
 Harn, An. 64, 169, 243, 270, 272, 286, 314, 577, 880f.; --- Aufschliess. 389; --- Best. v. Ca 327*; --- Fe 329f., 332; --- Harnstoff 586; --- Hg 361ff.; --- J 270; --- K 339; --- P 351; --- Zn 383; --- Klär. 9*, 10f.; --- K. L. T. 171; --- Ameisensäurebest. 574, 577; --- SO_2 -Gehalt 574*; --- Glyoxylsäuregehalt 574.
 Harnsäure, Rein. 12; --- Umkr. 29; --- Ti-Salz 377.
 Harnsäurederivate, N-Best. 242.
 Harnstoff 12, 250, 562, 585, 811, 943, 967; --- z. Entf. v. salpetr. S. 949.
 Harnstoffchlorid 701.
 Harze 605; --- Aussch. 66; --- Entf. 4, 19; --- Kal. 513; --- Lös. 17.
 Harzsäuren, Titr. 735.
 Hautsubstanz, N-Best. 243.
 Hefe 588, 884f., 969.
 Hefegärungsrückstände, Klär. 10.
 Hegonon 733.
 Helicin 835, 888.
 Hemellithol 479.
 Hemimellithsäure 579.
 Heptachlortoluol 258.
 Heptan 66.
 Heptanaphthensäure 486.
 Heptosen 888.
 Heptylaldehyd 1115.
 Heptylalkohol 1115.
 Heptylamin 928.
 Heterocyclische Ringe, Dehydr. 482ff., 486ff.
 Heterohydroxylsäuren 737.
 Heteroringbildung 640.
 Hexachloräthan 27.
 Hexachlorbenzol 33, 253, 258.
 Hexachlorosmeate 348.

- Hexahydroanthracen 46, 531*.
Hexahydroaromatische Säuren 724.
Hexahydrobenzoesäure 480, 489.
Hexahydrobenzylamin 937.
Hexahydronaphthalin 46.
Hexahydrosalicylsäure 480.
Hexahydrotoluol 497.
Hexamethylen 489.
Hexamethylentetramin 583.
Hexamethylhexamethylen-triol 669.
Hexamethylphloroglucin 633, 711.
Hexamethyltriaminoxytri-phenylmethan, o-hydroxy-liertes 638.
Hexan 26, 497.
Hexanitroazobenzol 19.
Hexanone 800; — Trenn. 816.
Hexaoxyanthrachinonsulfo-säuren 536.
Hexaoxysäuren 492.
Hexite 492.
Hexosane 881, 883.
Hexosen 881; — s. a. Mono-saccharide.
Hippursäure 552; — Rein. 12; — Salze 18, 378.
Hippursäurechlorid 695.
Histidin 560, 942, 967.
Hochmolekulare Ald. 827; — Alkoh. 603ff., 610; — Säureanh. 768*.
Hochschmelzende Subst., Dest. 79, 81f.; — Smp. 129.
Hochsiedende Lösungsmittel, Reaktionsfähigkeit 33.
Hofmannscher Abbau von Basen 983ff.; — Säure-amiden 537, 1013; — Säure-imiden 1019.
Homobrenzcatechin 617; — Sulfosäure 508.
Homologe Reihen, Sdp.-Reg. 153; — Smp.-Reg. 140.
Homoorthophthalimid 527.
Homoorthophthalthemylimid 528.
Homooxybenzoesäuren 617f.
Homoprotocatechusäure 617.
Horn 546.
Hübische Lösung 1127ff.
Huminstanzen 11.
Hydantoin 823*. [268.
Hydantoin-N-Chloride, An.
Hydracrylsäure 1118.
Hydramide 830.
Hydratation v. Doppelb. 1118f.; — dreif. Bind. 1138; — Säureanhydriden 767.
Hydrate, abnorme 987; — d. Betaine 1007; — feste, v. flüss. Subst. 108.
Hydrazide 722; — Best. 1053f.; — Spalt. 769; — a. Säureanh. 769; — u. CHCl_3 27; — Abbau 538; — s. a. Phenylhydrazide.
Hydrazin 755; — Best. 1054; u. Doppelb. 1121; — u. dreif. Bind. 1138; — u. Säureanhydride 769.
Hydrazinbenzoesäure 798f.
Hydrazine, N-Best. 224; — Ox. 1029, 1044ff.
— aliphatische, prim. 1043; — prim.-tert. 1044; — bi-sek. 1045; — quat. 1046.
— aromatische, prim. 1046; — prim.-tert. 1049; — bi-sek. = Hydrazok.; — tert.-sek. u. ditert. 1050.
Hydrazingruppe 1043; — Best. 1045, 1051.
Hydrazinhydrat 769, 811, 819, 838; — Kr. 20; — u. Oxime 1074.
Hydrazinprobe 1049.
Hydrazinsulfat 260*, 666, 771, 792, 810, 812, 815, 817, 820.
Hydrazobenzol 1055.
Hydrazodiäthylphthalid 1060.
Hydrazodicarbonamid 771, 810ff., 813*.
Hydrazogruppe 1054.
Hydrazone, N-Best. 787; — B.-Geschw. 1047; — Extr. 786; — Isomerie 797, 801; — Lös. f. 801f.; — Photo-tropie 801; — Red. 533, 788; — Smp. 122; — Spalt. m. Benzald. 802; — Brenz-traubensäure 799, 802; — Dinitrobenzald. 802; — Formald. 802; — Na-Äthyl-lat 802; — Salzsäure 802; — Salpeters. 802; — Schwefels. 799, 802; — Titr. 737; — Zers. 788; — a. Anilen 787; — Azin. 787*; — Bi-sulfidvbdg. 785; — Isox-azol. 787; — d. Monosacch. 588ff.; — u. CHCl_3 27; — s. a. Phenylhydrazone.
Hydrazophenylmethyl 1045*.
Hydrazotriphenylmethan 1045*.
Hydrindensulfosäure, Salze 17.
Hydroacridindion 528.
Hydroberberin 483.
Hydrochinon 525, 583, 618, 643; — Best. 1091.
Hydrochinoncarbonat 838.
Hydrochinonkohlen säure-hydrazid 837f.
Hydrochinonreihe 643.
Hydroergotinsulfat 21.
Hydrokaffeensäure 617.
Hydrolyse d. Proteine 545; — Säureamide 1012f.; — Zuk-ker 870; — durch Thio-essigsäure 922; — Verhind. 735; — s. a. Verseifung.
Hydrolysierbare Salze, Ent-färb. 6.
Hydropicen 488.
Hydroresorcine 654, 714, 719, 737, 839.
Hydroresorcylsäuren 714f., 859.
Hydroretene 45.
Hydrostatische Wage 176.
Hydrosulfit, Best. 1038; — z. Red. 1037; — z. Rein. 12.
Hydrosulfitküpe, D. 521*.
Hydrosulfosäuren 828.
Hydrotopie 17.
Hydroxamsäuren 768, 773, 807, 834ff.
Hydroxonsäure, Ag-Salz 733.
Hydroxyalkyltriazo-dihydro-pyridazine 737.
Hydroxycyancampher 994.
Hydroxylamin, alkoh. Lös., D. 803, 834; — festes 803; — Nachw. 1075; — Titr. 846; — u. Acetylene 1138; — Aldehyde 802; — Al-kylenoxyde 913; — Amino-säuren 44; — 1,4-Chinone 861; — Diketone 856, 860; — doppelte Bind. 808, 1121; — dreif. Bind. 809; — Ester 807; — Flavonder. 809; — Hydrochinone 643; — Ketone 802; — o-Keton-säuren 870; — Ketoxime 1072; — Lactone 807; — Nitrile 991; — Nitroso vbdg. 1062; — o-Oxysäuren 773; — Pyrrole 807; — Safranone 805; — Säureamide 807; — Säureanhydride 768; — Säuren 807; — Senföle 1095; — Xanthone 809; — Zucker 803; — z. Beckmannschen Umlag. 1072.
Hydroxylaminsulfat 666.
Hydroxylaminsulfosäure, K-Salz 806.
Hydroxylaminobenzoensäure 21.
Hydroxylgruppe, Acet. 39, 658, 687*; — Alkyl. 628ff.; — an asymm. C-Atom 655;

- Benzoyl. 684ff.; — Benzyl. 637; — Best. 656, 667, 699, 703; — in Oxyssäuren 709, 772; — Nachw. 601ff.; — Ers. d. H 536; — Halogen 536; — NH_2 1142; — orthoständ., Reakt. behind. 756.
- Hydroxylion, Einfl. a. Durchgehen d. Kohle 7.
- Hydroxylzahl 621.
- Hydrozimsäure 1115.
- Hydriilsäuren 1119*.
- Hygroskopische Substanzen, Absaug. 56; — El.-An. 197; — Smp. 137; — Wägen 197.
- Hypobromit u. Aminosäuren 966; — dopp. Bind. 491*; — dreif. Bind. 1139; — Isonitrile 996; — Ketonensäuren 476; — Methylketone 476; — Säureamide 1013ff.; — Säureimide 1019; — z. Rein. 12; — s. a. Natriumhypobromit.
- Hypochlorit u. p-Diamine 973; — dreif. Bind. 1139; — Methylketone 476; — Säureamide 1013ff.; — Säureimide 1019f.; — z. Rein. 12; — s. a. Natriumhypochlorit.
- Hypoiodit u. Alkoh. 474; — Ketonensäuren 475; — Methylketone 477; — Säureamide 1017; — Semicarbazone 866; — s. a. Natriumhypoiodit.
- Hypokoffein 14.
- I**chthargan 373.
- Ichthyol 283, 299.
- Idacin 49.
- Identifizieren d. Fortwachs. d. Kr. 50*; — Impfen 50; — Löslichk. Zahl 168; — Misch.-Smp. 57; — v. Alkoh. 690f.; — Enolen 690; — Phenolen 703.
- Identitätsproben 117.
- Idose 800.
- Imidazole 924, 970.
- Imidchloride 1017.
- Imidgruppe 975; — Best. 712, 977.
- Imidoäther 1017.
- Imidodimethylpyrrolidcarbonylsäureester 1049.
- Imidsäuren, Titr. 718.
- Iminodicarbonylsäureester 708.
- Iminoester 782*.
- Iminosulfosäuren 857.
- Impfen 14, 50f., 407, 871, 876, 1114.
- Impfmethode 1114.
- Impfstift 407.
- Indaminreaktion 973.
- Indanthren 19, 33, 523, 527, 656, 925.
- Indazinsulfosäure 17.
- Indazole 952f.
- Indicatoren 735.
- Indigo, Acet. 978; — Acyl. 656; — red. Acyl. 521f., 656; — Benzoyl. 925; — B. 528; — Mol.-Gew. 417; — Ox. 33; — Subl. 60f.; — Z. 524.
- Indigosulfosäure, Na-Salz 735f.
- Indigweiß 524.
- Indirekte Basizitätsbest. 737.
- Oxydation 500f.
- Siedemethode 427.
- Indol 45*, 523, 828, 861*.
- Indolaldehyd 835.
- Indole, hydrierte 485.
- Indolinone 1047.
- Indolreaktion 823*.
- Indopheninreaktion 32, 180.
- Indophenolreaktion 973.
- Infusorienerde 7.
- Innere Diazoniumsalze 951.
- Reibung 655.
- Inosinsäure 179; — Ba-Salz 317.
- Inosit 475, 870.
- Inulin 878.
- Inversion 878; — d. Rohrzuckers 874f.
- Invertin 884; — D. 885.
- Iretol 476.
- Iridium, Best. 355*.
- Iridiummercaptide 1093.
- Ironbromphenylhydrazon 789.
- Isäthidiphtalid 527.
- Isatin 32, 522, 840, 866, 978.
- Isatinreaktion 861.
- Isatoxim 1074.
- Isoamylamin 928.
- Isobehensäure 540f.
- Isoborneol 29, 528, 629.
- Isobuttersäure 471, 582, 681; — Anhydrid 695f.; — Ester Vers. 696.
- Isobutylalkohol 23, 471, 663.
- Isobutylamin 928, 936.
- Isobutylenoxyd 911.
- Isobutylphenylhydrazid 1048.
- Isobutyraldehyd 832.
- Isobutyrylostruthin 696.
- Isocantharidin 658.
- Isochinolin-sulfosäuren 511.
- Isneinchomeronsäure 596; — NH_4 -Salz 224.
- Isocodein 43.
- Isocrotonsäure 1121, 1123.
- Isocumaranon 658.
- Isocyan säureester 1095.
- Isocyan säure, Ag-Salz 371.
- Isodiazohydrate 1062.
- Isodiphensäure 514.
- Isoengenol 495.
- Isogeraniolen 479.
- Isoimide 1019.
- Isoleucin 550, 555.
- Isolieren v. Acetylde. 669; — Ald. 827ff., 835; — Aminosäuren 545ff.; — Est. 749*; — Estern 749; — Farbstoffen 47; — Hydrazonen 786; — Kohlenwasserst. 44; — Säuren a. Ox.-Gemisch. 465; — Terpen. 1125; — Zuckerart. 590ff.
- Isomenthen 828.
- Isomere Ester v. Ald. u. Ketons. 750f.; — Dicarbonyls. 898*.
- Hydrazone 797, 801.
- Isomerisation s. Umlagerung.
- Isomorphe Mischungen, Smp. 52, 55f..
- Isonicotinsäure 595; — Ester 596, 1007.
- Isonitramine 853.
- Isonitrilgruppe 995; — Best. 996.
- Isonitrilreaktion 915.
- Isonitrosoacetessigester 1075.
- Isonitrosoacetone 1075.
- Isonitrosoaceton 641; — Best. 846, 1086; — Nachw. 1068; — s. a. Oxime.
- Isonitrosoketone 856.
- Isonitrosomethylpropylketon 1073.
- Isonitrososäuren 1074.
- Isonitroverbindungen 1076.
- Isophthalsäure 594f.
- Isopropyl, Umlag. in n-Propyl 515.
- Isopropylalkohol 607f., 613.
- Isopropylphenylaminonaphthoglyoxalin 1050.
- Isopulegolacetat 603.
- Isoresindone 522.
- Isosaccharin 870.
- Isosafrol 495, 906.
- Isoserin 964.
- Isovaleriansäure, Cu-Salz 342; — Salze 18; — Titr. 736; — Anhydrid 695; — Chlorid 695, 924*.
- Isovanillinsäure 617.
- Isoxazole 809, 860.
- Isoxime = Lactame.
- Iszimtsäuren 26.
- Itaconsäureanhydrid 51.

- Jod, Best. 254, 258, 260f., 267, 269f., 270, 272, 280f., 381; — Entf. 7, 13, 113, 633*, 754, 1039; — Ers. d. H 537; — u. Aldosen 878; — Ag-Salze 729, 733; — al. Diazovbdg. 1022f.; — ar. Diazovbdg. 1027; — dopp. Bind. 1127ff., 1136f.; — dreif. Bind. 1137; — Phenole 621, 643; — z. Dehydr. 483; — s. a. Halogen.
- Jodacetnitril 984.
- Jodacetophenon 582.
- Jodalkyl 632f., 753; — Kat. Absp. 1001.
- Jodammonium 999.
- Jodanthrachinon 253, 258, 260.
- Jodäthyl 29, 633*, 904; — Nachw. 891f.
- Jodbenzoesäure 18, 508.
- Jodbenzol 582.
- Jodcasein 255*.
- Jodcyan 895*.
- Jodeosin 585.
- Jodfettsäuren 539.
- Jodhydrate, An. 267; — B. 986.
- Jodhydrine 658.
- Jodidchloride, An. 282.
- Jodjodkalium 866.
- Jodlactone 1122f.
- Jodlignocerinsäure 540.
- Jodlösung n. Hanuš 1130; — v. Hübl 1127ff.; — Wijs 1129; — Titerstell. 830.
- Jodmethyl 29, 633*; — Best. u. Trenn. v. JC_2H_5 892; — Nachw. 891f.; — Ungleichm. Reaktionsfähigk. d. Präp. 754; — Titr. 903; — u. Basen 983; — Pyridin 903.
- Jodmethylate 268.
- Jodnatriumaceton 25.
- Jodoformreaktion 474.
- Jodogruppe 1087f.
- Jodoniumbasen 1087.
- Jodophenylarsinsäuren 1088.
- Jodosobenzoesäure 658, 1087.
- Jodosobenzol 1017.
- Jodosogruppe 1087f.
- Jodosophenylarsinsäuren 1088.
- Jodparaoxybenzoesäure 258.
- Jodphenacylbromid 582.
- Jodphenylhydrazin 801.
- Jodphosphonium 529, 537.
- Jodpropionsäure 746.
- Jodsalicylsäure 122; — Salze, Kal. 508.
- Jodsalze, Kat. 508.
- Jodsauerstoffmethode 741.
- Jodsäure 377, 643; — Ca-Salz 254, 257.
- Jodsilberzahl 901*.
- Jodstickstoff 474*.
- Jodtannin 270.
- Jodthalliumverbindungen 377.
- Jodwasserstoffsäure, Entf. 13; — Kr. 19; — f. Methoxylb. 895, 898, 999; — z. Red. 529; — Vers. 681, 928; — u. Alkoh. 606f.; — mehrwert. Alkoh. 614f.; — Alkylenoxyde 909f.; — Arylsulfonamide 928; — acycl. Äther 909; — Azofarbst. 1039; — Doppelbdg. 1105; — Methylenäther 906; — Nitrile 993; — Nitrosovbdg. 1061; — β -Oxysäuren 772; SCH_3 -halt. Subst. 1094; — s. a. Methoxylbestimmung.
- Jodzähl 1127ff., 1136f.
- Jonen 479.
- Jonon 1114; — Bromphenylhydrazon 789; — Semicarbazon 813.
- K. L. T.** = Kritische Lösungstemperatur.
- Kaffein 1000.
- Kaffursäure 630.
- Kakodylreaktion 670.
- Kakodylverbindungen, An. 309.
- Kakothelinoxim 1075*.
- Kali, and. wirk. a. Natron 631*; — Kat. 646.
- Kaliapparat 189, 216.
- Kalikalk 604.
- Kalilauge f. El.-An. 189; — f. N-Best. 226; — n. Pregl 237; — Kr. 20; — Rein. 237, 673, 739; — als Kat. 821; — f. Kal. 504; — anders wirk. a. NaOH 631*, 735, 923; — alkohol. D. 672ff.; — s. a. Lauge.
- Kalischmelze 502ff.; — Anw. 513; — v. Nitrilen 514, 993; — unges. Säuren 506f. — Sulfosäuren 509, 1098.
- Kaliseifen 17.
- Kalium, Best. 338, 871*; — z. N-Nachw. 221ff.; — S-Nachw. 283; — Rein. 221*.
- Kalium-Natrium-Legierung 23, 110.
- Kaliumacetat 124, 812; — Best. 681; — Nachw. 670; — z. Vers. 675; — wirkt bei Acet. besser als Na-Acetat 663*.
- Kaliumalaun 44.
- Kaliumaminverbindungen 985.
- Kaliumammonium 263.
- Kaliumazid 178.
- Kaliumbicarbonat f. Benzoyl. 685.
- Kaliumjodat 830.
- Kaliumbisulfat 113, 472, 494, 666; — f. Est. 746*, 749.
- Kaliumbleijodid 113.
- Kaliumbromat 872.
- Kaliumcarbonat 112, 229, 507, 831.
- Kaliumchlorat 228, 504.
- Kaliumchromat 193, 196, 301, 321.
- Kaliumcyanid 510.
- Kaliumcyanat 810.
- Kaliumfluorid 63.
- Kaliumhydroxyd 110, 504, 1016; — s. a. Kalilauge.
- Kaliumjodid 113.
- Kaliumhypobromit 1013ff.
- Kaliumhypochlorit 1013ff.
- Kaliumnatriumacetat 124.
- Kaliumnatriumcarbonat 285, 308.
- Kaliumnitrat 124.
- Kaliumnitrit 178, 619.
- Kaliumpermanganat 12; — Entf. 464; — z. As-Best. 312ff.; — S-Best. 301; — N-Nachw. 223; — s. a. Permanganat, Übermangansäure.
- Kaliumpersulfat 345, 462*, 468.
- Kaliumpikrat 339.
- Kaliumplatinchloridmethode 339.
- Kaliumpyrochromat 228, 321*, 464, 1048.
- Kaliumpyrosulfat 313, 666.
- Kaliumsulfid 951.
- Kaliumsulfat 739, 779.
- Kaliumxanthogenat 241.
- Kaliumverbindungen z. Bas.-Best. 734; — reaktionsfäh. als Na-Vbdg. 687, 832, 923f.
- Kaliumlösliche Oxyaldehydzone 792; — Oxyisonitrile 996; — Phenole 638.
- Kalk 253, 504, 507, 1015f., 1055; — Rein. 292; — s. a. Calciumhydroxyd, Oxyd.
- Kalkmethode 253.
- Kalkseifen 18.
- Kalkwasser 676; — s. a. Calciumhydroxyd.
- Kalte Verseifung 672.
- Kältemischungen 50.
- Kambaraerde 8.

- Kandiszucker f. El.-An. 194.
Kaolin 7.
Karboxylase 726*.
Katalysatoren b. Acet.; verschieden. Wirk. 666; — Acyl. 657, 689; — Alkyl. 635; — Alk. Absp. 1001; — Br.-Add. 1103; — Dd. Best. 396*; — Enolis., Ketis. 646, 657; — Est. 746, 749, 756f. — Ers. v. Hal. 537; — Hal. Best. 264; — Hydrazonbild. 1047*; — Kal. 508, 510; — Ox. 464, 468; — Red. 264, 1086; — s. a. Wasserstoffadd.; — Sulfon. 1144; — Wand. v. Doppelbind. 1125; — Zers. Diazovbdg. 1025; — Vergift. 1110f.; — s. a. d. einzelnen Katalysatoren.
Katalytische Störungen, Vermeid. 655*.
Kathodenlichtvakuumz. Düst. 90; — z. Tr. 106.
Kautschuk 107, 307; — Röhren 188, 215; — Stopfen 188.
Kefirlactase 889.
Kermessäure 525, 528.
Kernacetylierung 657, 665ff.
Kernalkylierung 633, 642, 754.
Kernbenzoylierung 684.
Kernmethylierung 633, 634*, 754.
Kernsubstitution, Einfl. auf Ox. d. Seitenk. 467*; — a. Reakt. v. Carbonyl 824.
Kernverschiebung b. Red. 1108.
Keten, El.-An. 192*.
Ketene 782, 1137.
Ketine 1075.
Ketoalpinsäuren 654.
Ketoaldehyde 873.
Ketoalkohole 786.
Ketoenolisomerie 73.
Ketonalkohole 1047.
Ketone, Absch., hydroar. 821; — Acetalbild. 782f.; — Best. neb. Alkoh. 476; — cycl., Acetyl. 656; — red. Acet. 522; — Nachw. 791, 802; — Ox. 473ff.; — Red. 516, 531; — Rein. 25; — Spalt. 513; — subst., Tit. 767; — Tr. 25, 112; — Z. 526f.; — u. Kohlensäurehydrazide 838; — Nitro-vbdg. 45; — Semicarbazid 542, 656; — s. a. Carbonylgruppe.
Ketonensäuren 866; — Ester, Meyer, Analyse. 4. Aufl.
Acetal. 784; — Hydrazone 786f.; — Red. 531; — Spalt. 513, 866ff.; — u. SOCl_2 750; — Semicarbazone 866; — α - 730, 820, 866; — β - 820, 867; — Ester, Best. 868; — Enol. 645ff.; — γ - 820, 868; — δ - 869; — o- 869; — Isom. Ester 750.
Ketonspaltung 867.
Ketonsuperoxyde 474.
Ketophenole 786.
Ketosen, Nachw. 877; — Red. 518; — u. Methylphenylhydrazin 793; — Semicarbazid 814.
Ketoside 886, 888.
Ketotetramethylpyrrolidin 1017.
Ketoxime, D. 804; — Konf. Best. 1071; — methylreiche, N-Best. 230; — Vbdgn. 808; — s. a. Oxime.
Ketoximsäuren 805.
Kieselgur 50, 198, 485.
Kieselsäure 10, 196, 253*; — Ester 374.
Kjeldahlverfahren 240; — z. Aufschl. 388; — z. Best. v. Hg 359f.; — in Hydrazonen u. Osazonen 787 f. — Pb 320; — Si 374.
Klären 9.
Klebrige Substanzen, Extr. 68; — Smp. 134.
Knallquecksilber 642.
Knallsäureester, An. 325.
Knallsilber 371.
Knochen, F-Best. 337.
Knochenkohle 4.
Kobalt, Best. 340, 370.
Kobaltsalze als Kat. 468; — f. Biuretreakt. 1010.
Kodein 633*, 756.
Kohle z. Entfärb. 4; — Prüfung 6; — Rein. 7; — s. a. Blut-, Knochen-, Kokos-, Linden-, Pflanzen-, Tierkohle.
Kohlendioxyd, Absp. 722, 726; — u. Oxysäuren 718, 776; — Phenole 638f.
Kohlendioxydentwickler 225, 229, 236.
Kohlenoxyd, Absp. a. Säurechlorid 730; — Säuren 729; — α -Ketonensäuren 730; — β -Ketonensäureestern 867f.; — α -Oxysäuren 730.
Kohlenoxysulfid 192*, 1095.
Kohlensäureester 698f.
Kohlensäurehydrazide 837f.
Kohlenstoff, Best. 220; — Nachw. 178; — s. a. Elementaranalyse.
Kohlensuboxyd 192*.
Kohlenwasserstoffe, Absch. 44; — Entf. 479; — Rein. 13, 44; — Tr. 110f.; — Umkr. 23, 27; — Vbdg. m. Nitrok. 45ff.
Kokosnußkohle 88*.
Kolben n. Emery 99; — Kjeldahl 241; — L. Meyer 142; — Willstätter 197; — Ziegler 99.
Kolophonium 23.
Komenaminsäure 618.
Komplexe Salze v. Phenolen 639.
Kondensationsmittel 12.
Kondensationsreaktionen d. Ald. 836; — Diamine 874, 971.
Kongopapier 467.
Kongorot 945.
Königswasser 20, 373.
Konjugierte Doppelbindungen 1103, 1107, 1109*, 1119, 1121.
Konstanz d. Sdp. 141; — Smp. 120.
Kontaktstern 193, 203, 274, 371.
Korke, Konservieren 67, 998* — Dichten 101.
Korksäure 121.
Korrigierter Sdp. 147ff.; — Smp. 139.
Kot = Faeces.
Kreatin 943.
Kreatinin 823*.
Kreide 101, 676.
Kresole, Kal. 505; — Kr. 17, 35; — Ox. 513; — Z. 526; — o- 505, 616; — m- 35, 51, 617; — p- 532, 618.
Kresorcinsulfosäure 508.
 β -Kresotid 14.
Kresotinsäure, Salze 17f.
Kresylschwefelsäure 468.
Kriterien d. chem. Reinheit 3, 117.
Kritische Lösungstemperatur 169.
— Trübung 169.
Krokodilexsiccator 106.
Krokonsäure 972.
Kryoskopie d. Alkoh. 612; — Hydroresorcine 719; — Ketone 612; — Oxylactone 719; — Phenole 639; — Säureamide 1017; — Säuren 719.
Kryptophenole 638.
Krystalle, Prüf. a. Reinh. 51.

- Krystallisation, frakt. 51; — Geschwind. 13f., 51; — a. d. Schmelzfluß 50; — d. Verdunst. 41; — d. Subl. 50.
- Krystallverbindungen 39; — Smp. 123; — v. Acetessigester 808; — Aceton 25, 47, 808; — Allylkohol 23; — Amylkohol. 22, 808; — Anilin 34, 808; — Äther 24, 123, 808; — Äthylalkoh. 22, 808, 962; — Best. 61, 899; — Äthylenbromid 808; — Benzoesäureester 35; — Benzol 32, 61, 808; — Blausäure 808; — Bromoform 27; — Buttersäure 31; — Chinolin 808; — Chloroform 27, 39, 123, 808; — Essigester 31; — Essigsäure 30, 808, 814*; — Essigsäureanhydrid 30; — Glycerin 808; — Glykol 808; — Hexan 26; — Jodmethyl 29; — Malonsäureester 808; — Methylalkohol 21, 808; — Best. 21; — Nitrobenzol 808; — Phenol 34; — Picolin 36; — Pyridin 36, 808; — Tetrachlorkohlenstoff 28, 808; — Toluol 32; — Valeriansäure 808; — Wasserstoffsperoxyd 19*.
- Krystallviolett 754*.
- Krystallwasser 18, 808, 814, 962, 1020; — Best. 61, 108; Entf. 108; — v. Ag-Salzen 733.
- Kupfer, Best. 326, 341, 370; — auflock. Wirk. 508, 510, 537; — z. Dehydr. 488*, 489; — f. Kal. 508, 510; — f. Kjeldahl 241*; — f. Red. 525; — z. Verh. d. Stoßens 882.
- Kupferacetat 12, 768.
- Kupferbronze 948.
- Kupfercarbonat, Beilsteinsche Reakt. 250.
- Kupferchlorid 1044.
- Kupferchlorür f. El.-An. 194; — Lösung D. 948; — f. Diaz. 948f.
- Kupfercyanür 510.
- Kupferdibromacetessigester 343.
- Kupfernatriumcyanurat 342.
- Kupferoxyd z. El.-An. 188; — N-Best. 225, 237; — f. Hal.-Nachw. 249; — Kat. 508, 513, 807; — u. Aminosäuren 966.
- Kupferoxydasbest 225*.
- Kupferoxydhydrat 11.
- Kupferoxydul 949; — Kat. 1027*; — Lös. D. 1137*; — Salze u. Acetylen 1137.
- Kupferphosphat 196.
- Kupferpulver, D. 948; — f. Kal. 508; — f. Red. 1029; — f. COOH-Absp. 728.
- Kupferspiralen 188, 193, 225.
- Kupfersalze 595, 734; — Kat. 1022; — Lösl. 168; — z. Ox. 1056; — d. Acetylene 1137, 1139; — Amidoxime 991; — Aminosäuren 734, 966; — Hydroxamsäuren 835; — Thiosemicarbazonen 817.
- Kupfersulfat, z. Acet. 666; — z. Dehydr. 486; — z. N-Best. 242; — z. Entf. v. C₂H₂ 111; — z. Ox. 1046; — z. Tr. 29, 112; — Verkok. Diaz. 1027.
- Kupferverbindungen d. 1,3-Diketone 341, 859; — β -Ketonsäureester 868.
- Kupferwasserstoff 1029.
- Kynurin 618.
- Kynurinäther 901.
- Laccainsäure 19, 468.
- Laccase 583*.
- Lackbildung 641, 676.
- Lackmustinktur 584*, 737.
- Laemoid 958.
- Lactame 1071.
- Lactase 889.
- Lactide 770.
- Lactobiotin 519.
- Lactone 474, 605, 718, 772, 775, 1123f.; — Benzoyl. 687; — Best. 775; — Bild.-Geschw. 776; — Est. 775f.; — CO₂-Absp. 777; — Red. 779; — Salzbild. 775; — als Pseudosäuren 777; — u. Alk. 775; — Amine 779; — NH₃ 777; — Hydrazin 778; — Hydroxylamin 807; — Nitroverbdg. 45; — Phenylhydrazin 778, 787, 1047; — Säuren 779; — SOCl₂ 780; — unges. 780, 868.
- Lactonsäuren 739, 776, 780.
- Lactose 835; — Best. 879.
- Lactosehefe 588.
- Lanthan, Best. 343; — Formiat 568.
- Lauge, acetonische 671, 674; alkohol. 671, 994; — D. 672ff.; — amyalkoh. 672, 993*; — benzylalkoh., butylalkoh., propylalkoh. 672; — methylalkoh. 672, 674; — D. 672*; Glycerinlauge 672.
- Laurinsäure 501; — Chlorid 695f.
- Lävoglucosan 659.
- Lävulinaldehyd 835.
- Lävulinsäure 534, 575, 870f.; — Acetat 656*; — Ester 749; — Ag-Salz 671; — Hg-Salz 575.
- Lävulose = Fructose.
- Liebertran 272, 1113.
- Lecithin 387.
- Leitfähigkeit, Erhöhd. d. Bor-säure 771; — v. Acetylacetone 859; — Ammoniumhydraten 990; — Oxysäur. 771, 774; — Säuren 757ff.; — schwerlösl. Subst. 167.
- Leitfähigkeitswasser, D. 762.
- Lemongrasöl 798.
- Leuchtgas 685; — Acetylengeh., Best. 1139*; — S-Best. 293; — S-Gehalt 286, 305.
- Leucin 550, 554, 942, 964, 968, 1002; — Entf. 567.
- Leucylglycin 942.
- Leucylisoserin 943.
- Leucylleucin 942.
- Leukoalkannin 521.
- Leukochinizarin 1039.
- Leukonditolylenchinoxalin 27.
- Leukosantalin 521.
- Leukotrop 637.
- Licht, Einfl. a. Bromadd. 1103; — Diaz. 950; — Krystallwasser-Abg. 109; — Umlag. d. Säuren d. Br 1123; — Verkok. 1027; — u. Nitrok. 1078; — Oxime 1073; — Phenylhydrazone 786, 802; — Ag-Salze 371; 734.
- polarisiertes u. Zucker 870.
- ultraviolettes f. Est. 750.
- Lichtempfindliche Substanzen 4, 371, 734, 786.
- Liebermanns Reagens, D. 619; — Reakt. 1049, 1075.
- Lignocerinensäure 539.
- Ligroin 25, 98, 539, 541, 551, 602, 672, 685ff., 704f., 753, 792, 813; — An. 172; — Entf. 107; — f. Luftabschl. 1081.
- Limonen 479, 493; — Dichlorhydrat 1105; — Nitroschlorid 1104.
- Limonetrit 493.
- Linalool 492, 603, 612, 629, 662, 667, 705.
- Lindenkohle 88*.

- Linolensäure 746.
 Liquor ferri subacetici 10.
 Lithium, Best. 343; — Acetat 541; — Carbonat 343; — Hydroxyd 735; — Nitrat 124; — Salze 467, 541.
 Lophine = Glyoxaline.
 Löslichkeit, Best. 157; — Bezieh. zw. Lös.-Mittel u. gel. Stoff 168; — Regelmäßigkeiten 168; — Lit. 169.
 Löslichkeitszahl 157; — f. Ident.- u. Reinh.-Prüf. 168.
 Lösungsgenossen, Einfl. a. Kryst.-Geschw. 13; — a. Lösl. 14, 51.
 Lösungsgeschwindigkeit 15.
 Lösungsmittel, Auswahl 15, 416; — hochsied., oxyd. u. red. Wirk. 33; — Einfl. a. Absp. v. CO₂ 726; — a. Br.-Add. 1102; — a. Reakt.-Geschw. 662f., 1102; — a. Verl. d. Nitr. 1145; — f. Acetyl. 670; — Br 1102; — Hydrazone u. Osazone 801f.; — KMnO₄ 463; — Ozone 497.
 Lösungstemperatur, kritische 169.
 Lösungsvolumen, molekulares 655.
 Lucidol 12.
 Luftabschluß 53, 408, 876, 1081.
 Luftbad n. Bredt 78; — Brühl 79; — Kempf 62; — Kutscher u. Otori 137; — L. Meyer 59, 396, 604.
 Luftempfindliche Lösungsmittel 409.
 — Silbersalze 734.
 — Substanzen, An. 230; — Dd.-Best. 398; — Smp. 131; — Umkr. 16.
 Luftthermometer 133.
 Lummer-Kurlbaumsche Lösung 758.
 Luthers Reagens 735f.
 Lutidindicarbonsäureester 487.
 Lutidintricarbonsäureimid 1020.
 Lutidine 36.
 Lutidon 786, 807.
 Lutidonicarbonsäure, Ag-Salz 371, 734.
 Lysimeter 163.
 Lysin 560, 563, 931, 942, 967.
Maalialkohol 472.
 Magnesia 255, 321, 386, 504, 525; — Rein. 676; — f. Benzoyl. 924; — Meth. 983, 986; — Vers. 677; — u. Säureamide 1012*, 1013.
 Magnesiaseifen 18.
 Magnesiasedestäbchen 142.
 Magnesit 229.
 Magnesium, Best. 344; — f. Au-Best. 337; — N-Nachw. 223; — Red. 525, 569; — S-Nachw. 283.
 Magnesiumacetat 660.
 Magnesiumamalgam 111.
 Magnesiumchlorid 914.
 Magnesiumdiphenyl 37, 344.
 Magnesiumnitrat 309.
 Magnesiumorganische Verbindungen 708ff.
 Magnesiumpermanganat 462.
 Magnesiumpikrat 344.
 Magnesiumsalze z. Bas.-Best. 734.
 Magnesiumsulfat 12, 112, 464.
 Malachitgrün 774; — Leukobase 120.
 Maleinsäure 1120, 1123, 1130; — Ester 1119.
 Malonsäure 496, 587, 593, 723, 754, 1122.
 Malonsäureamid 1009f.
 Malonsäureester 651, 808, 839, 867; — Add. an ung. Vbdg. 1119f.; — u. KMnO₄ 1100.
 Maltase 884ff.
 Maltose 21, 874, 885; — Best. 879.
 Malvin 49.
 Mandelnitrilglucosid 886.
 Mangan, Best. 345.
 Mangancarbonat 229.
 Mangandioxyd 193, 463f., 504, 538, 643, 770; — Kat. 1099.
 Mangan(i)-oxydhydrat 770.
 Mangansalze, Kat. 468.
 Mangansulfat 770.
 Mannose 588ff., 880; — Best. 872.
 Mannoside 888.
 Manometer 76, 86, 89, 91*, 94, 403.
 Manostat = Druckregulator.
 Mantelkolben 1111.
 Margarine 170.
 Margarinsäure 539.
 Mastix 12.
 Mäusegeruch d. Säureamide 179.
 Mekoocyaninchlorid 42.
 Mekonindimethylketon 777.
 Mekoninmethylphenylketon 777.
 Melebiase 886.
 Melebiose 886.
 Melilotsäure 509; — Anhydrid 482, 484.
 Melitose 871.
 Mellithsäure 19, 44, 748; — Anhydrid 35.
 Mellophanensäure 580.
 Menthen 486.
 Menthenole 1118.
 Menthol 472, 486, 667, 877.
 Menthon 479, 486, 656, 828.
 Menthylamin 1118.
 Menthylisocyanat 705*.
 Mercaptane, Best. 1094; — Reakt. 304, 1093; — u. Doppelb. 1121; — u. Ketonsäuren 867; — u. Phenylisocyanat 705.
 Mercurioanthrachinon 1147.
 Mercurosalze, Zers. 728.
 Mercursalze u. α -Oxysäuren 770.
 Mero-aci-Nitrophenole 3*.
 Mesitol 617.
 Mesitylen 121, 465*.
 Mesitylendiamin 973.
 Mesityloxalsäureester 645.
 Mesityloxyd 25, 771, 839.
 Mesodibromanthron 862.
 Mesonaphthobianthron 528.
 Mesoporphyrin 807.
 Mesoxalsäure 781f.
 Mesoxalsäurephenylhydrazon 1048.
 Metacetaldehyd 417.
 Metachinaldinacrylsäure, Ag-Salz 733.
 Metacymol 478.
 Metallsalze z. Carboxylbest. 733f.; — u. Isonitrile 996; — u. Thioharnstoffe 1097; — d. Acetylene 1137; — 1,3-Diketone 859; — β -Ketonsäureester 868; — Mercaptane 1093; — Oxime 857, 1070, 1073.
 Methan 613.
 Methantricarbonsäureester 651, 722*.
 Methebenol 39.
 Methenyldiparatolyltriaminotoluol 51.
 Methode von Adam 660.
 — Aron 327.
 — Asbóth 284.
 — Auld 476.
 — Backer 138.
 — Bader 622.
 — Baeyer 478.
 — Baeyer u. Villiger 1089f.
 — Bamberger 956.
 — Bamberger u. Renauld 755.

- Methode von Barbier u. Locquin 542.
 — Barlow 296.
 — Baubigny 377.
 — Baubigny u. Chavanne 261.
 — Bauer 368.
 — Baumann u. Fromm 411.
 — Baumann u. Kux 741.
 — Baumhauer 364.
 — Beckmann 406, 417, 538.
 — Bedford 1132.
 — Beilstein 249.
 — Bekk 281.
 — Benedikt u. Zikes 255.
 — Berl u. Innes 209.
 — Bertram 1119.
 — Berzelius 256.
 — Biehinger u. Busch 1055.
 — Bistrzycki u. Siemiradski 730.
 — Blank u. Finkenheiner 584.
 — Blau 199, 229.
 — Bleier u. Kohn 402.
 — Bogdányi 271.
 — Boswell 366.
 — Bourquelot 884.
 — Bouveault 994, 1011.
 — Braun 916.
 — Bredt u. van der Maaren-Jansen 82.
 — Breteau u. Leroux 211.
 — Brügelmann 288, 294, 310.
 — Brunner 207.
 — Bucherer 623.
 — Bunte 147.
 — Busch 247.
 — Busch u. Stöve 264.
 — Carius 257, 299, 369.
 — Caro 536*.
 — Castellana 223.
 — Causse 1053.
 — Chabley 263.
 — Chercheffsky 136.
 — Christomanos 136.
 — Claisen 660, 686, 782ff.
 — Clauser 1063.
 — Clemmensen 531.
 — Clowes u. Tollens 907.
 — Cross u. Bevan 134.
 — Crossley u. Le Sueur 541.
 — Curtius 538.
 — Dakin 542.
 — Daniel u. Nierenstein 699.
 — Decker 483.
 — Denigès 1054.
 — Denninger 661.
- Methode von Dennstedt 202, 245.
 — Dexheimer 231.
 — Dox u. Plaisance 883f.
 — Drogin u. Rosanoff 250, 264.
 — Drucker 442.
 — Drucker u. Schreiner 413.
 — Dumas 224.
 — Ebert 134.
 — Eckert 242.
 — Edelbacher 1004.
 — Edinger 266.
 — Eijkman 412.
 — Einhorn u. Hollandt 661, 692, 697.
 — Emich 144.
 — Erdmann 86.
 — Erdmann u. Schultz 682.
 — Erlenmeyer 250.
 — Feez, Schraube und Burkhardt 256.
 — E. Fischer 545.
 — E. Fischer u. Harries 84ff.
 — E. Fischer u. Speier 746.
 — Flint u. Tollens 882.
 — Fouchet 570.
 — Franchimont 678.
 — François 363.
 — Frankforter u. West 585.
 — Franzen u. Greve 576.
 — Frerichs 369.
 — Fresenius 682.
 — Fuchs 739.
 — Fürth 564.
 — Gasparini 302, 392.
 — Gattermann 1082.
 — Gehrenbeck 235.
 — Göckel 162.
 — Goldschmiedt u. Hemmelmayr 738.
 — Grandmougin 1068.
 — Gras u. Gintl 388.
 — Green u. Wahl 1081.
 — Gregor 900.
 — Grieb 947.
 — Grignard 542.
 — Gröger 647.
 — Grün u. Wirth 696.
 — Grussfeld 386.
 — Hantzsch u. Lehmann 755*.
 — Hanuš 847, 1130.
 — Harries 495.
 — Hartwich 272.
 — Hell 604.
 — Hell-Volhard-Zelinsky 538, 731.
 — Hempel 199, 288.
- Methode von Henle 114.
 — Herzig 682.
 — Herzig u. Hans Meyer 998.
 — Hesse 638.
 — Hieber 647.
 — Hilpert 210.
 — Hinsberg 927ff.
 — Hodgkinson 137.
 — Hoehn u. Bloch 298.
 — Hofmann 537, 722, 983, 1013, 1019.
 — Hoogewerff u. van Dorp 1013ff.
 — Hopkins u. Cole 564.
 — Houben 659f.
 — Hübl 1127ff.
 — Hülsebosch 135.
 — Jacob u. Heidelberger 660, 700, 921.
 — Jannasch u. Köllitz 281.
 — Jeffreys 1015.
 — Jegorow 494.
 — Kahlbaum 77.
 — Kaufler 902, 1086.
 — Kaufler u. Smith 844.
 — Kekulé 269, 536*, 537.
 — Kelber 265.
 — Kenrick 166.
 — Kerbosch 390.
 — Kirpal u. Bühn 903.
 — Kjeldahl 231, 240, 787.
 — Klimont u. Neumann 1127.
 — Knecht u. Hibbert 1040, 1067f., 1083ff., 1092.
 — Kopfer 201.
 — Kopp u. Cook 134.
 — Kopp u. Klobukowski 257.
 — Krafft 131, 542.
 — Krämer 475.
 — Krause 593.
 — Kraut 269.
 — Kuhara u. Chikashigé 134.
 — Küster 957.
 — Kutscher u. Otori 137.
 — Ladenburg 365, 515, 609, 773f., 1074.
 — Landsberger 427.
 — Lassaigue 221ff.
 — Leemann 230.
 — Lehmann 373.
 — Le Sueur u. Crossley 134.
 — Levene 549.
 — Levene u. van Slyke 555.
 — Lieben 474.
 — Liebermann 678.
 — Liebermann u. Hörmann 656, 663.

- Methode von Liebig 186ff., 253.
 — Liebig u. Du Ménil 286.
 — Limpricht 1040, 1079.
 — Lippmann u. Fleissner 201.
 — Lobry de Bruyn 230.
 — Lossen 537.
 — Löwe 136.
 — Lunge u. Rittener 209.
 — Lyons u. Shinn 369.
 — Mai 1028.
 — Maillard 309.
 — Mannich 485, 489.
 — Marie 350.
 — Marignac 322.
 — Marschner 373.
 — Maumené 365.
 — McIlhiney 738, 1126.
 — Meldola u. Hawkins 947.
 — Menschutkin 610.
 — Menschutkin u. Wasilijew 768.
 — Messinger 207, 252, 301, 306ff., 475.
 — E. v. Meyer 846, 1051.
 — Hans Meyer 277, 748, 755*, 938, 1052.
 — Hans Meyer u. Hub 334.
 — Kurt H. Meyer 648.
 — V. Meyer 158, 395.
 — Michael 816.
 — Michaelis u. Roehmer 367.
 — Migault 391.
 — Millar 567.
 — Mitscherlich 365.
 — Monthulé 309.
 — Mörner 304.
 — Mossler 538.
 — Neumann 268, 352, 389.
 — Nölting 986.
 — Paal 1111.
 — Palmer u. Dehn 308.
 — Pawlewski 162.
 — Pechmann 755.
 — Pechmann u. Vanino 1089.
 — Perkin 683.
 — Petrenko-Kritschenko u. Eltschaninoff 1047.
 — Petrenko-Kritschenko u. Lordkipanidze 846.
 — Phelps 365.
 — Phelps u. Tillotsohn 547.
 — Piccard 128.
 — Pictet 1090.
 — Piria u. Schiff 256.
- Methode von Pohl 134.
 — Polis 320, 374.
 — Ponzio 539.
 — Pregl 213, 236, 244, 274, 387.
 — Pribram 549.
 — Pringsheim 259, 311.
 — Purdie u. Lander 632.
 — Radziszewsky 995.
 — Rast 457.
 — Reid 259*.
 — Remsen u. Reid 1012.
 — Reverdin u. De la Harpe 977.
 — Rice 163.
 — Rieger 350.
 — Riegler 586.
 — Ripper 829.
 — Romijn 878.
 — Rosenmund u. Zetzsche 266.
 — Rupp 300, 319.
 — Rupp u. Lehmann 312.
 — Rupp u. Nöll 359.
 — Russel 288, 308.
 — Sabatier u. Senderens 485, 489, 1107, 1132.
 — Sandmeyer 947*, 948.
 — Sandmeyer u. Gattermann 947ff.
 — Scheiber u. Herold 652.
 — Scheibler 337.
 — Schenk 293.
 — Schiff 676, 717, 982.
 — Schiff, Ronchese u. Bennett 243.
 — Schimmel & Co. 251.
 — Schleiermacher 152.
 — Schmidt 1033.
 — Scholl 228.
 — Schoorl 872.
 — Schotten 317.
 — Schotten u. Baumann 668, 684, 691f., 697, 700, 923, 926, 931, 1073.
 — Schulze 267.
 — Schumacher u. Jung 362.
 — Schwarz u. Pastrovich 338.
 — Silberrad, Philips u. Merriman 248.
 — Siwoloboff 143.
 — Skita 1113.
 — van Slyke 562, 941.
 — Smith u. Menzies 146, 153.
 — Socin 329.
 — Soubeiran 253.
 — Staněk 939.
 — Staudinger u. Kupfer 755.
 — Stenhouse 536.
 — Stepanoff 264.
- Methode von Stephan 602.
 — Stock 132.
 — Strache 841.
 — Strache, Kitt u. Iritzer 1052.
 — Tarugi u. Bianchi 295.
 — Thorp 134.
 — Tiemann 830.
 — Titherley 985.
 — Tollens 880ff.
 — Tschugaeff 612.
 — Tschugaeff u. Chlopin 164.
 — Unger u. Jäger 883.
 — Valeur 1090.
 — Vandenvyver 134, 136.
 — Vanino 372.
 — Varrentrapp u. Will 231, 239, 503.
 — Vaubel 1035.
 — Verley u. Bölsing 667.
 — Votoček u. Veselý 908.
 — Wallach 356.
 — Walther 1082.
 — Warunis 260.
 — Wenzel 575, 678.
 — Wijs 1129.
 — Willstätter 531, 1109.
 — Willstätter u. Cramer 1042.
 — Willstätter u. Mayer 1109.
 — Willstätter u. Schudel 47ff., 879.
 — Winkler 1129f.
 — Winterstein 566.
 — Willigenus 386.
 — Witt 1035ff.
 — Wohl u. Losanitsch 88.
 — Wolff u. Kishner 533.
 — Wrede 370.
 — Young 116.
 — Zeisel 892.
 — Zelinsky, Annenkoff u. Kelikoff 549.
 — Zerewitinoff 708ff., 772, 1094.
 — Zlatarow 1130.
 — Zulkowsky u. Lepéz 259.
- Methoxydiäthylphthalid 514.
 Methoxydimethyltriphenyl-essigsäure 751.
 Methoxyl, Best. 892; — m. HCl 892*; — in S-halt. Subst. 902; — in Thioäthern 1094; — Nachw. 891; — Mikrobest. 905.
 Methoxylhaltige Substanzen, El.-An. 192; — Verh. b. d. Z. 528.
 Methoxyleukomalachitgrün 636.
 Methoxystilben 899*.

- Methyl, Einfl. a. Reaktionsf. 721f., 725; — Wand. 1001.
— am Stickstoff s. Methylimid.
- Methylacetanilid 51.
Methylacetessigester 853.
Methylacrylsäureester 1119.
Methyladipinsäure 494.
Methylal 36, 756.
Methylalkohol, Best. 587, 603, 691, 696; — Best. v. Acetongehalt 476; — z. Extr. 65; — Kr. 20, 39, 789; — Nachw. 21, 583, 587; — Rein. 20, 44, 674; — u. Oxime 808.
Methylamide, Smp. 140.
Methylamin 631, 943, 953, 1108; — Titr. 1003.
Methylaminoacetobrenzcatechin 518.
Methylaminochinolin 1141*.
Methylaminotriphenylmethan 1001.
Methylaminovaleriansäure 963.
Methylanilin 800.
Methylanthrachinon 514, 527.
Methylanthrol 636.
Methyläthersalicylsäureester 752.
Methyläthylacrolein 493.
Methyläthylacrylsäure 1123.
Methyläthylamin 998.
Methyläthylketon 25, 51, 853.
Methylarsinbisulfid 308.
Methylazosaures K 755*.
Methylcarbazol 1001.
Methylchinoxalin 470.
Methylcyclohexanon 828.
Methyldihydroresorcin 629.
Methyldioxychinolincarbonsäure 619.
Methyldioxyppyridin 526.
Methyldiphenylamin 34, 1003.
Methylellagsäure 1003.
Methylen, labil gebundenes, Best. 718; — Nachw. 908. — saures, Best. 848; — Nachweis 848; — s. a. Methylenoxydgruppe.
Methylenaminosäuren 717f.
Methylenäther 906.
Methylenblau 6*, 48, 522, 656, 990, 1084, 1092.
Methylen-diisonitramin 853.
Methylen-dioxy-methoxystilben 899*.
Methylenester 907.
Methylenitan 870.
Methylenketone 848ff.; — s. a. 1,3-Diketone.
- Methylenmalonsäureester 1118.
Methylenoxydgruppe, Best. 907f.; — Nachw. 906, 908.
Methylerythrooxyanthrachinon 527.
Methylester 719, 721, 743; — Smp. 140, 719; — z. Rein. 44.
Methylfluorid 335.
Methylfructosid 886.
Methylfuran = Sylvan.
Methylfurophloroglucid 881*.
Methylgalactosid 888.
Methylglucoside 885ff., 888.
Methylhexamethylen 489.
Methylhexylketon 826.
Methylhydantoin 823*.
Methylierung, erschöpfende 983.
Methylimid, Best. 998ff.; — Mikrobest. 1004ff.; — Nachweis 996.
Methylindolaldehyd 835.
Methylketol 485.
Methylketone 474.
Methylketonsäuren 476.
Methylävlinsäureester 746.
Methylmagnesiumjodid 542, 709, 772, 1094.
Methylmannosid 886.
Methylmorphimethin 998.
Methylnaphthalin 469.
Methylnaphthocinchoninsäure 837.
Methylnitrosäure 892.
Methylnonylketon 826.
Methylnorpapaveriniumbetain 1008.
Methylorange 735, 1039.
Methyloxyanthrachinon 527.
Methylpentamethylen 530.
Methylpentosane 881.
Methylpentosen 882*; — Unters. v. Hexosen 881; — v. Pentosen 884.
Methylpentoside 888.
Methylphenanthrylcarbinol 526.
Methylphenylhydrazin 588f.; 793f., 928, 1048.
Methylphenylnitrosamin 794.
Methylphenylosazone 588f., 793.
Methylphenylurethan 891.
Methylphloroglucincarbonsäure 644.
Methylphloroglucine 633, 644, 741.
Methylpicolinsäure 467.
Methylpikrat 696.
Methylpropylketon 826; — Oxim 1073.
Methylpyridazinon 534.
- Methylquercetin 898.
Methylrot 736f.
Methylschwefelsäure, K-Salz 751*; — Chlorid 511.
Methylsorbosid 886, 888.
Methylthymol 532.
Methylviolett 609.
Methylzahl 1000*.
Michlersches Keton 516.
Mikroacetonbestimmung 475.
Mikroanalyse, Arsen 317; — Aschenbest. 387; — El.-An. 213; — Halogen 274ff., 279; — Jodzahl 1130; — Methoxyl 909; — Methylimid 1004; — Phosphor 353ff.; — Schwefel 274, 276, 278; — Selen 370; — Stickstoff 236, 244.
Mikrochemischer Nachweis v. Aldehyd u. Keton. 792; — Ameisensäure 568; — (u. Trennung) v. Phenolen 645; — Aminosäuren, Peptonen u. Polypeptiden 966; — Zucker 877.
Mikro-Kipp-Apparat 236*.
Mikro-Kutscher-Steudel-Apparat 68*.
Mikrokryoskopie 413.
Mikromolekulargewichtsbestimmung 454, 456f.
Mikrosiedepunktsbestimmung 144.
Mikrosublimation 62.
Mikrotitration v. Iminosäuren 718.
Milch 568, 583; — Aufschl. 389; — Fettbest. 64, 113; — Best. v. Fe 332; — P 350; — Klär. 11.
Milchsäure 475, 571, 593, 771.
Milchzucker 519, 871, 888.
Millons Reagens 586.
Minimumsiedepunkte 109.
Mirobolanen 889*.
Mischkrystalle 51*, 52.
Mischschmelzpunkt 57, 751.
Mischschmelzpunktskurve 58.
Mohr-Westfahlsche Wage 176.
Mohrsches Salz 619.
Molekulargewicht, Best. auf chem. Wege 394; — a. d. Dd. 395; — Dampfdr.-Mess. 456; — Gefr.-Ern. 406; — indir. Best. 427, 455; — a. d. Siedep.-Erh. 417; — v. Alkoh. 671, 689; — Phenolen 689.
Molekularrefraktion 655, 1125.
Molekularrotation 655.
Molybdän, Best. 346.

- Molybdänacetylaceton 346.
 Molybdänsäure 614, 1089; —
 Alkylarsinate 346.
 Monosaccharide 588ff., 788f.
 Morin 629.
 Morindin 922.
 Morphin 528, 631, 633*, 756,
 998.
 Morphinbetaine 1007.
 Morpholyhydrazin 1050.
 Muconsäure 719.
 Munjistin 641.
 Myrcen 493, 1107.
 Myrcenhexit 493.
 Myristinsäurechlorid 696*.
 Myrtenol 471.
 Myrtensäure 471; — Ester
 471; — Nitril 471.
 Myrtillin 49.

 Naphthalin, Add. 45; —
 Entf. 34; — Kr. 34; — Lös.
 411; — Rein. 32; — Sdp.
 157; — Subst.-Reg. 1145;
 — z. Verdünnen 524.
 Naphthalinderivate, Ox. 513.
 Naphthalinsulfosäure(n), Ab-
 spalt. Sulfoqr. 535; — Kal.
 509; — Smp. 137; — z.
 Est. 746*; — z. Vers. 677;
 — Na-Salz 18, 930f.; —
 Chlorid 512, 559, 566, 820,
 930; — D. 930.
 Naphthazarin 34.
 Naphthene, Ox. 466.
 Naphthensäuren 18, 720.
 Naphthionsäure, Diaz. 949;
 — Salze u. Ald. 830.
 Naphthochinaldin 837.
 Naphthochinoline 471.
 Naphthochinolinsulfosäure
 471.
 Naphthochinone 787, 862,
 864; — Best. 1090ff.
 Naphthochinonsulfosäure
 933; — Salze u. saures Me-
 thylen 852.
 Naphthoesäuren 18, 469.
 Naphthohydrochinon 642.
 α -Naphthol 525, 616, 629,
 650, 877, 973; — Sulf. 1146.
 β -Naphthol 35, 45*, 525, 617,
 624, 629f., 650, 954, 969;
 — Est. 29; — Sulf. 1146.
 β -Naphthol- α -carbonsäure
 724.
 β -Naphthol- β -carbonsäure
 773.
 Naphthole 615, 1146; — Äth.
 629, 631.
 2,3,6-Naphtholdisulfosäure
 627; — Na-Salz = R-Salz.
 2,6,8-Naphtholdisulfosäure =
 G-Säure.
 2,6-Naphtholsulfosäure =
 Schäffersche Säure.
 Naphtholsulfosäuren 535, 627,
 666, 1146.
 Naphtholsulfosäuren, Deri-
 vate, El.-An. 931.
 Naphthooxycumarin 737.
 Naphthoresorcinprobe 880.
 Naphthsultamtrisulfosäure
 1146.
 Naphthylamin α 33, 915, 918,
 954, 1146f.
 — β 797, 836, 918, 1146f.
 Naphthylamindisulfosäuren
 509, 536.
 Naphthylaminsulfosäuren
 509, 531, 627f., 1146.
 Naphthylamintrisulfosäuren
 627.
 Naphthylbromid, Hal.-Vbdg.
 258.
 Naphthylcarbithiosäures Pb
 300, 320.
 Naphthylehlorid, Hal.-Vbdg.
 258.
 Naphthylendiamine 856; —
 Sulfosäuren 1036.
 Naphthylhydrazid 820.
 Naphthylhydrazin 588f., 797,
 847; — Sulfosäure 798.
 Naphthylisocyanat 706, 932.
 Naphthyloldinaphthoxan-
 then 638.
 Naphthylphenylpinakolin
 527.
 Naphthylurethane 706; —
 El.-An. 706.
 Natrium, Best. 346; — Entf.
 221; — z. Hal.-Best. 264;
 — z. Nachw. v. N 221ff.;
 — Cl 250; — F 334; — S
 283; — z. Rein. 13, 35, 479,
 482; — z. Red. 515, 526,
 1106; — z. Tr. 23, 32, 110,
 112, 1016; — Kat. 705; —
 s. a. Methode v. Laden-
 burg.
 Natriumacetat 124, 660, 831;
 — z. Acet. 662f., 668; — f.
 Benzoyl. 924; — z. Vers.
 675; — Reakt. fähigere
 Form 663*; — schädlich
 664.
 Natriumalkoholat 735, 767;
 — s. a. Äthylat.
 Natriumaluminat 804, 812*.
 Natriumamalgam f. Absp.
 Sulf. 535; — f. Hal. 269,
 356, 537; — f. Red. 515,
 517, 815, 827, 1054, 1074,
 1106.
 Natriumamid u. Amine 985;
 — Phenole 621.
 Natriumammonium 263.
 Natriumäthylat 21, 516, 538,
 547ff., 686, 695, 782, 848f.,
 851f., 923, 928, 1124; — f.
 Alkoh.-Add. 1119.
 Natriumbicarbonat 238*, 631,
 738*, 756; — f. Benzoyl.
 685.
 Natriumbisulfit 12, 827ff.,
 1122.
 Natriumcarbonat 346; — f.
 Benzoyl. 685; — Hal.-Best.
 255; — z. Umkr. 17.
 Natriumäciumwismutnitrit
 346*.
 Natriumdiphenylamin 985.
 Natriumfulminat 346.
 Natriumhydroxyd 504, 772;
 — s. a. Lauge.
 Natriumhydrosulfit 12, 1029,
 1037, 1068.
 Natriumhypobromit 12, 476,
 966, 1015.
 Natriumhypochlorit 12, 477,
 771, 973.
 Natriumhypophosphit 949.
 Natriumhyposulfit 1128.
 Natriumjodid u. Aceton 25;
 — u. Oxime 808.
 Natrium-Kalium-Legierung
 23, 110.
 Natriummethylat 44, 695,
 728, 1015.
 Natriumnitrat 124.
 Natriumnitrit 949f., .994,
 1011; — Titerstell. 947.
 Natriumpermanganat 462.
 Natriumphosphat 679f., 694.
 Natriumpikrat 346.
 Natriumpyrochromat 464.
 Natriumpyrosulfat 241.
 Natriumsalicylat, Lös. 17.
 Natriumsalze f. Bas.-Best.
 734; — schwerlös. 631,
 771, 931; — z. Rein. 805.
 Natriumselenit 661.
 Natriumstaub 687.
 Natriumsulfat 6, 112, 755.
 Natriumsulfit 828.
 Natriumsuperoxyd z. As.-Best.
 311; — N-Nachw. 223; —
 z. Hal.-Best. 255, 266; — z.
 S.-Best. 284; — u. Phenole
 620.
 Natriumwolframat 322.
 Natronkalk 189; — f. Hal.-
 Best. 255, 291; — N.-Best.
 239; — CO₂-Absp. 728; —
 z. Tr. 106f., 113; — z. Z.
 525; — D. 291; — u. prim.
 Alkoh. 603; — u. α -Oxy-
 säuren 771.
 Natronkalkrohr 189.
 Neosalvarsan 313*.
 Nerol 1102.

- Nesslers Reagens 609, 1138.
 Neumethylenblau 656.
 Neutralhalten mit Al- od. Mg-Sulfat 464.
 Neutralisationsphänomene, abnorme 777.
 Neutralisationswärme d. Oxy-säuren 774.
 Nicht acetylierbare Amine 923; — Hydroxyle 664, 668; — Imide 978.
 — alkylierbare Phenole 634f.
 — benzoylierbare Amine 925; — Hydroxyle 669.
 — diazotierbare Amine 954f.
 — entalkylierbare Äther 899*.
 — verseifbare Acetylgr. 923; — Amide 1011; — Äther 899*; — Nitrile 994f.; — Nickel 193; — Best. 347, 370; — z. Dehydr. 488; — a. H-Überträger 265f., 1132.
 Nickelbimsstein 1133.
 Nickelyanürreaktion 579.
 Nickelpikrat 347.
 Nickelsalze 734; — f. Biuret-reakt. 1010.
 Nicotin 121.
 Nicotinsäure 121, **595**; — Ester 595.
 Nilblau 656.
 Nihydrinreaktion 966, 1009.
 Nitramine 249, 1062*, 1079.
 Nitrate, schwerlösl. 975.
 Nitrazol 624.
 Nitrierungsregeln 1145, 1147.
 Nitrilgruppe, Best. 992; — Reakt. 991, 996; — Red. 992; — Rein. 511; — Tr. 109; — Vers. 992ff.; — z. Verd. 753; — a. Sulfosäur. 509ff.
 Nitrimine 978, 1079.
 Nitroacetophenon 528.
 Nitroaldehyde, Ox. 468, 472.
 Nitroaldehydobenzoesäure 729; — Toluid 856.
 Nitroaldehydrazone 1078.
 Nitroalizarinblau 34.
 Nitroalkyle 601.
 Nitroaminobenzoesäur. 964f.
 Nitroaminophenole 181.
 Nitroaniline 622ff.; 790f., 920, 947, 954, 1030.
 Nitroanisol 1085.
 Nitroanthranilsäure 964.
 Nitroazoparaffine 1078.
 Nitroazoverbindungen 1037; — Red. 1082.
 Nitrobarbitursäure 714.
 Nitrobenzaldehyde 835, 837, 1066, 1082; — Aldoxim 1070; — s. a. Nitroaldehyde.
 Nitrobenzhydrazide 819f., 847.
 Nitrobenzoesäure 180; — Chlorid 690; — D. 692; — Ester 691, 819, 924*; — Salze 18.
 Nitrobenzol, Dest. 100; — Geschmack 181; — Kr. 34, 506; — Rein. 33; — z. Verd. 660, 753.
 Nitrobenzoylderivate, D. 687* — Spalt. 691; — d. Hydrazine 1044.
 Nitrobenzylbromid 603, 637, 719; — D. 719.
 Nitrobenzylchlorid 637, 925.
 Nitrobenzylester 594, 603, 719.
 Nitrobenzylmercaptan 821; — Zn-Salz 821f.
 Nitrobenzylnitroanilin 923.
 Nitrobenzylrhodamid 821.
 Nitrobenzylthiolcarbaminsäureester 821.
 Nitrobromanilin 181.
 Nitrocellulose 36*, 57; — An. 247, 249.
 Nitrocumarilsäure 728.
 Nitrodialkylaniline 102.
 Nitrodiamine 954.
 Nitrodiazoniumphenol 1034.
 Nitrodichlorbenzol 49.
 Nitrodimethyltoluidin 131.
 Nitrodiphenyltriketonhydrat 107.
 Nitroessigsäure 19, 723; — K-Salz 20.
 Nitroestersäuren 1076.
 Nitrofarbstoffe, Best. 1084.
 Nitroglycerin 102*, 198; — An. 248.
 Nitrogruppe, Best. 1079; — Eintr. in Naphthalinkern 1147; — Ers. d. Cl. 1082; — Nachw. 1076; — Red. m. Hydrosulfit 1037.
 Nitroguanidin 818.
 Nitroharnstoff 811.
 Nitrohemipinmethylester-säuren 52.
 Nitrohydroxylaminsäure 833.
 Nitroisochinolinmethylium-salze 483.
 Nitrokohlenwasserstoffe 1077; — Umkr. 19.
 Nitrokresoläther 850.
 Nitrokresylmethyläther 1085.
 Nitrolsäuren 606, 892, 1077.
 Nitrolsäureprobe 601, 606.
 Nitrometer 249; — s. a. Azotometer.
 Nitromethan 851.
 Nitron 957.
 Nitronaphthaline 1085, 1146; — Sulfosäuren 1146f.
 Nitronaphthole 1080.
 Nitronaphthonitril 995.
 Nitronaphthylamin 923, 949.
 α -Nitronitrozimtsäureester 1120.
 Nitroopiansäure 636; — η -Ester 141*.
 Nitroparaffine 913.
 o-Nitrophenol 29, 664, 778.
 Nitrophenole 3*, 621, 632, 1080, 1145; — Ester 3*.
 Nitrophenylbenzyläther 636.
 Nitrophenylglycidsäuren 477.
 Nitrophenylhydrazine 588f., 790ff., 863f.
 Nitrophenyllutidylalkin 689.
 Nitrophenylmilchsäureketone 477.
 Nitrophenylosazone 588f.
 Nitrophenylpropioisäure 724, 746*.
 Nitrophenylsemicarbazid 815.
 Nitropiperonal 835.
 Nitropropylen 102.
 Nitroprussidnatrium 582, 822, 861*, 934.
 Nitropyromekazonsäure 618.
 Nitroresorecylsäure 736.
 Nitrosalicylaldehyd 1082.
 Nitrosalicylsäure 725, 736*; — Nitril 995.
 Nitrosamine 249, 976, 979, 1044; — Reakt. 1049, 1062*, 1066, 1075.
 Nitrosaminrot 623.
 Nitrosate 1105.
 Nitrosäuren 1076.
 Nitrosieren z. Schützen von sek. Aminen 468.
 Nitrosoaldehyde 1065.
 Nitrosoalkylharnstoffe 630.
 Nitrosoantipyrin 1066.
 Nitrosoarsenverbindungen 1061*.
 Nitrosobenzol 1061, 1063.
 Nitrosocarbonsäureester 1061.
 Nitrosodiarylhydroxylamine 1063.
 Nitrosodiäthylamin 1066.
 Nitrosodiäthylharnstoff 630.
 Nitrosodihydrocarbazol 43.
 Nitrosodimethylanilin 851, 979.
 Nitrosodimethylharnstoff 631.
 Nitrosogruppe 641, **1061**; — Best. 1042, 1063, 1086.
 Nitrosohydroxylamine 834*, 853.
 Nitrosomethylharnstoff 630.
 Nitrosomethylphloroglucin-dimethyläther 644.
 Nitrosomethylurethan 755.
 Nitroso- β -naphthol 1064, 1068.

- Nitrosophenole 619.
 Nitrosopinen 1074.
 Nitrosoreaktion 619, 977.
 Nitrososäuren 1065.
 Nitrosothymolfarbstoffe 1068.
 Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon 1066.
 Nitroverbindungen 834*; — Best. 1084; — N-Best. 242; — B. 809; — u. saures Methylphenol 851.
 Nitrosulfobenzolazonaphthol 736.
 Nitrosylbromide 1105.
 Nitrosylchlorid, D. 936; — u. prim. Amine 936, 939; — sek. Am. 976; — tert. Am. 977; — u. Doppelb. 1103ff.
 Nitrosylschwefelsäure 949.
 Nitrotetrasalicylsäure 736.
 Nitrotoluidin 856.
 Nitrotolunitril 994.
 Nitrotoluol 34, 850.
 Nitrotoluolsulfochlorid 927*.
 Nitrotoluylsäure 994.
 Nitroverbindungen, red. Acet. 522; — N-Best. 242; — Entf. 466*; — lichtempfindliche 1078; — empfindl., Tr. 113.
 Nitroxylol 850.
 Nitroxylreaktion 833.
 Nonanolsäure 775.
 Nonylaldehyd 498.
 Norcampher 17.
 Norcorydalin 483*.
 Norgranatanin 488, 529.
 Norgranatolin 529.
 Norpinsäure 539*.
 Novargan 373.
Octanolsäure 775.
 Octohydroanthracen 46.
 Octylamin 1015*.
 Oidium lactis 969.
 Olivenöl, Kr. 36; — Red. 1113; — z. Rein. v. CS₂ 29; — Verhind. d. Schäumens 314.
 Ölsäure, Kal. 506; — Kr. 31; — Ox. 498; — Red. 1109; — Chlorid 695.
 Ölsäuren 1122, 1130.
 Önanthaldehyd 982, 1115.
 Opiansäure 805, 822, 835; — Chlorid 695; — Ester 751, 841.
 Optisch-aktive Substanzen, Smp. 58, 122.
 Orange II 1037.
 Orcin 644, 725.
 Orcinreaktion 880.
 Ornithin 562.
 Orsellinsäure 725, 747.
 Orthoaldehydosalicylsäure 513.
 Orthoaldehydsäuren 823.
 Orthoameisensäureester 782ff., 850, 910.
 Orthochinon 856*; — Di-oxime 641.
 Orthodicarbonsäuren, Smp. 123; — Anhydride, Umkr. 19.
 Orthodioxyphenole 641, 643.
 Orthooxyacetophenon 638.
 Orthoverbindungen, Alk. 634; — Ox. 464.
 Orthozimtearbonsäure 658.
 Osamine 874.
 Osazonacetylglyoxylsäure 857.
 Osazondioxyweinsäure 857.
 Osazone, D. 785, 787, 857; — Lös. f. 801f.; — Rein. 36; — Smp. 122; — Spalt. 873f. (s. a. Hydrazone); — d. Zucker 588ff., 873ff.
 Osazonreaktion 857.
 Osmium, Best. 348; — Kat. 482.
 Osmiumtetroxydreaktion 1100.
 Osmotischer Druck 456.
 Osone 873.
 Osotetrazone 857.
 Ostruthin 696.
 Ovalbumin 943.
 Oxalacetone 652.
 Oxalacetophenon 652.
 Oxallessigester 652, 824, 860, 867.
 Oxalsäure 587, 730; — Best. 593f.; — f. Aschenbest. 386; — Ca-Best. 326; — Ce 328; — Cu 326; — Smp. 119, 593; — Spalt. v. Oxim. 806; — v. Semicarbazone. 815; — Zerleg. Ca-Salze 876; — z. Umkr. 16f.; — f. Ozonide 497; — u. Amine 956; — u. Hydrazine 1050; — Isonitrile 996.
 Oxalsäure Ag-Salz 371, 734.
 Oxalsäureamid 769, 1009; — u. Phenylhydrazin 1042.
 Oxalsäureester, B. 40; — Kond. 849f.; — Kr. 31; — Trenn. v. Aminen 982.
 Oxalsäuremethylester 29.
 Oxamäthan 820.
 Oxaminoketone 809.
 Oxanilid 140.
 Oxanthranol 520.
 Oxazine 926.
 Oxazole 926.
 Oximanhydride 870.
 Oximäther 893, 1073.
 Oxime, Ac. 1073; — Acet. 671, 1069, 1073; — Aufbew. 107, 805; — Alk. 1073; — Best. 846; — N-Best. 230; — Doppelverbdg. 808; — Einw. v. Wärme 807f.; — Red. 1074; — Rein. 805f.; — Spalt. 806; — Stabil. 1073; — a. Methylket. 850; — a. Thioverbdg. 807; — Umlag. 804; — d. Zucker 803; — s. a. Isonitrosogruppe.
 Oximidoessigsäure 1073.
 Oximidoketone, Ag-Salze 372.
 Oximidooxazolone 372.
 Oxindol 523.
 Oxoniumbasen 40, 963; — Quecksilberdoppels. 361.
 Oxoniumsalze 963.
 Oxonsäure 108.
 Oxozon 499.
 Oxozonide 495*.
 Oxyacetone 757.
 Oxyacetone 757.
 Oxyacetophenon 638.
 Oxyaldehyde 826*, 827*; — Acet. 665, 668f., 925; — Alk. 631; — Red. 531; — s. a. Oxybenzaldehyde.
 Oxyaldehydhydrazone 638, 792, 925.
 Oxyaminosäuren 550, 930, 964; — Acet. 662, 669*, 688, 774; — Sulf. 1147*.
 Oxyanthrachinone 632, 634, 641.
 Oxyanthracumarin 528.
 Oxyäthyltetrahydrochinolin 619.
 Oxyazoverbindungen 622, 636, 1030, 1035*.
 Oxybenzalacetophenon 668.
 Oxybenzaldehyde 532, 616, 618, 629, 737; — s. a. Oxyaldehyde.
 Oxybenzaldehydmetacarbonsäure 616ff.
 Oxybenzimidazol 528.
 m-Oxybenzoesäure 507, 514, 594, 617, 725; — Methyl-ester 50, 594.
 p-Oxybenzoesäure 514, 594, 618, 622*, 720, 725; — Ester 594.
 Oxybenzoesäuren 18, **594**; — Ester 594. — Stabil. 725.
 Oxybenzylalkohol 1141.
 Oxybenzylamin 925.
 Oxybenzylarylnitrosverbdg. 1141.
 Oxybenzylhydrazin 925.
 Oxybenzylketone 925.
 Oxybenzylnitroanilin 923.

- Oxybetaine 737.
 Oxybiphenyl 122, 913.
 Oxybuttersäure 475, 775.
 Oxy-carbonsäuren, ar., B. 641.
 Oxychalkone 634.
 Oxychinaldin 470; — Äther 901.
 Oxychinaldincarbonensäuren 619.
 Oxychinolincarbonensäuren 618.
 Oxychinoline 250, 684; — Eisenvitriolreakt. 619; — a. Beizenfarbst. 641; — Hal.-Alkylate 108.
 Oxychinolinsäure 470, 618.
 Oxychinone 641.
 Oxychlornaphthoesäure 726.
 Oxycholestenon 666; — Äther 636.
 Oxycinchoninsäure 618.
 Oxycodeinon 468.
 Oxydation, Allg. 462; — z. Entf. v. Verunr. 12; — d. Elektrolyse 643; — indirekte 500f.; — Kohle 5; — hochsied. Lösungsm. 33; — unrein. Äther 24.
 — v. Aldehyden 878; — Al-dosen 878; — Alkoholen 471, 492; — Chinolinder. 469ff.; — Enole 542; — Hydrazinen 1053; — Ketonen 473ff.; — Methylketonen 474; — s. a. bei d. einz. Oxyd. Mitteln.
 Oxydationsfermente 221*.
 Oxydationskatalyse u. gleichzeit. Red.-Kat. 491.
 Oxydationsschmelze 504.
 Oxydative Sprengung v. Doppelbind. 491ff.
 Oxyde a. Glykol. 615; — mehrwert. Alkoh. 493; — cyclische, Aufsp. 514; — u. Hydroxylamin 807; — s. a. Alkylenoxyde.
 Oxydecylenamin 1118.
 Oxydierende Acetylierung 465.
 Oxydimethylbernsteinsäure 770.
 Oxydiphensäure 34.
 Oxydiphenyllessigsäurelacton 779.
 Oxydipropylamin 1118.
 Oxyfenchensäuren 51*.
 Oxyflavone, Äth. 634; — Smp. 141.
 Oxyhämoglobin 566.
 Oxyhexamethylen-carbon-säuren 774.
 Oxyhexamethyltriaminotriphenylmethan 638.
 Oxyhydrazoverbindungen 1057.
 Oxyhydrochinon 598, 616, 643f.
 Oxyisobuttersäure 582, 770.
 Oxyisophthalsäure 513, 618.
 Oxyketone 473; — Red. 531; — u. Phenylhydrazin 638; — u. SnCl₄ 637; — Äther 910.
 Oxylactone 715, 737, 868; aus unges. Säuren 492.
 Oxylepidin, Z. 526.
 Oxylignocerinsäure 540.
 Oxymercabide 359.
 Oxy-methoxybenzaldehyd 513.
 Oxy-methoxybenzoesäure 513.
 Oxy-methoxyphenyl-lessig-säure 658.
 Oxy-methylenacetessigester 713, 737.
 Oxy-methylenacetylacton 737.
 Oxy-methylen-campher 648.
 Oxy-methylen-gruppe 645; — s. a. Enole.
 Oxy-methylen-verbindingen Acet. 660; — Acid. 713; — Titr. 735ff.; — Äther 636.
 Oxy-methyl-furol 820, 878.
 Oxy-methyl-pyridiniumbetain 1007.
 Oxy-naphthoedisulfosäuren 509.
 Oxy-naphthoesäuren 18, 617f. — Anilid 774.
 Oxy-nicotinsäure 618, 720.
 Oxy-phosphinsäuren 840.
 Oxy-picolinsäuren 618.
 Oxyprolin = Oxy-pyrrolidin-carbonsäure.
 Oxy-pyridinbetain 1002.
 Oxy-pyridin-carbonsäuren 618.
 Oxy-pyridine 618, 643, 956, 1007; — Eisenvitriolreakt. 619.
 Oxy-pyrrolidin-carbonsäure 566, 932, 942.
 Oxy-säureamide 667*, 771, 777, 1017*.
 Oxy-säuren 769; — Acet. 659; — Benzoyl. 686; — Carbo-methox. 698; — D. 513; — Ox. 875; — Titr. 737; — Zers. 726; — in Fetten, Best. 772; — u. Natron-kalk 605; — Trenn. v. unges. Säuren 539, 541; — Ag-Salze 733f., 966; — α -538, 730, 770, 969, 1123f.; — β -772; — γ -, δ -, 772; — o-772ff. (s. a. Salicylsäuren); — m-773f.; — p-774.
 Oxy-säuren-Anilide 774.
 Oxy-säuren-Ester, Best. 638.
 Oxy-säuren-Hydrazide 779.
 Oxy-stearinsäure 539.
 Oxy-tetraphthalsäure 616, 720; — Ester 617.
 Oxy-tetrahydrochinoline 619.
 Oxy-tetramethylharnsäure 14.
 Oxy-triazol-carbonsäureester 647.
 Oxy-trimethoxychalkon 634.
 Oxy-triphenyl-carbinol 669.
 Oxy-xanthone 634.
 Ozon, Best. 499f.; — D. 499; — Rein. 499; — u. Alkoh. 472; — Allyl-Propenyl-verb. 1125; — Doppelbind. 495ff., 1100; — dreif. Bind. 500; — Enole 650; — Enol-acetate 657.
 Ozonide 495, 500; — D. 497; — Rein. 28, 497; — Reakt. 499; — Zers. 497ff.
 Ozonstärke 319.
 Palladium, Best. 348; — f. Hal.-Best. 264; — z. De-hydr. 489; — f. Red. 1107, 1111; — Koll. D. 266, 1112, — Schwarz, D. 489, 1113*.
 Palladium-Barium-Calcium-sulfat(carbonat) 265f.
 Palladiumchlorür 1112; — f. Kat. 264, 1113.
 Palmitinsäure 40, 412, 506, 539; — Ca-Salz 31; — Amid 1016; — Chlorid 695f.; — Ester 695.
 Papaverin 1008; — Pikrolo-nat 960.
 Parabansäure 978.
 Paracymol 479.
 Parafuchsin 48.
 Paraffin, Absch. 31; — Lös. 26, 807; — z. Tr. 107, 705.
 Paraffinöl 124, 403; — z. Absp. 844.
 Paraldehyd 36, 49*.
 Paraorsellinsäure 725.
 Pastillenpresse 398.
 Pelargonsäure 498.
 Pentabenzoyl-traubenzucker 686.
 Pentachloräthan 28.
 Pentadecylamin 1016.
 Pentadecylsäure 539.
 Pentamethylbenzolsulfosäure 535.
 Pentamethylen-diamine, Der. 936.
 Pentamethylenoxyd 911.
 Pentan 26, 41.
 Pentantriolsäurephenyl-hydrazid 875.

- Pentite 492.
 Pentosane 879; — Best. 881.
 Pentosen 875, 879; — Best. 881, 884; — Ba-Vbdg. 884.
 Pentoside 888.
 Pentoxazol 926.
 Pentylenoxyd 911.
 Peptide 968.
 Pepton 14.
 Peptone, Kr. 42; — u. CO₂ 967; — u. Phenylisocyanat 931.
 Perbromide 268, 964, 1029.
 Perchlorate 268, 961, 1022.
 Perchloräthylen 28.
 Perchlorinden 258.
 Perhydrierung 1109.
 Perhydrol s. Wasserstoff-superoxyd.
 Peridaminodiphenyl 1059.
 Peritrimethylenaphthalin 46.
 Perjodide 267f.
 Permanganat z. Abbau von α -Oxysäuren 539; — z. Entf. Verunr. 479f.; — f. Hal.-Best. 270*; — Ox. v. Alkoh. 471; — Chinolinder. 470; — Ket. 473; — u. Doppelbind. 491; — dreif. Bind. 500; — Enole 654; — Enolacetate 657; — s. a. d. einz. Permanganate u. Übermangansäure.
 Permanganatreaktion 1099.
 Peroxydase 221*.
 Peroxyde 1088ff.
 Peroxydsäuren 1089.
 Perozonide 495*.
 Persäuren 1088ff.
 Persulfate z. Hal.-Nachw. 252; — Mn.-Best. 345; — Ox. 683.
 Perlenrohr 274, 370.
 Petroläther s. Ligroin.
 Petroleum 23, 26, 31, 704; — An. 169f.; — Rein. 170*.
 Pfeifenerde 7.
 Pflanzenfarbstoffe 522.
 Pflanzenkohle 6.
 Pflanzenschleim 7*, 871.
 Pflanzenstoffe, Alk.-Best. 340. — As.-Best. 313; — F.-Best. 337.
 Phenanthrazine 972.
 Phenanthren, Add. 45; — Kr. 33f.; — Verd. 913.
 Phenanthrencarbonsäuren 729.
 Phenanthrenchinon(e) 787, 805, 856ff., 971.
 Phenanthrenperhydrür 488*.
 Phenanthrensulfosäuren 299; — Salze 17.
 Phenanthrazine 856.
 Phenanthridon 527.
 Phenanthroline 471.
 Phenetidin 706.
 Phenetol 636.
 Phenol 51, 523, 1025; — Acet. 661; — Äth. 629; — Best. 620ff.; — Extr. 65. — Kr. 24; — K. L. T. 171; — Lös. 412; — Reakt. 616; Salze 18 (s. a. Phenolate); — Titr. 736; — z. Methox. 898; — u. Diaz. 1029.
 Phenolaldimine 642.
 Phenolate, Best. 638; — u. Äther 66, 638; — u. CO₂ 638f.
 Phenoläther 628, 708*; — B. 1028; — unges. 495; — Vers. 514, **635**, 910; — u. Nitrovlbdg. 45; — Z. 528.
 Phenolbasen 756*.
 Phenolbetaine 522, **1008**.
 Phenoldisazobenzol 622*.
 Phenole, Absch. 44; — Ausschütteln 638; — Benzyl. 637; — Best. 620ff., 638; — Acid. 638; — Äth. 628ff. 643; — Ident. 703; — Nachw. 615ff.; — mikroch. Nachw. u. Trenn. 645; — Ox. 468; — Kryosk. 639; — Mol.-Gew.-Best. 689; — acylierte, Vers. 675, 678; — zweiwert. 640; — dreiw. 643f.; — mehrw. 825, 1100; — u. Ammoniummolybdat 640*; — u. Br 620; — u. J 621; — u. NaNH₂ 621; — u. Phenylhydrazin 639; — u. Sulfhydrate 741; — Kaliumlösl. 638; — Carbonate 699; — Formyllder. 699; — komplexe Salze 639.
 Phenolphthalein 778; — Umkr. 40; — unanwendbar f. Oxysäuren 737.
 Phenolsulfosäuren 509, 512, 616, 666, 686. [735*.
 Phenoltetrachlorphthalein
 Phenoltrisazobenzol 622*.
 Phenonaphthacridon 527.
 Phenotriazone 953.
 Phenoxazine 522.
 Phenoxyaceton 849*.
 Phenyl, Einfl. a. Acid. 717.
 Phenylacetaldehyd 519, 557, 1017.
 Phenylacetonphenylhydrazon 1048.
 Phenylacridin, Salze 4.
 Phenylacridon 528, 990.
 Phenylalanin 181, **557**, 942, 964; — Ester 550.
 Phenylaminobuttersäure 964.
 Phenylaminoessigsäure 964.
 Phenylaminoglutaconsäure-anilid 120; — Ester 120.
 Phenylaminomalonsäureester 825.
 Phenylaminonaphthoglyoxalin 1050.
 Phenylarsinsäure, Cu-Salz 343; — Zn-Salz 1028.
 Phenyläther 910.
 Phenyläthoxytriazol 636.
 Phenylbenzoesäure 514.
 Phenylbenzoyloxytriazol-carbonsäureester 687.
 Phenylbenzyläther 636.
 Phenylbernsteinamidsäure 993.
 Phenylcarbanide 1048.
 Phenylcarbaminsäureester = Phenylurethane.
 Phenylcarbaminsäurenitrophenylhydrazid 792*.
 Phenylcarbitiosäure, Hg-Salz 358; — Pb-Salz 300, 320; — Zn-Salz 383; — Ester 299.
 Phenylechinolin 470.
 Phenylchinolincarbonsäure = Atophan.
 Phenylchloracetylchlorid 700, 921.
 Phenylcyanpropionsäure 993.
 Phenyldibiphenylchlor-methan 20.
 Phenyldihydroisochinolin 487.
 Phenyldihydronaphthotriazin 18.
 Phenyldimethylacealdehyd 828.
 Phenylendiamine 674, 823, 856, 918, 966*, 973, 1030; — s. a. Diamine.
 Phenylharnstoff 528.
 Phenyllessigsäure 18, 723, 728; — Chlorid 695, 700; — Ester 1120*.
 Phenylglycin 717.
 Phenylglycincarbonsäure 919.
 Phenylglycylphenylhydrazid 1048.
 Phenylglyoxylsäure 654, 805, 866.
 Phenylhydrazide 875, 1047; — s. a. Hydrazide.
 Phenylhydrazin, Acet. 785, 921*; — Best. 842, 846, 1051; — Kr. 35; — Nachw. 785*; — Rein. 785; — z. Red. 1082; — u. Acylresacetophenone 923; — Anilin 27; — Azovbdg. 1042; — Carbonylvbdg.

- 841; — CHCl_3 , CCl_4 27; — Chinone 857, 862; — 1,2-Diketone 857; — 1,3-Diket. 860; — 1,4-Diket. 861; — Doppelbind. 1120f.; — dreif. Bind. 1138; — Keton-säuren 786f.; — Lactone 1047; — Nitrosovdg. 1062ff.; — Nitrovdg. 1082. — Oxime 1074; — Oxyazovbdg. 1035*; — Phenole 639; — Säureanhydr. 769; — Zucker 873; — z. Ox. 841ff.; — Pentosenbest. 881; — Red. 1035*, 1042, 1082.
- Phenylhydrazincarbamat 1042.
- Phenylhydrazinchlorhydrat 1047.
- Phenylhydrazinsulfosäure 788, 798.
- Phenylhydrazone 588f., 784; — Aufbew. 786; — Red. 788; — Rein. 786; — N-Best. 787; — Hydrate 784*; — Pikrate 788; — s. a. Hydrazone.
- Phenylhydroresorcylsäurenitril 715.
- Phenylisochinolin 487.
- Phenylisocrotonsäure 1123.
- Phenylisocyanat, Aktivier. 705; — D. 705; — u. Aminosäuren 931; — u. Amine 931; — Äthoxyl 891; — Diazoaminovbdg. 1030; — Enole 645; — Hydrazovbdg. 1055; — Hydroxyl 703; — Mercaptane 705; — Methoxyl 891; — Oxime 808, 1071, 1073.
- Phenyljodidchlorid 1130.
- Phenylactazame 870.
- Phenylmaltosazon 874.
- Phenylmercaptan 867ff.
- Phenylmethylpyrazolon 527, 737, 960f.
- Phenyl-naphthalindicarbon-amidsäure 1010.
- Phenyl-naphthylcarbithio-säure, Pb-Salz 300.
- Phenyllosazone 588f.
- Phenyl-oxytriazolcarbon-säureester 647.
- Phenylparaconsäure 18.
- Phenylpentensäuren 1123*.
- Phenylphentriazon 953.
- Phenylpropioisäure 501, 724; — Amid 1017.
- Phenylpropionsäure 18.
- Phenylpropylamin 992.
- Phenylpseudoharnsäure 931.
- Phenylpyrazole 860.
- Phenylpyridintricarbon-säure 16, 470.
- Phenylpyrrolin 925.
- Phenylsemicarbazid 815.
- Phenylsemicarbazone 815.
- Phenylsenfö 1055.
- Phenylsulfochlorid = Benzol-sulfochlorid.
- Phenylthioharnstoff, Best. 1097.
- Phenyltrioxyfluoron 598.
- Phenylurethane 703ff.
- Phloroglucin 598, 617, 644, 882; — Acet. 656; — Äth. 628, 633, 901; — Prüf. a. Diresoringeh. 908; — u. Methylenäther 907f.
- Phloroglucincarbon-säuren 633, 698, 725, 754.
- Phloroglucinhomologe 644; — Äther 901.
- Phloroglucinprobe 879f.
- Phloroglucinschwefelsäure 907.
- Phosgen = Chlorkohlenoxyd.
- Phosphatide 961.
- Phosphor, Best. 288, 302, 309, 348, 387; — Rein. 896; — Kat. 482.
- Phosphorchloride, Kr. 19; — u. Enole 646.
- Phosphormolybdänsäure 963.
- Phosphoröl 351.
- Phosphoroxchlorid 976; — z. Acet. 659, 661, 666; — z. Lös. 19, 536; — u. o-Dioxybenzole 640; — o-Oxy-säuren 773f.
- Phosphorpentachlorid z. Beckmannschen Umlag. 1071f.; — Chlor. 536; — Vers. 635; — in Phenetollös. 1070*; — u. o-Oxysäuren 773; — u. Sulfosäuren 512.
- Phosphorpentasulfid 922.
- Phosphorperoxyd, Kat. 1125. — Rein. 109; — z. Ac. 666; — z. Tr. 23, 25f., 29, 31, 107, 109, 890.
- Phosphorsäure 770; — Best. 310, 352; — Kat. 1125; — f. Acet. 666; — f. Smp. 124*; — f. Vers. 681f.; — f. nasse Verbr. 209; — u. Amine 956; — Ortho-934*. — Meta- a. Hahn-schmiere 497; — u. Amine 934, 982.
- Phosphorsulfochlorid 934, 976.
- Phosphortrichlorid z. Acet. 661; — Chlor. 536; — a. Lös. 19; — u. prim. Alk. 605; — sek. Alk. 607; — tert. Alk. 607; — u. Ald. 840; — Amine 976; — o-Dioxybenzole 640.
- Phosphorverbindungen, El.-An. 348.
- Phosphorwolframsäure 11, 549, 562f., 566f., 963; — Eiweißverb. 382.
- Phosphorylierung 934.
- Phthalaldehydsäure 779, 786*, 805.
- Phthaleine 641.
- Phthaleinreaktion 769.
- Phthalid 718*, 775, 779.
- Phthalid-dimethylketon 777.
- Phthalid-methylphenylketon 777.
- Phthalimid 1019f.; — K-Salz 1018f.
- Phthalonsäure 122, 720*, 867.
- Phthaloylsäuren 528.
- Phthalsäure 513, 720*; — Salze 18.
- Phthalsäureanhydrid 1142; — u. Alkoh. 602f.; — γ -Keton-säuren 869; — Semi-carbazone 471, 815; — Thiosemicarbazone 817.
- Phthalsäureester, Kr. 33, 35; — z. Rein. 517; — saure 602f.
- Phthalsäurehydrazid-carbon-amid 815*.
- Phthalsäuren 594; — Umkr. 29; — D. 513.
- Phthalylchlorid 1072.
- Phylline 24.
- Phytadien 602.
- Phytansäure 605.
- Phyten 602.
- Phytol 58, 602, 706.
- Phytolreihe 494.
- Phytosterin 120.
- Piazthiol 918.
- Picen 488; — Chinon 527.
- Picolin 36, 687; — α - 528; — β - 528.
- Picolinsäure 18, 467, 595; — Amid 1014; — Betain 1006. — Ester 595.
- Pikramid 44, 198, 955*.
- Pikrinsäure 617, 715; — Best. 957f., 1084f.; — El.-An. 198; — Titr. 736; — Red. 1080; — z. Rein. 45; — u. Aminosäureester 966; — u. Oxime 806; — u. Phenyl-hydrazone 788; — Phenyl-isocyanat 704; — Propenyl-der. 1125; — Toluol-sulfochlorid 692.
- Pikrinsäure-Ammoniumsalz 46; — Verbindungen 45ff., 577, 788, 956, 1050; — An. 46, 355, 957f.

- Pikrolonsäure, D. 960f.; — Salze 355, 561f., 956.
 Pikrotoxinsäure 498.
 Pikrotoxinsäure 498.
 Pikrylchlorid 44, 934, 1072.
 Pikrylhydrazone 801.
 Pilocarpidin 998.
 Pilotysche Säure 834f.
 Pimelinsäuren 501, 733, 773.
 Pinakolinnoxim 102.
 Pinakone 517.
 Pinen 45*, 483, 492, 1105.
 Pinenglykol 492.
 Pinennitroschlorid 29.
 Pinonsäure 492.
 Pinsäure 492, 539*.
 Pinyllamin 1074.
 α -Pipicolin 102.
 Piperazin 488, 934.
 Piperidin 482, 485, 489, 675, 695, 780, 823, 975f.
 Piperidinderivate 936; — Dehydr. 482, 484f.
 Piperidylhydrazin 1050.
 Piperinsäure 492.
 Piperonal 492, 495, 737*, 909.
 Piperonylpyrazolincarbonsäureamid, U-Salz 379.
 Piperonylsäure 906.
 Piperylhydrazone 801.
 Pipette v. Beckmann 409; — Landolt 158; — Ostwald 158, 175, 419; — Schweitzer u. Lungwitz 176.
 Platin, Best. 259, 355; — in Se-halt. Subst. 370; — in Te-halt. Subst. 376; — Kat. 1025; — Kolloid. 1111.
 Platinasbest 193, 216*.
 Platindoppelsalze 962; — An. 254, 266; — Umkr. 16; — Kryst.-Vbdg. 962; — expl., An. 355; — d. Betaine 1006; — Hydrazine 1050.
 Platindrahtnetz 193*.
 Platinmercaptide 1093.
 Platinmohr, D. 1109f.; — z. Dehydr. 491; — z. Red. 266.
 Platinschwamm f. El.-An. 193.
 Platinstern = Kontaktstern.
 Platintetraeder 421f., 906.
 Polyglykole 911.
 Polymerisation d. Acet.-Mitt. 657; — d. Alkoh. 22; — d. CHCl_3 27.
 Polynitrovdgn., Ox. 466.
 Polyosen, Hydrolyse 665, 870; — bioch. Spalt. 884.
 Polyoxymethylene 121.
 Polypeptide 181, 734, 937, 966ff., 1009.
 Porphyrinogen 807.
 Präzisionshahn 75.
 Pehrnitsäure 580.
 Prolin = Pyrrolidincarbon-säure.
 Propargylalkohol 1137*.
 Propargylsäure 1137*.
 Propenylgruppe 45, 1124f.
 Propenylketone 809.
 Propiolsäure 1017*; — Ester 1137*.
 Propionaldehyd 1114.
 Propionsäure 539*; — K-Salz 696.
 Propionsäureanhydrid, Chlorid 695.
 Propionylierung 695, 697; — red. 523.
 Propionyl-naphthol 697.
 Propylalkohol, Best. 696; — Extr. 64; — Kr. 23; — Lös. 968; — Tr. 116; — Wasserbest. 116.
 Propyläther 904.
 Propyldioxybenzol 617.
 Propylgruppe, Uml. in Iso-propyl 462.
 Propylenoxyd 911.
 Propylidenessigsäuredibromid 51.
 Propylisopropyläther 910.
 Propyljodid 904.
 Protalbinsäure 1111; — D. 1112.
 Proteine, Abbau 545; — Ag-Salze 373.
 Protocatechualdehyd 617.
 Protocatechusäure 595, 906; — Umkr. 29; — Salze, Hydrol. 66; — Zers. 595.
 Pseudoammoniumbasen 987.
 Pseudoammoniumcyanide 989.
 Pseudobaptisin 21.
 Pseudobasen 914, 989.
 Pseudobetaine 1008.
 Pseudobutylamin 936.
 Pseudocumenol 617.
 Pseudocumol 479.
 Pseudoester 750, 898*.
 Pseudojodalkylate 986*.
 Pseudokodeinon 851.
 Pseudomauveinsulfosäure 17.
 Pseudonitrole 606, 1077; — aus Ketoximen 1078.
 Pseudooxoniumbasen 987*.
 Pseudophenyllessigsäure 1022.
 Pseudosäuren 646, 777, 862*, 989, 1018.
 Pulegon 803, 828.
 Purine 486, 943, 1002, 1141.
 Purpurin 16, 527.
 Pyknometer v. Brühl 174; — Eichhorn 175; — Minoz-zi 173; — Ostwald 173; — Perkin 173; — Sprengel 173.
 Pyrazin 488.
 Pyrazole 471, 787; — B. 859f.
 Pyrazolidone 1121.
 Pyrazoline 787.
 Pyrazolinreaktion 860.
 Pyrazolone, Red. 553; — u. Oxalester 850.
 Pyren 4, 45, 527.
 Pyrensäure 46.
 Pyridazin 725.
 Pyrimidine 943.
 Pyridin 981; — Kr. 35, 586, 670, 786; — Lös. 65, 709, 719, 772f., 792; — f. KMnO_4 1099; — Rein. 14, 36, 688; — Tr. 35, 109, 709; — f. Acet. 661, 667; — Ac. 697, 700; — Benzoyl. 687; — Säurechl.-B. 750*; — Titr. 735; — Vers. 699; — u. Doppelbind. 1124; — u. Oxime 808.
 Pyridinbasen, Tr. 110; — s. a. Picoline.
 Pyridinbetain 1002.
 Pyridincarbonsäuren 595ff.; — Isol. 465ff.; — Stabil. 725; — Est. 719, 747, 749, 751, 754; — Jodmethylate 268, 754.
 Pyridinchlorhydrat 17; — Kat. 783.
 Pyridinderivate, Beilsteinsche Probe 249; — N-Best. 242; — Eisenreakt. 618f.; — Smp. 140; — Umkr. 16, 35; — o-hydrox. 640; — p-hydrox. 643; — d. α -Reihe 250, 619, 725, 754, 1141; — d. γ -Reihe 1141.
 Pyridindicarbonsäuren 596f.; — Amide 1017.
 Pyridinhydrat = Cespitin.
 Pyridinjodmethylat 903.
 Pyridin ketone 517.
 Pyridinsulfosäuren 511.
 Pyridintetracarbonsäuren 598.
 Pyridintricarbonsäuren 597f.
 Pyridone s. Oxypyridine.
 Pyridylcarbinole 517.
 Pyrocinchonsäureanhydrid 767.
 Pyrogallol 598, 616, 631, 741*.
 Pyrogallolreihe 643.
 Pyrokomenaminsäure 618.
 Pyromekazonsäure 618.
 Pyromellithsäure 580.
 Pyrone 810.
 Pyrrrol 827; — Nachw. 861*.
 Pyrrrolaldehyd 835, 837.

- Pyrrolcarbonsäuren 513f.,
 619, 723.
 Pyrrolderivate, B. 526; —
 Nachw. v. N 222; — u.
 Hydroxylamin 807.
 Pyrrolreaktion 580, 861.
 Pyrrolreihe 47*.
 Pyrrolidincarbonensäure 550,
 553, 942, 944f., 964, 1010.
 Pyrrolidoncarbonensäure 550.
 Pyrroporphyrin 658*.
 Pyrrylglyoxylsäure 514.
 Pyryliumverbindungen 332.
- Quarzglas** 187; — Becher
 345; — Kolben 346, 678,
 998*, 1004; — Röhren 187,
 197, 321, 355; — Schale
 339; — Wolle 396*.
Quarzsand 198, 386; — Kat.
 396*; — Verd. 733.
Quaternäre Ammoniumsalsze
 1008.
 — Basen, Best. 990.
 — aliph. Hydrazine 1046.
Quecksilber, Best. 302, 356;
 — z. Absp. Sulfoqr. 1147;
 — Aufschließ. 391; — f.
 Kjeldahl 241, 374; —
 nasse Verbr. 209; — z.
 Rein. CS₂ 29.
Quecksilberacetat z. Dehydr.
 484; — Kjeldahl 241; —
 u. Propenyl-Allylverbindg.
 1125.
Quecksilberalkyl 1046.
Quecksilberbromiddoppel-
salze, Br-Best. 259.
Quecksilberchlorid 916; — z.
 Best. v. Ameisensäure 571.
Quecksilberchloriddoppel-
salze, Cl-Best. 259.
Quecksilberchromat 338.
Quecksilberdibenzyl 359.
Quecksilbernitrat 262*.
Quecksilberoleate 361.
Quecksilberoxyd 195, 228,
 309, 608, 809, 1045; — z.
 Entschwef. 1095.
Quecksilbersalicylate 361*.
Quecksilbersalze f. Eiweiß-
 fäll. 10; — u. Acetylene
 1138; — u. Thiosemicar-
 azone 817.
Quecksilbersverschluß nach
 Marek 188; — Siemens
 u. Halske 497.
Quercetin 394; — Äther 901.
Quercit 475, 871.
- R-Salz** 625, 946.
R-Säure 954.
Racemisieren 555.
- Racemische Phthalate**, Spalt.
 603.
Raffinose 794, 871, 884, 888f.
Reaktion von Anderson 962
 — Angeli u. Rimini 833ff.
 — Bacovesco 614.
 — Baeyer 1099.
 — Bamberger 858.
 — Beilstein 249.
 — Bittó 609, 822f.
 — Boudouin 878*.
 — Bülow 1048f.
 — Cannizzaro 831f., 913.
 — Chancel 607.
 — Curtius u. Struve 779.
 — Dakin 542.
 — Denigés 608.
 — Doebner 836.
 — Emich 284.
 — Ehrlich u. Sachs 851.
 — Einhorn 837.
 — Fenton u. Sisson 569.
 — Fosse 585.
 — Fürth 504.
 — Gabriel 1018.
 — Griess 1026.
 — Grignard 537.
 — Hell 603f.
 — Hell u. Urech 608.
 — Hinsberg 927.
 — Ihl u. Pechmann 878*.
 — Ilosvay 1137*, 1139.
 — Jaroschenko 605, 607.
 — Konowaloff 1078.
 — Krafft 542.
 — Lassaigne 221ff.
 — Lauth 919.
 — Legal 822.
 — Legler 583.
 — Lieben 474.
 — Liebermann 619, 878*,
 977, 1049f., 1062.
 — Marsh 283.
 — V. Meyer u. Locher 601,
 606.
 — Michael u. Ryder 840.
 — Molisch 877.
 — Neubauer 1100.
 — Nölting 774.
 — Perkin 831, 866.
 — Rasmussen 878*.
 — Richer u. Bougault
 587.
 — Sabatier u. Senderens
 613.
 — Sandmeyer u. Gatter-
 mann 947ff.
 — Scholl u. Bertsch 642.
 — Schryver 621.
 — Seliwanoff 876ff.
 — Siegfried 966.
 — Skraup 619.
 — Stephan 602.
 — Tafel 1048.
- Reaktion von Traube** 852.
 — Tschugaeff 612, 1096.
 — Vohl 283.
 — Voisenet 564.
 — Vorländer 839.
 — Wallach 771.
 — Wienhaus 609.
Reduktion 515ff.; — d. Al
 522, 525, 527; — Al-Amalg.
 13, 499, 518, 535, 788, 1075,
 1108; — Amine 825; —
 Aldehyd 824f.; — alkoh.
 Lauge 636; — Alkylen-
 oxyde 913; — Amylalkoh.
 516; — Elektrol. 949, 1017,
 1075, 1106f.; — hochsied.
 Lös. 33; — JH 529, 614;
 — JH u. P 530; — JH
 u. Zn 531; — Na u.
 Alkoh. 515f., 609, 773f.,
 1074; — Pd 1109; — Phe-
 nole 825; — Phenylhydr-
 azin 1035*, 1042, 1082; — Pt
 1089, 1108ff.; — Zn-Staub
 609; — i. Leuchtgasstr. 521;
 — selektive 1092; — stufen-
 weise 1043; — v. Aldehyd.
 517, 531; — tert. Alkoh.
 609; — Azovbdg. 1040ff.; —
 Carbonylvbdg. 515, 531; —
 Chinon 531, 1114; — Diazo-
 vbdg. 1028; — Doppelbind.
 1086, 1109ff., 1131; —
 dreif. Bind. 1138; — Hydr-
 azon 533, 788; — Hydrazo-
 vbdg. 1054; — Keton. 515;
 — Ketonensäuren 531; —
 Lacton. 779; — Methylen-
 äther 906; — Nitril. 992; —
 Oxim. 1074; — o-Oxysäur.
 773; — m-Oxysäur. 774; —
 Peroxyd. 1089; — Säure-
 amid. 1017; — Semicarba-
 zon. 533, 815; — Terpen.
 516; — Zucker 518f.
- Reduzierende Acetylierung**
 519ff.; — v. Nitrovbdg.
 522; — Alkylierung 523; —
 Benzoyl. 523, 925; — Kal.
 504; — Propionyl. 523.
Reduziersalz 806.
Regel von Armstrong u.
 Wynne 1146.
 — Carnelley u. Thomsen
 52, 168.
 — Griess 642.
 — Holleman 1144.
 — Liebermann u. Kosta-
 necki 641.
 — Markownikoff 1105.
 — Popow 473.
 — Schulze 11.
Regnerungsblock 216.
Reimannsche Wage 177.

- Reinigungsmethoden f. org. Subst. 3; — f. Lös.-Mitt. 15.
 Resacetophenon 669, 923.
 Resorcin 17*, 47, 507, **583**, 617, 769, 838, 908; — u. Ald. 840; — u. Ketosen 877.
 Resorcinbenzein 22.
 Resorcincarboxat 838.
 Resorcindisulfosäure 47.
 Resorcinkohlensäurehydr-azid 837f.
 Resorcinreihe 641.
 β -Resorcyssäure 698, 754.
 Resubstitutionen 535.
 Reten 45.
 Retenchinon 527, 858.
 Retendekahydrür 488*.
 Retenketon 527.
 Rhamnetin 898.
 Rhamnoglucoside 65.
 Rhamnohexonsäure 871.
 Rhamnonsäurelacton 876.
 Rhamnose 588ff., 789, 793, 874, 880; — Best. 872; — Ox. 876.
 Rhein 36* [973].
 Rhodanammonium 581, 971.
 Rhodanate 817, 956, 971.
 Rhodanide 817, 1029, 1095*.
 Rhodease 793.
 Rhodinol = Geraniol.
 Rhodophyllin 24, 40, 197.
 Ribose 789.
 Ricinusöl 93.
 Ringbildung 528, 640, 665*, 952, 1037.
 Ringerweiterung 530, 937.
 Ringsprengung 952, 1102, 1105f.; — b. Dehydr. 483; — Imidazol. 924; — Lacton. 775; — Pyrazolon. 534; — Triazon. 954; — Wasseranlag. 1119; — Z. 529.
 Ringverengung 530, 775, 937.
 Rohrzucker 769, 871, 874f., 884f.; — s. a. Zucker, Kandiszucker.
 Rosanilin 825.
 Rosindone 522, 990; — Oxim. 807.
 Rosinduline 990.
 Rosolsäure 584, 694, 830, 945.
 Rubidium, Best. 364; — Salze 325f.; — z. Basenbest. 734.
 Rufiopin 527.
 Rufol 629.
 Rührer nach Beckmann 408; — Drucker und Schreiner 414; — Kaiser 409; — Mexerhofer 162; — Moufang 410; — Stobbe u. Müller 410.
 Saccharin 181, 737, 779.
 Saccharinsäure 875.
 Saccharase s. Invertin.
 Saccharose = Rohrzucker.
 Safranine 974, 990.
 Safraninreaktion 974f.
 Safranone 805.
 Safrol 909.
 Salbenartige Subst., Smp. 134.
 Salicin 888.
 Salicylaldehyd 644, 667, 737, 835, 839, 888, 1058.
 Salicyloanthranilsäure 616.
 Salicylsäure 480f., 507, **594**, 698, 724; — Eisenchlorid-reakt. 616, 773; — Est. 747; — Hg-Salz 358; — Na-Salzlös. 17; — s. a. Oxybenzoesäuren, o-Oxy-säuren.
 Salicylsäureamid 616, 736, 925.
 Salicylsäureester 594, 638, 695, 773.
 Salicylsäurehydrazid 736.
 Salicylsäurereihe, Est. 747; — u. PCl_3 773.
 Saligenin 888.
 Saligenincarbonsäure 618.
 Salmiak, schädli. b. Oxim. 805; — Kat. 782f.
 Salmin 554.
 Salol 750.
 Salpetersäure, Entf. 466; — Kr. 19, 44, 734; — f. Hal. Best. 257, 260*; — z. Ac. 666; — Dehydr. 487; — Diaz. 951; — Est. 746*; — z. Rein. 12; — Vers. 635*; — u. Alkoh. 607; — Amine 957; — Azovbdg. 1040; — dreif. Bind. 500; — Keton. 474; — sek. Säur. 732; — Zucker 871, 875f.
 Salpetersäureester, An. 247; — Aufbew. 107; — B. 607, 871.
 Salpetersäurereaktion 1062, 1089.
 Salpeterschwefelsäure 466, 871.
 Salpetrige Säure 877*; — Entf. 785, 949; — z. Dehydr. 487; — z. Rein. 12; — u. Amidoxime 991; — prim. Amine 937ff.; — sek. Am. 976, 979, 982; — tert. Am. 979, 982; — Amino-pyridine 955; — Diamine 955; — Hydrazine 785, 1044, 1046; — Hydrazok. 1054f.; — Imide 976; — Methylenketone 850; — aliph. Nitrobdg. 1077; — Oxime 805; — Phenole 619, 642, 644; — Semidine 1057.
 Salpetrige Säure-Ester 607; — Best. 1066.
 Salvarsan 313*.
 Salzsäure, Best. 268, 271; — Entf. 679; — Kat. 840, 848. — Kr. 19, 42, 734, 806; — Lös. f. Ozonide 497; — z. Absp. Sulfogr. 536; — Acet. 666, 668; — Beckmannsche Uml. 1072; — Dehydr. 488; — Est. 746; — Hydrol. v. Protein. 546; — Spalt. Semicarbazon. 811; — Vers. 635, 677f., 992; — u. tert. Alk. 609, 614; — Doppelbind. 1105; — Lactone 779; — α -Oxy-säuren 771; — β -Oxysäur. 772; — Zucker 872.
 Salzsäure-Alkohol, D. 746*.
 Salzsäure-Äther 24, 992.
 Samarium, Best. 364.
 Santalin 520.
 Santalol 696.
 Saponine 196, 393*.
 Sauerstoff, Absorpt. 643; — Aktiv. d. Ald. 824; — Best. 364, 483; — aktiver, Best. 1088ff.; — feuchter, f. El.-An. 210, 374; — Dehydr. 482; — Ox. bei Geg. v. Kat. 482.
 Saure Salze, schwer lösl. 734f.
 Säureamide, Abbau 1013; — Best. 1010ff.; — Carbylamin. 915; — D. 720ff.; — Hydrolyse 1012f.; — Mäusegeruch 179; — Nachweis 1009; — Red. 1017; — u. Hydroxylamin 807; — u. NaNH_2 986.
 Säureamidgruppe, Einfl. a. Acid. 717.
 Säureanhydride 766; — Add. Reakt. 767; — Best. 768; — D. 62; — Phthaleinreakt. 769; — Rein. 31; — u. Ammoniak 768; — Anilin 768; — Hydroxylamin 768f.; — Hydrazinhydrat 769; — Phenylhydrazin 769, 787; — Zinkäthyl 768.
 Säureanilide 722, 768; — Farben. 1048; — B. a. Anhyd. 768.
 Säurebromamide 1014ff.
 Säurecharakter 713ff.
 Säurechloride, An. 267; — D. 692f., 700, 719f., 750; — CO-Absp. 730; — z. Est. 750; — u. mehrw. Alkoh. 614;

- u. Enole 646; — u. Hydrazine 1047.
 Säurechloridreaktion 646.
 Säurecyanide u. Phenylhydrazin 1047.
 Säuregemisch-Veraschung 268, 352, 389.
 Säureimide 1017.
 Säuren, Kal. 506f.; — Kryst. a. NH_3 -Wasser 17, 66, 566; — Leitf. d. Na-Salze 757; — Salz. 733f.; — Titr. 734; — u. Hydroxylamin 807; — u. Phenylhydrazin 875; — s. a. Carbonsäuren.
 Säurespaltung 773, 867.
 Säuretoluide 722.
 Scandium, Best. 366; — Acetylacetonat 366.
 Schäffersche Säure 627, 954.
 Schäffersches Salz 628.
 Schäumen, Verhind. 314, 942, 944.
 Schiffchen f. El.-An. 193, 198.
 Schiffsche Basen 986.
 Schimmelpilze 969.
 Schlimme Niederschläge, Absaug. 57.
 Schleimsäure 588, 659, 664, 746, 871; — Best. 871; — Ester 695, 746f.
 Schmelzpunkt, Best. 117; — Anwend. f. Mikro-Mol.-Gewichtsbest. 457; — explos. Subst. 137f.; — farb. S. 128; — hochschm. S. 129; — hygrosk. S. 137; — klebr. S. 134; — leichtschm. S. 131; — luftempfindl. S. 131; — salbenart. S. 134; — subl. Subst. m. el. Strom 136; — u. d. Mikrosk. 135; — m. Widerstandsth. 117*; — korrigierter 139; — reduzierter 117*; — v. Benzoylaminosäuren 925; — Chloroplatinat. 122; — Hydrazon u. Osazon 122, 588, 792.
 Schmelzpunktsapparat von Anschütz u. Schultz 125; — Christomanos 136; — Landsiedl. 126; — Maquenne 138; — Olberg 128; — Piccard 128; — Roth 126; — Schwinger 130; — H. Thiele 139; — J. Thiele 127.
 Schmelzpunktcurve 123.
 Schmelzpunktregelmäßigkeiten 140.
 Schullersteine 57.
 Schulzesche Regel 11.
 Schüttelbirnen 1110.
 Schüttelente 1111f., 1116.
 Schüttelvorrichtungen 63, 1116.
 Schützen von Aldehydgr. 493; — OH 468; — NH_2 , NH 468.
 Schutzkolloide 1111ff.
 Schwebemethode 14, 173*.
 Schwefel, Best. 204, 257, 259*, 266, 276, 278, 284; — im Leuchtgas 293; — Rohbenzol 293f.; — in Thioharnstoff 1097; — Kat. 915*; — Nachw. 223, 283; — Bleischwärz. 303; — f. Dehydr. 483f.; — f. Kjeldahl 242; — f. Senföleakt. 915*.
 Schwefeldioxyd 679; — flüss. Kr. 20; — z. Entfärb. 6, 12; — Est. 751; — Fälln v. Aminosäuren 441, 1015; — Red. 1091f.
 Schwefelhaltige Substanzen, El.-An. 195, 207; — Methox.-Best. 902ff.; — Methylimdb. 1001; — N-Best. 228.
 Schwefelkohlenstoff 610; — Best. 61; — Entf. 27, 32; — Kr. 29, 691; — Lös. 685, 863; — Rein. 29; — Tr. 29; — u. Amine 915, 982; — Hydrazok. 1055; — Semidine 1058.
 Schwefelnatrium 111.
 Schwefelsäure, Best. 294; — Kat. 657, 664, 688, 796; — Kr. 16, 19; — z. Absp. CO 729f.; — Sulfogr. 536; — Acet. 664; — Benzoyl. 684; — Diaz. 950, 1026*; — Est. 746; — f. Hydrolyse 549ff.; — f. Kjeldahl, 271; — z. Rein. 13; — Sulfon. 1146f.; — Tr. 113; — Vers. 928; — f. Beckmannsche Uml. 1072; — Uml. unges. Säuren 1123; — Spalt. v. Hydrazon. 799; — Oxim. 806; — Phenoläther 910; — Semicarbazon. 811, 815; — Dampftension 1031; — u. Amine 982; — Äther 910; — Hydrazine 1049; — Nitrosobdg. 1063; — α -Oxysäuren 730, 771; — m-Oxysäuren 774; — u. Wasser 106*.
 Schwefelsäureanhydrid 937.
 Schwefelwasserstoff, Entf. 679; — Farb. Reakt. 973; — z. Entfärb. 6; — u. Doppelbind. 1122; — u. Nitrosobdg. 1061; — u. Senföle 1095.
 Schwefelwasserstoffmethode 739.
 Schweflige Säure 12, 825, 829, 1091; — Add. 1122; — z. Est. 751; — s. a. Schwefeldioxyd.
 Schweiß 270.
 Schwimmer, versenkter 166.
 Schwimmexsicicator 107.
 Scoparin 689.
 Seignettesalzlösung 872.
 Seitenketten, Abox. 466f.
 Selbsttätige Regulierung der Wasserdampfdest. 100.
 — — d. El.-An. 207.
 Selbstzersetzung von Hydrazonen 786; — Oximen 805.
 Selen, Best. 366; — z. Dehydr. 484.
 Selenazolverbindungen 366.
 Selendioxyd 661.
 Selenosäuren 370.
 Selenoxen 366.
 Selenverbindungen, El.-An. 366; — Hal.-Best. 258*; — Silberbest. 258*, 370.
 Semicarbazid, An. 816; — freies, D. 811, 814; — Dinatriumphosphat 814, 816; — Salze, D. 810f.; — u. Chinone 864; — 1,2-Diket. 857; — 1,3-Diket. 859; — unges. Ket. 815f.
 Semicarbazidmethode 816.
 Semicarbazone 810ff.; — An. 816; — Isom. 814; — Red. 533, 815; — Spalt. 471, 811, 815; — Umkr. 37; — Zers. 811, 815; — a. Bisulfitvbdg. 814; — a. Oxim. 814; — v. Brenztraubensäureestern 614, 814; — Ketonensäureestern 866; — Keton säureestern 757; — Zuckerart. 814; — u. Anilin 815; — u. Hydroxamsäuren 814; — Phenylhydrazin 814.
 Semidine 1057ff.
 Semidinumlagerung 1056.
 Semioxamazid 820, 847, 883; — Best. 816*; — D. 820.
 Senföle, Best. 1095; — Nachweis 1094.
 Senföleaktion 915.
 Serin 550f., 559, 942, 964.
 Serum 270*, 329.
 Sesamölprobe 878*.
 Sesquiterpenalkohole 472.
 Siarinsäure 658.

- Siedende Flüssigkeiten, Absaugen 41; — Vermeid. d. Stoß. 74, 241, 746, 841, 882, 906.
- Siedepunkt, Best. 141; — m. klein. Subst.-Meng. 143; — korrig. 146; — Erhöh., Best. f. Mol.-Gew.-Best. 417; — bei Unterdruck 442.
- Siedepunktregelmäßigkeiten 153; — Lit. 156.
- Siedestäbchen 74, 142.
- Siedeverzug 74, 142, 417.
- Silber, Best. 371, 817; — in Cr-halt. Subst. 258*; — S-halt. Subst. 301, 817; — Se-halt. Subst. 258*, 370; — Acetylander. 1140; — f. Absp. v. CO₂ 728; — f. Asche-Best. 386; — f. El.-An. 193, 195; — f. Kal. 508; — f. Siedep.-Best. 422.
- Silberacetat 485, 660, 683.
- Silbercarbonat 875.
- Silberjodat 365.
- Silbermethode 990.
- Silbernitrat 11, 124, 1050; — z. Entschweif. 916.
- Silbernitrit 601, 937, 966.
- Silberoxyd 268, 272, 485*, 508, 560*, 673, 1046, 1050; — z. Alk. 632.
- Silberpermanganat 462.
- Silberphenolate 637.
- Silberphenylsilbernitrat 258.
- Silberpulver 728.
- Silbersalze, anormale 733f.; — D. 733; — explos. 258, 370*, 371f., 734; — Kry-stallw.-Geh. 733; — Umkr. 42; — Zers. 728f.; — f. Basiz.-Best. 733; — Benzoyl. 687; — Est. 753; — v. Acetylen. 1137; — Lävulinsäure 871; — Phthal-estersäuren 602; — Thioharnstoff 1097; — Thio-semicarbazon. 817; — Zuk-kersäure 872; — u. Jod 729, 733, 966.
- Silberspiegelreaktion 824f., 1054.
- Silbersulfat 485, 560.
- Silicium, Best. 374.
- Siliciumphenylchlorid 374.
- Siliciumtetrachlorid 113, 976.
- Silicobenzoensäure 375.
- Silicoheptylkohlensäure, Na-Salz 374.
- Silicowolframsäure 963.
- Silitonit 8.
- Sintern 58, 119.
- Skatol 45*, 489.
- Sabrerol 493.
- Solvate 39*.
- Solventnaphtha 26.
- Sorbinose = Sorbose.
- Sorbinsäure 574.
- Sorbit 518.
- Sorbose 874, 880.
- Soziodolpräparate, An. 366f.
- Spalten v. Alkaloid. d. Essig-säureanh. 664; — v. Am-moniumsalz. 1107; — Ami-nosäuren 932; — Arylsul-fonamid. 928; — Azovbdg. 1035ff.; — Benzoyld. 693ff. — tert. Benzylamin. 981; — Benzylphenylhydrazon. 795; — Bromphenylhy-drazon. 790, 802; — Dioxy-säuren 494; — Furoylder. 926; — Glucosid. 872; — Hydrazid. 769; — Hydrazin. 1050f.; — Hydrazon. 588, 590, 790, 802, 874; — Hy-drazovbdg. 1055; — Imid. 979; — Imidazol. 924; — Lacton. 775; — Nitroben-zoylder. 691; — Osazon. 802, 873f.; — Oxim. 806, 857; — Phenoläth. 635f.; — Phenylpyrrolin. 925; — Säureimid. 1019; — Semi-carbazon. 811, 815; — Ste-reoisomer. 50; — Thio-semicarbazon. 817; — s. a. Verseifen.
- Spartein 112.
- Spezifisches Gewicht, Best. 173; — v. sulfos. Salz. 168.
- Spriteosin 629.
- Stachyose 884, 889.
- Stammsubstanz, Ermittl. 461.
- Stärke 871.
- Stärkelösung, D. 331.
- Stearinsäure, Kr. 31, 40; — Lös. 412; — Lös-l. 718*; — Strukturbest. 542.
- Stearinsäureanhydrid, Chlorid 695f.; — Ester 40, 695; — Hydrazid 1053. [231*.
- Stearinsäurevanillylamid
- Stearolsäure 500.
- Stearoxylsäure 500.
- Stereoisomere Hydrazone 797, 801; — Oxime 1069ff.; — Zimtsäure 639.
- Sterische Beeinflussung d. v. Absp. v. CO₂ 722ff.; — Sulfogruppen 535; — Add.v. SnCl₄ 637; — Alkyl. 634, 756; — Kryosk. Verh. d. Phenol. 639; — Reaktions-fäh. d. Hal. 1140; — Semi-dinbild. 1060; — Subst. 1142ff.
- Sterische Behinderung d. Ace-tyl. v. Amin. 923; — OH 669; — Imid. 978; — Add. v. Alkoh. 1119; — Br. 654; — Hal. 654, 1102; — Alk. v. Bas. 984; — Phenol. 634f.; — Azofarbstoffbild. 1030; — Benzoyl. 925; — Diaz. 954f.; — Diurcine 978; — Esterbild. 747f., 767*; — a. Anhydr. 767; — m. Diazomethan 756; — a. Säurechl. 751; — Fluo-reseinreakt. 641; — Hydr-azonbild. 787; — Imidazol-ringspreng. 924; — Kond. Ald. m. Methylenket. 848; — Nitros. 980; — Oxim. 805ff.; — v. Chinon. 862; — Red. Nitrovbdg. 1084; — Ringbild. 870; — Semi-carbazonbild. 813f.; — Ver-seif. Nitril. 993; — Säure-amid 1011f.
- Stibäthyl 306.
- Stickoxyde u. Doppelbind. 494, 1121; — u. saur. Me-thylen usw. 852f.
- Stickstoff, Best. 209, 221, 224, 245; — in Hydrazon. 787; — in S-halt. Subst. 228; — Mikrobest. 236, 244; — D. 1135*.
- Stickstoffhaltige Subst., El.-An. 193.
- Stickstofftetroxyd 494, 1105.
- Stickstofftricarbonsäureester 707.
- Stickstoffzahl 1043.
- Stilbazole 1142.
- Stilbazoniumbasen 1059.
- Stilben 45, 496, 906, 1142; — Chinon 1043.
- Stoßen d. sied. Flüss., Ver-hind. 74, 241, 746, 841, 882, 906.
- Stramin 14.
- Striegauer Erde 7.
- Strontium, Best. 375; — Salze, zu Bas. Best. 734*; — schwerlös. 595.
- Strophantin 123*.
- Strychnin 1048, 1114.
- Strychninperoxyd 1090.
- Strychninsalze 602.
- Stuppfett 46.
- Styphninsäure 45, 47; — D. 47; — Add. Prod., Salze 47.
- Styrazin 1130.
- Styrol 723, 1106*.
- Styrylhydantoin 978.
- Suberon 656, 937.
- Suberylmethylamin 937.

- Sublimieren 59; — z. Kr. 50.
 Substituenten, Einfl. a. Reaktionsföh. 1140ff.
 Substitutionsregeln 1142ff.
 Succindialdehyd 912.
 Succinimid 526, 1020.
 Sulfaminbenzoesäure 181.
 Sulfaminsäuren 937.
 Sulfanilsäure 622, 947; — Best. 946; — Diaz. 949; — Na-Salz 947.
 Sulhydrate u. Diaz. 1029.
 Sulfidquecksilberdisalicylsäureester 358.
 Sulfinsäuren 1029.
 Sulfobenzid 40.
 Sulfobenzoesäure 511.
 Sulfoessigsäure 665.
 Sulfogruppe, Absp. 535, 1146f. — Best. 1098; — Einföh. 1144, 1146f.; — Wander. 1146; — Ers. d. OH 509; — CN 509; — COOH 511; — NH₂ 511; — Cl 511ff.; — Aryl 536.
 Sulfoharnstoff 250, 915*.
 Sulfoharnstoffe 971, 1058; — Best. 1096; — a. Senföl 1095. [1174.]
 Sulfonierung, Einfl. a. d. Kat.
 Sulfone 300f., 303, 928, 1094.
 Sulfopersäuren 1089.
 Sulfopropionsäure 138.
 Sulfosäuren, An. 266, 284, 299, 319; — Kal. 505; — Lösl.-Z. d. Salze 168; — Umkr. 16f., 20; — Zers. d. Wasserd. 535; — f. Acyl. 666; — Benzoyl. 689; — z. Vers. 677; — u. Dimethylsulfat 632; — u. SOCl₂ 512; — u. H₂O 123; — s. a. Sulfogruppe.
 Sulfosäuren-Alkalisalze, Beständ. 44; — Amide 927ff.; — Anhydride 512; — Chloride, An. 1098; — Ester 746*; — Methox.-Best. 902.
 Sulfoxyde 1094.
 Sulfozimsäure 535.
 Sulfurylchlorid 938.
 Superoxyde in Äther 24; — u. ung. Subst. 1101; — s. a. Peroxyde.
 Suspensionen 10f.
 Sylvan 534, 912.
 Sylvestren 479.
 Sylvinsäure 18.
- Tabelle z. Dd.-Best. nach Bleier u. Kohn 405; — n. V. Mexyer 399ff. — d. Gefrierpunktskonstanten 416, 417*.**
- Tabelle d. Konstanten d. Alkylamine 997.**
 — d. korrig. Smpe. 139.
 — n. Obach 760f.
 — n. Rimbach 149ff.
 — n. Schoorl 873.
 — d. Smpe. d. Hydrazone v. Monosacch. 589.
 — d. Siedekontanten 456.
 — z. Stickstoffbest. n. Dumas 232f.
 — d. Tens. v. Wasser-Benzoldampf 843.
 — d. Tens. v. gesätt. NaCl-Lös. 210.
 — v. Vorländer über Substit. 1145.
 — über Wasserlöslichkeit v. Extrakt.-Mitt. n. Herz 65.
 — z. Wasserstoffbest. nach Baumann 744f.
- Talk 7.
 Talose 800.
 Tanacetin 1105.
 Tannase 889f.
 Tannine, acet. 674, 681, 683, 888ff.; — Lösungen, Klär. 12, 890.
 Taririnsäure 501.
 Tartrazin 857.
 Taurin 178.
 Teilungskoeffizient 63.
 Tellur, Best. 375.
 Tellurmethyljodid 375.
 Tellurplatinvbdg. 376.
 Tellurtriäthyljodid 376.
 Terephthalaldehyd 465.
 Terephthalsäure 29, 40, 510, 594f.
 Terpenalkohole 17, 602*, 606, 609f., 662, 704; — Äther. 629; — Löslichk. 17; — a. ung. Kw. 1119; — unges. 1118.
 Terpene, Add. Hydroxyl 492; — Best. 1127; — Dehydr. 478; — Isol. 1125; — Nachweis d. Doppelbind. 1022; — Ox. 476.
 Terpenisoxime 51*.
 Terpenketone 516, 809, 1124f.
 Terpenkohlenwasserstoffe 1124f.
 Terpenolacetat 1062.
 Terpininöl 36, 662.
 Terpindiacetat 665*.
 Terpeneole 481, 492, 602*, 706.
 Terpene 51*.
 Terpinenderivate 58.
 Terpeneol 662, 667, 706; — Acetat 665*; — Naphthylurethan 706.
 Terpinhydrat 29.
- Terpinole 1125.
 Tetraacetylglucosopyridiniumbromid 51.
 Tetraäthyl-diaminobenzophenon 516.
 Tetraäthyltetrazon Pt-Salz 355.
 Tetrabenzoylindigweiß 925.
 Tetrabromanthrachinon 507.
 Tetrabrombenzonnitril 994.
 Tetrabrombenzoylchlorid 751.
 Tetrabrombiresorcin 684.
 Tetrabromdimethylcumaron 479.
 Tetrabromkohlenstoff 476.
 Tetrabromkresol 479.
 Tetrabrommorinäther 629.
 Tetrabromphenoltetrachlorophthalein 254*.
 Tetrabromphenylhydrazin 801.
 Tetrabromxylyl 468.
 Tetrachloräthan 28.
 Tetrachlorfluoran 1026*.
 Tetrachlorhydrodiphenazin 33.
 Tetrachlorisocymol 468.
 Tetrachlorkohlenstoff 27,63*, 67, 73, 269*, 497, 501, 512, 652*, 701, 808; — Rein. 1128*.
 Tetrachlorxylyl 468.
 Tetrahydroacridon 482, 488.
 Tetrahydroanthracen 46.
 Tetrahydrobenzol 489.
 Tetrahydroberberin 483.
 Tetrahydrobiphenylenoxyd 913.
 Tetrahydrobrucin 1114.
 Tetrahydrocarbazole 485.
 Tetrahydrochinaldin 485.
 Tetrahydrochinolin 482, 485, 489.
 Tetrahydrochinolincarbonsäure 485.
 Tetrahydrofuralkohol 155.
 Tetrahydrogeraniumsäure 493.
 Tetrahydrojonon 1114.
 Tetrahydronaphthalin = Tetralin.
 Tetrahydronaphthochinolin 485.
 Tetrahydronaphthocinchoninsäuren 836*.
 Tetrahydrooxychinolin 1007.
 Tetrahydropapaverin 21.
 Tetrahydropiperinsäure 720*.
 Tetrahydropyroxime 808.
 Tetrahydrostrychnin 1114.
 Tetrajoddiphenylenoxyd 594.
 Tetrajodhistidinanhydrid 15.
 Tetralin 34, 36, 484.

- Tetramethylammoniumchlorid 51.
 Tetramethyläthylennitroschlorid 1062.
 Tetramethylbenzidin 984.
 Tetramethyldiaminobenzaldehyd 644, 787.
 Tetramethyldiaminobenzhydrol 120.
 Tetramethyldiaminobenzophenon 516.
 Tetramethyldiaminotriphenylmethan 866.
 Tetramethyldianthrachinonyl 506.
 Tetramethylenoxyd 911.
 Tetramethylloxeton 911.
 Tetramethylphloroglucin 633.
 Tetramethylpyrrolincarbonsamid 1017.
 Tetramethylolidin 984.
 Tetranitroanilin 955*.
 Tetranitrodichlorazobenzol 33.
 Tetranitrohydrodiphenazin 33.
 Tetranitromethan 1101.
 Tetranitronaphthalin 19.
 Tetranitrosobenzol 1063.
 Tetranitrotetraoxyanthrachinonazin 19.
 Tetraoxyanthrachinon 641.
 Tetraoxybrasan 527.
 Tetraoxychinon 716.
 Tetraoxypyridin 618.
 Tetraoxysäuren 492.
 Tetr peptide 1009.
 Tetraphenylzinn 385.
 Tetrasalicylid 14, 773.
 Tetratolyldiazirantimonpentachlorid 306.
 Tetrazone 834*, 862*, 1045, 1049.
 Tetrinsäure 715, 737.
 Tetronsäure 715, 737.
 Tetronsäurereihe 719.
 Thallin 619.
 Thallium, Best. 376; — Salze z. Bas.-Best. 734.
 Thalliumdialkylvbdg. 377.
 Thalliumfulminat 377.
 Thalliumhaltige Subst., El.-An. 377.
 Thebain 468, 528.
 Thein 20.
 Thenoylbenzoesäure 750.
 Theobromin 1000.
 Thermometer n. Beckmann 406*; — n. Landsberger 428; — Prüf. 157.
 Thermophor 41.
 Thermostaten 159f., 759.
 Thiazime 990.
 Thiazine 1001.
 Thiazol 962.
 Thierylglyoxylsäure 866.
 Thioamide 1096.
 Thioäther 1094.
 Thiobarbitursäure 883f.
 Thiobenzilsäure 730.
 Thiobenzoesäure 1095.
 Thiobiazolbildung 841.
 Thiocarbonylchlorid 973.
 Thiocumarin 807.
 Thiodiazoldicarbonsäure 725.
 Thioessigsäure 921f.
 Thioflavanone 810.
 Thioformaldehyd 1095.
 Thioformamid 1096*.
 Thioformtoluid 182.
 Thioharnstoff = Sulfoharnstoff.
 Thiohydantoin 823*.
 Thioniumsälze 963.
 Thionylamine 917.
 Thionylaminobenzoesäureester 918.
 Thionylaminreaktion 917*.
 Thionylanilin 917.
 Thionylanisidin 918.
 Thionylchlorid, Kr. 19; — Rein. 693*; — z. Acet. 661; — Anhydridbild. 719; — Chlor. 636; — z. Est. 750; — z. D. v. Säurechl. 693, 700, 719, 750; — Säureamide 719; — z. Rein. 13; — z. Tr. 113; — u. Aldehydsäuren 719; — Alkoh. 609; — prim. Amin. 917; — sek. Am. 976; — Betain. 1006; — o-Dioxyphenol. 640; — Estersäuren 719; — Hydrazine 1044, 1049; — Ketonsäuren 719, 866; — Lactone 780; — α -Oxysäur. 771; — p-Oxysäur. 719; — Sulfosäur. 512.
 Thionyl-naphthylamine 918.
 Thionylparatolylharnstoff 32.
 Thiophen, B. 515*; — Entf. 32; — Geschichte 180; — Kr. 36; — Nachw. 32.
 Thiophenaldoxim 1073.
 Thiophencarbonsäuren 18, 52.
 Thiophenderivate, S - Best. 300; — Farbenreakt. 620; — Ox. 471.
 Thiophengrün 866.
 Thiophenhomologe 471.
 Thiophenole, B. 1029.
 Thiophensulfosäuren 52, 536.
 Thiopyrinphosphinsäure Cu-Salz 343.
 Thiosäuren, Best. 1094; — Reakt. 304, 1093.
 Thiosemicarbazid, D. 817.
 Thiosemicarbazone 816ff.
 Thiosulfatlösung, D. 872.
 Thiotetransäure 715.
 Thiourethane 1096.
 Thioverbindungen u. Hydroxylamine 807.
 Thiopyrinphosphinsäure, Pt-Salz 356.
 Thioxylidin 918.
 Thiuramdisulfidmethode 916.
 Thorium, Best. 378.
 Thoriumacetylaceton 378.
 Thoriumdioxid, Kat. 635, 757.
 Thoriumsälze 378.
 Thuyonsemicarbazone 51*.
 Thymochinon 1091.
 Thymol 616, 877, 885.
 Thymonucleinsäure 870.
 Thymotinaldehyd 532, 828.
 Tierkohle 4, 8.
 Tintenbildung 616.
 Titan, Best. 378.
 Titanacetylaceton 378.
 Titanfluorid 1085.
 Titansäure 1089.
 Titansäureanhydrid, Kat. 757.
 Titansulfat 1085.
 Titan-tetrachlorid 1041; — Verbindungen 378.
 Titantrichlorid, Titerstellung 1041; — z. Best. v. Azovbdg. 1040; — Chinon. 1092; — Nitrosovbdg. 1067f., 1084; — Nitrovbdg. 1083ff.; — z. Red. 954.
 Titration, elektrom. 736; — d. d. Geschmack od. Geruch 736; — verzögerte 777, 1018; — v. Aldehyd. 829f.; — Amin. 945; — Aminosäur. 716ff., 968; — Diamin. 945; — Enol. 647ff.; — Estern 737; — Hydrazin. 1051ff.; — Keton. 767; — Hg-Vbdg. 359ff.; — Mn-Vbdg. 345; — Se 369; — Oxylact. 737; — Oxysäur. 737; — Phenol. 620f., 623; — Säur. 734; — Senföl 1096; — Sulfoharnstoffen 1096f.
 Tolan 45.
 Tolidin 918.
 Tolidinderivate, gechlorte 35.
 Tollens Reagens 824.
 Toluchinon 787.
 Toluidine 947, 1027; — Best. 946; — Safraninreakt. 974; — Trenn. 50; — Sulfosäuren 1039.
 Toluol, Dest. 100; — Erdölgeh. 172; — Kr. 33, 670; — Lös. 773, 802; — Rein. 32.

- Toluolsulfosäure 18, 511, 927*, 1039; — Chlorid, Absp. Sulf. 535; — Rein. 692; — u. Amin. 927; — u. Hydroxyl 692.
 Toluolsulfosäurenitrosohydroxylaminophenylester, Sa-Salz 343.
 m-Toluylendiamin 823, 856.
 Toluylsäure (n) 18, 514, 598; — Methylester 417*.
 Tolyhydrazine 788f.
 Tolyhydrazone 588f., 786, 788f., 1048.
 Tolyphenylketon 527.
 Ton 7.
 Tonerde, gewachsene 8; — Kolloide 10.
 Tonerdebeize 641.
 Tonplatten z. Tr. 56f.
 Tonsil 8.
 Toxikologische Unters. 303.
 Traubensäure 492.
 Traubenzucker = Glucose.
 Trehalose 871.
 Trennung v. Alanin u. Glykoll 552, 967; — Ald. u. Ket. 816, 875; — Alkoh. u. Ald. 517; — Ket. 517; — Kohlenw. 613; — Aminosäuren 545ff., 967; — Amylen 1118*; — arom. u. hydroar. Subst. 45; — Basen 927, 981; — Buttersäure u. Essigsäure 97; — Campher u. Borneol 705; — Carvoxime d. versch. Lösl. d. Benzoyld. 1073*; — Cystin u. Tyrosin 963; — hochmol. Fettsäur. 92; — Gemisch. m. el. Ebonitst. 15*; — d. mech. Op. 14, 52; — Glucosid. 48; — Hydrazin. u. Anilin. 1049f.; — Keto-Enolisom. 73*; — Keton. 816; — Leucinfrakt. 555; — Menthenol. 1118; — Monosacch. 588; — Oxy-säur. u. unges. Säur. 539, 541; — Phenol. 645; — Phthalsäuren 595; — Pyridincarbonsäur. 595f. — Säuren d. Est. 22, 748; — unges. Säur. 1123f.; — Weinsäure u. Oxals. 594; — Zimtsäuren 639.
 Triacetin 31.
 Triacetotriketohexamethylen 794.
 Triamine, Acet. 920.
 Triarylcarbinole 40.
 Triarylchloride 267.
 Triarylstibine 307.
 Triäthylamin 997.
 Triäthylglycerinäther 910.
 Triäthylphosphin 1095.
 Triäthylselenjodid 367.
 Triazoldimethylpyrroldi-carbonsäure 737.
 Triazole 471, 1037.
 Triazone 953.
 Triazopropionsäureester 1024.
 Tribenzoylmethylpseudo-morphin 694.
 Tribenzylarsin 312.
 Tribiphenylchlormethan 20.
 Tribromanilin 1035.
 Tribromanisol 899.
 Tribromanthrachinon 507.
 Tribrombrenztraubensäure 39, 867.
 Tribrommesitylen 121.
 Tribromoxyxylylenjodid 268.
 Tribromphenol 269, 417; — Ag-Salz 630*.
 Tribromphenylhydrazin 801.
 Tribrompseudocumol 121.
 Tribromthiotolene 52.
 Tricarbomethoxygallussäure 697.
 Tricarbomethoxyphloroglu-cincarbonsäure 698.
 Trichloranisol 899.
 Trichloräthylen 28.
 Trichlorbenzoylchlorid 751.
 Trichloressigsäure 666, 921.
 Trifluortoluol 336.
 Trigonellin 962, 1006.
 Triketohydrindenhydrat 966.
 Triketone 656, 856*.
 Trimellithsäure 579.
 Trimesinsäure 579.
 Trimesitinsäure 597.
 Trimethoxyvinylphenan-thren 39.
 Trimethylamin 988, 1006f.; — f. Methox. 891f.
 Trimethylammoniumjodid 892.
 Trimethylbrenztraubensäure 867.
 Trimethylbutyrobetain 1007.
 Trimethylchinolinsäure 619.
 Trimethylcolchidimethin-säureester 1002.
 Trimethyldehydrohexon 912.
 Trimethylenalkohol 937.
 Trimethylenbromid 936.
 Trimethylen-carbonsäureester 1022.
 Trimethylennaphthalin 46.
 Trimethylgallussäure 724*.
 Trimethylhomo-o-phthalimid 528.
 Trimethylinulin 632*.
 Trimethylnaphthalin 479.
 Trimethyloxydiisocyanbenzol 996.
 Trimethylphenyliumjodid 891f.
 Trimethylphloroglucin 629, 633, 644.
 Trimethylplatinumhydroxyd, jodid, sulfat 355.
 Trimethylpropio-betain 1006.
 Trinitroacetylaminophenol 678*.
 Trinitroaminophenol 950.
 Trinitroaniline 955*.
 Trinitroanisidine 950.
 Trinitroanisol 981.
 Trinitrobenzoesäure 725; — Chlorid 751.
 Trinitrobenzol 44.
 Trinitrochinolone 19.
 Trinitrokresol 1084.
 Trinitrokresylbenzyläther 636.
 Trinitronitramine 933.
 Trinitrophenol 45, 669; — s. a. Pikrinsäure.
 Trinitrophenylbenzyläther 636.
 Trinitrophenylhydrazin 863.
 Trinitroresorcin = Stypfmin-säure.
 Trinitrotoluol 34, 468.
 Trinitroxyle-nol 1084.
 Triolein 1130.
 Trioxybenzoesäuren 617.
 Trioxybenzole 598.
 Trioxybrasan 527.
 Trioxyglutarsäure, Ca-Salz 327.
 Trioxypicolin 825.
 Trioxypicolinsäure 618.
 Trioxypyridin 618.
 Tripeptide 1009.
 Triphendioxazin 34.
 Triphenylbromid 20.
 Triphenylcarbinol 20, 608, 659.
 Triphenylchlormethan 20, 659.
 Triphenyldinitrowismut-nitrat 380.
 Triphenylen 488f.
 Triphenylessigsäurechlorid 751.
 Triphenylglyoxalin 978.
 Triphenylmethan 45.
 Triphenylmethanbasen 990.
 Triphenylmethyl 20.
 Triphenylsilicol 375.
 Trisazoverbindungen 1040.
 Tritolylessigsäurechlorid 751.
 Trixylylphosphin 349.
 Trockenapparat n. Pregl 1215.
 Trockenmittel 106.
 Trockenschranke 102ff.
 Trockne Destillation im Vak. 89f.; — v. Ammons. d. Sul-fosäuren 536.

- Trocknen im Dunkeln 872; — m. Filtrierpap. 113; — m. Na 32; — im Leuchtgasstr. 104; — im Vak. 105; — im Regenierblock 219; — v. fest. Subst. 102; — flüss. 109, 755; — s. a. die einz. Flüssigkeiten.
- Tropäolin 945.
- Tropidin 482.
- Tropinon 849.
- Tropinpinakon 669.
- Truxillsäuren 658.
- Trypsin 564, 1009.
- Trypsinfibrinpeptide 967.
- Tryptophan 564, 942.
- Tryptophanreaktion 583.
- Tyrosin 547, 564, 963f., 966, 1002; — Est. 548, 567; — Titr. 567, 968.
- Tyrosinsulfosäure 618.
- Überchlorsäure 666, 921.
- Überhitzung 142.
- Übermangansäure, Entf. 464; — z. Dehydr. 487; — z. Einf. Hydroxyl a. d. St. v. Doppelbind. 491ff.; — z. Ox. 462, 468; — v. Chinolinder. 470; — z. Spalt. v. Azovbdg. 1040; — s. a. Permanganate.
- Übersättigung 14, 41, 50, 158.
- Überschäumen, Verh. 97, 386.
- Überschmelzung 50.
- Übertragungskatalyse 646.
- Umestern 22, 49, 630, 756.
- Umkrystallisieren 13, 38; — u. Druck 19, 40; — empfindl. Est. 21.
- Umlagerung bei Acet. 657f.; — O- in N-Acyl-Vbdg. 925; — N- in O-Acyl-Vbdg. 925; — Br-Add. 1103; — Dehydr. 486, 489; — Ers. Sulfogr. d. CN 511; — NH₂ 511; — Kal. 506ff., 1123; — bei Ox. 462, 465, 494, 608; — Red. 515; — Smp. Best. 120; — Z. 528; — d. Alkali 663*; — Chromsäure 462*, 465; — Licht u. Br 1123; — JH 530; — Lösungsm. 646; — Na 13*; — Nitrosylechlorid 936; — Permanganat 494; — Persulfat 462*; — Schwefelsäure 815; — von Acetylenen 1138; — Alkylenoxyd in Ald. 910, 912f.; — Allyl in Propenyld. 13*, 1124; — Betain in Est. 1006f.; — Diazoaminovbdg. 1030; — 1,5-Diket. in 1,5-Cyclohexanone 865; — Estern in Betaine 1007; — O-Estern d. Enole 663*; — Hydrazovbdg. 1055; — Hydrazon. in Pyrazole 787; — Iso- in n-Propylgr. 515; — Keto- in Enolform. 646; — Ketonsuperox. in Lacton. 474; — Nitrosamin. 977; — Phenolbetain. 1008; — Semidin. 1056; — unges. Vbdg. 1118, 1122ff.; — s. a. Wanderung.
- Beckmannsche 501, 806, 1015, 1071, 1075.
- Umscheiden 58.
- Undecan 704.
- Undecylamin 501.
- Ungesättigte Acetylene 1138.
- Aldehyde 493, 828, 831, 1108, 1114, 1121.
- Alkohole 492, 494, 1107, 1109, 1118.
- Amine 1118, 1122.
- Ammoniumsalze 1107.
- Diketone 861.
- Ester 1103, 1108f., 1119ff.
- Glykole 1111*.
- Hexacyclische Vbdg. 481.
- Hydrazine 1049.
- Ketone 477, 493, 531, 828f., 1107f., 1114, 1121.
- Kohlenwasserstoffe 492; — Add. 1103, 1118; — Entf. 479; — Ox. 492; — Ozon. 496; — Red. 1106; 1108f.; — u. HgSO₄ 608.
- Lactone 780, 868.
- Methylenäther 906.
- Nitrile 995.
- Phenoläther 495, 1106*.
- Phenole 1108.
- Säureamide, Abbau 1017.
- Säuren 772; — Abbau 491ff., 498, 500; — Add. 494, 1106, 1118; — Entf. 480; — Est. 746, 748; — Hydroxylier. 491; — Indir. Ox. 500; — Kal. 506; — Ozon. 498, 539, 541; — Red. 1106f., 1109; — Trennung v. Oxyssäure 539, 541; — Umlag. 1122ff.; — Was-seranl. 1118.
- Terpene, Nachw. d. Doppelbind. 1022.
- Verbindungen, Add. 666, 828, 1101; — Entf. 479; — Erkenn. v. α -, β -ung. V. 809; — Nachw. 1099ff.; — u. Alkoh. 1119f.; — Bisulfid 828; — Essigs. Anh. 666; — Hydroxylamin 808f.; — Malonsäureester 1120; — Osmiumtetroxyd 1100; — Ozon 495ff., 1100; — Permanganat 491, 1099; — Semicarbazid 815f.; — Stickoxyde 1121.
- Unterbromige Säure 1122.
- Unterchlorige Säure 1121.
- Unterjodige Säure 1122f.
- Unterphosphorige Säure 949, 1028.
- Unterscheidung von O- u. N-Acetyl. 925; — al. u. ar. Aldehyd. 824; — Ald. u. Ket. 841; — Aldos. u. Ketos. 875; — Alkoh. 514; — O- u. N-Alkyl 1003, 1008; — Alkylenox. u. Ald. 913; — Allyl u. Propenyl 1124; — al. u. ar. Amin. 937f.; — prim., sek., tert. Amin. 927; — Aminosäur. u. Säureimid. 1018; — Äthern u. Est. 903; — Azo- u. Diazo-vbdg. 1035; — Azo- u. Hydrazo- 1040; — Carboxyl u. Enol b. Tetransäur. 719; — u. Hydroxyl in Oxyssäuren 708; — u. Phenolwasserstoff 741, 743; — Diamin. 971; — Diazo- u. Diazoaminovbdg. 1030; — Dipenten- u. Terpinender. 58; — gesättigten u. unges. Vbdg. 655; — s. a. Enole; — Hydraziden u. Hydrazonen 1048; — Jodmethyl u. Jodäthyl 891f.; — Keto- u. Enol. 1100; — Methyl, Methin- u. Methylen 853; — Mono- u. Diaminensäuren 963; — Nitril u. Isonitr. 996; — Nitroso- u. Isonitroso-vbdg. 1067, 1074; — o- u. p-Oxyazovbdg. 1031; — Oxy-lacton u. Hydroresorcin. 719; — Pentosen u. Methylpent. 884; — Phenol-(Alkohol-)Hydroxyl u. Carboxyl 741; — prim., sek., tert. Säuren 731; — unges. Säuren 1121; — o- u. p-Semidin. 1057; — Semidin u. Diphenylbasen 1059.
- Untrennbare Gemische 52.
- Unverseifbare Acetylderivate 923; — Äther 899*; — Nitrile 994f.; — Säureamide 1011.
- Uramid 931.
- Uramidssäuren 968.
- Uramil 931.
- Uran, Best. 379; — Lösung f. Best. v. As u. P 310.
- Uransalze z. Rein. 379.

- Uranylnitrat 620, 655.
 Ureide 1002.
 Ureidosäuren 931.
 Urethane, D. 701, 1015f.; —
 Lös. 31; — Vers. 703.
 Urushinsäure 223.
- V**akuum, Erzeug. m. H_2SO_4
 u. Äther 109; — flüss. Luft
 u. Kohle 86, 88.
 Vakuumdestillation nach An-
 schütz 74, 78f.
 — Bedford 86.
 — Bredt 81.
 — Erdmann 86. [84.
 — E. Fischer u. Harries
 — Kahlbaum 75, 77.
 — Krafft u. Weilandt 90.
 — Lauk 93.
 — Wohl u. Losanitsch 88.
 — mit Wasserdampf 97, 100;
 — m. gespannt. Dampf
 100ff.
 — trockne 89.
 Valeraldehyd 818.
 Valeriansäure 18, 534, 808;
 — Chlorid 695.
 Valerolacton 779.
 Valeron 25.
 Valerylnaphthol 697.
 Valin 942, 964.
 Vanadin, Best. 379.
 Vanadinsäure 242.
 Vanillin 644, 667; — Best.
 737, 820, 847; — B. 495; —
 Meth. 631; — Titr. 737.
 Vanillinsäure 618.
 Vaseline 998*.
 Veraschung 339, 386; — n.
 Bogdándy 271; — Neu-
 mann 268, 330, 352; —
 Rieger 351; — Socin 329.
 Veratrol 636.
 Veratrylchlorid 691.
 Veratrylaldehyd 531*, 631.
 Veratrylalkohol 632.
 Verbrennungsofen 190, 201;
 — el. 211; — f. Mikro-El.-
 An. 218*.
 Verbrennungsschiffchen nach
 Dennstedt 204, 348; —
 Kempf 198; — Mur-
 mann 198; — Pregl 214.
 Verbrennungswärme 1125.
 Verdrängung von Acetyl d.
 Alkyl 22, 754; — Benzoyl
 669, 925; — Methyl 925; —
 tert. Alk. d. sek. in Alko-
 holat. 609; — Anilin d.
 Phenylhydrazin 787; —
 Äthoxyl d. Acetyl 669; —
 Azo- d. Diazovbdg. 622*;
 — Benzoyl d. Acetyl 669,
 686; — Br d. Cl 950; —
- Gegenseitige v. Alkylen
 756, 986; — v. Hydrazin.
 802; — Zuckerarten 802;
 — Hydroxylamin d. Semi-
 carbazid 814; — Isobutyl
 d. Acetyl 669; — Isonitro-
 so- d. Hydrazido- u. Phe-
 nylhydrazidogr. 1074; —
 NH_2 d. d. Hydrazinrest. in
 Säuream. 1047.
 Verdünnen 768; — bei Acet.
 662; — Benzoyl. 686; —
 Est. 753; — Ox. 463; — d.
 Acetonitril, Benzoesäure
 753; — Chloressigsäure 921;
 — Dimethylanilin 978; —
 Naphthalin 524; — Nitrile
 753; — Oxalsäure 386; —
 Phenanthren 913; — Phe-
 netol 1070*; — Sand 733.
 Vergärung 884.
 Vergiftung v. Kat. 371.
 Verkochen 952, 1026.
 Veronal 181.
 Verschlusskappen 766.
 Verseifung d. Acetate 675; —
 Alkohol 1070; — $AlCl_3$
 635f.; — Ammoniak, Ani-
 lin 675; — Barythydrat
 675; — Basen, quat. 636;
 — BrH 635*, 691, 992, 994;
 — Chlorhydrate 635*; —
 Essigsäure 636, 677; — JH
 635, 681, 992; — Kalilauge
 636, 671, 993; — schmelz.
 Kali 514, 672, 993; — Kalk
 676; — kalte 672; — Na-
 Alkoholat 674, 695, 993;
 — Na-Alkyle 636; —
 Natronlauge 671; — Ma-
 gnesia 676f.; — PCl_5 635;
 — Phosphorsäure 674; —
 Piperidin 675, 695; — Py-
 ridin 699; — Salpetersäure
 635*; — Salzsäure 635,
 677f., 992; — Salzsäure-
 Äther 992; — Säuren 635,
 677; — Schwefelsäure 678,
 992; — Wasser 671; — v.
 Acetyl d. 663; — Benzoyl d.
 693; — Methylenäther 906;
 — Nitrile 992ff.; — Phenol-
 äther 635f.; — Säureamid.
 1010; — Sulfos. Est. 692;
 — im Tierkörper 635*.
 Verunreinigungen, Beeinfl. d.
 Br-Add. 1103; — Diacetyl.
 922; — Kryst.-Gesch. 51;
 — Kryst.-Wassergeh. 18;
 — Smp. 121, 123; — Ti-
 trierb. v. al. Diazovbdg.
 1023.
 — Entfernen. 4, 115.
 — färbende 3*.
- Verstopfung, Verh. 1005.
 Vesuvinreaktion 955.
 Vinylacetylen 192*.
 Vinylalkohol 645.
 Vinyläthyläther 636.
 Vinyllessigsäure 1124.
 Vinylgruppe 1106*.
 Vinylketone 809.
 Vorbereitung z. Analyse 3.
 Vorlagen 79f.; — n. Bären-
 fänger 239, 241; — Pé-
 ligot 239; — Varren-
 trapp-Will 239.
 Vulpinsäure 715.
- W**achsalkohole 603ff.
 Wachsarten 605; — s. a.
 Bienenwachs.
 Wage v. Kuhlmann 213; —
 Mohr-Westphal 176; —
 Reimann 177.
 Wägeglast f. hyg. Subst. 197;
 — f. Mikroan. 218.
 Walkererde = Fullererde.
 Wanderung v. C-Acetyl aus
 p- in m- 658; — v. O-Acet.
 an N 925; — N-Acet. an O
 925; — an N 926; — Carb-
 oxyl 462; — Doppelbind.
 1122ff.; — dreif. Bind.
 1138; — Hydroxyl 988ff.,
 1008; — Methyl. 1001; —
 Seitenkett. 723; — Sulfo-
 gr 1146.
 Wärmeschutzkappen 572.
 Warmwasserapparat 905.
 Waschen v. Kr. 56.
 Wasser, Add. 1118, 1138; —
 Absp. a. mehrw. Alk. 493;
 — Best. 61, 115, 708*; —
 in Alkoh. 115; — Kat. 657,
 659, 1105; — Kr. 16ff.; —
 Lös. 16; — Nachw. 114; —
 f. Leitföh. 762; — z. Vers.
 671; — u. Ketoxim. 808;
 — s. a. Krystallwasser.
 Wasserdampfdestillation 572.
 Wasserfänger 67.
 Wasserstoff, Best. 207, 516*,
 1132; — Gew.-Tab. 744f.;
 — Rein. 1110; — s. a. Ele-
 mentaranalyse.
 — aktiver 712; — u. Doppel-
 bind. 1131; — dreif. Bind.
 1138; — Lactone 779; —
 Sulfo- 535.
 — typischer, d. Amine, Best.
 982.
 Wasserstoffsperoxyd, Entf.
 24; — Kat. 915*; — Lös.
 19; — z. Abbau v. Fetts.
 542; — z. Aufschl. 366*,
 391; — z. Ox. 468, 584,
 1046; — z. Red. 328; — z.

- Rein. 12; — u. Aldehyd 847; — 1,2-Diket. 858; — Ketone 474; — Ketonsäuren 867; — Nitrile 995; — α -Oxysäuren 538, 770; — Salpetersäureester 247.
Wasserstoffzahl 1117, 1136.
Wein 303.
Weinsäure 40, 575*, 598f., 769; — Kat. 1086; — Coniinsalz 107; — K-Salz 1084, 1086; — Ester 40, 65, 749, 907f.
Weinsteinlauge 11.
Wismuth, Best. 380.
Wismuthalkyle 380.
Wismuthfluoride, An. 336.
Wismuthoxyd f. S-Best. 304.
Wismuththioharnstoffrhodanid 380.
Wismuthtriphenyl 380.
Wittsche Spaltung 1035ff.
Wolfram, Best. 382.
Wolframsäure 196.
Xanthin 15.
Xanthion 807.
Xanthogenbernsteinsäure 122.
Xanthogensäure, Ester 1029; — K-Salz 32, 241.
Xanthogensäurereaktion 610.
Xanthon 586, 807, 809f.; — Z. 527.
Xanthonderivate 809.
Xanthonhydrazon, Oxim 807.
Xanthidrol 585, 810; — D. 586.
Xeroform 381.
Xylan 882.
Xylenole 617.
Xylidin 928; — Best. 946.
Xylidinsäure, Zn-Salz 167.
Xylochinon 1091.
Xylochinondichloridiimid 258.
Xylol 33, 683, 686, 709, 773; — Ox. 465; — z. Tr. 108*, 115.
Xylonsäure, Cadmiumbromcadmiumsalz 588.
Xylonsäurereaktion 593.
Xylosafranine 975.
Xylosazon 58.
Xylose 795, 874, 880; — Best. 872; — Ox. 876.
Xylosebenzylphenylhydrazon 795.
Xyloylbenzamid 1017.
Xylylenbromid 935, 975, 980; — D. 935.
Xylylendiamin 935, 975.
Zähflüssige Substanzen, Dest. 79; — Dichtebest. 175.
Zentrifugieren 58, 64.
Zerreiben 18.
Zersetzliche Substanzen, Aufbew. 107, 786; — Smp. 122, 131; — Umkr. 21.
Zersetzungspunkt 122.
Ziegler'scher Kolben 99.
Zimtaldehyd 587; — Best. 820.
Zimtsäure 18, 723, 1115, 1119, 1121, 1130; — Amid 1017; — Chlorid 695; — Est. 1121.
Zink, Best. 370, 383; — z. Red. 519, 530f.; — s. a. Zinkstaub; — f. S-Nachw. 283; — geg. Siedeverzug 241.
Zinkacetat 11, 660.
Zinkalkyle u. Ald. 832.
Zinkamalgam 363, 531.
Zinkäthyl 768, 832, 914, 937.
Zink-Bimsstein 524.
Zinkchlorid 13, 667.
Zinkchloridbisdihydroxylamin 806.
Zinkchloriddoppelsalze, An. 383.
Zinkcyanid 526.
Zinkmethyl 832.
Zinkoxyd 308, 386, 806, 871.
Zinkpermanganat 462.
Zinkpikrat 383.
Zinkreagens 331.
Zinksalze 734.
Zinkstaub 691, 1036*; — Wertbest. 1082; — z. Dehydr. 488; — z. Ers. Cl d. H 537; — Ox.-Wirk. 488; — z. Red. 517, 519; — verschied. Wirk. d. einz. Sort. 1131*; — u. tert. Alkoh. 609.
Zinkstaubdestillation 488, **523**.
Zinkstaubküpe 521, 523.
Zinn, Best. 384.
Zinnbromid 417.
Zinnchlorür, Titerst. 1079; — f. Kjeldahl 242; — z. Red. 1029, 1036, 1079; — z. Rein. 12; — Doppelsalze 115, 385, 1082.
Zinnoxidulnatron 1029.
Zinnsalz 1036.
Zinntetrachlorid z. Acet. 666; — u. Oxyketone 637; — Doppelsalze 384.
Zirkon, Best. 385.
Zirkonacetylaceton 385.
Zirkonoxyd, Kat. 757.
Zirkonpikrat 385.
Zucker f. El.-An. 194; — Hal.-Best. 260; — N-Best. 242*; — s. a. Rohrzucker.
Zuckerarten 788f., 792, 794f., 797f., 800, 803, 814, 817, **870**, 934; — Acet. 661*, 667*; — Acetolyse 665; — Acyl. 695*, 696; — Alk. 631*, 633; — Rein. 12; — Benzhydrazide 819f.; — Benzoyld. 675; — Methylend. 907f.; — Naphthylhydrazone 797; — Urethane 705; — u. Aminoguanidin 818; — Dimethylsulfat 631*; — u. Fehling 872; — Phenylhydrazin-sulfosäure 788; — s. a. Monosaccharide.
Zuckeralkali 676.
Zuckersäure 871.
Zuckersirupe 51.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. Von Dr. **Hans Meyer**, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. Zweite, vermehrte und umgearbeitete Auflage. Mit Textfiguren. 1904. Gebunden Preis M. 400.—

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage, die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**. Bearbeitet von Bernhard Prager und Paul Jacobson. Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung. — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxo-Verbindungen. 1918. Preis \$ 6; gebunden \$ 10

Zweiter Band: Acyclische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren. 1920. Preis \$ 6; gebunden \$ 10

Dritter Band: Acyclische Oxy-Carbonsäuren und Oxo-Carbonsäuren. 1921. Preis \$ 24; gebunden \$ 27

Vierter Band: Acyclische Sulfinsäuren. — Acyclische Amine, Hydroxylamine, Hydrazine und weitere Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen. — Acyclische C-Phosphor-, C-Arsen-, C-Antimon-, C-Wismut-, C-Silicium-Verbindungen und metallorganische Verbindungen. 1922. Preis \$ 25; gebunden \$ 28

Fünfter Band: Cyclische Kohlenwasserstoffe. Erscheint Ende 1922.

Über die Inlandspreise gibt der Verlag auf Verlangen Auskunft.

Literatur-Register der Organischen Chemie, geordnet nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeben von der **Deutschen Chemischen Gesellschaft**, redigiert von Robert Stelzner. Dritter Band, umfassend die Literatur der Jahre 1914 und 1915. 1921. Preis \$ 28; gebunden \$ 30

Über den Inlandspreis gibt der Verlag auf Verlangen Auskunft.

Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie. Ein Versuch. Von Professor Dr. **Edmund O. von Lippmann**, Dr.-Ing. e. h. der Technischen Hochschule zu Dresden, Direktor der „Zuckerraffinerie Halle“ zu Halle a. S. 1921. Preis M. 160.—

Geschichte der organischen Chemie. Erster Band von **Carl Graebe**. 1920. Preis M. 800.—; gebunden M. 1200.—

Biochemie. Ein Lehrbuch für Mediziner, Zoologen und Botaniker. Von Dr. **F. Röhm**, a. o. Professor an der Universität und Vorsteher der Chemischen Abteilung des Physiologischen Instituts zu Breslau. Mit 43 Textfiguren und 1 Tafel. 1908. Gebunden Preis M. 1600.—

Grundriß der Fermentmethoden. Ein Lehrbuch für Mediziner, Chemiker und Botaniker. Von Professor Dr. **Julius Wohlgemuth**, Assistent am Pathologischen Institut der Universität Berlin. 1913. Preis M. 800.—

Die Preise sind die zur Zeit, Mitte Oktober 1922, geltenden. Erhöhungen infolge der Marktwertung vorbehalten.

Biochemisches Handlexikon. Unter Mitarbeit hervorragender Fachgenossen herausgegeben von Professor Dr. **E. Abderhalden** in Halle a. S. In 10 Bänden, Einzeln: I. Band, 1. Hälfte, 1911, M. 3520.—; geb. M. 3720.— 2. Hälfte, 1911, M. 3840.—; geb. M. 4040.— — II. Band, 1911, M. 3520.—; geb. M. 3720.— — III. Band, 1911, M. 1600.—; geb. M. 1800.— — IV. Band, 1. Hälfte, 1910, M. 1120.— 2. Hälfte, 1911, M. 4220.— — IV. Band, komplett geb. M. 5680.— — V. Band, 1911, M. 3040.—; geb. M. 3240.— — VI. Band, 1911, M. 1760.—; geb. M. 1960.— — VII. Band, 1. Hälfte, 1910, M. 1760.— 2. Hälfte, 1912, M. 1440.— — VII. Band, komplett gebunden M. 3440.— — VIII. Band (1. Ergänzungsband), Neudruck 1920, geb. M. 2920.— — IX. Band (2. Ergänzungsband), Neudruck 1922, geb. M. 2440.— — X. Band (3. Ergänzungsband), Neudruck 1922, geb. M. 2440.— — X. Band (3. Ergänzungsband), Neudruck 1922, geb. M. 2440.—
Erscheint im Herbst 1922

Die Abderhaldensche Reaktion. Ein Beitrag zur Kenntnis von Substraten mit zellspezifischem Bau und der auf diese eingestellten Fermente und zur Methodik des Nachweises von auf Proteine und ihre Abkömmlinge zusammengesetzter Natur eingestellten Fermente. Von Professor Dr. med. et phil. h. c. **Emil Abderhalden**, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. (Fünfte Auflage der „Abwehrfermente“.) Mit 80 Textabbildungen und 1 Tafel. 1922.
Preis M. 880.—

Physiologisches Praktikum. Chemische, physikalisch-chemische, physikalische und physiologische Methoden. Von Professor Dr. **Emil Abderhalden**, Geheimer Medizinalrat, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität zu Halle a. S. Dritte, neubearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 310 Textfiguren. 1922.
Preis M. 880.—

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente I. (1884 bis 1908.) Von **Emil Fischer**. 1909. Preis M. 1760.—; gebunden M. 2080.—

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente II. (1908—1919.) Von **Emil Fischer**. (Emil Fischer, **Gesammelte Werke**. Herausgegeben von **M. Bergmann**.) 1922. Preis M. 1360.—; gebunden M. 1680.—

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine I. (1899—1905.) Von **Emil Fischer**. 1906. Preis M. 1280.—; gebunden M. 1600.—

Untersuchungen über Depside und Gerbstoffe. (1908—1919.) Von **Emil Fischer**. 1919. Preis M. 1280.—; gebunden M. 1600.—

Untersuchungen in der Puringruppe. (1882—1906.) Von **Emil Fischer**. 1907. Preis M. 1200.—; gebunden M. 1520.—

Organische Synthese und Biologie. Von **Emil Fischer**. Zweite, unveränderte Auflage. 1912. Preis M. 80.—

Aus meinem Leben. Von **Emil Fischer**. (Emil Fischer, **Gesammelte Werke**. Herausgegeben von **M. Bergmann**.) Mit 3 Bildnissen. 1922. Gebunden Preis M. 736.—; in Geschenkband M. 576.—

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Biologie. Mit einer Einführung in die Grundbegriffe der höheren Mathematik. Von Dr. phil. **E. Eichwald**, ehemaliger Assistent, und Dr. phil. **A. Fodor**, erster Assistent am Physiologischen Institut der Universität Halle a. S. Mit 119 Abbildungen und 2 Tafeln. 1919.
Preis M. 1440.—; gebunden M. 1680.—

P_H-Tabellen, enthaltend ausgerechnet die Wasserstoffexponentwerte, die sich aus gemessenen Millivoltzahlen bei bestimmten Temperaturen ergeben. Gültig für die gesättigte Kalomel-Elektrode. Von Dr. **Arvo Ylppö**. Zweite, unveränderte Auflage. Erscheint im November 1922.

Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Ihre Anwendung in der Neutralisationsanalyse und bei der kolorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Dr. **J. M. Kolthoff**, Konservator am Pharmazeutischen Laboratorium der Reichs-Universität Utrecht. Mit 7 Textabbildungen u. 1 Tafel. 1921. Preis M. 480.—

Die Wasserstoffionenkonzentration, ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung. Von Dr. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. In drei Teilen. Teil I: **Die theoretischen Grundlagen**. Mit 32 Textabbildungen. (Monographien aus dem Gesamtgebiete der Physiologie der Pflanzen und der Tiere, Bd. 1.) 1922.
Preis M. 704.—; gebunden M. 904.—

Fachausdrücke der physikalischen Chemie. Ein Wörterbuch von Dr. **Bruno Kisch**, Privatdozent an der Universität Köln a. Rh. 1919. Preis M. 288.—

Einführung in die physikalische Chemie für Biochemiker, Mediziner, Pharmazeuten und Naturwissenschaftler. Von Dr. **Walther Dietrich**. Zweite, verbesserte Auflage.
In Vorbereitung.

Praktikum der physikalischen Chemie insbesondere der Kolloidchemie für Mediziner und Biologen. Von Professor Dr. med. **Leonor Michaelis** in Berlin. Zweite Auflage. Mit 32 Textabbildungen.
Erscheint im Herbst 1922.

Einführung in die Chemie. Ein Lehr- und Experimentierbuch. Von **Rudolf Ochs**. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 244 Textfiguren und 1 Spektraltafel. 1921.
Gebunden Preis M. 800.—

Einführung in die Mathematik für Biologen und Chemiker. Von Dr. **Leonor Michaelis**, a. o. Professor an der Universität Berlin. Zweite, erweiterte und verbesserte Auflage. Mit 117 Textabbildungen. 1922. Preis M. 720.—

Grundriß der anorganischen Chemie. Von **E. Swarts**, Professor an der Universität Gent. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. **Walter Cronheim**, Privatdozent an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren. 1911. Preis M. 1120.—; gebunden M. 1200.—

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis. Von Dr. **Robert Lüpke**. Fünfte, neu bearbeitete Auflage. Von Professor Dr. **E. Bose**, Dozent für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Danzig. Mit 80 Textfiguren und 24 Tabellen. 1907. Gebunden Preis M. 480.—

Der Gang der qualitativen Analyse. Für Chemiker und Pharmazeuten bearbeitet von Dr. **Ferdinand Henrich**, Professor an der Universität Erlangen. Mit 4 Textfiguren. 1919. Preis M. 168.—

Ernst Schmidt, Anleitung zur qualitativen Analyse. Herausgegeben und bearbeitet von Dr. **J. Gadamer**, o. Professor der pharmazeutischen Chemie und Direktor des Pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Neunte, verbesserte Auflage. 1922. Preis M. 200.—

Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage. Von Professor Dr. **W. Strecker** in Greifswald. Mit 16 Textfiguren. 1913. Preis M. 400.—; gebunden M. 448.—

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von **Alfred Stock** und **Arthur Stähler**. Dritte, durchgesehene Auflage. Mit 36 Textfiguren. 1920. Preis M. 480.—

Einfaches pharmakologisches Praktikum für Mediziner. Von **R. Magnus**, Professor der Pharmakologie in Utrecht. Mit 14 Abbildungen. 1921. Mit Schreibpapier durchschossen Preis M. 208.—

Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. Für Studierende der Pharmazie und Medizin. Bearbeitet von Professor Dr. **Hermann Thoms**, Geheimer Regierungsrat und Direktor des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin. Siebente, verbesserte und erweiterte Auflage der „Schule der Pharmazie, Chemischer Teil“. Mit 108 Textabbildungen. 1921. Gebunden Preis M. 800.—
