

pfindlichkeit von Carbozell gegen chemische Einwirkungen jeder Art kann nicht allein solchen instabilen Gruppierungen zugeschrieben werden, sondern die Gegenwart der Carboxyl-Gruppen selbst ist als eine latente Schädigung zu betrachten.

Die Salzbildung der Carbozellprodukte folgt dem Massenwirkungsgesetz. Für den Kationenaustausch ist außerdem das Gesetz der Donnan-Gleichgewichte zu beachten.

Die Aufnahme von Na, Ca, Ba, Ag durch Carbozell aus rein wässrigen Acetat-Lösungen und von Cu und Pb aus verdünnten essigsauren Acetat-Lösungen erfolgt durch reine Salzbildung. Sie erreicht mit steigender Metallkonzentration und steigendem Überschuß einen Grenzwert, der einem Äquivalent Metall auf eine Carboxyl-Gruppe entspricht. Die Kationenaufnahme ist reversibel.

Aus stark hydrolysierten Acetat-Lösungen nimmt Carbozell dagegen mehr Metall auf, als dem Verhältnis von einem Äquivalent auf ein Carboxyl entspricht (ausführlich untersucht in der Aufnahme von Al). Die Kationenaufnahme hängt außer von den Mengenverhältnissen von denjenigen Faktoren ab, die das Hydrolyse-Gleichgewicht in der Acetat-Lösung bestimmen, erreicht aber einen Grenzwert, der dem Carboxyl-Gehalt der Präparate nahezu proportional ist und einem Metall-Atom auf eine COOH-Gruppe entspricht.

Die Einwirkung der Metall-Acetat-Lösungen ist mit einer Faserschädigung verbunden. Schon in kalten verdünnten Metallacetat-Lösungen ist Carbozell etwas löslich und in starken Na- oder Ca-Acetat-Lösungen nimmt die Löslichkeit höher carboxylierter Präparate einen erheblichen Umfang an.

Der Quellwert von Carbozell mit freien COOH-Gruppen wird durch Umsetzung mit Na oder Ca erhöht, mit Ba, Ag, Pb, Cu und Al dagegen erniedrigt. Die Herabsetzung des Quellwertes durch Salzbildung führt absolut gesehen nicht zu Werten, die wesentlich unter denen nicht salzbehandelter, niedrig carboxylierter Zellwolle liegen.

Die Benetzungbarkeit von Carbozell mit freien COOH-Gruppen wird durch die Salzbildung mit Na erhöht, durch Behandlung mit Al- oder Schwermetallsalzlösungen dagegen erheblich verringert.

Die Aussichten, auf dem Wege: Carboxylierung - Salzbehandlung zu Fasern mit besserer Wasserbeständigkeit bei sonst ausreichenden Gebrauchseigenschaften zu gelangen, sind eng mit der Frage verbunden, in wieweit es gelingt, die Oxydation mit Stickstoffdioxyd ohne sofort oder erst bei späterer Naßbehandlung in Erscheinung tretende Faserschädigung durchzuführen.

Eingeg. am 12. Juli 1947 [A 54].

Analytisch-technische Untersuchungen

Neue Methode zur Bestimmung des Gesamtalkalis in Aluminatlauge

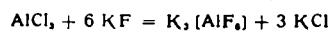
Ein Beitrag zur maßanalytischen Bestimmung des Aluminiums¹⁾.

Von M. ROECKERATH und Dr. O. GLEMSE

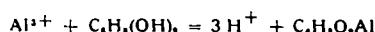
Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Die direkte Titration von Aluminiumsalzlösungen mit Säure oder Alkali liefert Werte, die um mehrere Prozent zu niedrig liegen²⁾. In Übereinstimmung mit anderen Forschern fanden wir, daß mit potentiometrischen Verfahren unter Anwendung von Natronlauge bzw. Salzsäure gute Aluminium-Werte erreicht werden, doch ist der Zeitaufwand hierbei viel größer als bei der gravimetrischen Bestimmung des Aluminiums als Oxyd. Die Schwierigkeiten, die bei dem Verfahren auftreten, sind einerseits durch die Hydrolyse der Aluminium-Salzlösungen, andererseits durch die Adsorptionsfähigkeit des Aluminiumhydroxyds für die in Lösung befindlichen Ionen zu erklären. Um bei der Titration das Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, hat man versucht, mit organischen Säuren oder deren Salzen das Aluminium komplex zu binden. Diese Zusätze haben aber den Nachteil, daß sie puffernd wirken und die Indicatorumschläge stark verwischen.

Geeignete Komplexbildner können auch zur indirekten Bestimmung des Aluminiums aus der Differenz von freier und gesamter Säure dienen. Wir haben verschiedene, in der Literatur angegebene Verfahren zur Bestimmung der freien Säure und Gesamtsäure nachgeprüft und die freie Säure nach Craig³⁾ mit einer Genauigkeit von ± 0,2% titrieren können. Bei dieser Methode fügt man zu der sauren Aluminiumsalzlösung (Aluminatlauge werden mit einer bestimmten Menge Säure im Überschuß versetzt) Kaliumfluorid hinzu, nach



wird Aluminium komplex gebunden; die freie, über die stöchiometrische Zusammensetzung des Aluminiumsalzes hinaus vorhandene, Säure, wird mit Natron- oder Kalilauge ermittelt. Das von Pawlinowa⁴⁾ mitgeteilte Verfahren zur Bestimmung der Gesamtsäure, konnte, bzgl. Genauigkeit und schneller Durchführung, allein den geforderten Ansprüchen genügen. Als Komplexbildner wird Pyrogallol benutzt, das auf 1 Mol 1 Grammatom Al bindet, wobei gleichzeitig eine äquivalente Menge Säure nach



frei wird, die mit Natronlauge gegen Methylorange als Indicator

¹⁾ Über unsere Erfahrungen mit den bekannten Methoden berichten wir demnächst ausführlicher in der Z. anorg. alg. Chem.

²⁾ Litt. in Fresenius-Jander: Handb. d. analyt. Chem. 3. Teil, III, 202, Berlin 1942.

³⁾ T. J. I. Craig, J. Soc. chem. Ind. 30, 184 [1911].

⁴⁾ A. W. Pawlinowa, Chem. J. Ser. B 10, 1718 [1937]; Chem. Zbl. 1939, I, 193.

titriert wird. Pyrogallol puffernd nicht, seine dunkel gefärbten Oxidationsprodukte beeinflussen aber den Indicator beim Erreichen des Neutralpunktes. Außerdem reagieren sie sauer und verbrauchen Lauge. Gute Werte lassen sich deshalb nur dann erzielen, wenn man eine Vergleichslösung für die Indicatorfärbung verwendet und gleiche Arbeitsbedingungen und gleiche Arbeitszeiten einhält. Weicht man hiervon ab, resultieren bei wechselnden Arbeitsbedingungen leicht erhebliche Fehlergebnisse. Für Aluminatlauge, die beim Bayer-Prozeß anfallen, ist das Verfahren unbrauchbar; die meist vorhandenen organischen Beimengungen beschleunigen die Oxydation des Pyrogallols so stark, daß Veränderungen am Indicator nicht mehr wahrnehmbar sind.

Wir haben nun eine neue Methode zur Ermittlung des Gesamtalkalis (und damit auch der Gesamtsäure) in Aluminatlauge gefunden, die sichere Ergebnisse bei einfacher Handhabung liefert. Man gibt zur Aluminatlauge Ammoniumchlorid, fügt zur komplexen Bindung des Aluminiums Lithiumchlorid zu und treibt das freiwerdende Ammonik mit Wasserdampf in vorgelegte Säure über. Die Bestimmung des Gesamtalkalis (Gesamtsäure) von Aluminatlauge wird also auf eine Ammonik-Bestimmung zurückgeführt. Lithium bildet mit Ammoniak einen Komplex, der in schwach ammoniakalem Medium unlöslich ist. Nach Dobbins und Sander⁵⁾ sowie von Grothe und Savelsberg⁶⁾ soll sich Li zu Al wie 2 : 5 in diesem Komplex verhalten. Der Säurerest des Lithiums muß in den Komplex eingehen, denn sonst würde Säure frei und die theoretische Menge Alkali könnte nicht gefunden werden.

Der notwendige Überschuß von Ammoniumchlorid muß, infolge der bei Siedehitze starken hydrolytischen Spaltung, die eine Ammoniak-Entwicklung bewirkt, begrenzt sein. Wir haben gefunden, daß der durch die Hydrolyse des Ammoniumsalzes auftretende Fehler bei Mengen von 20 cm³ 0,1 Mol Ammoniumchlorid-Lösung an, unter das Äquivalent von 0,1 cm³ 0,1 n Säure sinkt. Man muß sich also durch eine orientierende Vortitration über die Mengenverhältnisse unterrichten. Weil die Hydrolyse erst dann wirksam wird, wenn fast alles freie Ammoniak vertrieben ist, so prüft man gegen Ende der Destillation das ablaufende Destillat mit pH-Papier (Universalindikator Merck). Beim pH-Wert 6–7 ist die Destillation zu beenden.

⁵⁾ J. T. Dobbins u. J. P. Sanders, J. Amer. chem. Soc. 54, 178 [1932].

⁶⁾ H. Grothe u. W. Savelsberg, Z. analyt. Chem. 110, 81 [1937].

Die für die Versuche hergestellte Aluminatlauge war 0,1 mol bezogen auf Aluminium und 0,39 n bezogen auf Natronlauge. Verwendet wurde für die Natronlauge Ätnatron p. a. reinst (*Merck*), in der 99,99%iges Aluminium aufgelöst wurde. Die Versuche wurden mit 20–40 cm³ dieser Lauge vorgenommen, d. h. mit Mengen von etwa 80–160 cm³ 0,1 n Natronlauge und 50–100 mg Aluminium. Die Destillationsdauer betrug dabei 12–18 min, die Menge des übergehenden Destillates 75–150 cm³.

Arbeitsvorschrift: Man verdünnt die Aluminatlauge auf einen Aluminiumgehalt von $\frac{1}{10}$ – $\frac{3}{10}$ Mol je Liter, stellt durch eine überschlägliche Titration mit 0,2–0,5 n Säure den ungefähren Alkali-Gehalt fest und bemisst danach zunächst die Menge und Stärke der bei der Destillation vorzulegenden Säure. Sodann füllt man in den Destillierkolben einer Apparatur nach *Parnas-Wagner*⁷⁾ 0,5–2 mol Chlorammonium-Lösung ein in solcher Menge, daß ihr Äquivalent an Ammonium ungefähr 5–10% über der überschläglichen ermittelten Alkalimenge liegt. Man fügt dann etwa 0,1–0,2 Mol Lithiumchlorid-Lösung zu, so, daß entsprechend der mutmaßlichen Menge Aluminium ungefähr Atomgewicht auf Atomgewicht kommt und bringt den Kolben an die Apparatur. Die gemessene Menge Aluminatlauge füllt man durch den Trichter ein, spült nach, klemmt am Trichter und am Auslaufkolben ab, so daß Dampf durchbläst und destilliert zunächst mit in die vorgelegte Säure eingetauchtem Kühler. Nach etwa 12–15 min senkt man das Auffanggefäß und prüft mit einem kleinen Stückchen *Merckschen Universalindicatorpapiers* das p_H des abtropfenden Destillates; reagiert das Papier mit $p_H = 6$ –7, so unterbricht man die Destillation und titriert mit kohlensäurefreier Natronlauge den Säureüberschuß im Destillat zurück. Hierzu wählt man zweckmäßig die Natronlauge halb so stark wie die vorgelegte Säure. Als Indicator benutzt man Methylrot oder einen geeigneten Mischindikator, etwa Methylrot-Methylblau. Der Kühler der Apparatur nach *Parnas-Wagner* muß so beschaffen sein, daß das Destillat kalt abläuft, wie es auch für das Auffangen des Destillates in Borsäure vorgeschrieben ist.

Für die Bestimmung des Gesamtalkalis nach dem beschriebenen Verfahren benötigt man etwa 30 min., je nach Destillationsdauer, etwas mehr oder weniger. Doch können, zumal bei Reihenbestimmungen, mehrere Apparaturen gleichzeitig bedient werden. Auch ist es möglich, während der Destillationszeit die freie Säure nach *Craig* zu bestimmen, was in etwa 10 min leicht zu machen ist.

Beleganalysen

NH ₄ Cl-Lsg. in	cm ³ 0,5 mol Lsg.	20 cm ³ 40 cm ³ 8,3 cm ³
Analysensubst.	cm ³ -Äquiv. 0,1 n	78,77 80,61 78,65 78,65 78,65 157,3 158,00
Al-Gehalt in mg	54,02 54,07	53,94 53,94 53,94 107,88 107,93
Vorgelegte Säure	cm ³ -Äquiv. 0,1 n	99,55 99,55 99,55 99,55 99,55 199,10 199,10
zurücktitriert	cm ³ -Äquiv. 0,1 n	20,70 18,99 20,92 20,80 20,91 41,76 41,36
Differenz	78,85 80,56	78,63 78,75 78,64 157,34 157,74
Abweichung v.d.	Theorie in cm ³ 0,1 n	0,08 —0,05 —0,02 0,1 —0,01 0,04 —0,26
in % des Gesamt-	alkalis	+0,1 —0,06 —0,03 +0,13 0,0 +0,02 —0,16
LiCl-Lsg. 0,1 mol	10 cm ³ 20 cm ³ 20 cm ³ 40 cm ³ 40 cm ³ 40 cm ³ 40 cm ³	Eingeg. am 2. Juli 1947. [A 50].

⁷⁾ J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. 114, 261 [1938].

Berichtigung

Betr.: Beitrag »Über die Ramanspektren einiger alkyl-substituierter Benzole« von *H. Fromherz u. H. Bueren*, Heidelberg. Als Autoren dieser Arbeit (59, 142 [1947]) wurden im Hauptteil lediglich *H. Fromherz* und *H. Bueren* gebracht, während in einer Fußnote der Vermerk »unter Mitarbeit von *L. Thaler*« stand. Eingesandt wurde dieser Beitrag von Herrn Dr. *Fromherz Bühl/Baden*, mit folgender Autorenbezeichnung: »Von *H. Fromherz, L. Thaler und H. Bueren Heidelberg*. Dies wird hier gerne richtiggestellt.

ANGEWANDTE CHEMIE
Redaktion

Versammelungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

Sitzung am 29. Mai 1947

H. v. DOBENECK: Ueber die Pentdyopent-Reaktion (Reaktion von *Stokvis*).

Vortr. ging aus von der Entdeckung der Reaktion durch *Stokvis* (1870), ihre schon weitgehend zutreffende Interpretation durch diesen Autor, ihre Neuentdeckung durch *Bingold* und ihre Benennung und Bearbeitung durch denselben. Die Aufklärung des Chemismus der Reaktion am Institut *Hans Fischers* brachte die Isolierung, Konstitutionsaufklärung und Synthese neuartiger zweikerniger Pyrrol-Derivate (Propentdyopente), bei denen es sich um Oxydationsprodukte der Gallenfarbstoffe handelt. Im strömenden Blut, selbst bei Ikterus, nicht feststellbar, sind sie aus pathologischem Harn und aus abgelagerten Gallensteinen zu isolieren. Gallensteine geben die Pentdyopent-Reaktion bereits in geringster Konzentration. Außerdem geben 5,5'-Dioxy-pyrromethane und -methene die Reaktion. Die typische Absorption selbst gibt das Na-Salz des Dioxypyromethans. Die UV-Absorption zahlreicher im logischen Zusammenhang stehender Pyrrol-Verbindungen und Analogiescheinungen bei den Amino-oxy- und den Diamino-pyrromethenen wurden diskutiert. Zum Abschluß unterzog der Vortr. mehrere im Zusammenhang mit der Pentdyopent-Frage entwickelten Ansichten über die Wege des Blutfarbstoffabbaus einer Kritik.

— VB 15 —

Sitzung am 30. Juni 1947

BERTHO: „Über die Alkaloide aus *Holarrhena antidysenterica*“.

Vortr. berichtet zusammenfassend über den Inhalt seiner bereits erschienenen und z. Zt. im Druck befindlichen Arbeiten¹⁾.

1. Isolierungsversuche. Außer dem seit 1858 bekannten Hauptalkaloid Conessin C₂₄H₄₀N₂ hat Vortr. von den in der Hauptsache von *S. Ghosh* und *N. N. Ghosh* sowie *S. Siddiqui* und *P. P. Pillay* seit 1928 isolierten Kurchi-Basen Kurchin C₂₃H₃₈N₂ und Holarrhimin (Kurchicin) C₂₁H₃₆ON₂ ange troffen. Neu aufgefunden wurden Conessidin C₂₄H₄₂N₂ (mit *Schöninger*), Conkurchin C₂₁H₃₈N₂ (mit *v. Schuckmann*), Conkurchinin C₂₂H₄₀N₂, eine Base vom Fp. 129,5°C (mit *Jacobi*). Conessin wurde anfänglich durch Fällung der alkohol. Lösung des aus dem Rohextrakt gewonnenen Petrolätherauszugs mit Oxalsäure als saures Oxalat abgeschieden, Conkurchin, das zweite Hauptalkaloid, aus dem anschließend gewonnenen Ätherextrakt als Nitrat, Holarrhimin daraus als Sulfat. Später gelang die quantitative Abscheidung des Conkurchins aus dem Rohextrakt durch Kondensation mit Salicylaldehyd, wobei sich die Base vermittelst ihrer freien Amino-Gruppe mit dem Aldehyd zu dem

in Aceton sehr schwer löslichen Salicylalkonkurchin vereinigt. Schließlich führte die Fällung des Rohextraktes in alkohol. Lösung mit Phosphorsäure zur quantitativen Erfassung der drei Basen Conessin (< 20%), Conessidin (ca. 1%) und Conkurchin (16–17%). Dem Phosphat-Gemisch kann durch heißes Wasser das saure Phosphat des Conessidins entzogen werden; aus den in Wasser unlöslichen Phosphaten des Conessidins und Conkurchins wird das Conkurchin nach Abscheidung der Basen als Salicylal-Verbindung gewonnen.

2. Konstitutionsermittlung. Nur die Methoden der erschöpfenden Methylierung (*Giemsa* und *Halberkann*; *Kanga, Ayyar* und *Simonsen*; *Späth* und *Hromatka*) nicht aber der oxydative Abbau oder andere Methoden haben beim Conessin bisher zu brauchbaren Ergebnissen geführt. Im zweistufigen Abbau nach *Hofmann* bzw. *Ende* resultiert unter Abspaltung von 2 Mol Trimethylamin schließlich ein Kohlenwasserstoff C₂₁H₃₈, der, wie sich aus seiner Hydrierbarkeit zu C₂₁H₄₀ ergibt, 3 Doppelbindungen aber keinen Benzol-Ring besitzt, was auch mit der Atomrefraktion und -dispersion von C₂₁H₃₈ in Einklang steht. Dieser Kohlenwasserstoff besteht nach *Späth* und *Hromatka* aus 4 hydrierten carbocyclischen Ringen mit einer aliphatischen Seitenkette, die aus dem heterocyclischen Ring des Conessins hervorgegangen ist. Conessin enthält demnach eine seitenständige Dimethylamino-Gruppe, die sich nach Vortr. auch durch Hydrolyse des Conessins im Einschlußrohr mit konz. Salzsäure als Dimethylamin nachweisen läßt, einen eine Methyl-Gruppe tragenden Ringstickstoff sowie eine einzige Doppelbindung. Der Abbau des Dihydroconessins C₂₁H₄₂N₂ gelingt, wie der Vortr. zeigen konnte, unter analogen Bedingungen nicht.

Die Muttersubstanz des diteriären permethylierten Conessins C₂₁H₃₁N₂(CH₃)₃ ebenso wie einiger weiterer von *Siddiqui* beschriebener Kurchi-Basen, will *Siddiqui* im Conarrhimin C₂₁H₃₄N₂ aufgefunden haben, von dem Fp., Drehwert, Salze und Derivate nicht beschrieben wurden. Eindeutig trifft dies für das vom Vortr. durch Hydrierung des Conkurchins erhaltenen Dihydroconkurchin C₂₁H₃₄N₂ zu, das bei der Methylierung mit Formaldehyd-Ameisensäure glatt Conessin gibt. Methylierung des Tetrahydro-conkurchins liefert Dihydro-conessin. Dihydro-conkurchin muß mit Conarrhimin identisch oder isomer sein. Conessin ist demnach ein Trimethyl-dihydro-conkurchin. Conkurchin besitzt also außer der an gleicher Stelle auch im Conessin vorhandenen Doppelbindung eine zweite leichter hydrabare im Heterocycus. Conarrhimin soll nach *Siddiqui* auch die Muttersubstanz des Holarrhmins C₂₁H₃₆ON₂ sein, das aus ihm durch Öffnung des Heterocycles unter Aufnahme von Wasser entsteht, was die Entstehung einer zweiten Amino-Gruppe, und einer Hydroxyl-Gruppe nach sich zöge. Alle drei Gruppen konnten von *Siddiqui* durch Überführung in Derivate nachgewiesen werden. Übereinstimmend damit fand der Vortr., daß Holarrhimin ein Disalicylal-Derivat gibt, jedoch läßt sich Dihydroconkurchin mit konz. Salzsäure oder Phenol im Einschlußrohr nicht zu Holarrhimin aufspalten.

¹⁾ Ber. dtsch. Chem. Ges. 66, 786 [1933], I. Mitteil.; Arch. Pharm. z. Berdtsch. Pharmaz. Ges. 277, 237 [1939], II. Mitteil.; D. R. P. Nr. 722897, Chem. Zbl. 1942 II 2293; Liebigs Ann. Chem. 555, 214 [1944], III. Mitteil.; Arch. Exp. Path. Pharm. 203, 41 [1944]; Liebigs Ann. Chem. 557, 220 [1947], IV. Mitteil.; Chem. Ber. 80, 1947 im Druck, V. Mitteil.; Liebigs Ann. Chem. 558, 62 [1947], VI. Mitteil.