

278. Victor Meyer: Bemerkung.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Aus Anlass der Abhandlungen: „Ueber eine Modification der Dampfdichtebestimmung“ von Goldschmiedt und Ciamician¹⁾, und „Zur Geschichte der Dampfdichtebestimmung“ von A. W. Hofmann²⁾ sei mir gestattet zu bemerken, dass in meiner Abhandlung „Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper“³⁾ gelegentlich der Beschreibung des Principis meiner Methode (Ermittelung des Dampfolumens aus dem Gewichte der verdrängten Wood'schen Färgirung) sowohl die vor 16 Jahren veröffentlichte Arbeit A. W. Hofmann's, als auch die bezüglichen Versuche von Wertheim und von Watts citirt worden sind. Auf S. 1217 in meiner Abhandlung findet sich nämlich folgender Passus:

„Ueber Untersuchungen ähnlicher Richtung für niedere Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit vergl. man: A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Suppl. I, S. 10, Wertheim, Liebigs Ann. CXXIII, S. 173, CXCVII, S. 81, CXXX S. 269 und Watts, J. B. 1867, S. 31.“

Zürich, d. 30. Mai. 1877.

279. R. Frühling u. Julius Schulz: Neue Darstellung von Betain.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Die bei Verarbeitung der Melasse nach dem Scheibler-Seiferth'schen Elutions-Verfahren resultirende sog. Lauge ist ein vorzügliches Material für die Untersuchung der in der Melasse enthaltenen organischen Stoffe, indem der solche Untersuchungen so sehr erschwerende Zucker in seiner Hauptmenge beseitigt ist, ohne dass durch die vorangegangenen Operationen der grösste Theil der organischen Verbindungen irgend welche eingreifende Veränderungen erfahren hat. Wenn wir nicht irren, so hat Scheibler bereits bei irgend einer früheren Gelegenheit hierauf aufmerksam gemacht.

Da die Zusammensetzung der Elutions-Lauge durch die verschiedenen Veröffentlichungen als bekannt vorausgesetzt werden kann, so heben wir nur die nachstehenden, als für den obengenannten Zweck hauptsächlich in Betracht kommenden Zahlen hervor. Die von uns zu verschiedenen Untersuchungen benutzte Lauge enthielt in 13,0 pCt. Trocken-Substanz:

¹⁾ Diese Berichte X, 641.²⁾ Ibidem X, 962.³⁾ Ibidem IX, 1217.

- 1.5 pCt. Zucker,
 6.0 - organische Stoffe (mit 0.48 pCt. Stickstoff),
 2.1 - Kali an organische Säuren gebunden;
 und war uns eine grössere Quantität durch Hrn. Bodenbender
 direct aus Wasserleben gesandt worden.

Zur Trennung der organischen Stoffe — hauptsächlich organische an Kali gebundene Säuren — von den mineralischen Substanzen (Kali, Natron, Kalk etc.) wandten wir ein Verfahren an, welches von Liebig, Gmelin und Zeise¹⁾ zur Darstellung verschiedener Säuren angegeben ist, und diese in so unveränderter Form erhalten lässt, wie es in gleicher Weise bei dem sonst üblichen Verfahren: „Abscheidung der Säuren aus Bleisalzen vermittelt Schwefelwasserstoff“ nicht oder doch nur sehr schwierig sein dürfte.

Es wurde zunächst die Lauge, welche eine sehr stark alkalische Reaction besitzt, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und sodann durch Eindampfen bis zur dicken Syrupconsistenz concentrirt. Indem man auf diese Weise gleichzeitig das sonst unvermeidliche Ueberschäumen verhindert, gelingt es, unter reichlicher Ausscheidung von schwefelsaurem Kali, den grössten Theil des Wassers zu entfernen.

Nach der oben erwähnten Vorschrift von Liebig, Gmelin und Zeise wurde diese eingedickte Lauge mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure behandelt, wodurch sofort alles vorhandene Kali und sämtlicher Kalk in Form schwefelsaurer Verbindungen, welche im Alkohol unlöslich sind, ausgeschieden wird, während die in Freiheit gesetzten organischen Säuren nebst dem vorhandenen Betain (und verschiedenen anderen organischen und Farbstoffen) zum grössten Theil in alkoholische Lösung gehen.

Es ist nothwendig, die Menge der Schwefelsäure vermittelt vorhergegangener analytischer Bestimmung genau zu bemessen, da ein geringer Ueberschuss derselben mit in die Lösung übergeht und beim weiteren Verdampfen derselben zersetzend auf die organischen Stoffe einwirkt.

Unterwirft man, um eine weitere, von uns gemachte Beobachtung hier nur vorläufig zu erwähnen, diese alkoholische Lösung der Destillation, so besitzt der übergehende Alkohol eine deutlich saure Reaction, welche hauptsächlich durch Ameisensäure bedingt ist.

Um die alkoholische Lösung von den letzten Antheilen Wasser und dem durch Anwesenheit desselben noch in Lösung gehaltenen Zucker etc. zu befreien, wurde dieselbe im Wasserbade thunlichst eingedampft, und durch abermalige Behandlung mit absolutem Alkohol eine braun gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit erhalten, welche,

¹⁾ Poggendorff's Annalen 1822—1825.

frei von Zucker und mineralischen Stoffen, zu einer einfachen Gewinnung von Betaïn in ausgezeichneter Weise geeignet ist.

Die Darstellung des Betaïns nach Scheibler's Angabe¹⁾ geschieht auf die Weise, dass man nach der Fällung der Melasse mittelst Bleiessig aus dem Filtrate das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelsäure entfernt, und dann das Betaïn durch phosphorwolframsaures Natron abscheidet.

Liebreich²⁾ versetzt die mit Salsäure angesäuerte Melasse direct mit Goldchlorid und zerlegt den entstandenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrate kann dann das Betaïn gewonnen werden.

Die Abscheidung des Betaïns aus der nach obenstehenden Verfahren erhaltenen alkoholischen Lösung beruht, nach unserer Methode, auf der bemerkenswerthen Eigenschaft des salzsauren Betaïns, in salzsäurehaltiger alkoholischer Flüssigkeit schwer löslich zu sein. Leitet man nämlich trocknes Salzsäuregas in die alkoholische Lösung, so wird dasselbe unter bedeutender Erwärmung und starkem Bräunen der Flüssigkeit lebhaft absorbiert, während sich nach kurzer Zeit die Wandungen des Gefässes mit feinen, wohlausgebildeten Krystallen bedecken, deren Menge nach Beendigung der Einwirkung des Salzsäuregases und namentlich nach der Abkühlung der Flüssigkeit sich wesentlich vermehrt. Es ist nicht nothwendig, die Einwirkung der Salzsäure lange andauern zu lassen, die Ausscheidung der erwähnten Krystalle scheint vielmehr durch Einleiten bis zur vollständigen Sättigung wieder besinträchtigt zu werden.

Die durch Umkrystallisiren, sowohl aus heissem Alkohol wie Wasser leicht in reinsten Form zu erhaltenden farblosen, glänzenden Krystalle bestehen nach den von uns ausgeführten Analysen aus der salzsauren Verbindung des Betaïns ($C_5H_{11}NO_2, HCl$) und besitzen die von Scheibler und Liebreich²⁾ angegebenen Krystallformen.

Das Salz zeigt stark saure Reaction und ist, entgegen der sehr hygroskopischen Eigenschaft des reinen Betaïns, luftbeständig.

Die Darstellung des reinen Betaïns aus dieser Verbindung gelingt leicht durch Eintragen frisch gefällten Silberoxyds in die wässrige Lösung des Salzes bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Nach dem Verdunsten der vom Chlorsilber abfiltrirten, neutral reagirenden Flüssigkeit, Aufnahme des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaligem Abdunsten, erhält man das Betaïn in wohlausgebildeten, an der Luft sehr zerfliesslichen Krystallen.

1) Zeitschrift für Zuckerindustrie 1870, S. 20.

2) Diese Berichte, III, 155 und 161.

Mit weiteren Versuchen beschäftigt, die neben Betaïn in die alkoholische Lösung übergegangenen Säuren zu isoliren, behalten wir uns fernere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Braunschweig, im März 1877.

280. G. Lunge: Zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure.
(Eingegangen am 1. Juni.)

Bei Gelegenheit der Vorarbeiten zu einem Studium der Einwirkung von schwefliger Säure auf „Nitrose“ (die im Gay-Lussac'schen Salpetergas Aufhalter der Schwefelsäurefabriken erhaltene Auflösung von Nitrosulfonsäure $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)$ in Schwefelsäure) stiess ich auf eine Anzahl von Widersprüchen in den früher über diesen Gegenständen gemachten Angaben, welche mir wenigstens theilweise auf der Anwendung mangelhafter analytischer Methoden zu beruhen schienen. Ich musste daher die hier in Frage kommenden Bestimmungsmethoden einer genauen Prüfung unterziehen, deren Einzelheiten ich an anderen Orten ausführlich mittheilen werde, während ich mir hier nur erlaube, die von mir gefundenen Resultate anzugeben.

I. Bestimmung der Salpetersäure.

Ich fand in 9 Versuchen, dass die Bestimmung der Salpetersäure durch Oxydation einer bekannten Menge von Eisen und Rücktitrirung des unoxydirten Eisens mit Chamäleon genaue Resultate giebt, selbst wenn man in einfacherer Weise als Fresenius verfährt, nämlich mit gemessenen Mengen von einer gegen das Chamäleon abgestimmten, sauren Lösung von Eisenvitriol, und in einem Kolben mit Kautschukventil, aber ohne Kohlensäurestrom, arbeitet. Jedoch dauert der Versuch höchst unbequem lange, wenn nicht ein sehr grosser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist; mindestens 20 Gewichtsprocente SO_4H_2 auf 100 Theile der Gesamt-Flüssigkeit. Dagegen fand ich bei 6 Versuchen mit der, ganz genau nach der Vorschrift in den Annalen der Chemie und Pharmacie 125, 293, ausgeführten Siewert'schen Methode (Reduction in alkalischer Lösung durch Zink und Eisen) stets viel zu niedrige Resultate, nämlich 16—26 pCt. zu wenig, obwohl ich $2\frac{1}{2}$ bis 4 Stunden auf jeden Versuch verwendete, in einigen Fällen auch vorher noch längere Zeit in der Kälte stehen liess. Ein Verlust an Ammoniak durch unvollständige Austreibung oder Condensation fand nie statt; auf der anderen Seite war aber gegen ein Ueberspritzen von fixem Alkali in vollständigster Weise Vorsorge getroffen, und mag grade die nicht völlige Beobachtung dieses Umstandes in manchen Fällen Anderen höhere Resultate als mir gegeben haben. Auch die Modification von Hager (Zeitschr. anal. Chemie X, 334) und die