

399. H. Schwarz und P. Pastrovich: Zur Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Die Elementaranalyse von organischen Salzen der Alkalien und alkalischen Erden wird jetzt meistens mittelst geschmolzenen Bleichromats ausgeführt, das an und für sich kostspieliger ist, als Kupferoxyd, weil es sich nicht so leicht regeneriren lässt und daneben auch die Verbrennungsröhren nur einmal zu gebrauchen gestattet. Man hat zwar auch den Zusatz von geschmolzenem, reinem Kaliumdichromat zur Substanz im Schiffchen empfohlen, wobei dann gehörntes Kupferoxyd vorgelegt wird und dadurch in der That richtige Kohlenstoffbestimmungen erhalten, muss dabei aber auf die gleichzeitige Bestimmung des mineralischen Bestandtheils verzichten. Wenn man indessen, wie es ja sehr allgemein geschieht, die Verbrennung im Sauerstoffstrom durchführt, so erscheint folgende Methode wesentlich brauchbar. Wir stellten uns durch Fällen von reinem, neutralem Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat und Auswaschen des chromsauren Quecksilbers durch Decantation reines Quecksilberchromat dar, trockneten dieses und glühten es in einem Porzellantiegel aus, wobei ein sehr fein vertheiltes, reines Chromoxyd zurückbleibt. Dieses wird mit dem abgewogenen, organischen Salze im Ueberschuss innig vermischt und in ein nicht zu kleines Platin- oder Porzellschiffchen übertragen. In das beiderseits offene, etwa zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge mit körnigem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungrohr wird nach dem Ausglühen im trocknen Luftstrome das beschickte Schiffchen von hinten eingeschoben und nun die Verbrennung in bekannter Art zu Ende geführt. Indem man zuletzt genügend lange reinen, trocknen Sauerstoff durchleitet, 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 unoxydirt bleibt. Wird nach dem Erkalten das Schiffchen vorsichtig herausgezogen, so lässt sich durch die Bestimmung der darin enthaltenen Chromate auch die in den Salzen vorhandene Basis genau bestimmen. Bei den löslichen Alkalibromaten geschieht dies am einfachsten mittelst einer $\frac{1}{10}$ normalen Bleilösung, die man zu der aus dem Schiffcheninhalte erhaltenen, wässrigen Lösung so lange zufließen lässt, bis eine herausgenommene Probe einen Tropfen Silberlösung nicht mehr roth fällt. Bei den Chromaten der alkalischen Erden verfährt man bequemer nach der älteren Methode, indem man den Schiffcheninhalt mit einer

sauren Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalte im Ueberschusse versetzt und das nicht oxydirte Eisenoxyd im Filtrat mit titrirtem Chamaeleon zurücktitrirt.

Nur bei explosivischen Nitroprodukten, wie z. B. Kaliumpikrat, ist es nöthig, die Substanz zuerst mit Chromoxyd und dann mit einem Ueberschusse von Kupferoxyd zu mischen. Die Trennung des gebildeten Chromates von dem Kupferoxyd macht keine Schwierigkeiten. Wenn man zur Analyse von Carbonaten dieselbe Methode anwenden will, steht dem natürlich nichts im Wege. Wir geben schliesslich, um die Sicherheit der Methode nachzuweisen, folgende Beleganalysen:

I. Geschmolzenes, essigsaures Natrium, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

1) 0.206 g Substanz ergab 0.220 g CO_2 = 29.11 pCt. C;
berechnet 29.51 pCt.

0.0645 g H_2O = 3.47 pCt. H;
berechnet 3.65 pCt.

Entstandene CrO_3 entsprach 0.059 g Na = 28.20 pCt. Na;
berechnet 28.04 pCt.

2) 0.206 g Substanz gab 0.2215 g CO_2 = 29.32 pCt. C,
0.065 g H_2O = 3.50 pCt. H.

Entstandene CrO_3 entsprach 0.058 g Na = 28.00 pCt. Na.

II. Saures, oxalsaures Kali, $\text{C}_2\text{HKO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

3) 0.300 g Substanz lieferte 0.1835 g CO_2 = 16.68 pCt. C;
berechnet 16.44 pCt.

0.055 g H_2O = 2.037 pCt. H;
berechnet 2.05 pCt.

Entstandene CrO_3 entsprach 0.0805 g K = 26.90 pCt. K;
berechnet 26.71 pCt.

4) 0.250 g Substanz gab 0.1485 g CO_2 = 16.20 pCt. C,
0.049 g H_2O = 2.18 pCt. H.

III. Benzoësaurer Kalk, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$.

5) 0.200 g Substanz ergab 0.3865 g CO_2 = 52.70 pCt. C;
berechnet 52.83 pCt.

0.081 g H_2O = 4.50 pCt. H;
berechnet 4.40 pCt.

Entstandene CrO_3 entsprach 0.025 g Ca = 12.50 pCt. Ca;
berechnet 12.58 pCt.

6) 0.200 g Substanz gab 0.8385 g CO_2 = 52.50 pCt. C,
0.083 g H_2O = 4.61 pCt. H.

7) 0.250 g Substanz gab 0.4815 g CO₂ = 52.53 pCt. C,
 0.102 g H₂O = 4.53 pCt. H,
 Entstandene CrO₃ entsprach 0.031 g Ca = 12.49 pCt. Ca.

IV. Hippursaures Strontium, (C₉H₈NO₃)₂ Sr + 2H₂O.

8) 0.200 g Substanz lieferte 0.3285 g CO₂ = 44.80 pCt. C
 gegen 45.05 pCt.
 0.0775 g H₂O = 4.31 pCt. H
 gegen 4.17 pCt.

9) 0.200 g Substanz gab 0.327 g CO₂ = 44.61 pCt. C,
 0.076 g H₂O = 4.22 pCt. H,
 Entstandene CrO₃ entsprach 0.036 g Sr = 18.06 pCt. Sr
 gegen 18.25 pCt.

10) 0.200 g Substanz gab 0.3275 g CO₂ = 44.66 pCt. C,
 0.0790 g H₂O = 4.38 pCt. H,
 Entstandene CrO₃ entsprach 0.0365 g Sr = 18.15 pCt. Sr.

V. Nitrokresotinsaures Kali, C₈H₆KNO₅.

11) 0.1875 g Substanz gab 0.2795 g CO₂ = 40.66 pCt. C
 gegen 40.83 pCt.
 0.0465 g H₂O = 2.75 pCt. H
 gegen 2.55 pCt.
 0.0311 g K = 16.55 pCt. K
 gegen 16.66 pCt.

400. H. Schwarz: Zur Darstellung der Orcincarbon säure, sog. Pseudoorsellinsäure.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Bei meinen Arbeiten über das Homofluorescein (s. d. Berichte XIII, 543) versuchte ich auch vom Orcin rückwärts zur Orsellinsäure zu gelangen. Erst, nachdem ich schon mit der Darstellung dieses Derivates zu befriedigenden Resultaten gelangt war, kam mir die Arbeit von C. Senhofer und C. Brunner über die direkte Einführung von Carboxylgruppen in Phenole (Bericht der Wiener Akademie vom 11. März) zu Gesicht, in welcher dieselben über die Darstellung einer der Orsellinsäure gleich zusammengesetzten, davon indessen durch geringere Löslichkeit in Wasser und eine blaue Eisenchloridreaktion unterschiedenen Orcincarbon säure berichten. Unter diesen Umständen bleibt mir nur übrig, meine von der jener Herren abweichende Darstellungsmethode kurz anzuführen, welche mir ein in allen Beziehungen identisches Produkt lieferte. Die Methode fällt gänzlich mit der