

genauen Charakterisirung dieser Verbindungen noch grosse Schwierigkeiten entgegen. Sollte es gelingen, den Zusammenhang dieser zuckerartigen Körper mit dem Ausgangsmaterial $C_{10}H_{18}O$ genau festzustellen, so können wir auch den umgekehrten Schluss mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit machen, dass viele ätherische Oele in ihrer Entstehung in naher Beziehung zu den Kohlehydraten stehen; die Terpene wären sodann das letzte Reductionsproduct derselben.

Greifswald, im September 1890.

477. A. van Bylert: Eine quantitative Bestimmung des Antimons nach dem Marsh'schen Verfahren.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Arbeit der HHrn. Kühn und Saeger, »Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren«¹⁾, veranlasst mich zur Mittheilung einiger ebenfalls auf Marsh's Methode gegründeten Versuche zur Bestimmung kleiner Antimonmengen in Zinn-Silber-Antimonlegirungen.

Das Marsh'sche Verfahren ist dazu derart modificirt angewandt, dass eine möglichst quantitative Ueberführung des Antimons in Antimonwasserstoff erzielt wird. Dazu wurde nach Lösung in Quecksilber durch Zusatz von Natrium, als Amalgam, die Umwandlung in Antimonnatrium bewirkt und dies durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Zur Ausführung diente eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche, einerseits mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden, andererseits mit dem bei Marsh's Verfahren benutzten Chlorcalciumrohr und schwer schmelzbaren Glasrohr.

Im mittleren Tubulus befindet sich zur bequemen Einführung des Natriumamalgams ein möglichst weites, eng anschliessendes Glasrohr, bis auf den Boden eingelassen; unmittelbar oberhalb des Tubulus hat dieses Rohr denselben Umfang wie dieser. Ein über das hervorragende weite Ende und den Tubulus geschobenes Kautschukrohr

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1798. Ich bemerke, was den HHrn. Kühn und Saeger entgangen ist, dass schon Gautier (Bull. Soc. Chim. 1875, 2, 250) »Sur la recherche et le dosage de l'arsenic, contenu dans les matières animales) eine quantitative Arsenbestimmung auf das Marsh'sche Verfahren gründete.

macht einen Gasverlust zwischen Rohr und Tubulus unmöglich, gestattet aber nach Entfernung leicht dessen Reinigung und Trocknung.

Zur Analyse wird ungefähr 0.5 g der Legirung abgewogen und unter Schütteln und Erwärmen bis ungefähr 60° C. in einem Reagensglas in 20 ccm Quecksilber gelöst. Das Glas ist mit einem Korkpfropfen versehen. Nach Kühlung wird das Amalgam in die Woulffsche Flasche gegossen, das Centralrohr bis unter dasselbe eingetaucht und durch Seitentubulus 100 ccm Schwefelsäure 1:10 zugesetzt. Nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure und Glühen des schwer schmelzbaren Rohres wird tropfenweise durch das mittlere Rohr Natriumamalgam zugesetzt, frisch bereitet durch Lösen von 5.5 g Natrium in 25 ccm Quecksilber. Sehr bald zeigt sich der erste Antimonanflug. Bisweilen wird der Apparat geschüttelt, wobei zu beachten ist, dass keine Flüssigkeit in das mittlere Rohr dringt, weil sonst der Antimonwasserstoff aufsteigt. Das Amalgam soll erforderlich erwärmt werden, um Erstarrung im Rohr vorzubeugen. Ein Glasstab, vorsichtig angewendet, leistet gute Dienste, wenn sich Amalgam als feste Masse im weiten Rohre absetzen will; durch sanften Druck löst es sich leicht in der unterstehenden Quecksilberlösung. Das Miteindringen von Luft ist selbstverständlich zu vermeiden. Hört die Gasentwicklung auf, so wird einige Augenblicke Kohlensäure durchgeführt zur Verdrängung des Wasserstoffes resp. Antimonwasserstoffes. Darauf werden die Flammen gelöscht. Meistens dauert diese Gasentwicklung eine Stunde.

Die überstehende saure Flüssigkeit, in den meisten Fällen wasserhell, wird entfernt, die Quecksilberlösung abgegossen und mittelst Filtrirpapier getrocknet. Der Apparat wird nach Reinigung und Trocknung mit der Hälfte der Quecksilberlösung und 75 ccm Schwefelsäure 1:10 beschickt. Der anderen Hälfte werden 3 g Natrium zugesetzt und tropfenweise durch das mittlere Rohr in die Flasche gegossen. Der nunmehr entstehende Antimonrest lagert sich in einem frischen Rohre ab; er beträgt kaum 1 pCt. der ganzen Menge.

Nach Kühlung wird zurückgewogen und das Gewicht des Antimons dem vorigen hinzuaddirt.

Belege.

I. Eine Legirung, bestehend aus 44.98 g Zinn und 2.3143 g Antimon, enthaltend also 4.89 pCt., ist auf ihren Antimongehalt untersucht.

Nach dieser Methode behandelt, ist gefunden:

Legirung	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total
0.4949	0.0227	0.0006	0.0233 g
0.4949 g Legirung enthält berechnet 0.0242 g.			
Legirung	Gefunden	Berechnet	
Sb	4.7	4.89 pCt.	

II. Zum Belege sei noch das Resultat einiger Versuche angeführt, die nebenbei auch die Vertheilung des Antimons beim theilweisen Erstarren von dessen Legirung mit Zinn kennen lehrten.

Von einer Legirung, bestehend aus 2172.4 g Zinn, 114.6 g Antimon und 21.012 g Silber, enthaltend also 4.96 pCt. Antimon, sind nach theilweisem Erstarren Mutterlauge und Krystallmasse gesondert auf ihren Antimongehalt untersucht.

Erhalten wurden:

303 g Krystallmasse,
2005 g Mutterlauge.

Nach dieser Methode behandelt, ist gefunden:

Krystallmasse:

	Krystallmasse	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total	Gehalt
I.	0.5289 g	0.0257 g	0.0005 g	0.0262 g	4.96 pCt.
II.	0.5313 »	0.0263 »	0.0002 »	0.0265 »	4.99 »

Krystallmasse im Mittel 4.98 pCt. Antimon.

Mutterlauge:

	Mutterlauge	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total	Gehalt
I.	0.5318 g	0.0247 g	0.0001 g	0.0248 g	4.66 pCt.
II.	0.5145 »	0.0238 »	0.0001 »	0.0239 »	4.64 »

Mutterlauge im Mittel 4.65 pCt. Antimon.

Die ursprüngliche Lösung enthält 4.96 pCt. Antimon.

Gefunden:

303 g Krystallmasse	4.98 pCt.	=	15.09 g Antimon,
2005 » Mutterlauge	4.65 »	=	93.23 » »
<hr/>			
2308 g Legirung			108.32 g Antimon,
	procentisch		4.69 pCt. »
Legirung	Gefunden		Berechnet
Sb	4.69		4.96 pCt.

Als Ursache des Fehlers ist u. A. zu beachten, dass eine Oxydation während des Zusammenschmelzens der Legirung und während des Lösens der Legirung in Quecksilber stattgefunden hat. Zur Verbesserung der Methode sind noch empfehlenswerth der Gebrauch eines Wasserstoff-Entwicklungsapparates statt eines für Kohlensäure, um dem Einwurf zu entgehen, dass sich Kohlenstoff an den von Flammen erhitzten Stellen abgesetzt hat. Die kurze Dauer der Kohlensäuredurchführung und das glänzend metallische Aussehen der Spiegel macht es bei unseren Versuchen sehr unwahrscheinlich.

Vielleicht wäre Elektrolyse eines Antimonamalgams unter Schwefelsäure dem Natriumzusatz vorzuziehen.

Ebenso der Gebrauch eines Glasrohres mit drei durch je eine Flamme zu erhaltenden Stellen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. van't Hoff an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die mir bei dieser Arbeit geleistete Hilfe.

Universitätslaboratorium Amsterdam, im Juli 1890.

478. E. Seelig: Ueber ein neues Verfahren zum Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei dem gebräuchlichen Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe vermittelst alkoholischem oder wässrigem Ammoniak kommt als hauptsächlichster Mifsstand offenbar die an Stärke die Reactionsfähigkeit von Ammoniak noch übertreffende Reactionsfähigkeit von erstgebildetem primärem Amin gegenüber der von Halogen in Betracht, in Folge deren vorwiegend secundäre und tertiäre Amine statt der primären gebildet werden. In der Voraussetzung, dass durch Bindung von erstgebildetem primärem Amin durch ein saures Lösungsmittel sich die Verhältnisse für die Ableitung von primärem Amin aus Halogensubstitutionsproduct günstiger gestalten liessen¹⁾, brachte ich mit Ammoniak gesättigtes Phenol auf Benzylchlorid zur Wirkung und erhielt in der That nennenswerthe Ausbeute an Benzylamin.

20 g Phenol z. B. nach Zusatz von 3 g Wasser mit Ammoniak gesättigt, wobei Aufnahme von 6 g Ammoniak in Betracht kam, wurden mit 4 g Benzylchlorid 18 Stunden auf 100° erhitzt. Der Wasserzusatze hatte den Zweck, die Absorptionsfähigkeit des Phenols für Ammoniak zu steigern.

Nach dem Abtreiben der Hauptmenge des Ammoniaks durch Erhitzen wurde mit Aether vermischt, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, das Extract stark eingedampft, nach dem Versetzen desselben mit concentrirter Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und das Benzylamin aus der mit kaustischem Kali getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von trockner Kohlensäure gefällt. Aus obigen 4 g Benzylchlorid resultirten derart 1.27 g Benzylamincarbonat.

¹⁾ Dass z. B. aus Chloressigsäure schon mit wässrigem Ammoniak 28 pCt. der Theorie an Amidoessigsäure erhältlich sind nach Ludwig, Chem.-Ztg. 1890, 64, 1052, dürfte ebenfalls nur auf die innere Salzbildung, auf die Inanspruchnahme der Amidgruppe durch die Carboxylgruppe zurückzuführen sein.