

saugt und nach Entfernung des Antimons mit Schwefelwasserstoff spectralanalytisch untersucht; die Cäsiumlinien waren aufs deutlichste wahrzunehmen, obwohl das Auftreten derselben bei der Untersuchung des ursprünglichen Salzgemisches nicht mit Sicherheit hatte constatirt werden können.

Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde fast zur Trockne eingedampft, das in derselben noch enthaltene Antimon mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Salzgemisch wiederum mit concentrirter Salzsäure aufgenommen. Zu dieser Flüssigkeit wurde dann eine salzsaure Lösung von Zinnchlorid zugefügt, und zwar etwas mehr, als zur Bildung des Doppelchlorides Rb_2SnCl_6 nöthig war. Das Rubidium fällt dann fast quantitativ in Form eines äusserst feinen, lange suspendirt bleibenden Niederschlages aus, während das Kalium als K_2SnCl_6 in Lösung bleibt. Man lässt den Niederschlag absitzen, was einige Tage dauert, hebert die überstehende Flüssigkeit ab, giebt wieder concentrirte Salzsäure hinzu und wäscht so einige Male durch Decantation aus. Schliesslich saugt man den Niederschlag durch ein Asbestfilter ab, nimmt mit Wasser auf und entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Das so gewonnene Chlorrubidium war sehr rein und kann ich die Methode empfehlen; eine mit 0.44 g ausgeführte Chlorbestimmung ergab 29.30 pCt. Cl; berechnet 29.34 pCt.

München, Laboratorium des mineralogischen Instituts.

201. W. Schlömann: Ueber Reactionen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Verlauf einer Untersuchung über die in den Nucleinsäuren enthaltene Verbindungsart des Phosphors stellte es sich als wünschenswerth heraus, die Salze der Metaphosphorsäure mit organischen Basen kennen zu lernen und ich habe es daher auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Kossel, dem ich für die Ueberlassung dieses Themas meinen besten Dank sage, unternommen, die genannten Salze näher zu untersuchen.

Von den bisher bekannten Verbindungen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen sind vorzugsweise zu nennen:

Anilinmetaphosphat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HPO}_3$,
(amorph) dargestellt von Nicholson¹⁾ aus glasiger Phosphorsäure und Anilin in ätherischer und alkoholischer Lösung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 59, 221.

Guaninmetaphosphat, $C_5H_5N_5O \cdot HPO_3 + H_2O$ (amorph)¹⁾,
 Adeninmetaphosphat, $C_5H_5N_5 \cdot HPO_3$ (amorph)²⁾.

In derselben Weise wie die genannten Basen geben nun mit Metaphosphorsäure in Wasser schwerlösliche amorphe Metaphosphate folgende Aminbasen der aliphatischen und aromatischen Reihe:

Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Amylamin, Allylamin, *o*- und *p*-Toluidin, Xylidin, α - und β -Naphtylamin, Benzylamin, Anisidin und Phenylhydrazin.

Es kann daher die Metaphosphorsäure bei der Aufsuchung und Charakterisirung dieser Basen benutzt werden.

Man stellt die Reaction am besten in der Weise an, dass man aus einer Bürette tropfenweise (1—3 Tropfen genügen) von einer kalt bereiteten concentrirten frischen Metaphosphorsäure (ich bereitete mir dieselbe durch Auflösen von 25 g P_2O_5 in 100 g H_2O) zu der ätherischen Lösung des Amins zuffiessen lässt und kräftig umschüttelt. Es erfolgt sodann eine amorphe Abscheidung, die sich bei geringer Menge des Amins an den Wandungen des Reagensglases festsetzt. Da die entstehenden Metaphosphate in den meisten Fällen durch einen Ueberschuss von Metaphosphorsäure oder auch durch Wasser zum Theil gelöst werden, so ist zur Erzeugung der Reaction, besonders bei geringen Mengen des Amins, erforderlich, dass kein Ueberschuss von Metaphosphorsäure und von Wasser hinzugesetzt wird.

Folgende Diamine, welche auf diese Reaction hin untersucht wurden, gaben in derselben Weise eine Fällung:

Aethylendiamin, Pentamethylendiamin, Benzidin, *o*- und *p*-Phenylendiamin und Toluylendiamin.

Die Metaphosphate der Amine und Diamine sind in Alkohol unlöslich; es geht daher die Reaction auch in alkoholischer Lösung des Amins vor sich, resp. durch Alkohol wird eine wässrige Lösung des Metaphosphats einer Amin- und Diaminbase gefällt.

Piperazin in alkoholischer Lösung wird durch Metaphosphorsäure ölig gefällt.

Man kann die genannte Reaction auch durch Zusatz einiger Tropfen einer Lösung von Natriummetaphosphat zur essigsauren Lösung der Base hervorrufen.

Von den phosphorsauren Salzen der Aminbasen wurde das Phenylhydrazinmetaphosphat analysirt und näher untersucht.

Phenylhydrazinmetaphosphat, $C_6H_5HNNH_2 \cdot HPO_3$.

Eine überschüssige ätherische Phenylhydrazinlösung wurde mit kalter concentrirter Metaphosphorsäure von der oben angegebenen Concentration geschüttelt, worauf sich das Metaphosphat in Form

¹⁾ C. Wulff, Inaugural-Dissertation (Berlin 1892) S. 16.

²⁾ Derselbe S. 39.

eines rosa gefärbten amorphen Niederschlags sofort abschied. Es wurde abgesaugt, im Vacuum getrocknet, um es dann im trocknen Zustande gut mit Aether auswaschen und es so vom überschüssig zugesetzten Phenylhydrazin befreien zu können. Nachdem das Phenylhydrazin vollständig entfernt war, (beim zu langen Auswaschen mit Aether scheint etwas Phenylhydrazin des Metaphosphats in Lösung zu gehen, denn man erhält stets im ätherischen Filtrat beim Verdunsten einen geringen Rückstand) wurde das Metaphosphat, nachdem Versuche, es auf irgend eine Weise krystallisirt zu erhalten, nicht zu einem Resultat geführt hatten, im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysirt:

Analyse: Ber. für $C_6H_9N_2PO_3$.

Procente: C 38.29, H 4.78, N 14.90, P 16.49,

Gef. » » 38.64, » 5.31, » 15.31, » 16.27, 16.36, 16.23.

Das Phenylhydrazinmetaphosphat ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen leicht in Ammoniak, Alkalien und Säuren, wobei es in seine Componenten gespalten wird. Aus alkalischer Lösung kann es durch Neutralisation mit Säure nicht wieder ausgefällt werden; auch durch absoluten Alkohol wird die neutralisirte Lösung nicht gefällt.

Um zu ermitteln, ob die Fällbarkeit von Phenylhydrazin durch Metaphosphorsäure von der Amidogruppe oder von der Imidgruppe herrührt, wurden substituirte Phenylhydrazine auf ihr Verhalten gegen Metaphosphorsäure geprüft.

Unsymmetrisches Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2NNH_2$, dargestellt nach der Methode von E. Fischer¹⁾ durch Reduction von Nitrosodiphenylamin giebt eine Fällung.

α -Benzylphenylhydrazin, $C_6H_5C_7H_7N.NH_2$, dargestellt nach den Angaben von Michaelis²⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydrazin giebt in ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Metaphosphorsäure eine Fällung.

β -Benzylphenylhydrazin, $C_6H_5HN.NH.C_7H_7$, eine bisher unbekante Verbindung, wurde folgendermaassen dargestellt:

1 Molekül Phenylhydrazin und 2 Moleküle Benzylchlorid wurden 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich etwas Druck. Der Rohrinhalt wurde mit Aether in einen Scheidetrichter gebracht und das in Nebenreaction entstandene salzsaure Phenylhydrazin mit Wasser ausgewaschen. Die getrocknete ätherische Lösung wurde eingedunstet, der Rückstand im Vacuum destillirt und das zwischen 230 — 260° Uebergehende besonders aufgefangen. Es erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der abgesaugt und mit etwas Alkohol ausgewaschen wurde. Das Filtrat

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 174. ²⁾ Ann. d. Chem. 252, 286.

lieferte beim Eindunsten im Vacuum noch eine grössere Menge dieses Körpers.

Er bildet lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die bei 155.5° schmelzen. Analyse des bei 100° getrockneten Products:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.80, H 7.07, N 14.13.

Gef. » » 79.24. » 6.99, » 14.50.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol, in Aether und Chloroform.

Mit Metaphosphorsäure giebt er keinen Niederschlag.

Dieses Verhalten der Metaphosphorsäure zu Phenylhydrazin und dessen Derivaten zeigt, dass die Fällbarkeit von Phenylhydrazinen durch die Anwesenheit der Amidogruppe bedingt wird.

Es wurde nun das Verhalten der Metaphosphorsäure zu Imidbasen studirt, in der Erwartung, dass, analog dem Verhalten der Metaphosphorsäure zu β -Benzylphenylhydrazin, Metaphosphorsäure Imidbasen nicht fällen würde.

Diese Erwartung bestätigte sich und zwar wurde die genannte Reaction in derselben Weise wie bei den Aminen bei folgenden Imidbasen angestellt:

Piperidin, Methylanilin, Diphenylamin, Diamylamin.

Hydrazobenzol giebt eine schwache Trübung, die vielleicht von geringen Mengen beigemengten Benzidins herrührt.

Ferner wurde die Reaction mit folgenden Nitrilbasen angestellt und auch hier keine Fällung beobachtet:

Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin.

In all diesen Fällen bilden sich lösliche Metaphosphate, da die öligen Basen auf Zusatz von Metaphosphorsäure beim Schütteln verschwinden.

Durch Alkohol wird die Lösung dieser Metaphosphate nicht gefällt.

Aus all diesem dürfte sich also die Regel ergeben, dass Metaphosphorsäure ein spezifisches Fällungsreagens ist für primäre Aminbasen und Diamine, dass dagegen secundäre und tertiäre Amine nicht von Metaphosphorsäure gefällt werden¹⁾.

Was die Genauigkeit der Reaction anbetrifft, so wurde constatirt, dass sich Anilin noch in 3 ‰ ätherischer Lösung durch 1 Tropfen einer Lösung von 12.5 g Phosphorsäureanhydrid in 100 ccm Wasser als geringer an den Wandungen des Reagensglases haftender Niederschlag nachweisen lässt; auf Zusatz eines zweiten Tropfens Metaphosphorsäure verschwindet die Fällung.

¹⁾ Zum D. R.-Patent angemeldet.

Phenylhydrazin lässt sich in derselben Weise noch in 0.1 ‰ ätherischer Lösung fällen.

Es lag nun der Gedanke nahe, Aminbasen und Imidbasen quantitativ durch Metaphosphorsäure zu trennen.

Zunächst wurden Versuche angestellt, um zu ermitteln, in wie weit eine bekannte Menge Anilin in ätherischer Lösung durch Verdampfen des Aethers aus dem Gewicht des Rückstandes quantitativ bestimmt werden kann:

4.71 g Anilin wurden in einem kleinen Kolben abgewogen, in Aether gelöst und dann auf dem Wasserbade mit absteigendem Kühler destillirt. Das Gewicht des Rückstandes betrug nach 1stündigem Erhitzen nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Aethers 4.61 g. Es war also während dieser Zeit 0.1 g Anilin mit überdestillirt.

Sodann wurden 50 ccm 10procentiger ätherischer Anilinlösung (= 5 g Anilin) in 100 ccm Aether gebracht und mit 23.5 ccm Metaphosphorsäure von der oben angegebenen Concentration kräftig durchgeschüttelt. (Die Menge Metaphosphorsäure wurde durch einen Vorversuch mit 10 ccm Anilinlösung ermittelt, indem das Filtrat weder mit 1 Tropfen Metaphosphorsäure noch mit Anilinlösung einen Niederschlag geben durfte.)

Die ätherische Lösung wurde von dem an den Wandungen des Gefäßes haftenden Niederschlag abgossen, das Metaphosphat mit wenig wässriger Natronlauge gelöst (bis zur alkalischen Reaction) und das in Freiheit gesetzte Anilin so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Calciumchlorid getrocknet, der Aether dann aus einem kleinen tarirten Kolben abdestillirt und so lange erhitzt, bis nahezu Gewichtsconstanz eingetreten war. Der Rückstand betrug sodann 4.86 g, was einer Differenz von 0.14 g Anilin entspricht.

Da diese Bestimmung des Anilins demnach hinreichend genaue Resultate ergab, wurden in derselben Weise Versuche angestellt mit einem Gemenge von Anilin und Methylanilin:

I. 5 g Anilin und 5 g Methylanilin in ätherischer Lösung wurden mit der gerade ausreichenden Menge Metaphosphorsäure gefällt: Die vom ausgeschiedenen Anilinmetaphosphat abgessene Lösung und der Aether, welcher zum Auswaschen des Niederschlages gebraucht wurde, wurden zusammen abdestillirt und hinterliessen beim Verdunsten 4.1 g Rückstand A (Methylanilin).

Das Metaphosphat, in Natronlauge gelöst und mit Aether wie oben angegeben ausgeschüttelt, hinterliess beim Verdampfen des Aethers 6.0 g Rückstand B.

$$A + B = 4.1 + 6.0 = 10.1 \text{ g.}$$

II. 5 g Anilin und 5 g Methylanilin in derselben Weise behandelt gaben

4.58 g A und 5.46 g B.

Zu bemerken ist, dass der Rückstand A (Methylanilin) keine Anilinreaction mit Chlorkalklösung mehr zeigt.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass sich Anilin und Methylanilin durch Metaphosphorsäure insofern trennen lassen, als das Methylanilin vollständig frei von Anilin erhalten werden kann. Das ausfallende Anilinmetaphosphat reisst jedoch Methylanilin mit nieder, welches sich durch Waschen mit Aether nur unvollständig entfernen lässt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass concentrirte Orthophosphorsäure dasselbe Verhalten zu den verschiedenen Aminbasen zeigt, wie Metaphosphorsäure, doch sind die Reactionen in diesem Falle nicht so scharf.

202. K. B. Hofmann: Ueber das specifische Gewicht des Titans.

(Eingegangen am 24. April.)

Das spec. Gewicht des Titans scheint bisher nicht direct bestimmt zu sein. In L. Meyer's mit unvergleichlicher Klarheit abgefassten »Grundzügen der theoretischen Chemie« ist in der Tabelle (S. 56) das spec. Gew. 3.7 unter (?) gestellt und wohl nur durch graphische Interpolation auf Grund des Periodicitätsgesetzes ausgewerthet. Die Tabelle der Atomvolumina von Pattison Muir¹⁾ zeigt das Curvenstück zwischen Ca und V, wo das Atomvolum des Ti liegen müsste, unterbrochen, »weil die Daten fehlen«. — In Mendelejeff's »Grundlagen der Chemie« findet man (Tabelle nach S. 684) das spec. Gew. 5.1 angegeben, mit der ausdrücklichen Anmerkung, dass es zu den Elementen gehört, deren spec. Gewicht nach dem periodischen Gesetz als »wahrscheinlich« angenommen ist.

Von H. Fritz²⁾ wird in seiner Arbeit über die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente (S. 772) die Zahl 5.3 zu Grunde gelegt — es ist wohl die von Clarke aufgestellte. W. Preyer endlich nimmt in seiner neuesten, eingehenden Arbeit über »das genetische System der chemischen Elemente«, S. 91, provisorisch 3.7 als spec. Gewicht des Titans an, indem ihm die Clarke'sche Zahl zu gross erscheint.

1) Treatise on the principles of Chemistry. 2 Ed. 1889. pg. 226.

2) Monatsheft f. Chem. (Abh. d. Wiener k. Akad.) 1892. 13. S. 743 ff.