

Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, scheidet sich als hellgelbe Fällung aus und krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in gelben, bei 241—242° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{17}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Procente: C 37.94, H 4.74, Pt 25.56.

Gef. » » 37.54, 37.58, » 5.04, 5.08, » 25.65, 25.70, 25.62.

Bologna, 27. Juni 1897.

286. M. Dennstedt: Vereinfachung der organischen Elementar-Analyse.

[Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 22. Juni, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die jetzt allgemein üblichen Methoden der organischen Elementar-Analyse haben sich zu einem hohen Grade von Umständlichkeit entwickelt, die sich besonders dann empfindlich bemerkbar macht, wenn neben den gewöhnlichen organischen Elementen (C, H, N) auch noch Halogen und Schwefel zu bestimmen sind.

Schon im Jahre 1864 hat Warren¹⁾ eine Methode angegeben, um in organischen Substanzen neben Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Operation auch Chlor oder Schwefel zu bestimmen.

Er verbrennt im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom, benutzt als Sauerstoff übertragendes Mittel Kupferoxyd-Asbest und hält bei chlorhaltigen Substanzen das Chlor mit besonders vorsichtig hergestelltem braunem Kupferoxyd zurück, das, durch einen besonderen eisernen Kasten geschützt, auf etwa 350° erhitzt wird. Bei schwefelhaltigen Substanzen wird der Schwefel in ähnlicher Weise durch Bleisuperoxyd zurückgehalten. Nach der Verbrennung, wobei Wasser und Kohlensäure wie gewöhnlich gesammelt und gewogen werden, wird im ersten Falle zur Chlorbestimmung der gesammte Rohrinhalt mit verdünnter Salpetersäure, im zweiten Falle zur Schwefelbestimmung mit einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung ausgezogen, und in den so erhaltenen Lösungen das Chlor oder die Schwefelsäure nach bekannten analytischen Methoden bestimmt. Eine gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Schwefel hat Warren nicht versucht. Die Hoffnung Warren's, dass diese Methode allen anderen vorgezogen werden würde, hat sich nicht erfüllt.

Das ist nicht zu verwundern, denn das Verfahren ist nicht viel einfacher, als wenn man Chlor oder Schwefel neben der Verbrennung in bekannter Weise bestimmt. Eine solche Methode hat jedoch nur

¹⁾ Z. f. analyt. Chem. 5, 169.

dann Hoffnung auf allgemeine Einführung, wenn sie bei genügender Genauigkeit nicht wesentlich umständlicher ist und nicht mehr Zeit beansprucht, als eine gewöhnliche Verbrennung.

Das folgende Verfahren scheint mir diesen Ansprüchen zu genügen, es gestattet in einer Operation neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Halogen und Schwefel zu bestimmen, gleichgültig ob diese Elemente allein oder zusammen vorkommen und ob die Substanz stickstofffrei oder stickstoffhaltig ist.

Die Verbrennung geschieht im beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom, als Sauerstoff übertragendes Mittel kann weder Kupferoxydasbest, wie ihn Warren, noch Platinasbest, wie ihn später Kopfer¹⁾ anwendete, benutzt werden, da beide Chlor und Schwefel zurückhalten. Nur Platinmohr ist brauchbar, das sich in einfacher Weise in sehr poröser Form durch schroffes Glühen eines beliebigen organischen Platindoppelsalzes, ich habe Pyridinchloroplatinat benutzt, darstellen lässt. Eine Schicht von 6—8 cm Länge reicht vollkommen aus, es genügen daher wenige Gramm. Da die Verbrennung von vornherein im Sauerstoffstrom vorgenommen wird, so ist vorsichtiges Erhitzen, das niemals bis zur hellen Rothgluth gesteigert zu werden braucht, durchaus geboten; ich habe mich daher von jeglichem Verbrennungsofen emancipirt und benutze zum Schutze des Verbrennungsrohrs eine einfache, etwa 80 cm lange eiserne Rinne von bootartigem Querschnitt, damit sie fester auf ihren Unterlagen ruhe. Zum Schutze des Glasrohrs befindet sich an ihrem Boden ein ganz schmaler Streifen Asbestpappe.

Die eiserne Rinne ruht auf 5 ganz einfachen, aus starkem Eisenblech geschnittenen, mit Fuss versehenen Stützen, die oben einen Ausschnitt tragen, in den das eiserne Rohr genau hineinpasst; die Stützen sind etwa 19 cm hoch, oben 6 und unten 10 cm breit, sie dienen gleichzeitig als Schutz gegen die strahlende Wärme für die kälter zu haltenden Stellen des Rohrs und können für jeden Fall passend aufgestellt und verschoben werden.

Die 6—8 cm lange Schicht Platinmohr liegt etwa in der Mitte des etwa 83 cm langen Verbrennungsrohrs und wird durch kleine Pfropfen von Platindrahtnetz an ihrer Stelle festgehalten. Das Rohr wird erhitzt durch 2 Teklubrenner²⁾ mit länglichem Schlitz und ist, um die Wärme zusammenzuhalten, mit einem aus Eisenblech gebogenen und mit Asbestpappe gefütterten Dach überdeckt. Diese Dächer stammen von Fritsch³⁾ und haben sich für diesen Zweck als ausserordentlich praktisch erwiesen.

¹⁾ Z. f. analyt. Chem. 17, 1.

²⁾ Z. f. angew. Chem. 1892, 235.

³⁾ Ann. d. Chem. 294, 83.

Der Verlauf der Verbrennung ist nun folgender: Nachdem in den vorderen Theil des Rohres die gleich zu beschreibenden Absorptionsmittel eingebracht und Chlorcalciumrohr und Kaliapparat angeschlossen sind, wird die Substanz im gewogenen Platin- oder Porzellan-Schiffchen in den hinteren Theil des Rohrs und, je nach Flüchtigkeit oder Zersetzbarkeit, mehr oder weniger nahe dem Platinrohr eingebracht.

Nachdem die Luft durch einen lebhaften Sauerstoffstrom verdrängt worden ist — während der ganzen Dauer der Verbrennung ist der Sauerstoffstrom so zu reguliren, dass man noch die Blasen im Kaliapparat bequem zählen kann — werden die beiden Brenner unter dem Platinrohr entzündet. Sobald das Platin schwach rothglühend ist, wird mit einem dritten, gewöhnlichen, halb hoch brennenden Bunsenbrenner der hinterste Theil des Rohres in der Nähe des Stopfens so stark erhitzt, dass man das Glas noch eben mit dem Finger berühren kann; es ist das nothwendig, um zu verhindern, dass sich hier trotz des starken Sauerstoffstroms etwa rückwärts diffundirende Substanz oder Zersetzungsproducte niederschlagen, die dann schwer wieder zu entfernen sind.

Nunmehr entzündet man einen vierten Bunsenbrenner, und je nach der Flüchtigkeit oder Zersetzlichkeit der Substanz nähert man schneller oder langsamer diese kleinere oder grössere Flamme dem Schiffchen.

Die Verbrennung verläuft ganz regelmässig, wenn man nur stets für überschüssigen Sauerstoff sorgt, gewöhnlich unter starker Verkohlung. Ist die Verkohlung vollständig, dann ist jede weitere besondere Vorsicht unnöthig; man macht die Flamme hoch, nimmt auch wohl die hinterste Flamme zu Hülfe, stülpt auch über den hinteren Theil des Rohrs ein Eisendach, und dann geht die vollständige Verbrennung in überraschend kurzer Zeit vor sich, indem man nur von Zeit zu Zeit den Brenner entsprechend vorwärts schiebt.

Wesentlich für das Gelingen der Verbrennung ist steter Ueberschuss an Sauerstoff, der namentlich bei flüchtigen Substanzen nur durch sehr vorsichtiges Erhitzen erreicht wird; tritt Mangel an Sauerstoff ein, so kann unverbrannte Substanz über das Platin gehen, es können auch leichte, ganz ungefährliche Verpuffungen eintreten; es genügt aber sehr wenig Erfahrung und Geschicklichkeit, um diese Uebelstände zu vermeiden.

Die Furcht vor Explosionen, die Warren noch veranlasste, das ganze Rohr locker mit Kupferoxydasbest auszufüllen, ist ganz unbegründet; nur ist bei sehr flüchtigen Substanzen nöthig, den hinteren Theil des Rohres auf irgend eine Weise, z. B. durch Asbestpappe, vor der Wärme zu schützen oder kühl zu halten.

In dieser Beziehung verweise ich auf Zielkowsky und Lepéz¹⁾, die bei Beschreibung ihrer Methode zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Substanzen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom auch hier brauchbare Vorsichtsmaassregeln genau angeben.

Ist die Substanz stickstoffhaltig, so verbrennt ein Theil des Stickstoffs zu Stickstoffdioxyd. Um dies zurückzuhalten, werden zwei mit Bleisuperoxyd beschickte Porzellanschiffchen in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs gebracht und hier auf etwa 150° erwärmt. Schon das zweite Schiffchen zeigt kaum noch Gewichtszunahme (höchstens 1 mg), ein drittes Schiffchen nimmt nichts mehr auf.

Zur Regulirung der Temperatur ist keine besondere Schutzvorrichtung, wie sie z. B. Warren und Kopfer für nöthig halten, erforderlich, sondern man stellt unter das Rohr einen sehr kleinen Brenner mit sehr kleiner Flamme und stülpt ebenfalls ein Eisendach über das Rohr; kann man das Rohr für einen Augenblick noch eben mit dem Finger berühren, so hat es die richtige Temperatur.

Ich habe in allen Fällen auch diese Porzellanschiffchen gewogen und nach der Verbrennung zurückgewogen. Das Wägen dieser und der weiterbin noch zu beschreibenden Schiffchen geschieht in nummerirten Wägegläschen, die auf einer Seite mit kleinen Glasfüssen versehen sind, damit sie bequem auf die Waage gestellt werden können.

Um mich zu überzeugen, dass die Gewichtszunahme des Bleisuperoxyds nur durch Stickstoffdioxydaufnahme bedingt ist, habe ich das Bleisuperoxyd mit 33-proc. Alkohol aufgenommen, der das gebildete Bleinitrat leicht und vollständig löst. Wasser ist nicht anwendbar, weil sich damit basische Salze bilden.

Füllt man die Flüssigkeit auf 100 ccm auf, filtrirt einen aliquoten Theil ab, dampft in einer gewogenen Platinschaale auf dem Wasserbade ein und trocknet bei 100°, so ergiebt die Gewichtszunahme berechnet auf 100 ccm die Menge des gebildeten Bleinitrats; dies steht in absoluter Uebereinstimmung mit der durch Stickstoffdioxydaufnahme bedingten Gewichtszunahme der Schiffchen.

Enthält die zu analysirende Substanz nur Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff) so reicht hier ein 50—60 cm langes Rohr vollkommen aus; um aber dasselbe Rohr für alle Fälle benutzen zu können, wende ich stets die schon beschriebene 80 cm lange Eisenrinne und ein einige Centimeter längeres Glasrohr an; es genügt dann ausser dem ganz niedrigen Brenner, der den vorderen Theil auf etwa 150° erhitzt, noch eine ganz kleine Flamme in der Nähe des Stopfens, um dort die Condensation von Wasser zu verhüten.

¹⁾ Z. f. analyt. Chem. 1885, 605.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff) noch Halogen, so wird zur Absorption des Halogens molekulares Silber in Silberschiffchen benutzt. Die etwa 6–8 cm langen Schiffchen sind in ganz einfacher Weise aus Silberblech zusammengebogen, mit einem kleinen Henkel aus Silberdraht versehen und mit molekularem Silber gefüllt. Zwei solche gewogene Silberschiffchen wurden in das Verbrennungsrohr einige Centimeter entfernt von dem Platinschwamm eingebracht und durch eine ganz kleine Teclufamme mit Schlitz auf etwa 200–300° erwärmt. Um die Wärme zusammenzuhalten, legt man ein Eisendach darüber. Die Temperatur darf nicht so hoch werden, dass das gebildete Halogensilber zum Schmelzen kommt, weil sonst beim Erkalten die Schiffchen am Glasrohre anbacken und Verluste entstehen können.

Fast das gesammte Halogen wird schon vom ersten Schiffchen zurückgehalten, im zweiten findet man höchstens $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge, ein drittes nimmt nichts mehr auf.

Die Gewichtszunahme der Silberschiffchen ergibt die Menge des Halogens; die Resultate sind absolut genau, ich will mich jedoch darauf beschränken, zum Schluss nur eine Beleganalyse für den complicirtesten Fall anzugeben.

Die ganze Bestimmung verlangt demnach nur vier Wägungen mehr, als eine gewöhnliche Verbrennung.

Ist gleichzeitig auch Stickstoff vorhanden, so wird das gebildete Stickstoffdioxyd in der oben geschilderten Weise durch Bleisuperoxyd in zwei Porzellanschiffchen, die in diesem Fall nicht gewogen zu sein brauchen, zurückgehalten.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff (Sauerstoff) nur Schwefel, so wird genau in derselben Weise verfahren, nur sind auch die Bleisuperoxydschiffchen zu wägen.

Der grösste Theil des Schwefels, manchmal sogar der gesammte Schwefel, es richtet sich das mit nach dem zufällig getroffenen Sauerstoffüberschuss und nach der Menge des gebildeten Wassers, verbrennt im Sauerstoffstrom mit Platinschwamm zu Schwefelsäure. Die Schwefelsäure wird vollständig von den beiden Silberschiffchen zurückgehalten, die Gewichtszunahme ist als SO_4 zu berechnen.

Ein Theil des Schwefels, gewöhnlich $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, verbrennt aber nur zu Schwefligsäure, die vollständig von den beiden vorgelegten Bleisuperoxydschiffchen festgehalten wird. Die Gewichtszunahme dieser Schiffchen ist als SO_2 zu berechnen.

Auch die Schwefelbestimmungen sind vollkommen genau.

Ist die zu verbrennende, schwefelhaltige Substanz auch gleichzeitig stickstoffhaltig, so wird das bei der Verbrennung gebildete Stickstoffdioxyd ebenfalls von dem Bleisuperoxyd absorbirt.

Man hat dann, wie beschrieben, mit 33-proc. Alkohol, worin Bleisulfat absolut unlöslich ist, zu extrahiren, auf 100 ccm aufzufüllen und einen aliquoten Theil einzudampfen.

Das so erhaltene, auf die Gesamtmenge umgerechnete Bleinitrat ergibt die Menge NO_2 , die von der Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen abzuziehen ist. Der bleibende Rest der Gewichtszunahme ist als SO_2 zu berechnen.

Obwohl die Resultate sehr genau ausfallen, kann man die Analyse noch dadurch controlliren, dass man das Bleisuperoxyd mit starker Kaliumbicarbonatlösung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen lässt. Man kann dann auf 100 ccm auffüllen und, um das Auswaschen zu sparen, nur einen aliquoten Theil filtriren und zur Schwefelbestimmung benutzen. Da die Flüssigkeit aber leicht filtrirt, so kann man andererseits auch die ganze Menge filtriren und nach genügendem Auswaschen mit Salzsäure ansäuern und mit Chlorbaryum ausfällen. Nach meinen Erfahrungen ist diese doppelte Schwefelbestimmung überflüssig, da man nach der ersten einfacheren Methode vollkommen genaue Resultate erhält.

Auch die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel neben Kohlenstoff und Wasserstoff ist eine ausserordentlich einfache Sache.

Vorgelegt werden wieder 2 Silberschiffchen mit molekularem Silber und 2 Porzellanschiffchen mit Bleisuperoxyd; sämtliche Schiffchen natürlich gewogen.

Die Silberschiffchen nehmen das ganze Halogen auf und den grössten Theil, manchmal sogar die ganze Menge, des Schwefels als schwefelsaures Silber. Ihre Gewichtszunahme besteht daher aus Halogen und SO_4 , die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen besteht in SO_2 .

Um das von den Silberschiffchen aufgenommene Halogen vom Schwefel zu trennen, verfährt man am einfachsten derart, dass man die vorsichtig herausgenommenen Schiffchen, nachdem sie zurückgewogen sind, in engen Reagenzgläsern mit verdünnter Cyankaliumlösung übergiesst und verkorkt einige Stunden stehen lässt. Das Halogensilber und das schwefelsaure Silber gehen in Lösung, die filtrirte Lösung mit den Waschwässern wird, natürlich mit der nöthigen Vorsicht, mit Salzsäure angesäuert, die Blausäure im Abzuge weggekocht, wobei sich das Halogensilber zusammenballt, filtrirt, und im Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und bestimmt. Daraus berechnet sich die Menge des Schwefels. Diese Menge und die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen, als SO_2 berechnet, ergibt genau die Gesamtmenge des Schwefels.

Zieht man von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen die darin gefundene Menge Schwefel, als SO_4 berechnet, ab, so erhält man das Gewicht des Halogens.

Die Bestimmungen fallen sehr genau aus.

Ich habe auch versucht, das Halogensilber aus der Cyankaliumlösung erst durch Salpetersäure zu fällen und zu bestimmen, habe damit aber weniger genaue Resultate erhalten und aus nicht aufgeklärtem Grunde stets zu viel Halogen gefunden. Ausserdem muss dann das Filtrat vor der Fällung der Schwefelsäure zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure abgedampft werden.

Der letzte und complicirteste Fall ist nun der, dass die Substanz neben Kohlenstoff und Wasserstoff (Sauerstoff), Halogen und Schwefel auch noch Stickstoff enthält.

In diesem Falle nehmen die Bleisuperoxydschiffchen ausser dem Schwefeldioxyd auch Stickstoffdioxyd auf, man hat sie dann, wie beschrieben, mit 33-proc. Alkohol zu extrahiren, auf 100 ccm aufzufüllen, einen aliquoten Theil einzudampfen, das gefundene Bleinitrat als NO_2 auf die Gesammtmenge zu berechnen und von der Zunahme der Bleisuperoxydschiffchen abzuziehen, die bleibende Gewichtszunahme ist SO_2 .

Als Beispiel dieses complicirtesten Falls diene die Analyse des *p*-Bromphenylsulfoharnstoffs



Angewandt: 0.2027

Gefunden: $\text{H}_2\text{O} = 0.0511$

H = 0.005677 = 2.80 pCt.

$\text{CO}_2 = 0.3006$

C = 0.081982 = 40.44 pCt.

Zunahme des ersten Silberschiffchens = 0.1176

» » zweiten » = 0.0080

$\text{SO}_4 + \text{Br} = 0.1256$

Zunahme des ersten Bleisuperoxydschiffchens = 0.01590

» » zweiten » = 0.00100

$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = 0.01690$

Bleinitrat in 94.2 ccm 0.0353

« 100 « 0.0382

Daraus folgt $\text{NO}_2 = 0.01061$

$\text{NO}_2 + \text{SO}_2 = 0.01690$

$\text{NO}_2 = 0.01061$

$\text{SO}_2 = 0.00629$

S = 0.003145 = 1.55 pCt.

Ba $\text{SO}_4 = 0.0998$

$\text{SO}_4 = 0.04112$

S = 0.01391 = 6.76 pCt.

$\text{S} = 8.31 \text{ pCt.}$

$\text{SO}_4 + \text{Br} = 0.12560$

$\text{SO}_4 = 0.04112$

Br = 0.08448 = 41.67 pCt.

Ber. Procente: H 2.59, C 40.31, S 8.29, Br 41.45.

Gef. « « 2.80, « 40.44, « 8.31, « 41.67.

Zum Schluss stelle ich die Vortheile des beschriebenen Verfahrens zusammen: Ersparniss an Zeit, an Arbeit, an Material, an Gas, Entbehrlichkeit eines Verbrennungs-ofens und eines besonderen Verbrennungsraums. Die Verbrennung lässt sich auf jedem, durch ein einfaches Brett geschützten Arbeitstisch ausführen und bedarf keiner besonderen Wartung, so dass man dabei anderen Laboratoriumsarbeiten nachgehen kann. Ist die Verbrennung einmal im Gange, so beschränkt sich die ganze Arbeit darauf, von Zeit zu Zeit, etwa jede 10 Minuten, die zur eigentlichen Verbrennung dienende Flamme um einige Millimeter vorwärts zu rücken. Schonung der Glasröhren — ich habe bis zu 25 Verbrennungen mit demselben Rohre ausgeführt. Endlich grosse Genauigkeit der erzielten Resultate.

Herrn Dr. Göhlich, der mich bei Ausarbeitung der Methode mit unermüdlichem Eifer unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank aus.

Obwohl die für das beschriebene Verfahren nothwendigen eisernen Vorrichtungen so einfacher Art sind, dass man sie von jedem Schlosser leicht herrichten lassen kann, hat sich die Firma Kaehler & Martini in Berlin, Wilhelmstrasse 50, doch bereit erklärt, diese sowohl, wie auch die sonst nothwendigen Geräthe, wie silberne Schiffchen, Wägegäser usw. zu-ammenzustellen und zum Verkauf bereit zu halten.

287. Alfred Kirpal: Beitrag zur Reduction aromatischer Nitrokörper.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Marckwald.)

Im Sommersemester 1895 habe ich in Zürich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bamberger *p*-Nitrobenzaldehyd in wässriger Lösung mit Zinkstaub reducirt, in der Absicht, das Hydroxylaminderivat herzustellen. Wie Bamberger und Friedmann¹⁾ gezeigt haben, resultirt bei der Reduction von *m*-Nitrobenzaldehyd ein zu *m*-Nitrosobenzaldehyd oxydirbares Condensationsproduct des Hydroxylaminderivates, während das Hydroxylamin selbst nicht gefunden werden konnte.

Bei der Reduction des *p*-Nitrobenzaldehydes konnte ich ebenfalls das Hydroxylaminderivat nicht erhalten, aber auch ein dem obigen ähnliches Condensationsproduct konnte nicht erhalten werden. Das Reductionsproduct ist wenig beständig und wird in wässriger Lösung

¹⁾ Diese Berichte 28, 250.