

soluitem Alkohol verrieben, abgesogen und liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmp. 145—146°. Sie bestehen nach der Analyse aus

2,4-Dicinnameryl-pyrimidin, $C_{20}H_{16}N_2(CH:CH.C_6H_5)_2$.

0.1730 g Sbst.: 0.5368 g CO_2 , 0.0897 g H_2O . — 0.1422 g Sbst.: 12.6 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{20}H_{16}N_2$. Ber. C 84.50, H 5.63, N 9.86.

Gef. » 84.63, » 5.76, » 10.21.

Mit heissem Alkohol und einigen Tropfen starker Salzsäure giebt die Base eine citronengelbe Lösung, welche beim Erkalten das Chlorhydrat in citronengelben, derben Prismen fallen lässt.

Hrn. Dr. H. Vogtherr sind wir für geschickte Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

571. M. Dittrich: Ueber Oxydation organischer Substanzen durch Persulfate in saurer Lösung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. October 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit Hassel¹⁾ gezeigt, dass man in complexen Eisencyaniden u. s. w. durch Kochen mit Persulfaten in schwach schwefel- oder salpeter-saurer Lösung die Cyangruppe vollständig zerstören und dadurch das Eisen der quantitativen Bestimmung leicht zugänglich machen kann. In ähnlicher Weise habe ich zusammen mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. H. Bollenbach, auch eine Reihe von Metallsalzen organischer Säuren, diese selbst und andere Verbindungen mit schwach angesäuerter Persulfatlösung behandelt, und es gelang uns dadurch in den meisten Fällen, wenn die Substanzen der aliphatischen Reihe angehörten, dieselben unter Kohlensäureentwicklung zu zerlegen und die event. vorhandenen Metalle in Sulfate überzuführen; aromatische Substanzen dagegen setzten diesen Versuchen bisher noch ziemlichen Widerstand entgegen; Zerlegungen gelangen vorläufig nur unvollständig. Es soll daher demnächst diese Einwirkung von saurer Persulfatlösung auf die verschiedensten organischen Substanzen geprüft werden, um event. diese Reaction auch für analytische Bestimmungen verwenden zu können.

Von ganz besonderem Interesse erschien es, ob es nicht möglich sei, auch halogenhaltige Substanzen so zu zerlegen, dass dadurch eine

¹⁾ Diese Berichte 36, 1929—1932 [1903].

raschere Bestimmung der Halogene ermöglicht wird als durch die allgemein gebräuchliche Carius'sche Methode.

Versuche mit derselben Absicht, das Arbeiten im Bombenrohr bei Halogenbestimmungen überflüssig zu machen, sind schon von H. Brunner ¹⁾ angestellt worden, welcher durch Einwirkung von Permanganat- und Persulfat-Lösung auf Chloralhydrat das dadurch in Freiheit gesetzte Chlor in Jodkaliumlösung auffing und das ausgeschiedene Jod titrirte; doch sind diese Untersuchungen nur auf wenige Körper beschränkt geblieben. Vor kurzem theilten ferner Baubigny und Chavanne ²⁾ ein neues Verfahren zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen mit: sie erhitzen dieselben mit concentrirter Schwefelsäure, Silbernitrat und Kaliumdichromat auf 150—170° und erhielten so für eine Anzahl Jodderivate der aliphatischen wie aromatischen Reihe gut stimmende Zahlen. Auch uns gelang es, besonders leicht bei aliphatischen, in manchen Fällen auch bei aromatischen Substanzen durch Kochen mit angesäuerter Persulfatlösung in wenigen Minuten Verbindungen, welche sonst hartnäckig der Einwirkung selbst kochender, starker Salpetersäure widerstehen, unter Abspaltung des Halogens zu zerlegen; fügt man dem Gemisch von vornherein die nöthige Menge Silbernitrat hinzu, so wird dies bei der Reaction sofort in Halogensilber übergeführt, ohne dass das Halogen als solches entweichen kann. Wurde diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Halogene angewendet, so zeigten die Analysen ein wesentliches Minus gegen den theoretischen Werth; dies rührt davon her, dass sich durch Einwirkung des Persulfates auf das Halogen, bezw. auf das anfangs gebildete Halogensilber, höhere Oxydationsstufen des Halogens, z. B. bei Chlor Chlorate und Perchlorate, bilden, deren Silbersalze zum Theil sogar leicht löslich sind und in Folge dessen nicht mit abgeschieden werden. Erst nachdem diese Oxydationsproducte durch Zugabe geeigneter Reduktionsmittel, wobei besonders schweflige Säure gute Dienste leistete, ebenfalls in Halogensilber übergeführt waren, wurden stimmende Analysen erhalten. Welche Producte sich bei diesen Reactionen bilden und wie sich dieselben am besten reduciren lassen, soll demnächst noch eingehender untersucht werden. Wir beabsichtigen ferner, diese Versuche zur Halogenbestimmung auf die verschiedensten organischen Substanzen auszudehnen und auch zu prüfen, ob sich in gleicher Weise Arsen, Phosphor u. s. w. in organischen Verbindungen bestimmen lassen.

¹⁾ Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 35, 280—281 [1897].

²⁾ Compt. rend. 136, 1197—1199.

Jodoform, CHJ_3 . 0.2034 g Sbst.: 0.3638 g AgJ, 0.1965 g J, 96.65 pCt. J (ber. 96.62 pCt.).

Aethylenjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$. 0.2222 g Sbst.: 0.3700 g AgJ, 0.1999 g J, 89.96 pCt. J (ber. 90.07 pCt.) — 0.1550 g Sbst.: 0.2576 g AgJ, 0.1392 g J, 89.79 pCt. J (ber. 90.07 pCt.).

Monochloressigsäure, $\text{CH}_2\text{Cl.COOH}$. 0.1236 g Sbst.: 0.1876 g AgCl, 0.0464 g Cl, 37.52 pCt. Cl (ber. 37.53 pCt.).

Trichloressigsäure, CCl_3COOH . 0.2324 g Sbst.: 0.6098 g AgCl, 0.1508 g Cl, 64.90 pCt. Cl (ber. 65.10 pCt.). — 0.1504 g Sbst.: 0.3958 g AgCl, 0.0979 g Cl, 65.06 pCt. Cl (ber. 65.10 pCt.).

Trichlorchinon, $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_2$. 0.2134 g Sbst.: 0.4302 g AgCl, 0.1064 g Cl, 49.84 pCt. Cl (ber. 50.32 pCt.).

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Dittrich.

572. G. Lunge: Zur Bestimmung von Schwefel in Pyriten.

(Eingegangen am 8. October 1903.)

Auf S. 2755 dieser Berichte hat R. Silberberger eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure beschrieben, für die er den Anspruch erhebt, dass sie gegenüber der uralten und bisher so gut wie allgemein angewendeten Fällung als Baryumsulfat ausserordentlich grosse Vorzüge besitze. Insbesondere sollen diese Vorzüge bei Gegenwart von Eisensalzen zur Geltung kommen, und die neue Methode wird daher auch speciell für die Bestimmung des Schwefels in Pyriten empfohlen.

Selbstverständlich kann man sich über die Berechtigung dieser Empfehlung erst dann schlüssig machen, wenn die neue Methode von anderer, in diesem Felde erfahrener Seite nachgeprüft worden ist, und ich enthalte mich deshalb bis dahin jeder Meinungsäusserung darüber. Dieses Stillschweigen kann ich aber nicht auf den Punkt ausdehnen, dass nach Silberberger das unter meinem Namen bekannte Verfahren zur Schwefelbestimmung im Pyrit einen viel zu niedrigen Gehalt ergeben soll, nämlich in dem von ihm untersuchten Falle nur 38.84 pCt. Schwefel statt 39.73 pCt., also ein Minus von 0.89 pCt. auf den Pyrit, oder von 2.2 pCt. auf den Schwefel selbst berechnet. Wenn man bedenkt, das mein Verfahren seit mindestens zwanzig Jahren in Hunderten von Laboratorien in Europa und Amerika so zu sagen täglich ausgeübt wird, und dass jährlich Millionen von Tonnen Pyrit danach verkauft werden, so ist es einerseits unerklärlich, dass ein verhältnissmässig so enormer Fehler in der Schwefelbestimmung bisher unbeachtet geblieben sein sollte, und ist es andererseits nöthig,