

324. Hans H. Pringsheim: Ueber den Gebrauch des Natrium-superoxydes zur qualitativen Analyse organischer Substanzen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

In zwei Veröffentlichungen¹⁾²⁾ habe ich über ein Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Phosphor und Arsen in organischen Substanzen mit Benutzung der oxydirenden Wirkung von Natrium-superoxyd berichtet.

Auch für die qualitative Ermittlung dieser Elemente, sowie des Schwefels, dessen quantitative Bestimmung mit Natrium-superoxyd von anderer Seite³⁾ beschrieben wurde, lässt sich diese Art der Verbrennung mit Vortheil verwenden. Die Vorzüge gegenüber den jetzt meist gebräuchlichen Fällungsverfahren sind verschiedener Art.

Vor allem ist die Methode des Nachweises absolut zuverlässig, was man von der nach Zerstören der organischen Substanz durch Glühen mit Kalk vorgenommenen Halogen- und speciell Jod-Bestimmung und besonders von der Schwefelbestimmung nach dem Glühen mit Natrium und selbst mit Kalium nur bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln sagen kann.

Dazu kommt, dass dasselbe Verbrennungsproduct für alle sechs Elemente verwandt werden kann, dass Chlor, Brom und Jod, wenn gleichzeitig vorhanden, sehr schnell nachgewiesen werden können, und vor allem, dass die Bestimmung auch mit leichtflüchtigen Substanzen ausnahmslos zu richtigen Resultaten führt. Man kann daher die umständliche Substanzerstörung mit Salpetersäure im Bombenrohr auch für diese umgehen. Nebenbei vermeidet man den unbequemen Gebrauch von metallischem Natrium oder Kalium, die Gefahr eines unreinen Kalkes und die Herstellung einer frischen Nitroprussidnatriumlösung. Gleichzeitig gestattet die Fällung mit Chlorbaryum einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Schwefels.

Zum Nachweis bedarf man nur sehr geringer Substanzmengen und kann durch Operiren in einer Eiseneprouvette die Kosten für Hartglasreagensrohre sparen.

Die Verbrennung vollzieht sich innerhalb einer Minute, wobei sich das Eintreten der Reaction unzweideutig zu verstehen gibt.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4244 [1903].

²⁾ American chemical Journal **31**, 386.

³⁾ F. von Konek, Zeitschr. für angew. Chemie **16**, 516. Vergleiche auch Sundstrom, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 184, sowie J. D. Pennock und D. A. Mortau, Journ. Americ. Chem. Soc. **25**, 1265.

Bequem verfährt man auf die folgende Weise: Zu einer abgewogenen Menge Natriumsuperoxyd fügt man den 25. Theil ihres Gewichtes einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält und nicht hygroskopisch ist, wie z. B. Naphtalin, Zimmtsäure etc. Die Mischung verwahrt man zur gelegentlichen Benutzung in einer gut verschlossenen Flasche.

Eine kleine Messerspitze des Oxydationsgemisches bringt man in eine Eiseneprövette, mischt zu diesem einige Körnchen einer festen oder ein paar Tropfen einer flüssigen Substanz und erhitzt das Rohr im Bunsen-Brenner, bis die Reaction eintritt, was sich durch ein deutlich wahrnehmbares Geräusch zu erkennen giebt. Dann kühlt man die Eprövette und löst das Reactionsproduct durch Zusatz von etwas Wasser. Darauf theilt man die Lösung in zwei Theile und säuert den einen mit Salpeter-, den anderen mit Salz-Säure an. Einen Theil der salpetersauren Lösung verwendet man zum Nachweis von Halogen durch Fällen mit Silbernitrat, einen anderen zur Phosphorbestimmung mit molybdänsaurem Ammonium. In einem Theil der salzsauren Lösung fällt man schwefelsaures Baryum, in einem anderen Schwefelarsen oder arsensaure Ammoniakmagnesia in der bekannten Weise.

Im Falle der Anwesenheit von Brom und Jod neben Chlor kann man diese Elemente bequem in der schwach salpetersauren Lösung durch Zusatz von Chlorwasser und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff unterscheiden.

Neben vielen anderen Bestimmungen konnte ich auf diese Weise z. B. Brom neben Chlor bei der Oxydation eines Tropfens Tetrachlorkohlenstoff und eines Tropfens Isobutylbromid erkennen.

Cambridge, Mass., U. S. A., 5. Mai 1904.

325. J. W. Brühl: Untersuchungen in der Camphergruppe. I.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

Seitdem Kekulé, genial wie immer, die erste brauchbare Campherformel erdachte, und damit die Grundlage für die moderne Terpenchemie schuf, ist eine ungeheure Menge von Arbeiten über den Campher veröffentlicht worden. Obwohl die heute geltende Constitutionsformel, eine Fortbildung und gereifte Frucht der Kekulé'schen Idee, namentlich Dank der schönen, analytischen Untersuchungen Bredt's und der glänzenden Synthese Komppa's, als wohlbegründet zu bezeichnen ist, und obwohl dadurch langjährige Bemühungen mit Erfolg gekrönt wurden, so ist doch damit die Chemie des Camphers