

Ferner muss man darauf achten, dass das Gesamtvolumen der zur Untersuchung gelangenden Lösungen nicht mehr als 10 ccm beträgt, weil sonst die Gesamtconcentration der für die Versuche nöthigen Molybdänlösung und Essigsäure geringer wird und so die Reaction später als vorgeschrieben eintreten würde.

Die Bedingungen wären also bei Anwendung lävulosehaltiger Lösungen folgende:

10 ccm Zuckerlösung, enthaltend ca. 0.1 g Zucker, 10 ccm 4-procentige Ammoniummolybdatlösung, 0.2 ccm Eisessig.

Aus dem Verhalten der Zuckerarten gegenüber Ammoniummolybdatlösung geht hervor, dass bei Anwesenheit von Essigsäure¹⁾ nur Lävulose innerhalb der vorgeschriebenen Zeit reagirt. Somit ist diese Reaction ein sicheres Mittel, um Lävulose in Gemengen mit anderen Zuckerarten einwandfrei zu erkennen.

574. Edmund Knecht und Eva Hibbert: Das Titantrichlorid in der volumetrischen Analyse.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich das Titantrichlorid zur volumetrischen Bestimmung von Ferri-Verbindungen, sowie von Azo-, Nitroso- und Nitro-Körpern eignet. Die beschriebenen Methoden haben sich besonders bei Azofarbstoffen auch anderweitig bewährt, indem sich an die angeführten Beispiele noch eine Anzahl anderer anreihen. Ausserdem fanden wir, dass sich die Methode zur quantitativen Bestimmung von auf Baumwolle gefärbten, directen Azofarbstoffen³⁾ verwenden lässt, wobei hinreichend genaue Resultate erhalten werden.

Es ist uns nun ferner gelungen, die stark reducirende Wirkung des Titantrichlorids zur volumetrischen Bestimmung anderer Körper, besonders gefärbter, organischer Verbindungen, welche farblose Lenkkörper bilden, zu verwenden. Bei solchen Körpern tritt bekanntlich

¹⁾ Anstatt Essigsäure kann man auch Borsäure verwenden, wodurch man zu denselben Resultaten gelangt. Dagegen verhindert Oxalsäure die Reaction vollkommen. Es zeigt sich bei Anwendung von 0.1 g Lävulose 10 ccm 4-procentiger Ammoniummolybdatlösung, 5 ccm Wasser, 5 ccm „1-Oxalsäure nach einstündigem Erhitzen keine Reaction.

²⁾ Diese Berichte 36, 1549 [1903].

³⁾ Journ. Soc. Dyers and Colourists 1904, 3.

in der Regel die Bildung der farblosen Leukoverbindung durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zum Molekül ein. Der Farbstoff wirkt bei den Titrationsen als sein eigener Indicator, indem das Farbloswerden der Lösung das Ende der Reaction anzeigt. Jedoch muss zur Erzielung genauer Resultate, wegen der leichten Oxydirbarkeit der Leukoverbindungen, in jedem Falle unter Luftabschluss gearbeitet werden. Auch anorganische Körper kamen in den Bereich unserer Untersuchungen, und es gelang uns, davon einige mittels des genannten Reagens mit Genauigkeit zu bestimmen. Wir geben im Folgenden eine Schilderung der ausgearbeiteten Methoden nebst Beleganalysen.

Bestimmung von Farbstoffen, welche farblose Leukoverbindungen liefern.

Indigo. In der ersten Abhandlung erwähnten wir in einer Fussnote¹⁾, dass wir mit krystallisirtem Indigo Resultate erhalten hatten, welche auf die Verwendung des Trichlorids zur quantitativen Bestimmung dieses Farbstoffs schliessen liessen. Weitere Versuche ergaben, dass wenn man reines Indigotin sulfonirt und die mit Wasser verdünnte Disulfosäure nach Zusatz eines Ueberschusses von Seignettesalz²⁾ im Kohlensäurestrom mit eingestellter Titantrichloridlösung titrirt, eine sehr scharfe Endreaction zu constatiren ist, indem das Blau plötzlich in Orange gelb umschlägt und dabei Resultate erhalten werden, welche mit der Theorie übereinstimmen.

Zur Prüfung der Methode wurde 1 g reines Indigotin³⁾ mittels 5 ccm concentrirter Schwefelsäure während einer Stunde bei 90–95° sulfonirt, das Product in Wasser gegossen und die Lösung auf 500 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 50 ccm in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben und mit 25 ccm einer 20-procentigen Seignettesalzlösung versetzt. In den Hals des Kolbens passt ein dreifach durchbohrter Kautschukpfropfen, in welchem eine Durchbohrung zum Einleiten eines regelmässigen Kohlensäurestromes, eine zweite als Ablass für das überschüssige Gas und die dritte zur

¹⁾ loc. cit. 1555.

²⁾ Eine scharfe Endreaction erhält man nur, wenn man in weinsaurer Lösung arbeitet. Ohne Zusatz von Seignettesalz nimmt die Lösung beim Versetzen mit Trichlorid allmählich eine grüne Färbung an, welche nur langsam und nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses des Reductionsmittel verschwindet.

³⁾ Das zu den Versuchen verwendete Indigotin verdanken wir der Güte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. Dasselbe enthielt nach Aussage dieser Firma 99.5 pCt. Indigotin und 0.2 pCt. Asche. Ein anderes Präparat, das wir aus gereinigtem Indigotin durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol und durch nachträgliches Waschen mit Alkohol und Aether weiter reinigten, gab dasselbe Resultat.

Einführung des mit der Titantrichlorid-Burette verbundenen Glasröhrchens dient. Die Indigolösung wird zuerst zum Kochen erhitzt und nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, wird mit der eingestellten Titanlösung titirt, bis das Blau in Gelb umschlägt.

Titer der Titanlösung: 1 ccm = 0.001557 g Fe, 50 ccm Indigolösung verbrauchten 27.3 ccm = 0.09943 g Indigotin = 99.43 pCt.

Das aus siedendem Nitrobenzol krystallisirte Präparat ergab nach derselben Methode 99.40 pCt. Indigotin.

Für hochgrädige, natürliche Indigosorten lässt sich diese Methode verwenden, jedoch ist sie für mindere Qualitäten, wie Kurpah- und Feigen Indigo, in Folge der Undeutlichkeit der Endreaction unbrauchbar. Neulich hat aber Grossmann¹⁾ den Vorschlag gemacht, aus Lösungen von natürlichem Indigo in concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen sämtliche Verunreinigungen durch Neutralisiren mit Calciumcarbonat zu entfernen, und indem wir uns dieses Verfahrens bedienen, gelang es uns, selbst bei sehr unreinen Indigosorten, bei der Titration absolut scharfe Endreactionen zu erhalten.

Folgende Beispiele geben einen Vergleich der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate, wobei zu bemerken ist, dass bei den titrimetrischen Bestimmungen eine vorherige Reinigung nach dem Grossmann'schen Verfahren vorgenommen wurde:

Indigosorte	mittels $TiCl_3$	mittels $KMnO_4$ (nach Rawson)	gravimetrische Best. (nach Möhlau und Zimmermann) ²⁾
Bengal I	59.08 pCt.	59.14 pCt.	58.5 pCt.
Bengal II	55.97 »	56.00 »	57.0 »
Kurpah	35.32 »	— »	36.0 »
Feigen	32.61 »	32.47 »	33.5 »

Die Titantrichloridmethode ist in der Ausführung schneller als die gravimetrische und die Endreaction ist schärfer, als bei der Permanganatmethode. Bei künstlichen Indigosorten, welche den von Möhlau und Zimmermann erwähnten roth gefärbten Körper³⁾ enthalten, giebt die Methode zu hohe Resultate, da der rothe Körper ebenfalls eine Leukoverbindung eingeht. Jedoch ist diese Verunreinigung in den neueren Producten nur in verhältnissmässig kleinen Mengen vorhanden; in einigen Mustern war sie nicht qualitativ nachweisbar.

Eosin A. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisiren des Natriumsalzes aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, rothen Nadeln erhalten.

¹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 1905.

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Chem. 1903, 189.

³⁾ loc. cit.

Eine Natriumbestimmung ergab:



Der Gang der Analyse ist folgender:

1 g Farbstoff wird in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm eingestellt. 50 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm einer 20-procentigen Seignettesalzlösung und 50 ccm Alkohol¹⁾ versetzt und wie bei Indigo bis zur Entfärbung mit Titantrichlorid titirt.

Verbraucht 15.5 ccm TiCl_3 (1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001660$ g Fe) und da 689.6 Eosin = 112 Fe, so ergibt sich:

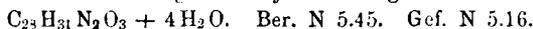
Farbstoff 79.21 pCt.

Krystallwasser bei 150° 20.50 » Ber. für 10 H_2O 20.70 pCt.

99.71 pCt.

Rhodamin B. Die Base, welche zur Analyse diente, stellte prachtvoll metallisch glänzende, roth durchscheinende, würfelförmige Krystalle dar.

Eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab:



Die Titration erfolgte wie bei Eosin A, mit dem Unterschiede, dass die Base zuerst in Säure gelöst wurde.

1 g Rhodaminbase in 250 ccm Wasser. Davon verbrauchten 50 ccm 26.95 ccm TiCl_3 (1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001645$ g Fe), und da 443 der Base = 112 Fe, so ergibt sich:

Farbstoff 86.87 pCt.

Krystallwasser 13.20 » Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ 13.90 pCt.
100.07 pCt.

Die Farbe der Rhodaminlösung ist eine so intensive, dass eine sichtbare Abnahme der Intensität erst nach Zusatz von über neun Zehnteln der zur Reduction nöthigen TiCl_3 -Menge eintritt. Nach dem Verschwinden der Rosafärbung hinterblieb eine schwache, gelbe Fluorescenz (vielleicht durch die Gegenwart einer Spur Fluoran bedingt), welche durch Ueberschuss des Reagens nicht entfernt wurde. Bei Handelsmustern ist diese Fluorescenz mitunter sehr intensiv.

Pararosanilin-chlorhydrat. Das Chlorhydrat wurde aus der chemisch reinen Base dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:



1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 500 ccm gebracht. 50 ccm dieser Lösung wurden mit 25 ccm Seignettesalzlösung

¹⁾ Der Zusatz von Alkohol ist nur bei den Eosinen und Rhodaminen nöthig. Ohne diesen Zusatz trübt sich die Lösung beim Titriren, wahrscheinlich in Folge einer Ausscheidung der Leukoverbindung, und die Endreaction ist dann unscharf.

(20 pCt.) versetzt, zum Kochen erhitzt und im Kohlensäurestrom mit TiCl_3 titriert.

Verbraucht 17.35 ccm TiCl_3 (1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001622$ g Fe), und da 323.5 Pararosanilinchlorhydrat = 112 Fe, so ergibt sich:

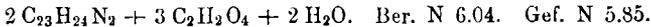
Farbstoff 81.28 pCt.

Krystallwasser 18.60 » Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl} + 4 \text{H}_2\text{O}$ 18.20 pCt.
99.88 pCt.

Pararosanilin-trisulfosäure. 1 g des im vorigen Beispiele erwähnten Pararosanilinchlorhydrats wurde mit rauchender Schwefelsäure bei 30–40° sulfonirt und die erhaltene Sulfosäure mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. Die Titration geschah genau wie vorher und ergab 81.58 pCt. Farbstoff als Pararosanilinchlorhydrat berechnet.

Malachitgrün. Zur Analyse diente das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Oxalat.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:



1 g Farbstoff wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. 50 ccm hiervon, mit Seignettesalz versetzt, verbrauchten zur dauernden Entfärbung¹⁾ 29.0 ccm TiCl_3 (1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001612$ g Fe), und da 926 Malachitgrün = 224 Fe, so ergibt sich:

Farbstoff . . . 96.55 pCt.

Krystallwasser 3.40 » Ber. für $2 \text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2 + 3 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 3.70 pCt.
99.95 pCt.

Ein anderes, bei 100° getrocknetes Präparat ergab 99.71 pCt. Farbstoff.

Krystallviolett. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:



Die Bestimmung des Farbstoffs erfolgte genau wie beim Pararosanilin und ergab:

Farbstoff 71.67 pCt.

Krystallwasser²⁾ . . . 28.45 » Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} + 9 \text{H}_2\text{O}$ 28.44 pCt.
100.12 pCt.

¹⁾ Beim Titriren in der Kohlensäureatmosphäre verschwindet die grüne Farbe nach Zusatz der ersten 3–4 ccm TiCl_3 , kommt aber in einigen Sekunden wieder zum Vorschein. Dieses Phänomen wiederholt sich bei weiteren Zusätzen, bis die Reduction vollständig ist und die Entfärbung eine bleibende wird.

²⁾ Schultz und Julius (Tabell. Uebers. d. künstl. org. Farbst. 1903) geben für diesen Farbstoff 8 Mol. Krystallwasser an. Indessen scheint dieser Farbstoff sein Krystallwasser langsam abzugeben, sodass man je nach dem Alter des Präparats verschiedene Resultate erhält. So enthielt ein vor etwa zwei Jahren von uns umkrystallisirtes Product nur noch 7 Mol. Wasser, während ein schön krystallisirtes Präparat, welches über 10 Jahre in der Sammlung aufbewahrt worden war, noch weniger enthielt.

Tolusafranin. Die quantitative Reduction des Phenosafranins zu der entsprechenden Leukoverbindung wurde schon von Nietzki¹⁾ mittels Zinnchlorürlösung ausgeführt. Das von uns verwendete Tolusafranin, welches wir der Güte des Hrn. T. Sandmeyer verdanken, bildete grosse, nadelförmige Krystalle.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

$C_{21}H_{21}N_4Cl + 3\frac{1}{2}H_2O$. Ber. N 13.09. Gef. N 13.05, 13.17.

1 g Tolusafranin wurde in Wasser gelöst und die Lösung auf 250 ccm gebracht. Von diesen wurden 25 ccm mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumbitartrat²⁾ versetzt und wie gewöhnlich im Kohlensäurestrom titirt.

Verbraucht 17.05 ccm $TiCl_3$ (1 ccm $TiCl_3 = 0.001557$ g Fe). Da nun 364.5 Tolusafranin = 112 Fe, so berechnet sich daraus:

Farbstoff 86.39 pCt.

Krystallwasser . . . 13.80 * Ber. für $C_{21}H_{21}N_4Cl + 3\frac{1}{2}H_2O$ 14.77 pCt.

100.19 pCt.

Indoïn. Dieser Farbstoff, der bekanntlich durch Kuppeln von diazotirtem Safranin mit β -Naphtol erhalten wird, bot deshalb Interesse, weil bei der Reduction zwei Chromophore successive angegriffen werden. Von diesen wird zuerst die Azogruppe zerstört, worauf durch weiteren Zusatz des Reductionsmittels das regenerirte Safranin entfärbt wird. Ein krystallisirtes Product, welches wir ebenfalls der Güte des Hrn. T. Sandmeyer verdanken, ergab:

Ber. N 12.05. Gef. N 12.28.

Krystallwasser 10.30

Farbstoff 89.42

99.72

Methylenblau. Die Bestimmung dieses Farbstoffs mittels Titantrichlorid wurde schon von dem Einen von uns beschrieben³⁾ und bietet keine Schwierigkeiten, indem die Reduction genau wie beim Krystallviolett verläuft. Der Vollständigkeit halber mögen die erhaltenen Zahlen hier angeführt werden:

Farbstoff 95.96 pCt.

Krystallwasser 4 00 *

99.96 pCt.

¹⁾ Chemie d. org. Farbst., 4. Aufl., S. 226.

²⁾ Mit Seignettesalz erhielten wir jedesmal zu hohe (um 7—8 pCt.) Resultate, was scheinbar auf die alkalische Reaction der mit einem grossen Ueberschuss des Salzes versetzten Flüssigkeit zurückzuführen ist. Die Anwendung von Bitartrat hat ausserdem den Vortheil, dass die mitunter lästige Ausscheidung von Weinstein verhütet wird.

³⁾ Journ. Soc. Dyers and Colourists 1903, S. 9.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass sich das Titantrichlorid zur quantitativen Bestimmung einiger der wichtigsten basischen Farbstoffe (und in einigen Fällen von sulfonirten Abkömmlingen derselben) verwenden lässt, und dass dabei genauere Resultate erhalten werden, als nach irgend einer anderen Methode. Hat man die eingestellte Titanlösung vorrätig¹⁾, so lassen sich solche Bestimmungen (ausser beim Indigo) leicht in 20—30 Minuten ausführen. Es ist vorauszusehen, dass sich das Reagens auch zur Bestimmung anderer Farbstoffe oder gefärbter Körper, welche farblose Leukoverbindungen liefern, wird anwenden lassen. Einer der wichtigsten Farbstoffe, nämlich das Auramin, lässt sich jedoch durch Titantrichlorid nicht reduciren, und dasselbe gilt selbstverständlich auch für Thioflavin.

Bestimmung anorganischer Körper.

Wasserstoffsperoxyd. Fügt man zu einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd eine verdünnte Lösung von Titantrichlorid langsam zu, so entsteht zuerst die bekannte tief orange-gelbe Färbung, welche durch Zusammenbringen von Titanoxydsalzen mit Wasserstoffsperoxyd beobachtet wird und zum qualitativen Nachweis dieser Körper dient. Bei weiterem Zusatz des Trichlorids nimmt die Farbe der Lösung (nachdem sie ein Maximum erreicht hat) allmählich ab und verschwindet gänzlich, sobald die Reduction des Wasserstoffsperoxyds resp. die Oxydation des Trichlorids eine vollständige ist. Ein directer Beweis für die Richtigkeit der Methode konnte nicht erbracht werden, jedoch stimmen die erhaltenen Resultate mit denjenigen, die nach bewährten Methoden erhalten wurden, überein, wie aus den nachfolgenden Zahlen ersichtlich.

10 ccm einer technischen Wasserstoffsperoxydlösung wurden mit Wasser auf 250 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 25 ccm abgemessen und mittels eingestellter $TiCl_3$ -Lösung bis zur Entfärbung titrirt.

Es wurden verbraucht 36.3 ccm Titanlösung (1 ccm $TiCl_3 = 0.001193$ g Fe); die Lösung enthielt daher 10.79 Vol. activen Sauerstoff.

Dieselbe Lösung, direct mit Jod titrirt, ergab 10.76 und mit Permanganat 10.78 Vol. activen Sauerstoff.

Mit einem anderen Präparat erhielten wir nach der neuen Methode 5.87 und mittels $\frac{1}{10}$ -Jodlösung 5.89 Vol. activen Sauerstoff.

Es ist zu bemerken, dass das zu dieser Bestimmung verwendete Titantrichlorid eisenfrei sein sollte; das technische Product eignet sich daher nicht dazu.

Ammoniumpersulfat. Bekanntlich giebt die wässrige Lösung dieses Salzes keine Orangefärbung mit Titanoxydsalzen, und die Be-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1551 [1903].

stimmung musste daher auf indirectem Wege erfolgen. Durch Zusatz eines Ueberschusses titrirter Trichloridlösung zu einer bekannten Menge Ammoniumpersulfat und Zurücktitriren des Ueberschusses mittels Ferrisalzlösung erhält man die nämlichen Resultate, wie nach der jodometrischen Methode.

1.25 g Ammoniumpersulfat wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt.

Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 50 ccm TiCl_3 -Lösung (1 ccm $\text{TiCl}_3 = 0.001141$ g Fe) zufließen gelassen. Der Ueberschuss an TiCl_3 wurde durch Zurücktitriren (unter Einleiten von Kohlensäure) mit eingestellter Eisenalaunlösung ermittelt und betrug 1.6 ccm, sodass im ganzen 48.4 ccm TiCl_3 verbraucht wurden. Daraus berechnet sich 89.90 pCt. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, während jodometrisch 90.06 pCt. erhalten wurden. In einer anderen Probe erhielten wir mittels TiCl_3 89.83 pCt. und jodometrisch 89.84 pCt. Persulfat.

Zinn. Die volumetrische Bestimmung dieses Metalls mittels Titantrichlorid geschieht ebenfalls auf indirecte Art.

Das feinvertheilte und von etwaigen Verunreinigungen befreite Metall wird unter Luftabschluss in Salzsäure gelöst, worauf ein aliquoter Theil der auf 100 ccm verdünnten Lösung in eine erwärmte, unter Kohlensäure stehende Eisenoxysalzlösung von bekanntem Gehalt eingetragen wird. Nachdem sich der Kolbeninhalt abgekühlt hat, wird das überschüssige Eisenoxysalz mittels TiCl_3 zurücktitriert.

Das zu den Versuchen verwendete Metall war ein reines Handelszinn. Die gravimetrische Bestimmung mittels Salpetersäure gab folgendes Resultat:

1.1244 g Zinn gaben 1.4146 g SnO_2 , woraus Sn = 99.85 pCt.

Volumetrisch wurde folgendermaassen verfahren: 1 g Zinn wurde in einem mit Bunsen-Ventil versehenen 100 ccm Messkolben unter gelindem Erwärmen¹⁾ auf dem Wasserbade in concentrirter Salzsäure gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Wasser auf 100 ccm gebracht, und von dieser wurden 25 ccm in 50 ccm (kalt gemessen) einer in einem Kolben befindlichen heissen Eisenalaunlösung einfließen gelassen und zwar unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Eisenoxyd mittels TiCl_3 zurücktitriert.

1 ccm Eisenalaun = 0.005628 g Fe = 4.35 ccm TiCl_3 .

¹⁾ Eine Erwärmung des Kolbeninhalts über 100° ist für die Zinnbestimmung nach dieser, sowie nach jeder anderen Methode verhängnissvoll, da sich dabei ein Theil des Metalls verflüchtigt. So erhielten wir nach 5 Minuten langem Kochen der salzsauren Zinnchlorürlösung im Kohlensäurestrom eine Zinnmenge, welche nur 95.72 pCt. ausmachte. Solche Verluste, welche beim Kochen der stark salzsauren Zinnchlorürlösung vorkommen, wurden mehrfach beobachtet, und es ist wohl möglich, dass die bei der volumetrischen Bestimmung dieses Metalls öfter vorkommenden Unregelmässigkeiten diesem Umstande zuzuschreiben sind.

Verbraucht wurden 35.7 ccm TiCl_2 , was einem Ueberschuss von 8.2 ccm Eisenalaun entspricht. Die Gesamtmenge des zur Oxydation des Zinnchlorürs nöthigen Eisenalauns betrug daher $50 - 8.2 \text{ ccm} = 41.8 \text{ ccm}$. Daraus berechnet sich

$$\text{Sn} = 99.96 \text{ pCt.}$$

Eine zweite Bestimmung ergab $\text{Sn} = 99.87 \text{ pCt.}$

Selbstredend lässt sich die Methode auch zur Werthbestimmung von Zinnsalz verwenden.

Municipal School of Technology, Manchester.

575. Karl Löffler: Ueber β -Coniceïn.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Wertheim¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Conhydrin eine um 1 Molekül Wasser ärmere Base, die er für Coniin hielt. Hofmann²⁾ wiederholte den Versuch, verwendete jedoch rauchende Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel; er fand, dass die entstandene Base nicht Coniin, sondern eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Base sei, die allerdings eine gewisse Aehnlichkeit mit Coniin zeige. Gleichzeitig konnte er nachweisen, dass das bei der Wasserabspaltung entstehende basische Oel kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier oder dreier, gleich zusammengesetzter, coniinartiger Körper ist, für die er die Bezeichnung Coniceïne einführte. Das durch Abspaltung von Wasser mit rauchender Salzsäure erhaltene Gemisch trennte er in eine flüssige, tertiäre und gesättigte Base, die er α -Coniceïn, und in eine feste, secundäre und ungesättigte Base, die er β -Coniceïn nannte. Diese feste secundäre Base wurde stets von einer flüssigen secundären Base begleitet, deren Reindarstellung ihm nicht gelang.

Bei einer Wiederholung von Wertheim's Versuch unter Anwendung von Phosphorsäureanhydrid fand ich, dass das entstandene Basengemisch zum grössten Theil das feste, secundäre, ungesättigte β -Coniceïn neben einer geringeren Menge einer ebenfalls secundären, ungesättigten aber flüssigen Base enthielt. Eine Bildung des tertiären α -Coniceïns, das nach Hofmann's Methode bei Anwendung von rauchender Salzsäure in fast gleicher Menge mit β -Coniceïn entsteht, war überhaupt nicht eingetreten, woraus folgt, dass bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid die Wasserabspaltung ohne Zuhülfenahme des Imidwasserstoffs erfolgt, während bei Anwendung von rauchender Salz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 100, 75.

²⁾ Diese Berichte 18, 9, 105 [1885].