

in einem Chlorkohlenoxydstrome etc., beschäftigen und behalten uns daher das Arbeiten über diesen Gegenstand vor, desgleichen in erster Linie die Ausdehnung der obigen Methode auf weitere, hierzu geeignete Phosphate.

Heidelberg, Universität-laboratorium. Juli 1906.

425. E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers: Ueber den spectralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse.

[Aus dem chemischen Univ. Laboratorium (philos. Abthlg.) Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. Juli 1906.)

Wenn sich die spectralanalytische Methode zum Nachweis der Erdalkalien weder in der Praxis, noch im chemischen Unterricht derart eingeführt hat, dass sie als gleichwerthig der chemischen an die Seite gesetzt werden dürfte, so liegt dies in erster Linie daran, dass bisher kein Spectralbrenner existirte, der eine hinreichend intensive, ruhige und anhaltende Flammenfärbung gab, die dem Untersucher gestattet, in aller Ruhe und ohne durch Nebenoperationen in seiner Aufmerksamkeit gestört zu werden, die einzelnen Spectrallinien abzulesen. Diesem Uebelstande glauben wir durch die Beschreibung eines Spectralbrenners¹⁾ abgeholfen zu haben, der sich besonders zur Untersuchung auf Erdalkalien im Unterrichtsgange des hiesigen Universitätslaboratoriums seit einer Reihe von Semestern auf's beste bewährt hat.

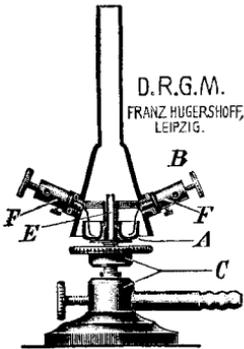


Fig. 1.

Die Zerstäubung der spectralanalytisch zu untersuchenden Flüssigkeit erfolgt in dem Brenner, Fig. 1, elektrolytisch. Die Lösung wird in das auf dem Untersatz *C* ruhende, 2 ccm fassende Glasschälchen *A* gebracht, und dann das Oberteil *B* auf das Gaszuführungsrohr *E* aufgesetzt. Dann tauchen die mit den Klemmschrauben *F* leitend verbundenen Platiniridiumdrähte in die Flüssigkeit ein und

schliessen so den Strom. Die zur Elektrolyse erforderliche Mindestspannung beträgt 8 Volt.

Schon die Aichtung des Spectralapparates gestaltet sich mit Hülfe des neuen Spectralbrenners erheblich einfacher, da dieselbe in einer

¹⁾ Chemiker-Zeitung 30, 704 [1906].

einigen Messungsreihe ausgeführt werden kann. Man stellt sich zu diesem Zwecke eine Aichungslösung her, für die sich die folgenden Concentrationsverhältnisse am besten bewährt haben:

50 ccm Wasser, 10 ccm 10-procentige Salzsäure, 1 Tropfen 10-procentige Natronlauge, 10 g Kaliumchlorid, 3 g Strontiumchlorid, 1 g Calciumchlorid und 0.8 g Lithiumchlorid.

Man beobachtet die folgenden Spectrallinien¹⁾, mit deren Hilfe die in Fig. 2 abgebildete Aichungcurve für unseren Spectralapparat gewonnen wurde:

K α 768.2 $\mu\mu$, Li α 670.8 $\mu\mu$, Na D 589.3 $\mu\mu$, Ca α 553.3 $\mu\mu$.
Sr δ 460.8 » K β 404.5 »

Zur Untersuchung der Erdalkalien löst man 0.1–0.5 g des Erdalkalicarbonat-Niederschlags in 0.5–1.0 ccm 10-procentiger Salzsäure und füllt die Lösung mit Wasser auf 2 ccm auf. Die zur elektrolitischen Zerstäubung der Lösung geeignetste Stromstärke beträgt 0.2 Ampère, nur bei Untersuchung äusserst verdünnter Lösungen muss man sie bis zu 1 Ampère steigern. In diesem Falle muss man das Spectrum bald nach Stromschluss beobachten, da die Helligkeit der Linien bei sehr verdünnten Lösungen rascher abnimmt. Zur Charakterisirung der drei Erdalkalimetalle benutzt man am besten die folgenden Linien:

Ca 622.0 $\mu\mu$, 553.5 $\mu\mu$.
Sr 604.5 » 460.8 »
Ba 524.2 » 513.7 »

Die Empfindlichkeit des spectralanalytischen Nachweises nimmt mit der Concentration der Salzsäure zu, doch empfiehlt es sich nicht, eine mehr als 5-procentige Lösung zu verwenden. Wie schon Bunsen fand, ist die Empfindlichkeit für die drei Erdalkalien sehr verschieden. Während schon wenige zehntel Milligramme Calcium- oder Strontium-Carbonat in 2 ccm Lösung spectralanalytisch leicht und sicher erkannt

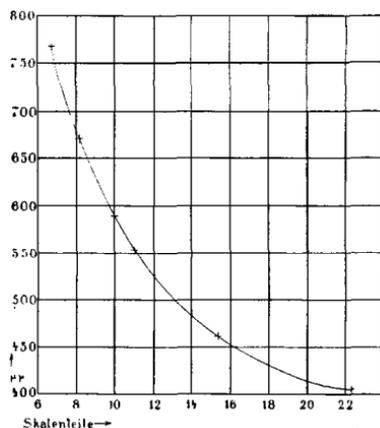


Fig. 2.

¹⁾ Die Wellenlängen sind entnommen aus Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspectren, Jena 1905.

werden können, muss der Gehalt an Baryumcarbonat 5–10 mg betragen, ehe man mit unausgeruhtem Auge die beiden grünen Baryumlinien aus der allgemeinen Helligkeit des spectralen Grundes deutlich hervortreten sieht.

Für den Nachweis von Calcium und Strontium kommt also die spectralanalytische Methode der chemischen an Empfindlichkeit zum mindesten gleich, für den Nachweis des Baryums aber ist die chemische Methode entschieden überlegen. Doch auch hier dürfte in den allermeisten Fällen die spectralanalytische Methode ausreichen.

Auch auf die Mengenverhältnisse, in denen die Erdalkalien in der Analyse vorhanden sind, kann man aus der Helligkeit der Spectrallinien wenigstens in der Annäherung, die für qualitativ analytische Zwecke in Betracht kommt, einen Schluss ziehen. Bei gleichen Mengen sehen die rothe Calcium-, die orange Strontium-, die grüne Calcium- und die blaue Strontium-Linie etwa gleich hell aus, die beiden grünen Baryumlinien aber sind bedeutend dunkler. Ueberwiegt eines der drei Elemente (mehr als die doppelte Menge), dann erscheinen auch seine Spectrallinien deutlich heller.

Im Gang der Analyse wird man am besten die Lösung des Erdalkalicarbonat-Niederschlages zunächst in der oben beschriebenen Weise spectralanalytisch untersuchen. Findet man hierbei auch Baryum, so ist die Untersuchung beendet. Ist aber Baryum spectralanalytisch nicht nachzuweisen, so kann Baryum höchstens in ganz geringen Spuren vorhanden sein, und man hat darauf noch auf chemischem Wege (Versetzen mit Strontiumsulfatwasser oder Natriumacetat- und Kaliumbichromatlösung) zu prüfen.

Im allgemeinen braucht man sich nicht erst davon zu überzeugen, dass der Brenner nicht etwa durch die vorher untersuchte Substanz noch verunreinigt ist. Sobald nämlich der Elektrolysisstrom unterbrochen wird, reisst der Gasstrom die noch an den Wänden des Brenners haftenden Flüssigkeitstheilchen mit sich fort, sodass schon nach Bruchtheilen einer Minute eine spectralanalytische Färbung der Gasflamme nicht mehr wahrgenommen werden kann. Füllt man daher zur Controlle das Schälchen mit 0,5 ccm 10-procentiger Salzsäure und 1,5 ccm destillirtem Wasser, so beobachtet man auch nach längerem Gebrauche des Brenners meist nur die *D*-Linie und in sehr seltenen Fällen auch grüne Kupferlinien, die bei der Untersuchung auf Erdalkalien übrigens nicht stören. Einmaliges Auswischen des Brennerrohres genügt, um die Kupferlinien zum Verschwinden zu bringen.

Wenn auch aus didaktischen Gründen die rein chemischen Trennungsmethoden der Erdalkalien im hiesigen Universitätslaboratorium

weiter, wie bisher, gelehrt werden, so hat sich doch gezeigt, dass von den Studirenden bei der praktischen Ausführung der Analysen der spectralanalytische Nachweis vor diesen bevorzugt und mit besserem Erfolge angewandt wird.

426. L. Spiegel und A. Utermann:
Die Reduction des *o,p*-Dinitrophenyl-piperidins.

(Eingegangen 26. Juli 1906; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

In pharmakologischer Beziehung kommt den Derivaten der Aminophenylpiperidine erhebliches Interesse zu, da man von ihnen physiologische Wirkungen in Bezug auf Blutdruck und Körpertemperatur erwarten kann, sodass diese Verbindungen, falls sie sonst genügend indifferent sind, von praktischer Bedeutung werden könnten.

Bekannt und physiologisch untersucht ist das Acetyl-4 aminophenylpiperidin, das sich für therapeutische Anwendung zu giftig erwies¹⁾.

Von Interesse musste es nun sein, in den Phenylrest mehrere Aminogruppen einzuführen und die erhaltenen Substanzen durch Einführung von Substituenten in diese Aminogruppen zu modificiren.

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen bot sich der Weg über das leicht erhältliche und sehr reactionsfähige 2,4-Dinitrochlorbenzol. Dieses reagirt, wie schon Lellmann und Geller fanden, ebenso wie das einfache Chlorbenzol und andere Substitutionsproducte desselben, mit Piperidin in der Weise, dass das Chloratom mit dem Wasserstoff der Iminogruppe als Salzsäure austritt und der Rest, in diesem Falle also 2,4-Dinitrophenyl, an Stelle dieses Wasserstoffatoms tritt.

Lellmann und Geller²⁾ haben auch bereits versucht, das Dinitrophenylpiperidin partiell zu reduciren, erhielten aber statt des gewünschten Nitroaminophenylpiperidins nur ein gechlortes Derivat desselben.

Die Ursache dieses Misserfolges lag zweifellos in der sehr gewaltsamen Ausführung der Reduction, indem die genannten Autoren Zinn und Salzsäure in der Siedehitze einwirken liessen.

Es zeigte sich alsbald, dass man bei vorsichtiger Behandlung leicht zu chlorfreien Producten gelangen kann, wenn man nämlich bei

¹⁾ Lellmann und Geller, diese Berichte **21**, 2286 [1888].

²⁾ Lellmann und Geller, l. c. S. 2284.