

Beim Kochen mit Chinolin erhielt die Flüssigkeit eine dunkle, örangerote Färbung. Das *p*-Bromtetraphenyl-chinodimethan schied sich als ein braunrotes, krystallinisches Pulver aus, dessen Farbe der Farbe des roten Phosphors sehr ähnlich ist. Wenn nicht völlig trocken, ist es sehr empfindlich gegen den Luftsauerstoff. In Schwefelsäure löst es sich mit orangeroter Farbe. In Kohlendioxyd-Atmosphäre schmilzt das Bromid unter Zersetzung bei 257—259°. In heißem Xylol ist das Bromid wenig löslich.

0.1544 g Sbst.: 0.4436 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.1239 g Sbst.: 0.0468 g AgBr.

C₃₂H₂₃Br. Ber. C 78.85, H 4.72, Br 16.41.
Gef. » 78.35, » 5.22, » 16.15.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau, Landwirtschaftliches Institut.

471 M. Dennstedt und F. Hassler: Die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs mit Kohlenstoff, Wasserstoff usw. in organischen Verbindungen nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse.

[Mitteilung aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 1. August 1908.)

Das zuerst von Jannasch und Victor Meyer¹⁾ gelöste Problem, die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit der des Stickstoffs zu verbinden, hat uns schon vor 10 Jahren beschäftigt. Es war uns auch zu jener Zeit tatsächlich gelungen, die Methode der vereinfachten Elementaranalyse in diesem Sinne zu erweitern, sodaß man in der Lage war, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auch noch Schwefel, die Halogene und etwa vorhandene Asche in einer Operation zu bestimmen. Die Methode, die allerdings eine nicht immer vorhandene analytische Handfertigkeit voraussetzt, ist in der Entwicklungsgeschichte der organischen Elementaranalyse²⁾ veröffentlicht worden.

Seit jener Zeit ist die vereinfachte Elementaranalyse durch die Einführung des geteilten Sauerstoffstroms wesentlich sicherer gestaltet worden, und es erschien uns erwünscht, die neugewonnenen Er-

¹⁾ Ann. d. Chem. **233**, 375.

²⁾ M. Dennstedt, die Entwicklung der organ. Elementaranalyse, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1899.

fahrungen auch für die gleichzeitige Stickstoffbestimmung nutzbar zu machen.

Das in Folgendem zu beschreibende Verfahren bietet in der Hand desjenigen, der die vereinfachte Elementaranalyse beherrscht, keine besondere Schwierigkeiten.

Der für die Verbrennung dienende Sauerstoff muß natürlich vollkommen rein und zumal kohlensäure- und stickstofffrei sein; er wird in einem besonderen Rohr — vergl. die Abbildung S. 2780—2781, die überhaupt die ganze Einrichtung darstellt — aus Kaliumpermanganat entwickelt, dann in einem kleinen Schwefelsäure-Fläschchen getrocknet und von da noch einmal durch ein Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr, das die Kohlensäure und die letzten Feuchtigkeitsspuren wegnehmen soll, durch die doppelte Sauerstoffzuführung in das Verbrennungsrohr geleitet.

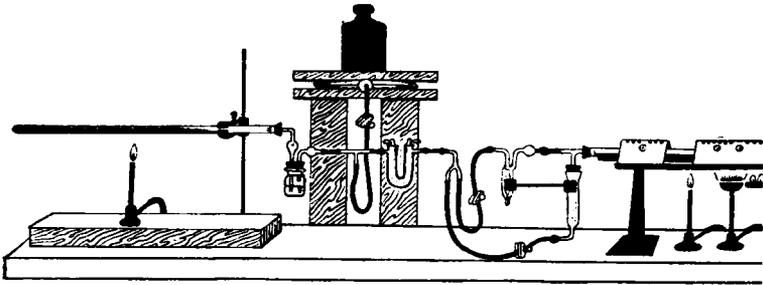
Das Rohr mehrere Male luftleer zu pumpen, wie das früher geschah, ist überflüssig, die Verdrängung der Luft aus dem ganzen Apparate wird schneller und einfacher erreicht, wenn man einen sehr lebhaften Sauerstoffstrom etwa 1—1½ Stunde durch den ganzen Apparat streichen läßt.

Da es unmöglich ist, die Sauerstoffentwicklung aus dem Permanganat so zu regulieren, daß der Strom in jeder Phase der Verbrennung in gewünschter Stärke in beiden Abzweigungen, wie vorgeschrieben, der Verbrennung angepaßt ist, so bedarf man noch eines Sauerstoffvorrats, mit dem man den Strom genügend leicht und fein in jeder beliebigen Stärke einstellen kann.

Zu dem Ende folgt hinter dem kleinen Schwefelsäure-Fläschchen ein T-Stück, an dessen Ansatzrohr mit Gummischlauch ein Gummibehälter — wir bedienen uns eines gewöhnlichen Gummibeutels — angeschlossen ist. Zur Erzielung des nötigen Drucks wird der Beutel mit einer Platte und Gewichten belastet; die Oberfläche unseres zusammengedrückten Beutels betrug 300 qcm, das Gewicht 15 kg. Die Regulierung geschieht durch passend zwischengeschaltete Quetschhähne, siehe Abbildung.

Das Verbrennungsrohr wird wie gewöhnlich beschickt¹⁾ und mit den Absorptionsapparaten versehen. Zwischen dem letzten U-Rohr und dem Palladiumchlorür-Fläschchen ist ein Rückschlagventil eingeschaltet, um ein sonst unter Umständen mögliches Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern.

¹⁾ S. M. Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Otto Meissners Verlag, Hamburg 1906.



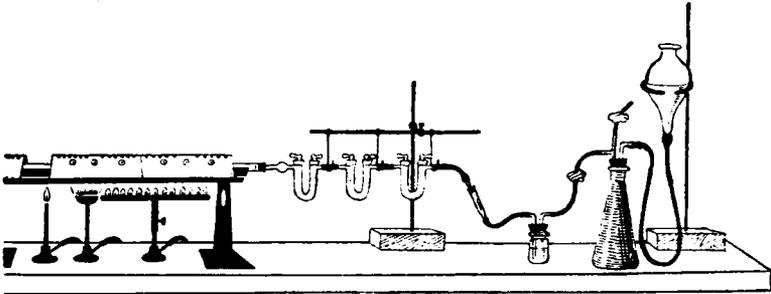
Als Sauerstoff-Absorptionsgefäß dient ein Erlenmeyer-Kolben von etwa 1 l Inhalt mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch den ein zweites, bis auf den Boden reichendes Rohr geht, das mit der Druckbirne verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung steckt ein capillares T-Rohr, das unmittelbar unter dem Stopfen abschneidet; das seitliche Ansatzrohr ist mit dem Verbrennungsapparat verbunden, während die senkrechte Fortsetzung nach oben, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen, als Gasaustritt dient.

Die gewöhnlichen Sauerstoff-Absorptionsmittel sind unbrauchbar für die großen Mengen Sauerstoff (2—4 l), die zu bewältigen sind. Jannasch und V. Meyer benutzten seinerzeit Chromchlorür, das aber leicht Wasserstoff abgibt; Pyrogallussäure gibt nebenbei Kohlenoxyd, ammoniakalische Cuprosalzlösung Stickstoff ab. Die früher von uns vorgeschlagene Cupropyridinlösung absorbiert zu langsam.

Wir haben als sehr wirksames Absorptionsmittel eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, in die hinein man metallisches Kupfer in Form von Drahtnetzrollen stellt, angewendet, die keinen der genannten Übelstände besitzt. Die Absorption ist genügend schnell, und das dabei gebildete Kupferchlorid setzt sich mit dem Kupfer sehr rasch wieder zu Chlorür um. Für die erste Füllung nimmt man am einfachsten Kupfersulfat mit viel Salzsäure, das sich durch kurzes Erwärmen mit dem Kupfer zu Cuprosalz umsetzt. Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelsäure vergrößert anscheinend die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil der Flüssigkeit durch Salzsäure ersetzt.

Diese Lösung verdient wohl in der Gasanalyse als Absorptionsmittel für den Sauerstoff eingeführt zu werden; natürlich absorbiert sie auch Kohlenoxyd.

Nachdem der Apparat zusammengestellt und mit der zu verbrennenden Substanz beschickt ist, wird das Kaliumpermanganat von hinten nach vorn so erhitzt, daß ein starker Sauerstoffstrom entsteht,



der am Ende durch das capillare T-Stück des Absorptionsbehälters austritt, während aber gleichzeitig auch Sauerstoff in den Gummisack eintritt.

Dann wird bei schwächerer Sauerstoffentwicklung der Inhalt des Gummisacks unter Benutzung der entsprechenden Quetschhähne durch den Apparat geschickt, durch stärkere Entwicklung der Sack wieder aufgefüllt, wieder entleert und das Gleiche noch einmal wiederholt, alles sehr schnell. Wichtig ist, daß ununterbrochen ein starker Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat geht, In etwa 1—1½ Stunde ist, wie gesagt, die Luft sicher verdrängt, und man kann mit der Verbrennung beginnen.

Anfangs muß der Gummisack einen Vorrat von Sauerstoff enthalten, und die Entwicklung aus dem Permanganat ist so zu regeln, daß dieser Vorrat nie völlig erschöpft wird.

Nachdem die Verbrennung, die im übrigen genau nach den Angaben in der Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse geleitet wird¹⁾, beendet ist, wird der doch noch im Apparate befindliche Stickstoff durch einen während etwa 20 Minuten hindurchgehenden, sehr flotten Sauerstoffstrom in das Absorptionsgefäß geführt. Zur vollständigen Absorption des Sauerstoffs läßt man am besten bis zum nächsten Morgen stehen und drückt dann den Stickstoff zum Ablesen in eine Hempelsche Bürette.

Zur Bestimmung des vom Bleisuperoxyd als Bleinitrat zurückgehaltenen Stickstoffs wird das Bleisuperoxyd mit 33-prozentigem Alkohol ausgezogen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand gewogen. Der aus der Menge des gefundenen Bleinitrats berechnete Stickstoff wird dem als Gas gefundenen zugerechnet.

Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Bleisuperoxyd kann der Schwefel in üblicher Weise extrahiert werden; bei halogenhaltigen Stoffen wird, wie bekannt, außer dem Bleisuperoxyd molekulares

¹⁾ S. a. diese Berichte 41, 600 [1908].

Silber, das die Halogene festhält, vorgelegt und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

Man wird die beschriebene Methode, die für alle Elemente zu genauen Resultaten führt, natürlich nur dann anwenden, wenn es sich um kostbare, in analysenreinem Zustande schwer beschaffbare Stoffe handelt, sonst ist es natürlich bequemer, die Stickstoffbestimmung gesondert vorzunehmen. Dagegen wird man z. B. bei Platindoppelsalzen, Silbersalzen und dgl., bei denen man für eine vollständige Analyse viel Substanz verbraucht, sodaß man sich gewöhnlich mit der Bestimmung des Platins, Silbers usw. zu begnügen pflegt, mit einer kleinen Menge sämtliche Bestandteile vorteilhaft bestimmen können und so oft ein sichereres Bild für die wirkliche Zusammensetzung gewinnen, als dies durch Bestimmung eines einzelnen Bestandteils möglich ist.

Beispiel: 0.2523 g Pyridinplatinchlorid ($C_5H_5N \cdot HCl$)₂ Pt Cl₄ gaben 0.0553 g H₂O, 0.1986 g CO₂, 0.0947 g Cl (Zunahme der Silberschiffchen), 0.0863 g Pt, 11.2 ccm N (19°, 756 mm) und 0.0075 g Pb(NO₃)₂; das entspricht:

H 2.43, C 21.46, N 5.22, Cl 37.53, Pt 34.21.

Ber. » 2.12, » 21.18, » 4.94, » 37.45, » 34.31.

472. E. Molinari: Über die Einwirkung des Ozons auf doppelte und dreifache Bindungen.

(Erwiderung an Hrn. C. Harries.)

(Eingegangen am 22. Juli 1908.)

Hr. C. Harries hat gefunden, daß bei Einwirkung von ozonisiertem Sauerstoff auf organische Verbindungen, die eine Carbo-nylgruppe enthalten, 4 Atome Sauerstoff unter Bildung der sogenannten Ozonide gebunden werden. Diese zerlegen sich mit heißem Wasser, und zwar findet die Zerlegung an der Stelle des Moleküls statt, wo das Ozon gebunden war. Es bilden sich hierbei, neben einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd, zwei Aldehyde. Mit Ölsäure erhielt er zunächst das Ozonid C₁₈H₃₄O₆, welches durch Zerlegung mit Wasser Nonylaldehyd, Azelainsäurehalb-aldehyd und Wasserstoffsuperoxyd, und zwar quantitativ, gibt.

Molinari und Soncini¹⁾ erhielten hingegen bei Einwirkung von ozonisierter Luft auf Ölsäure ein von obigem verschiedenes Ozonid, nämlich C₁₈H₃₄O₅, weil sich nur ein Molekül Ozon für jede doppelte

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2735 [1906].