

**665. Hans Pringsheim: Über den Gebrauch des Natrium-superoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen.**

(Dritte Mitteilung.)<sup>1)</sup>

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. November 1908.)

In einer »Über die Methode Pringsheims zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Substanzen« überschriebenen Mitteilung kommt E. J. Virgin<sup>2)</sup> zu dem Resultat, daß das von mir angegebene Verfahren zur Analyse organischer Verbindungen mit Natrium-superoxyd, speziell für die Halogenbestimmung, keine guten Resultate gebe, und daß es deshalb besser nicht angewendet würde. Ohne auf die von Virgin für seine Mißerfolge verantwortlich gemachten Gründe einzugehen, was mir um so schwerer würde, als mir das Original seiner Arbeit unzugänglich ist, begrüße ich gern die Veranlassung dieser Erwiderung, um hervorzuheben, daß die von mir vor fünf Jahren für meine Methode in Anspruch genommenen Vorzüge gegenüber der von Carius durch die neueren Erfahrungen ihre volle Bestätigung gefunden haben. Das Verfahren zeichnet sich nicht nur, wie ich zuerst sagte, durch Genauigkeit, allgemeine Anwendbarkeit, Schnelligkeit, Billigkeit und Sauberkeit aus, es gestattet auch, Substanzen zu analysieren, die wie Anthracenderivate mit Salpetersäure auch nach tagelangem Erhitzen nicht oxydierbar sind, wie ich später angab<sup>3)</sup> und Kaufler und Suchanek<sup>4)</sup> bestätigten. Ich glaube daher, durch die Ausarbeitung meiner Methode dem von Jacobson und Stelzner<sup>5)</sup> ausgesprochenen Wunsche nach einer Arbeitsweise, die Einschmelzröhren oder offene Verbrennungsröhren vermeidet, entsprochen zu haben, und ich hoffe, im Folgenden den Beweis zu erbringen, daß die Natrium-superoxyd-Methode bei allen Verbindungen zum Ziele führt, wodurch schon an sich ihre Überlegenheit gegenüber den anderen von den letztgenannten Autoren angegebenen Verfahren garantiert wird.

Außer den 28 gelungenen Halogenbestimmungen, die von mir selbst stammen, haben Lassar-Cohn und F. Schultze<sup>6)</sup> bei 20

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: H. Pringsheim, diese Berichte **36**, 4244 [1903]; Amer. Chem. Journ. **31**, 386 [1904]; Ztschr. f. angew. Chem. **17**, 1454 [1904]. H. Pringsheim und J. A. Gibson, diese Berichte **38**, 2459 [1905]. Vergl. auch über den Gebrauch des Natrium-superoxydes zur qualitativen Analyse. diese Berichte **37**, 324 [1904].

<sup>2)</sup> E. J. Virgin, Ark. kemi chim. Geol. **3**, 112 [1908], ref. Chem.-Ztg. **32**, 562 [1908].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **38**, 2459 [1905]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **40**, 518 [1907].

<sup>5)</sup> Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrb. der organisch. Chemie, zweite Aufl. 1907, I, 32. <sup>6)</sup> Diese Berichte **38**, 3294 [1905].

weiteren gut stimmende Werte erhalten. Weiterhin haben C. Arnold und G. Werner <sup>1)</sup> die Methode zur Bestimmung des Gesamtjodgehaltes im Jodvasanogen und ähnlichen Präparaten empfohlen. Ehe ich die neuesten Erfahrungen in der Anwendung der Methode resumiere, was nötig erscheint, weil in den Spezialbüchern <sup>2)</sup> noch das von mir zuerst beschriebene Detail gegeben wird, möchte ich durch die Wiedergabe einer größeren Zahl von gelungenen Analysen Hrn. Virgin widerlegen. Die Analysen stammen, mit Ausnahme der letzten, mir von Hrn. Dr. G. Lockemann überlassenen, von verschiedenen am Ende genannten Herren des hiesigen Instituts. Hr. Lockemann hat mich brieflich ermächtigt, mitzuteilen, daß er bei einer Reihe von Arsen-Bestimmungen, die an nicht näher zu charakterisierenden Substanzen ausgeführt wurden, gut übereinstimmende Resultate erhalten hat. Daß ich im Folgenden nur die Bruttoformeln und nicht die Konstitution der analysierten Substanzen geben werde, erklärt sich dadurch, daß ich den Autoren in den später zu veröffentlichenden Resultaten ihrer Untersuchungen nicht vorgreifen kann.

Bruttoformel	Substanz	Halogensilber	Berechnet	Gefunden
	g	g	%	%
1. $C_{11}H_{12}O_3NBr + H_2O$	0.1416	0.0877 AgBr	26.32 Br	26.36 Br
2. $C_{14}H_{18}O_3NBr + H_2O$	0.1584	0.0856 »	23.12 »	23.00 »
3. $C_{12}H_{14}O_3NBr$	0.1381	0.0868 »	26.67 »	26.75 »
4. $C_6H_{10}O_3NCl_3$	0.1916	0.3284 AgCl	42.52 Cl	42.33 Cl
5. $C_7H_{10}O_4NCl_3$	0.1474	0.2296 »	38.26 »	38.51 »
6. $C_8H_{13}O_4N_2Cl_3$	0.1326	0.1861 »	34.66 »	34.78 »
7. $C_{12}H_{18}O_6NCl_3$ Öl. Sdp. 199° bei 12 mm	0.1346	0.1518 »	28.1 »	27.8 »
8. $C_{18}H_5ON_2Cl_2$	0.1496	0.1271 »	20.94 »	21.01 »
9. $C_{18}H_6O_5N_4Cl_2$	0.2115	0.1399 »	16.55 »	16.36 »
10. $C_{18}H_6ON_2Cl_2Br_2$	0.1874	0.2485 AgCl + AgBr	32.19 Br	31.97 Br
11. $C_{21}H_{28}O_2NJS$	0.2089	0.1021 AgJ	} 26.18 J	26.36 J
	0.1989	0.0974 »		26.46 »
	0.1872	0.0909 »		26.23 »
12. $C_{22}H_{30}O_2NJS$	0.2214	0.1047 »	} 25.45 J	25.56 »
	0.1674	0.0791 »		25.53 »
13. $C_{21}H_{30}O_3NJS$	0.1748	0.0825 »	25.25 J	25.50 »
14. $C_{23}H_{32}O_2NJS_2$	0.1377	0.0603 »	23.30 »	23.66 »
15. $C_{22}H_{30}O_2NJS + C_2H_5.OH$	0.1876	0.0818 »	23.30 »	23.56 »
16. $C_{14}H_8Br_2$	0.2000	0.2246 »	47.60 Br	47.79 Br

<sup>1)</sup> Pharm. Ztg. **51**, 84, ref. Ztschr. f. angew. Chem. **19**, 1393 [1906].

<sup>2)</sup> Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für Organisch-chemische Laboratorien. 4. Aufl. **1906**, 325. Th. Weyl, Methoden der organischen Chemie **1908**, 52. Elementaranalyse bearbeitet von Simonis.

Vor einiger Zeit sandte mir Hr. v. Konek aus Budapest eine amorphe Substanz, die ich mit folgendem Resultat auf Brom analysierte:

17. {	0.1260 g Sbst.	0.0091 g AgBr	3.07 % Br
	0.1500 » »	0.0102 » »	2.89 » »
	Darauf teilte mir Hr. von Konek mit, daß er selbst übereinstimmende Werte, und zwar wie folgt erhielt:		
	0.3161 g Sbst.	0.0222 g AgBr	3.00 % Br
	0.2604 » »	0.0177 » »	2.80 » »

Zum Schluß gebe ich noch die Resultate von drei Schwefelbestimmungen, die nach dem v. Konekschen <sup>1)</sup> Verfahren analysiert wurden, wobei jedoch die Verbrennung nach der von mir angegebenen Vorschrift ausgeführt wurde.

Bruttoformel	Substanz	Bariumsulfat	Berechnet	Gefunden
	g	g	%	%
18. C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> NJS <sub>2</sub>	0.1896	0.1677	11.75 S	12.14 S
19. C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> NJS	0.1468	0.0680	6.41 »	6.36 »
20. C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> NJS	0.1578	0.0701	6.38 »	6.10 »

Wie ersichtlich, liegen alle gefundenen Werte innerhalb der erlaubten Fehlergrenze. Bemerkenswert ist, daß die Wiederholungsbestimmungen Nr. 11 und Nr. 12 unter sich noch genauer als mit der Theorie übereinstimmen. Die Wirklichkeit dürfte hier den gefundenen Werten näher als den theoretischen Berechnungen gelegen haben. Das ist eine Genauigkeit, wie man sie von der Cariusschen Methode nicht erwarten darf.

#### Beschreibung der Methode.

Seit meiner ersten Veröffentlichung hat die Methode zwei wesentliche Verbesserungen erfahren; erstens den Ersatz der schwefligen Säure durch Natriumsulfit oder Bisulfit und Schwefelsäure bei der Halogenbestimmung, wodurch das Volumen der Flüssigkeit reduziert und die umständliche Darstellung von wäßriger schwefliger Säure vermieden wird, und zweitens die Einbeziehung des eventuellen Schwefelgehaltes in die Berechnung des zur Verbrennung zu verwendenden Verhältnisses von Substanz und Natriumsuperoxyd. Das Verfahren zerfällt in zwei Manipulationen, die Verbrennung und die Vorbereitung zur Fällung der zu bestimmenden Elemente.

<sup>1)</sup> F. v. Konek, Ztschr. f. angew. Chem. **16**, 516 [1903]. Vergl. auch Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 764 [1908].

## 1. Die Verbrennung.

In einem Eisentiegel <sup>1)</sup> mischt man die zu analysierende Substanz und ein nach folgendem Schema zu berechnendes Gewicht an Natriumsuperoxyd mit einem Eisennagel den man dann mit einer Zange faßt und in glühendem Zustande durch das im Deckel des Tiegels befindliche Loch mit der Reaktionsmasse in Berührung bringt, nachdem man den Tiegel in eine Schale gestellt und ihn bis zu drei Viertel seiner Höhe mit kaltem Wasser von außen bedeckt hat.

Substanzen mit 75 und mehr % Kohlenstoff + Wasserstoff + Schwefel bedürfen der 18-fachen, solche mit 50—75 % C + H + S der 16-fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25—50 % C + H + S mischt man mit dem halben, solche mit weniger C + H + S mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel C + H enthält, wie z. B. Zucker, und verwendet dann für erstere die 16-fache, für letztere die 18-fache Menge Natriumsuperoxyd. Auf diese Weise wird das richtige Verhältnis zwischen Brennmaterial und verfügbarem Sauerstoff hergestellt. War zu viel Natriumsuperoxyd vorhanden, so findet keine durch die ganze Masse gehende Entzündung statt, wurde zu wenig angewandt, so verläuft die Reaktion zu stark. Ist die Reaktionsmasse nach der Entzündung völlig durchgeschmolzen, so ist die Verbrennung in allen Fällen gelungen, auch dann, wenn nach dem Lösen geringe Spuren von Kohle zurückbleiben. Bei arsen- und phosphorhaltigen Körpern wendet man die halbe Menge der nach obigem Schema berechneten Menge Natriumsuperoxyd mehr an.

## 2. Die Vorbereitung zur Fällung.

Nachdem man den Tiegel wenige Minuten hat erkalten lassen, legt man ihn in das in der Schale befindliche Wasser und bedeckt diese schnell mit einem Uhrglas. Unter Entweichen des überschüssigen Sauerstoffes geht das Reaktionsprodukt in Lösung, die nach dem Entfernen des Tiegels und Nagels unter Waschen durch das aus dem Tiegel stammende Eisenoxydhydrat getrübt ist.

a) Schwefelbestimmung. Für die Schwefelbestimmung wird mit Salzsäure angesäuert, wobei der Eisenniederschlag in Lösung geht, und nach dem Entfernen eventueller Kohlepartikelchen durch Filtrieren mit Chlorbarium gefällt.

b) Halogenbestimmung. Bei der Oxydation bildet sich außer Halogenwasserstoff auch Halogensäure, die zu ersterem reduziert

---

<sup>1)</sup> Abbildung vergl. diese Berichte **36**, 4245 [1903]. Die Firma F. Köhler, Leipzig, Josephinenstr. 35, versendet die Tiegel zum Preise von 2.50 Mk.

werden muß. Zu diesem Zweck gibt man zur alkalischen Lösung 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumsulfit oder -bisulfit <sup>1)</sup> und so viel verdünnte Schwefelsäure, bis der Eisenniederschlag verschwunden ist. Dann erwärmt man im bedeckten Becherglas bis zum Verschwinden der schwefligen Säure, gibt noch 3 ccm konz. Salpetersäure hinzu, die schwefelsaures Silber in Lösung hält, und fällt mit Silbernitrat. Das Halogensilber bringt man am besten im Gooch-Tiegel zur Wägung.

c) Arsen- und Phosphorbestimmung. Da Arsen und Phosphor in alkalischer Lösung gefällt werden müssen, wirkt das aus dem Tiegel stammende Eisen erschwerend. Man bedient sich deshalb besser eines Silbertiegels, wozu man auch einen gewöhnlichen Laboratoriumstiegel anwenden kann, den man bei der Verbrennung schräg aufstellt. Die Lösung wird zuerst mit Salzsäure angesäuert, filtriert, um Kohleteile zu entfernen, dann mit Ammoniak versetzt und mit Magnesia-Mischung gefällt.

Die im Vorstehenden angegebenen Analysen stammen von den HHrn. Prof. Pschorr (10—15, 18—20), Dr. Lockemann (16), Möhrke (8—10), Glud (1—3) und Seib (4—7). Allen diesen Herren sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Charlottenburg, 24. November 1908.

### 366. K. Fries und G. Finck<sup>2)</sup>:

#### Über Homologe des Cumaranon und ihre Abkömmlinge.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1908.)

Trotzdem das Studium des Cumaranon, dem Sauerstoffisologen<sup>3)</sup> des Indoxyls und des Oxy-thionaphthens, nach verschiedenen Richtungen hin manches von Interesse bietet, ist es bisher doch nur selten der Gegenstand eingehenderer Untersuchungen gewesen, und über seine Beziehungen zu indigoiden Verbindungen liegen nur zwei kurze

<sup>1)</sup> Ich mache, den Anfragen einiger Interessenten gerecht werdend, darauf aufmerksam, daß diese von Kahlbaum bezogenen Reagenzien praktisch halogenfrei sind. Das Natriumsuperoxyd dieser Firma enthält auch keine wägbaren Mengen von Schwefel, Arsen, Phosphor oder Halogenen.

<sup>2)</sup> Dissertation Marburg 1908.

<sup>3)</sup> Wir benutzten diese Bezeichnungsweise, die unseres Wissens zuerst von H. Decker gebraucht wurde, weil wir sie bequem und eindeutig finden.