

0.1431 g Sbst.: 0.3235 g CO₂, 0.1332 g H₂O.

C₆H₁₂O₂ (116.13). Ber. C 62.03, H 10.42.

Gef. » 61.67, » 10.42.

$$d_4^{16} = 0.9291 \quad n_D^{16} = 1.4110.$$

Das Studium der γ -Oxy-aldehyde soll fortgesetzt und auch auf andere Vertreter dieser Körperklasse ausgedehnt werden.

122. F. Arndt: Aufarbeitung von Jodrückständen.

(Eingegangen am 7. April 1919.)

Da bei der gegenwärtigen Jodknappheit die Wiedergewinnung des Jods aus großen Mengen mehr oder weniger verdünnter Jod-Jodidlösung wohl in den meisten chemischen Instituten zu einer häufig auszuführenden Operation geworden ist, so wird vielleicht manchem das folgende Verfahren willkommen sein, welches unter Benutzung altbekannter Reaktionen eine bequeme und billige Isolierung des Jods ermöglicht, aber anscheinend bisher nicht angewandt worden ist. Als Oxydationsmittel verbraucht wird dabei im wesentlichen nur die dem vorhandenen Jodid äquivalente Menge gasförmigen Sauerstoffs, der ja wohl auch heute überall bequem und billig zur Verfügung steht. Als Überträger dient eine kleine Menge von Stickoxyden, die man durch Zusatz von ein wenig Nitrit zu der angesäuerten Flüssigkeit erzeugt. Man verfährt wie folgt:

Eine große Flasche ist durch einen durchbohrten Gummistopfen verschließbar, durch den fast bis auf den Boden ein Gaseinleitungsrohr führt, welches mit dem Einleitungsrohr einer leeren Waschflasche durch einen nicht zu kurzen Schlauch verbunden wird; das andere Rohr der Waschflasche wird an den Gasometer, in den man den Bomben-Sauerstoff umzufüllen hat, angeschlossen. Die Jodrückstand-Lösung wird in die Flasche gebracht, welche sie nicht mehr als zur Hälfte füllen soll, mit roher konzentrierter Schwefelsäure angesäuert, der Gasraum der Flasche bei locker aufliegendem Stopfen mit Sauerstoff gefüllt, dann der Gasometerbahn geschlossen und ein wenig Nitritlösung in die Flasche gegossen, bis der Gasraum intensiv rot gefärbt ist. Dann drückt man den Stopfen fest ein und öffnet den Gasometerbahn. Sofort oder nach ganz leichtem Umschwenken tritt der Sauerstoff lebhaft in die geschlossene Flasche ein. Man schüttelt nun, zuerst vorsichtig, dann kräftig und dauernd. Dabei fühlt man, wie der Sauerstoff weiterhin stürmisch eingesogen wird.

Von Zeit zu Zeit unterbricht man das Schütteln und überzeugt sich, ob noch Sauerstoff lebhaft eintritt und der Gasraum noch rot gefärbt ist. Ist das nicht der Fall, so kann dies an der Ansammlung indifferenten Gase liegen (herrührend vom Stickstoffgehalt des angewandten Sauerstoffs oder von weitergehender Reduktion je eines kleinen Teils der Stickoxyde zu N_2O oder N_2). Man lüftet dann den Stopfen einen Augenblick: wird hierdurch die NO_2 -Bildung und Sauerstoff-Aufnahme nicht wiederhergestellt, so fügt man nach Schließung des Hahnes noch ein wenig Nitritlösung hinzu und verfährt wie vorher. Bei zu plötzlichem Beginnen oder Aufhören des Schüttelns kann infolge von vorübergehender Drucksteigerung etwas Flüssigkeit in die Waschflasche zurücksteigen; der gleich wieder einsetzende Sauerstoffstrom treibt sie dann wieder zurück. Die Beendigung der Oxydation erkennt man daran, daß die Flüssigkeit die Wände der Flasche nicht mehr gelb färbt, sowie am Aufhören der Sauerstoff-Aufnahme. Nach Absetzen des krystallinischen Jodniederschlags überzeugt man sich durch Zusatz einiger Tropfen Nitritlösung von der Vollständigkeit der Jodausscheidung. Dann dekantiert man die Flüssigkeit (die pro Liter nur etwa $\frac{1}{2}$ g Jod enthält) ab, bringt den schweren Jodniederschlag in einen Rundkolben und verarbeitet in der Flasche die nächste Portion in der gleichen Weise, bis man alles Jod im Rundkolben hat.

Ein mäßiger Gehalt der Jodrückstand-Flüssigkeit an gelöstem Äther scheint vorteilhaft zu sein, da der Jodniederschlag dann kompakter und leichter dekantierbar ausfällt. Bei reichlicherem Gehalt an gelöstem Äther scheiden sich Jod und Äther gemeinsam als schwere Flüssigkeit am Boden ab. Man bläst dann durch die im Rundkolben vereinigten Mengen Luft hindurch.

Die Anwendung einer Schüttelmaschine dürfte sich nur bei größerer Jodid-Konzentration lohnen, da andernfalls, z. B. bei den Rückständen der Jodometrie, die Jodausscheidung in wenigen Minuten beendet ist.

Aus dem Rundkolben wird das Jod mit Wasserdampf übergetrieben. Man verwendet keinen Kühler, sondern leitet das Wasserdampf-Joddampf-Gemisch direkt in die Mitte eines verkorkten großen Erlenmeyer-Kolbens, der, anfangs durch einen Bindfaden niedergehalten, in einem wasserdurchströmten Henkeltopf steht. Eine zweite Bohrung des Stopfens trägt ein etwa $\frac{1}{2}$ m langes und 1 cm weites Steigrohr. Man erhält das übergegangene Jod als kompakte Masse an den Wänden, von denen es sich bei Schütteln und Küßeln leicht ablöst. Es wird mit einem Glasstab zerbrochen und unter Anpressen abgesaugt.

Das so erhaltene Jod hält beträchtliche Wassermengen mit einer Zähigkeit fest, die wohl nur durch Einhüllung von Wasserteilchen

durch Jodkristalle erklärlich ist. Selbst tagelanges Stehen im Vakuum-Exsiccator führt nicht zur Trocknung. Eine schnelle und sichere Trocknung erreicht man auf folgenden Wegen: Das Jod wird gepulvert, auf den Boden einer ausgußlosen Porzellanschale ausgebreitet und unter Bedeckung mit einem großen Uhrglase auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Das Uhrglas beschlägt sich mit Wasser und etwas Jod, es wird alle paar Minuten ausgewechselt und in ein Becherglas abgespült, abgetrocknet und so fortgeföhren, bis man einen beim Abspülen fiberall festhaftenden Jodanflug erhält. Dann ist das Jod in der Schale trocken; die geringen in das Becherglas gespülten Mengen können wieder abgesaugt werden. — Oder man bringt das gepulverte feuchte Jod in den unteren Teil eines sauberen Vakuum-Exsiccators, während man in den oberen eine große Schale mit Chlorcalcium stellt, evakuiert und stellt den Exsiccator auf eine auf der Dampfheizung liegende Metallplatte oder mit dem unteren Teil in Wasser, das man allmählich auf 50—70° erwärmt und bei dieser Temperatur beläßt. Man kann an den Exsiccatorwänden leicht erkennen, ob noch Wasser vorhanden ist.

Das auf beide Weisen erhaltene Jod kann als völlig rein und trocken gelten. Will man ganz sicher gehen, so kann man es noch sublimieren. Man bringt es dafür in ein großes Becherglas, das auf einem mit Asbestpapier bedeckten Drahtnetz steht, und montiert einen mit Kühlwasser durchströmten Kjeldahl-Kolben, der den Querschnitt des Becherglases fast ausfüllt, einige Zentimeter über das Jod; die Wasserschläuche seien lang genug, um ein freies Hantieren mit dem Kolben zu ermöglichen. Erscheint beim Erhitzen des Jods zuerst noch ein Wasseranflug an dem Kolben, so wird dieser wie oben hinuntergespült und der Kolben abgetrocknet und wieder hineingehängt. Von dem Augenblick an, wo man an dem Kolben eine Jodkruste erhält, die beim Bearbeiten mit dem Glasstab nicht mehr an der Kolbenwand entlang gleitet, ist man sicher, ein völlig trocknes Sublimat zu erhalten. Man erhitzt nun jedesmal, bis man eine $\frac{1}{2}$ bis 1 cm dicke Jodkruste erhalten hat, sticht diese unter Auflegung des Kolbens auf ein Uhrglas mit einem zugespitzten Glasstab herunter und fährt dann mit dem Sublimieren fort. (Während des Erhitzens sei das Becherglas mit zwei Stücken Asbestpappe, mit halbkreisförmigen Einschnitten für den Kolbenhals, bedeckt. Gegen Schluß ist vorsichtig zu erhitzen, da das Becherglas sonst leicht springt.)

Wenn die aufzuarbeitende Lösung frei von höhermolekularen organischen Substanzen (Stärke!) ist, so kann man unter Weglassung

der Wasserdampf-Destillation das ausgeschiedene Jod absaugen und direkt in der beschriebenen Weise trocknen und sublimieren.

Die Ausführung der Jodabscheidung durch Praktikanten hat auch insofern didaktischen Wert, als das Verfahren die Überträgerrolle von Stickoxyden in besonders augenfälliger Weise zeigt.

Breslau, Chemisches Universitäts-Institut.

123. W. Dieckmann und Albin Hardt:

Über die Spaltung saurer Salze in Neutralsalze und freie Säuren in wäßrigen Lösungen.

[Mitt. aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 5. April 1919.)

In einer Mitteilung gleichen Titels haben H. Thoms und Th. Sabalitschka¹⁾ vor einiger Zeit über die Beobachtung berichtet, daß organische Dicarbonsäuren wie Camphersäure, Isocamphersäure, Phthalsäure und Isophthalsäure aus der wäßrigen Lösung ihrer sauren Salze beim Ausschütteln mit Äther extrahiert werden, und daß somit die sauren Salze dieser Säuren in wäßriger Lösung eine Spaltung erfahren unter Bildung von Neutralsalz und freier Säure. Ähnliche Beobachtungen, die der eine von uns vor längerer Zeit gemeinsam mit Th. Jenner²⁾ gemacht hat, ließen erkennen, daß das Verhalten der sauren Salze in wäßriger Lösung abhängig ist von dem Verhältnis der 1. und 2. Dissoziationskonstante ($k_1 : k_2$) der Säuren. Sie wurden nicht weiter verfolgt, da schon kurz vorher Mc Coy³⁾ gezeigt hatte, daß sich diese Erscheinung, die sich als notwendige Folgerung aus den Gesetzen des Ionengleichgewichts ergibt, bei quantitativer Verfolgung zur Bestimmung des Konstantenverhältnisses ($k_1 : k_2$) verwerten läßt.

Nach Ostwald verläuft die Ionisierung der Dicarbonsäuren in zwei Stufen im Sinne der Gleichgewichtsreaktionen $\text{SH}_2 \rightleftharpoons \text{SH}' + \text{H}'$ und $\text{SH}' \rightleftharpoons \text{S}'' + \text{H}'$, wo SH_2 , SH' , S'' und H' die Konzentrationen der undissoziierten Säure, des einwertigen resp. zweiwertigen Säureions und des Wasserstoffions bedeuten. Daraus ergeben sich die erste und zweite Dissoziationskonstante (k_1 und k_2) der Säure

$$k_1 = \frac{\text{SH}' \cdot \text{H}'}{\text{SH}_2} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{\text{S}'' \cdot \text{H}'}{\text{SH}'} \quad \text{und somit} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\text{SH}'^2}{\text{SH}_2 \cdot \text{S}''} \quad (1)$$

oder, da $\text{SH}' = \alpha_1 \cdot \text{SMeH}$ und $\text{S}'' = \alpha_2 \cdot \text{SMe}_2$, wenn α_1 den Disso-

¹⁾ B. 50, 1227 [1917]; vergl. auch Sabalitschka, B. 52, 567 [1919].

²⁾ Th. Jenner, Diss. München [1909]. ³⁾ Am. Soc. 30, 688 [1908].