

wandte¹³⁾, trotzdem z. B. der Aschengehalt beider der Menge nach derselbe war (5%).

Die erhaltene, ungefähr 0.1-proz. Lösung des hochaktiven Materials war wasserklar, hielt sich aber sehr schlecht¹⁴⁾ und ließ schon nach wenigen Tagen unter starkem Nachlassen der Aktivität einen Niederschlag fallen.

Zu erwähnen bleibt noch, daß das Ferment sehr langsam wanderte, so daß eine elektroosmotische Reinigung bei neutraler Reaktion viele Tage dauerte. Toluol oder ein anderes Konservierungsmittel bei den Reinigungen zuzusetzen, ist mindestens bei der ersten, solange größere Stromstärken erreicht werden, überflüssig, da der Stromdurchgang selbst genügend desinfiziert.

Bei einem Teil der oben beschriebenen Versuche hatte ich mich der Unterstützung durch Hrn. G. Maas zu erfreuen.

Münster i. Westf., den 15. März 1924.

150. Arthur Franz und Hermann Lutze:

Eine neue Kohlenstoff-Bestimmung auf nassem Wege.

[Aus d. Organ. Abteil. d. Zentrallaboratoriums Premnitz (Westhavelland: der Köln-Rottweil-Aktiengesellschaft.)

(Eingegangen am 28. März 1924.)

Es sind einige Stoffe bekannt geworden, bei denen die Verbrennung nach Liebig versagte; für diese kann die C-Bestimmung auf nassem Wege nach Messinger¹⁾ mittels Dichromats und Schwefelsäure ausgeführt werden, wengleich hierbei auf die Bestimmung des Wasserstoffs verzichtet werden muß. Diese Einschränkung hat jedoch nur für die rein wissenschaftliche Analyse Bedeutung. Denn in der praktischen Analyse begnügt man sich meistens mit der Bestimmung eines Teiles des zu untersuchenden Stoffes, besonders dann, wenn es sich um Ermittlung des Reinheitsgrades oder der Konzentration einer Lösung handelt. Für derartige Untersuchungen organischer Stoffe würde eine Bestimmung des Kohlenstoffs vollständig ausreichen, und diese könnte nach dem Messingerschen Verfahren oder nach einer seiner späteren Abwandlungen¹⁾ gemacht werden, wenn nicht dieses Verfahren wegen teilweiser Bildung von Kohlenoxyd eine sehr umständliche Apparatur und weiterhin eine sehr sorgfältige Überwachung des chemischen Vorganges verlangte.

Ein sehr einfaches und billiges Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff auf nassem Wege, das auch an Forschungsstätten recht nützlich werden kann, läßt sich für wasserlösliche organische Stoffe auf die Beobachtung gründen, daß solche Stoffe beim Erwärmen ihrer verd. wäßrigen Lösungen mit Persulfat — es wurde immer mit dem Kaliumsalz gearbeitet — quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert werden.

Zur Ausführung der Analyse dient ein einfacher Apparat, der nach der folgenden Beschreibung leicht zusammengestellt werden kann. Ein kurz- und weithalsiges Rundkölbchen von 100–150 ccm Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Gummi-

¹³⁾ l. c. ¹⁴⁾ p_H war ca. 6.5.

¹⁾ Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl., 1921, Bd. 1, S. 40.

stopfen verschlossen; durch die eine Bohrung geht ein Luftzuführungsrohr, das etwa 1 cm über dem Kolbenboden endet; in die andere ist das untere Ende eines kleinen, kurzen Kühlers (10 cm Mantellänge) so eingesetzt, daß kein schädlicher Raum entsteht. Das obere Ende des Seelenrohres des Kühlers ist rechtwinklig umgebogen und wird mittels eines Gummistopfens mit einem Chlorcalciumrohr (20–25 cm langes Stück Verbrennungsrohr) verbunden, dessen Füllung kein Kohlendioxyd aufnehmen darf. An das Trockenrohr schließt sich der Absorptionsapparat (Kali- oder Natronkalkapparat) und ein weiteres Chlorcalciumrohr als Schutzrohr. Der Gummistopfen auf dem Kölbchen kann durch Glasschliff ersetzt werden.

Die zur Überführung des Kohlendioxyds in den Absorptionsapparat dienende Luft wird vor dem Eintritt in den Apparat in bekannter Weise von Kohlendioxyd befreit. Soll die Luft aus einem Gasbehälter in den Apparat gedrückt werden, so kann man gleich bei Beginn der Analyse einen der Leistungsfähigkeit des Absorptionsapparates angemessenen Luftstrom anstellen. Muß man aber den Luftstrom durch Ansaugen hervorrufen, so schaltet man zweckmäßig zwischen Luftpumpe und Apparat eine große leere Flasche als Druckausgleicher und läßt die Luft erst nach Beendigung des Heizens durch den Apparat gehen; während des Heizens ist der Apparat am hinteren Ende, aber vor dem Luftreiniger, luftdicht zu verschließen.

Die abgewogene Analysensubstanz wird in das Rundkölbchen gebracht, das dann etwa zur Hälfte mit Wasser gefüllt wird; nachdem das grob gewogene Persulfat hineingegeben worden ist, hängt man das Kölbchen an den Gummistopfen, legt den Kaliapparat vor, regelt den Luftstrom und erhitzt nun das Kölbchen mit einer so kleinen, vor Zug geschützten Flamme, daß der Inhalt des Kölbchens in etwa 10 Min. auf 70–80° erwärmt wird. Während des Steigens der Temperatur löst sich das Persulfat allmählich auf, und bald beginnt Gasentwicklung in der Flüssigkeit. Nach den bisherigen Erfahrungen ist die Oxydation in 10–15 Min. beendet, so daß die einzelne Bestimmung, da noch einige Zeit Luft durchgeleitet werden muß, ohne Wägungen etwa 20–25 Min. beansprucht.

Die Menge des Persulfats soll etwa das Dreifache der theoretisch notwendigen Menge betragen, ein größerer Überschuß ist zulässig. Da das Persulfat in der heißen wäßrigen Lösung allmählich nach der Gleichung $K_2S_2O_8 + H_2O = 2KHSO_4 + O$ zerfällt, ist es nicht zu empfehlen, zu stark zu erhitzen, da hierdurch nur das Oxydationsmittel zerstört wird. Der nach dieser Gleichung frei werdende Sauerstoff ist dieselbe Menge, die für die Oxydation zur Verfügung steht; es ist also für jedes benötigte Sauerstoffatom 1 Mol. Persulfat anzuwenden. Aus der Gleichung geht auch hervor, daß mit zunehmender Reduktion des Persulfats die Lösung saurer wird; ist nun die Lösung von Anfang an ziemlich stark sauer — was jedoch nur Bedeutung hat, wenn wegen sehr geringer Konzentration der organischen Substanz eine sehr große Einwaage genommen werden muß —, so kann die Säurekonzentration so hoch werden, daß aus dem Persulfat Ozon entwickelt wird, das die Kautschukverbindungen des Apparates zerstört. Hieraus folgt die Lehre, stark saure Lösungen abzustumpfen. Basische Eigenschaften des organischen Stoffes stören nicht; dagegen ist es ratsam, anwesende anorganische Basen stets zu neutralisieren, auch wenn dies nur notwendig ist, falls ihre Menge die Neutralisationswirkung des entstehenden Disulfats übersteigt.

Das bei der Analyse benutzte Wasser muß frei von Carbonaten und organischen Stoffen sein, was durch Blindversuche festzustellen ist. Geeignetes Wasser erhält man durch die bekannte Behandlung mit Permanganat; es liegt aber nahe, das zu verwendende Wasser durch Destillation über Persulfat zu reinigen. Jedenfalls ist zu empfehlen, das jeweils benutzte Wasser zu sammeln und, da stets überschüssiges Persulfat bleibt, durch eine Destillation zu reinigen, die keine besondere Aufwendung von Chemikalien erfordert.

Eine Störung der Analyse ist bisher nur in Gegenwart von Halogenen beobachtet worden. In solchen Fällen muß zwischen Kühler und Trockner eine Vorrichtung eingeschaltet werden, in welcher die vom Gasstrom mitgeführten Halogene zurückgehalten werden; man kann das Gas beispielsweise mit einer Brechweinstein-Lösung waschen oder über schwach erhitztes Silber leiten.

Nebenbei sei erwähnt, daß das Verfahren in einigen Fällen auch auf Stoffe angewendet werden konnte, die, wie z. B. Zellstoff, in Wasser unlöslich sind. Solche Analysen dauern aber recht lange und müssen, um die Zersetzung des Persulfats möglichst hintanzuhalten, sehr vorsichtig geleitet werden.

Schließlich mögen noch einige ausgewählte Beleganalysen wiedergegeben sein, die die außerordentlich starke Oxydationswirkung des Persulfats erkennen lassen und zugleich eine Vorstellung von dem Anwendungsbereich und dem Genauigkeitsgrad des neuen Verfahrens geben sollen.

Natriumacetat. 0.1020, 0.0826 g Sbst.: 0.1091, 0.0881 g CO₂.

C₂H₃O₂Na (82). Ber. C 29.27. Gef. C 29.18, 29.10.

Adipinsäure. 0.0420, 0.0424 g Sbst.: 0.0761, 0.0765 g CO₂.

C₆H₁₀O₄ (146.1). Ber. C 49.30. Gef. C 49.43, 49.22.

Natrium-benzolsulfonat. 0.0472 g Sbst.: 0.0689 g CO₂.

C₆H₅O₃SNa (180.1). Ber. C 39.99. Gef. C 39.82.

Glycerin-Lösung. 0.7316, 0.4843, 0.5436 g Sbst.: 0.0776, 0.0520, 0.0569 g CO₂.

Gef. C 2.89, 2.93, 2.85, im Mittel 2.89, entspr. 7.55 % Glycerin.

Stärke-Lösung. 0.5120, 1.1632 g Sbst.: 0.0368, 0.0836 g CO₂.

Gef. C 1.96, 1.96, entspr. 4.38 % Stärke.

1.66-proz. Gelatine-Lösung. 1.8633, 1.7720 g Sbst.: 0.0570, 0.0539 g CO₂.

Gef. C 0.83, 0.83 bzw. 1.66 % Gelatine, da Gelatine im Mittel 50.0 % C²⁾ enthält.

Wir danken der Leitung des Werkes Premnitz für die Genehmigung der Veröffentlichung dieser Mitteilung und Frl. H. Bollhagen für erfolgreiche Unterstützung bei der Ausführung eines Teiles der Analysen.

151. Heinrich Walbaum und Anton Rosenthal: Über das Eichenmoosöl.

[Aus d. Laborat. von Schimmel & Co., Miltitz b. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1924.)

Von der chemischen Zusammensetzung der riechenden Bestandteile des Eichenmoos-Extraktes war bisher wenig bekannt¹⁾. In der Literatur findet sich nur eine Mitteilung von E. Deaux²⁾, nach welcher M. Gattefossé gefunden habe, daß die Riechstoffe des Eichenmooses hauptsächlich

²⁾ Abderhalden, Biochem. Handlexikon 1911, Bd. 4, S. 181.

¹⁾ Unsere Untersuchung der in *Evernia prunastri* vorkommenden Riechstoffe war bereits im Dezember 1922 in vorliegender Form zum Abschluß gelangt. Die Veröffentlichung sollte erst nach weiterer Durcharbeitung der Aufgabe stattfinden. Da aber inzwischen auch von anderer Seite, vergl. z. B. A. St. Pfau: Über die Konstitution des Sparassols, B. 57, 468 [1924], eine Untersuchung des Eichenmoos-Extraktes erschienen ist, so sehen wir uns veranlaßt, unsere bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzuteilen.

²⁾ E. Deaux, Chef de Culture à l'École d'Agriculture d'Ecully, La mousse de chène, Parfumerie moderne 4, 6 [1911].