

jodprodukt erhalten wird, steht hierzu nicht im Widerspruch, denn Cousin¹⁰⁾ hat gezeigt, daß Tetrajod-pyrrol (Jodol) bei der Einwirkung von Salpetersäure ein Gemisch von Trijod-nitro-pyrrol¹⁾ und Dijod-dinitro-pyrrol liefert.

Außer den im Voranstehenden beschriebenen Pyrrol-Derivaten haben wir auch die α -Pyrrol-carbonsäure und ihren Äthylester untersucht; die betreffenden Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluß gebracht.

14. Hans Schmalfuß und Hans Werner: Ein empfindlicher qualitativer Sauerstoff-Nachweis mit Pyrogallol und Kalilauge.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 5. November 1924.)

Nicht jeder mag oder kann sich, namentlich im Winter, Raupen-Ferment beschaffen. Auch wird es manchem an *l*- β -[3,4-Dioxy-phenyl]- α -amino-propionsäure fehlen, um im Bedarfsfalle ohne Verzögerung kleine Mengen Sauerstoffs nachweisen¹⁾ zu können. Deshalb arbeiteten wir einen weiteren qualitativen Nachweis für Sauerstoff aus, für den nur leicht zugängliche Stoffe nötig sind. Wir gründeten diesen Nachweis auf die bekannte Erscheinung, daß Pyrogallol bei Gegenwart von Sauerstoff mit Alkali eine tiefbraune Lösung ergibt.

Versuch: In ein Reagensglas wird 1 ccm ausgekochtes, kaltes Toluol gebracht. Dann werden 2 ccm ausgekochte, kalte Kalilauge (spez. Gew. = 1.050) und dann 1 ccm ausgekochte, kalte Pyrogallol-Lösung (0.20 g reinstes Pyrogallol in 1.40 g Wasser) mit Hilfe von Pipetten unter das Toluol gebracht. Dann entsteht unter dem Toluol eine praktisch farblose Pyrogallol-Kali-Lösung. Schüttelt man nun das Reagensglas, so färbt sich die Lösung durch den Luft-Sauerstoff prachttvoll blauviolett, später braun.

Wie wir fanden, sind nur äußerst geringe Mengen Sauerstoffs nötig, um diese Färbungen hervorzurufen. So konnten wir unter geeigneten Bedingungen eine Sauerstoffmenge von 0.020 ccm in 250 ccm Stickstoff (= 0.008 Volum-Proz. Sauerstoff) leicht in 2 Min. nachweisen.

Diese Methode ist also wesentlich empfindlicher als unsere Ferment-Methode. Für manche Untersuchungen wird sie sogar zu empfindlich sein.

Die Pyrogallol-Methode läßt sich auch dazu verwenden, sicher und schnell festzustellen, ob Vakuum-Apparate dicht sind. Denn die Empfindlichkeit des „Pyrogallol-Kalis“ gegenüber Sauerstoff ist so groß, daß noch Undichtigkeiten erkannt werden können, die sich mit den üblichen Methoden schwer oder nicht mehr nachweisen lassen.

In vielen Fällen wird sich sowohl die Pyrogallol-Methode wie auch die Ferment-Methode zum Nachweis von Sauerstoff verwenden lassen. In anderen Fällen wiederum wird bald die eine, bald die andere Methode den Vorzug verdienen. So kann z. B. von den beiden Nachweisen nur der mit Pyrogallol angewandt werden, wenn Ammoniak zugegen ist, hingegen bei Gegenwart von Kohlendioxyd nur die Ferment-Methode.

Wir prüften die Pyrogallol-Methode im Vakuum und in folgenden Gasen:

1. N_2 , H_2 , C_2H_2 , CO, N_2O , NO, NH_3 ; 2. CO_2 , SO_2 , H_2S , HCN, $(CN)_2$, Cl_2 , Br_2 .

¹⁰⁾ Journ. Pharm. Chim. [6] 13, 269.

¹⁾ Hans Schmalfuß: Über einen einfachen, empfindlichen Nachweis des Sauerstoffs auf biochemischem Wege. B. 56, 1855 [1923]; Umschau 1924, 96, und Fermentforschung 8, 13 [1924].

Die unter 2 aufgeführten Gase stören die Reaktion. Sie müssen also vor der Prüfung auf Sauerstoff entfernt werden.

Prüfung eines Gasgemisches auf Sauerstoff.

Um den Sauerstoff-Nachweis auszuführen, braucht man ein Gaszuleitungs- und ein Gasableitungsrohr, ein Schälchen für Pyrogallol und einen verschiebbaren Glaspstempel. (Mit diesem soll später die Glaskugel zertrümmert werden, die das zu prüfende Gasgemisch enthält. Natürlich kann das Gas auch statt dessen eingeleitet werden.) Wir vereinigten all diese Apparateile zu einem einzigen, den man sich leicht selbst herstellen kann (siehe Fig. 1). Wir nennen ihn kurz „Glaspilz“ wegen seiner pilzähnlichen Gestalt und seines gewölbten Hutes. Dieser Glaspilz wird leicht verschiebbar so in einem Kautschukstopfen befestigt, daß ein völlig gasdichter Verschuß gewährleistet ist. Alle Verbindungen zwischen Kautschuk und Glas werden zweckmäßig mit Glycerin gut gedichtet.

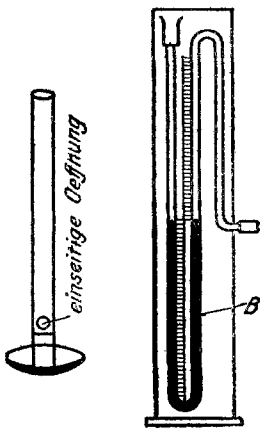


Fig. 1.

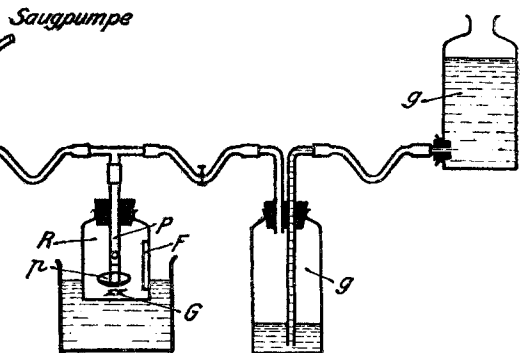


Fig. 2.

Auf den Boden des Reaktionsgefäßes R (siehe Fig. 2) bringt man $\frac{1}{2}$ ccm Wasser und die Glaskugel G, die das zu prüfende Gasgemenge enthält. Dann heftet man ein Stück Filtrierpapier F an die Innenwand des Gefäßes, indem man es dort mit Kalilauge (spez. Gew. = 1.050) benetzt. Hierzu soll nur so viel Kalilauge²⁾ verwandt werden, daß sie sich gerade noch im Papier hält, ohne an der Gefäßwand herabzulaufen. Dann schüttet man auf die Hut-Innenseite des Glaspilzes etwas reinstes Pyrogallol, das man mit wenig Wasser benetzt (0.4 g Pyrogallol + 0.26 g Wasser), damit nicht vorzeitig etwas verstaube, und verschließt das Reaktionsgefäß. Jetzt taucht man das Gefäß in Wasser von 20° C und evakuiert es, bis der Luft-Sauerstoff durch den sich bildenden Wasserdampf aus dem Gefäß gerade verdrängt ist (etwa 2 Min., bis auf etwa 12 mm). Dann unterbricht man die Verbindung zur Pumpe mit Hilfe einer Klemmschraube. Durch schnelles Kippen des Gefäßes schüttet man etwas Pyrogallol-Aufschlammung p auf das mit Kalilauge getränkte Filtrierpapierstück F und verschiebt noch einmal probeweise den Glaspilz P.

Dann kann man eins der indifferenten Gase aus einem mit „Pyrogallol-Kali“ beschickten Gasometer g einströmen lassen (bis das Barometer B den normalen Druck anzeigt) oder auch im Vakuum weiterarbeiten. Nach 10 Min. darf der Pyrogallol-Kali-Streifen höchstens schwach rosa gefärbt sein.

²⁾ Carbonat gibt die Reaktion nur unvollkommen, deshalb muß flott gearbeitet werden.

Nun läßt man das zu prüfende Gas auf den Streifen einwirken. Dieser färbt sich schnell blaviolett, dann hellbraun, schließlich, bei höheren Konzentrationen, dunkelbraun. Ist der Streifen nach 2 Min. aber noch schwach rosa gefärbt, so überschreitet die Sauerstoff-Konzentration nicht 0.008 Vol.-Proz.

Besondere Erscheinungen bei der Einwirkung von SO_2 und HCN werden noch untersucht.

15. Robert Schwarz und Ernst Menner: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (II).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 11. November 1924.)

Nachdem in der ersten Untersuchung¹⁾ gezeigt worden war, daß durch Zersetzung krystallisierter Alkalisilicate mit starker Schwefelsäure ein Weg zur Darstellung definierter Kieselsäuren gegeben ist, deren Existenz und Zusammensetzung in der Hauptsache durch Entwässerungskurven bewiesen wurde, soll nunmehr Näheres über die Reindarstellung, die Existenzbedingungen und die genetischen Beziehungen der einzelnen Säuren mitgeteilt werden.

Wie schon kurz angedeutet wurde, läßt sich durch eine Behandlung der rohen Präparate mit Alkohol und Äther das adsorbierte Wasser herausnehmen, ohne das Hydratwasser zu berühren. Wir erhielten so die Säuren mit einem dem theoretischen Wert angenäherten, stets etwas zu hohen Hydratwasser-Gehalt. In dem Bestreben, diese Werte zu verbessern, benützten wir bei weiteren Versuchen in Anlehnung an die Methode von Willstätter und Kraut²⁾ an Stelle des Alkohols ebenfalls wasserfreies Aceton als Trocknungsmittel. Bevor wir auf die Resultate dieses Teiles der Untersuchung eingehen, sei noch bemerkt, daß hierbei auch die Säure $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, im Folgenden stets als Granatsäure bezeichnet, deren Existenz durch den Gang der Entwässerungskurven der Metakieselsäure zu Tage trat, in den Bereich der Untersuchung einbezogen wurde. Diese Säure läßt sich in ganz analoger Weise wie die anderen Säuren aus ihrem Natriumsalz $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ darstellen. (Das Silicat wird durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Quarz und Soda im elektrischen Ofen bei ca. 1150° als Glas und durch nachträgliches, etwa 30-stdg. Erhitzen auf $700-800^\circ$ krystallin erhalten.)

Die aus ihren Natriumsalzen erhaltenen „Rohsäuren“ werden zur Entfernung des überschüssigen, absorbierten Wassers bei variierter Temperatur und Einwirkungsdauer mit mehrfach gewechseltem Aceton, dann mit Äther behandelt und schließlich im Vakuum oder, im Falle der Metakieselsäure, mittels Durchsaugens von Luft vom Rest der organischen Flüssigkeiten befreit. Das zurückbleibende Hydratwasser wird dann durch Bestimmung des Glühverlustes ermittelt.

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Sie zeigen Folgendes:

¹⁾ B. 57, 1477 [1924].

²⁾ B. 57, 1082 [1924].