

Bei Einwirkung von mineralischen und organischen Säuren bilden sich farbige Salze, welchen man nach dem Voraufgegangenen die Formel III geben kann, unter Ersatz des  $\overset{\vee}{-NH.OH}$  durch  $\overset{\vee}{-NH.X}$  ( $X =$  Anion der betreffenden Säure).

Das Chlorwasserstoffsalt wurde beispielsweise auf folgende Weise dargestellt: In eine alkoholische Lösung der Base wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Unter merkbarer Wärme-Abgabe ging die ursprünglich braune Lösung in eine intensiv rotviolette über. Aus der abfiltrierten und konzentrierten Lösung läßt sich das Chlorhydrat leicht durch absol. Äther fällen. Nach Reinigung durch wiederholtes Füllen erhält man ein blauschwarzes Pulver, welches leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Pyridin, aber unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther ist.

Die rötlich-violette alkohol. Lösung des Chlorhydrats verändert bei Einwirkung von Ätzlaugen und Ammoniak ihre Farbe und nimmt eine braune Färbung an, offenbar infolge entstehender freier Base. Bei erneutem Ansäuern erscheint wieder die ursprüngliche Farbe. Bei Reduktion in alkohol. Lösung durch Wasserstoff in statu nascendi verschwindet die Färbung, wahrscheinlich infolge Bildung der Leukoverbindung.

Ebenso wie das Produkt von Tschelinzeff<sup>8)</sup> und das von uns früher gewonnene HCl-Salz des Tetra- $\alpha$ -pyrryl-äthylenglykols, ist auch dieses Chlorhydrat sehr unbeständig und verliert allmählich den Chlorwasserstoff. Schon die kurz nach seiner Ausscheidung vorgenommenen Analysen ergaben einen zu kleinen Prozentgehalt an Chlor.

Hrn. Prof. T. N. Godnew spreche ich für seine Mitarbeit meinen aufrichtigsten Dank aus.

Iwanowo-Wosnessensk, Laborat. für Organ. Chemie d. Polytechn. Instituts.

### 345. Hans Werner: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, II.: Quantitative Bestimmung von Kolloiden mit Hilfe der Klärungs-Geschwindigkeit.

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

(Eingegangen am 9. August 1927.)

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß sich Stärke durch Schütteln in ähnlicher Weise inaktivieren läßt wie manche Fermente. Die Erscheinung der Schüttel-Inaktivierung läßt sich daher an einem einfachen Modell studieren, wenn es möglich ist, Stärke in Konzentrationen auch unter 0.0005% quantitativ sicher zu bestimmen. Derartige niedrige Stärke-Konzentrationen sprechen aber nicht einmal mehr auf Jodlösung au.

Es mußte also ein neuartiger Weg beschritten werden. Wie ich zeigte, ist eine Suspension dispergierter grober Teilchen in einer Salzlösung ein besonders feines Reagens auf Stärke und andere kolloid dispergierte Stoffe, z. B. Eiweiß. Dieses Reagens läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung verwenden. Denn die Klärungsgeschwindigkeit der Suspension ist unter geeigneten Bedingungen ein Maß für die Konzentration der kolloid dispergierten Stoffe.

<sup>8)</sup> l. c., S. 1211.

<sup>1)</sup> B. 60, 1040—1045 [1927].

## Arbeitsvorschrift:

1. Aufsuchen des geeigneten Konzentrationsgebietes: Um die Abhängigkeit der Höhe der nach einer bestimmten Zeit noch ungeklärten Schicht von der Konzentration des zu prüfenden Kolloids kennen zu lernen, setzt man zu je 20 ccm der Kolloid-Dispersion geometrisch abnehmender Konzentration je 10 ccm einer 9-proz. Suspension von Bolus alba<sup>2)</sup> in 5-molarer Natriumchlorid-Lösung. Je 25 ccm dieser Suspensionen bleiben nach gutem Durchmischen in kalibrierten Mischzylindern von 1.16 cm Durchmesser bei 20.0° im Thermostaten stehen. Nach 15 Min. werden die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten abgelesen. Dann wird die zugehörige Kurve gezeichnet, die z. B. für lösliche Stärke (Merck) die Form der Figur 1, für Ovalbumin (Kahlbaum) die Form der Figur 2 besitzt.

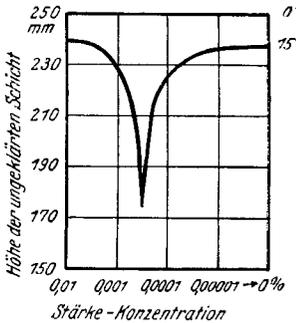


Fig. 1.

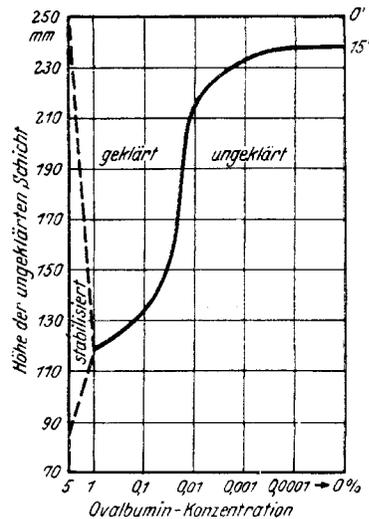


Fig. 2.

2. Aufstellen der Eichkurve: Nun wird der steilste Teil des rechten Kurvenschenkels zur Eichkurve ausgebaut, indem der gleiche Versuch, nur mit kleineren Intervallen, für das gewählte Gebiet wiederholt wird. Die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten werden von 15 zu 15 Min. registriert. Die zugehörigen Kurven haben für lösliche Stärke die Formen der Figur 3, für Ovalbumin die Formen der Figur 4.

3. Ausführen der Bestimmung selbst: Der gleiche Versuch wird nun mit 20 ccm der zu prüfenden Kolloid-Dispersion ausgeführt und die zugehörige Stärke-Konzentration aus der Eichkurve entnommen.

Voraussetzungen für diese Bestimmungen sind, daß die übrigen Faktoren, wie Temperatur, Konzentration der übrigen Stoffe<sup>3)</sup> und Größe der Bolus-Teilchen bei allen Bestimmungen gleich gehalten werden, und daß

<sup>2)</sup> Bolus-Pulver für medizinische Anwendung von Merck, spez. Gew. 2.50, dessen Teilchen-Durchmesser zwischen 5 und 50  $\mu$  schwankten. Statt des Bolus können auch andere Stoffe ähnlicher Teilchengröße verwendet werden.

<sup>3)</sup> Ein Vorteil dieser Methode ist, daß geringe Unterschiede im Elektrolyt-Gehalt infolge der an sich schon hohen Elektrolyt-Konzentration der zugesetzten Bolus-Suspension ohne wesentlichen Einfluß sind.

der zu bestimmende Stoff auch in der Vergleichslösung dieselbe Teilchengröße und Beschaffenheit besitzt wie in der Lösung, deren Gehalt bestimmt werden soll.

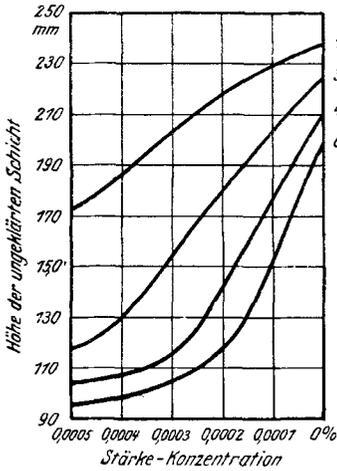


Fig. 3.

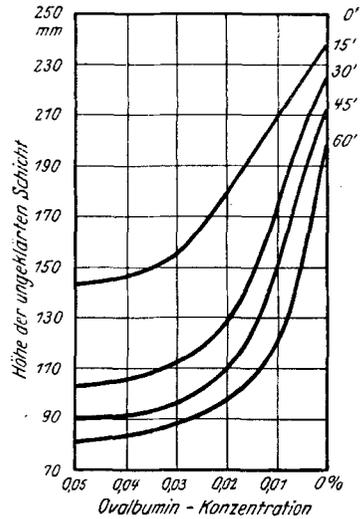


Fig. 4.

Der Meßbereich hängt von der Natur des Stoffes ab und läßt sich, wie im Abschnitt 1 der Arbeitsvorschrift gezeigt ist, leicht ermitteln.

Der Meßfehler ist gleich dem Ablesefehler und um so kleiner, je steiler der betreffende Kurventeil ist.

Beispiele:

1. Lösliche Stärke (Merck).

Höhe der ungeklärten Schichten (ursprüngliche Höhe 250 mm) nach:						
15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.			
233	215	196	178	} Dies entspricht nach der zugehörigen Eichkurve (Fig. 3) den Werten:		
172	119	105	97			
238	225	211	198			
193	138	112	102			
218	183	150	124			
nach 15 Min. (%)	30 Min. (%)	45 Min. (%)	60 Min. (%)	Mittelwert der letzten 3 Best. (%)	gegeben (%)	Fehler (%)
0.000055	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	—
0.0005	0.000475	0.00045	0.00046	0.00046	0.00045	+ 2
—	—	—	—	—	—	—
0.000355	0.000355	0.00033	0.000328	0.000338	0.000325	+ 4
0.0002	0.000185	0.000180	0.000175	—	0.000175	+ 3

## 2. Ovalbumin (Kahlbaum).

Höhe der ungeklärten Schichten (ursprüngliche Höhe 250 mm) nach:						
15 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.			
149	108	94	86	} Dies entspricht nach der zugehörigen Eichkurve (Fig. 4) den Werten:		
167	122	102	92			
203	163	136	114			
nach 15 Min. (%)	30 Min. (%)	45 Min. (%)	60 Min. (%)	Mittelwert der letzten 3 Best. (%)	gegeben (%)	Fehler (%)
0.036	0.036	0.035	0.035	0.0355	0.0375	-4.7
0.0245	0.023	0.025	0.025	0.0246	0.025	-1.6
0.012	0.012	0.0125	0.012	0.0121	0.0125	-3

## 346. A. Hantzsch:

## Über die Konstitution der homogenen Säuren.

(Eingegangen am 9. August 1927.)

Bekanntlich haben sich mit den Fortschritten der Chemie auch die Ansichten über die Natur der Säuren so verändert, daß im Wechsel der ihnen beigelegten Formeln auch der Wechsel der chemischen Theorien am deutlichsten zum Ausdruck kommt. Auf Grund ihrer einfachsten empirischen Definition als Verbindungen des Wasserstoffs, die bei dessen Substitution durch Metalle in Salze übergehen, sind — zunächst für die Sauerstoffsäuren — die bekannten Formeln der Radikaltheorie, der Typentheorie und sodann der Strukturtheorie abgeleitet worden. Nach der letzteren sind die „sauren“ Wasserstoffatome an ein einziges bestimmtes Sauerstoffatom in Form von Hydroxyl fixiert. Im gewissen Gegensatz hierzu sind die Säuren hierauf nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation zufolge ihres elektrochemischen Verhaltens definiert worden als Verbindungen, die in wäßriger Lösung als gemeinsames Kation H-Ion abspalten.

Der Widerspruch zwischen den Definitionen der Strukturchemie und der Dissoziationstheorie, daß die Säuren, obgleich sie strukturell Hydroxylverbindungen, z. B. von den Typen X.OH, OX.OH, O<sub>2</sub>X.OH und O<sub>3</sub>X.OH sind, dennoch als Elektrolyte in wäßriger Lösung in H-Ion und die Säure-Ionen XO', XO<sub>2</sub>', XO<sub>3</sub>' und XO<sub>4</sub>' dissoziieren, ist von Alfred Werner mit Hilfe seiner Koordinationslehre und des Begriffs der ionogenen Bindung durch seine Komplexformeln der Sauerstoffsäuren anscheinend gelöst worden, und zwar zu Gunsten der Dissoziationstheorie. Denn nach seinen wohl allgemein angenommenen Komplexformeln, z. B. [ClO<sub>4</sub>]H, [NO<sub>3</sub>]H, [SO<sub>4</sub>]H<sub>2</sub> usw., sind die Säuren Elektrolyte mit ionogen gebundenen Wasserstoffatomen, die in wäßriger Lösung in H-Ionen und komplexe Säure-Anionen zerfallen. So kommt also auch diese Theorie in ihren charakteristischen Formeln für die Säuren zum Ausdruck, und so ist nach dieser zur Zeit noch herrschenden Auffassung bekanntlich von Wilh. Ostwald versucht worden, die Stärke der Säuren oder ihren Aciditätsgrad zahlenmäßig durch Er-