

löslich in Äther und Alkohol. Trotz Farbenwechsels an der Luft zersetzt es sich nicht.

$\text{SnBr}_4, 2 \text{C}_9\text{H}_8\text{O}$. Ber. Sn 16.89, Br 45.54.
Gef. „ 16.94, 16.95, 16.94, „ 45.51, 45.49, 45.53.

C. Verbindungen mit Pyridin und Chinolin.

Pyridin-Hexabromostannat, $\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,

entsteht durch Vermengen von 1 Mol. Tetrabromid und 2 Mol. Pyridin in verd. Bromwasserstoffsäure. In der anfangs farblosen Lösung, welche durch Konzentrieren gelb wird, bilden sich gelbe Krystalle, die dem tetragonalen System angehören. Die Verbindung ist sehr beständig, löslich in Wasser und Alkohol beim Erwärmen.

$\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Sn 15.65, Br 63.23.
Gef. „ 15.74, 15.73, 15.75, „ 63.20, 63.19, 63.21.

Chinolin-Hexabromostannat, $\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ (Fig. 3),

erhält man auf demselben Wege wie die entsprechende Pyridin-Verbindung, doch erfolgt die Bildung der Krystalle fast augenblicklich. Sie gehören dem hexagonalen System an und sind von gelber Farbe. Die Verbindung ist sehr beständig, löslich in Alkohol. In Wasser tritt Zersetzung ein.

$\text{SnBr}_6\text{H}_2, 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$. Ber. Sn 13.82, Br 55.86.
Gef. „ 13.90, 13.91, 13.89, „ 55.78, 55.80, 55.80.

Cernăuți (Czernowitz), März 1927.

395. E. Berl und L. Ranis:

Analysen-Methode für Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemische.

[Aus d. Chem.-techn. u. Elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 30. August 1927.)

Wenn ein ternäres Flüssigkeitsgemisch, wie es in der Mischung Methanol + Äthylalkohol + Wasser vorliegt, auf den Prozentgehalt seiner Einzelbestandteile hin untersucht werden soll, liegt es vielleicht am nächsten, die Bestimmung durch fraktionierte Destillation auszuführen. Es ist jedoch einigermaßen schwierig, Methanol und Äthylalkohol voneinander zu trennen, da auch bei Anwendung langer Kolonnen die Einzelbestandteile durch eine Fraktionierung kaum rein hergestellt werden können. Ein mehrmaliges Fraktionieren würde aber zu viel Zeit für eine Analyse beanspruchen, und die bei jeder Fraktionierung erfolgenden Destillationsverluste würden außerdem eine zu große Ungenauigkeit der Resultate nach sich ziehen.

Eine nach Denigès verbesserte colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Methanol in Gegenwart von Äthylalkohol gibt R. M. Chapin¹⁾ an, die sich aber anscheinend wegen ihrer Umständlichkeit nicht eingebürgert hat. Diejenige Methode zur Analyse von Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemischen, welche in die Praxis Eingang gefunden

¹⁾ Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 543—545 [1921].

hat, ist die von Lange und Reif²⁾. Lange und Reif gründen ihre Methode auf die Beobachtung, daß die spez. Gewichte von 50-vol.-proz. Äthylalkohol (0.9347) und 50-vol.-proz. Methanol (0.9345) und infolgedessen auch die sämtlichen 50-proz. Mischungen der beiden Alkohole nicht wesentlich voneinander unterschieden sind, so daß sie praktisch gleich gesetzt werden können; außerdem nutzen sie die Tatsache, daß die beiden Alkohole ein sehr verschiedenes Brechungsvermögen aufweisen, für ihr Analysenverfahren aus. Der Gang der Lange-Reifschen Analysen-Methode sei in Folgendem kurz skizziert:

Die zu untersuchenden Gemische müssen zunächst auf einen Gesamtalkohol-Gehalt von 50 % gebracht werden. Zu diesem Zweck werden das Methanol und der Äthylalkohol durch Destillation vom größten Teil des Wassers getrennt, der Alkohol-Gehalt durch Bestimmung des spez. Gewichts festgestellt und einer Tabelle entnommen, wieviel ccm Wasser erforderlich sind, um das Destillat auf einen Alkohol-Gehalt von 50 % zu bringen. Das 50-proz. Gemisch wird dann refraktometrisch untersucht. Mit dem Brechungsexponenten ist auch gleichzeitig der Methanol-Gehalt gegeben, denn auch über die Beziehung dieser beiden Größen gibt eine Tabelle Aufschluß. Die Berechnung unter Berücksichtigung der ursprünglich angewandten Menge, des Volumens des erhaltenen Destillats, des Verdünnungs-Verhältnisses usw. führt schließlich zu den gewünschten Ergebnissen.

Diese Lange-Reifsche Analysen-Methode hat sich wohl wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit schnell in der Praxis eingebürgert. Die Ausführung einer Analyse beansprucht allerdings verhältnismäßig viel Zeit, denn die Destillation allein dauert etwa 1½ Stdn. Von Nachteil ist auch, daß bei zwei verschiedenen Temperaturen gearbeitet werden muß, einerseits bei 15° zur Bestimmung der spez. Gewichte und andererseits bei 17.5° für die refraktometrischen Ablesungen.

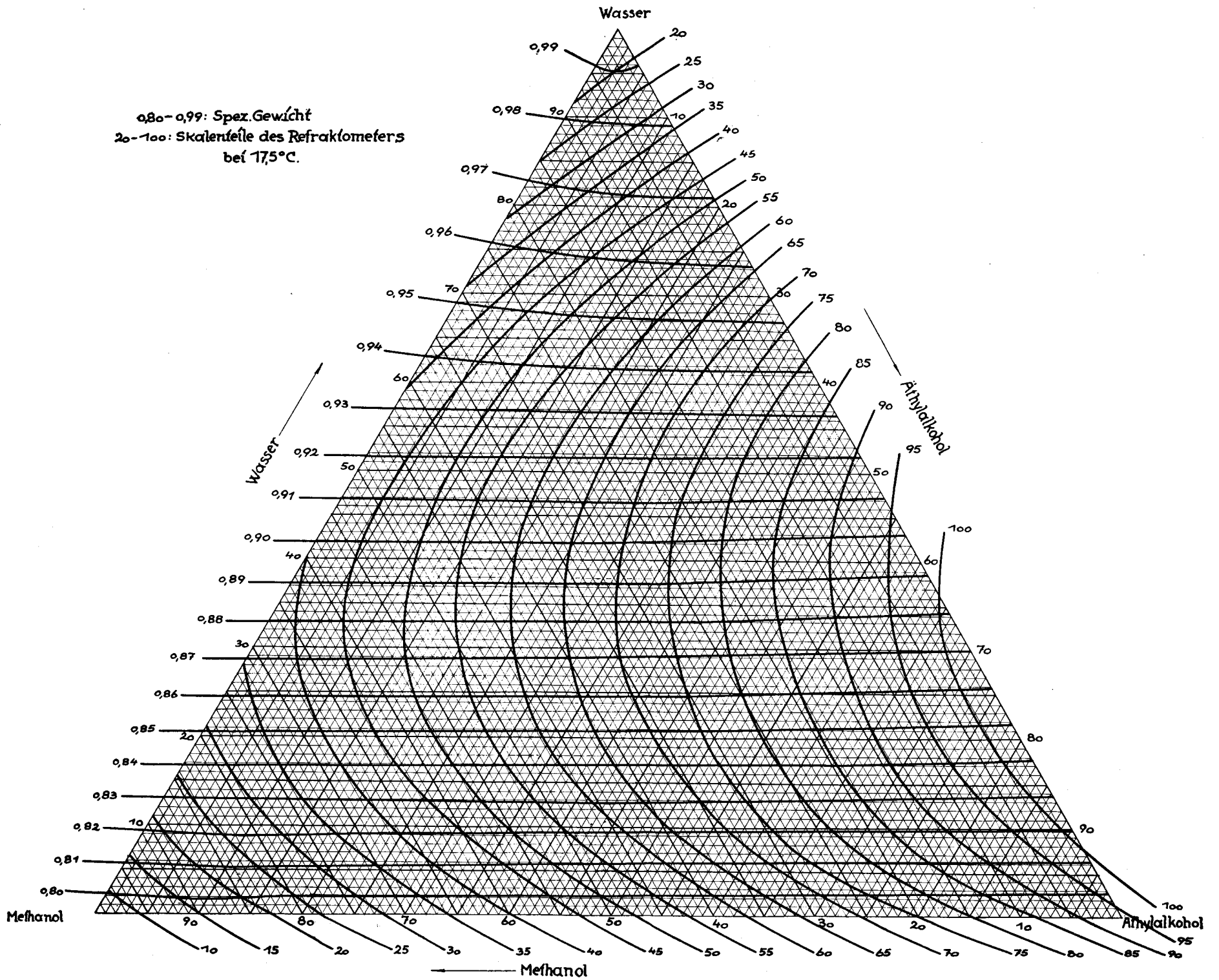
Im Nachfolgenden wird eine Methode beschrieben, welche es gestattet, in einigen Minuten die Zusammensetzung des ternären Gemisches: Methanol, Äthylalkohol und Wasser zu bestimmen.

Zur Berechnung von drei unbekanntem Größen, dem Methanol-Gehalt M , dem Äthylalkohol-Gehalt A und dem Wasser-Gehalt W sind drei unabhängige Bestimmungsstücke erforderlich. Eine Gleichung ist durch die Tatsache gegeben, daß die drei Komponenten sich zu 100 ergänzen: $M + A + W = 100$. Es sind infolgedessen nur noch die Ermittlung zweier, für die Gemische charakteristischer physikalischer Konstanten für die Analyse notwendig. Am raschesten und auch am sichersten sind das spez. Gewicht und der Brechungskoeffizient von Flüssigkeiten zu ermitteln. Diese Naturkonstanten sind deshalb als die beiden erforderlichen Bestimmungsstücke benutzt worden, so daß die drei Unbekannten sich aus folgenden drei Gleichungen ausrechnen lassen:

1. $M + A + W = 100$,
2. spez. Gewicht $x = f_1(M, A, W)$,
3. Brechungsexponent $y = f_2(M, A, W)$.

x und y , das spez. Gewicht und der Brechungskoeffizient der jeweils zu analysierenden Lösung, müssen experimentell bestimmt werden. Um nun die Abhängigkeit des spez. Gewichtes und des Refraktionsvermögens von der Zusammensetzung des Gemisches kennen zu lernen, wurden die verschiedensten Zusammensetzungen der drei Komponenten des Gemisches auf diese beiden physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

²⁾ Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **41**, 216 [1921].



Die Bestimmung des spez. Gewichtes geschah in amtlich geeichten Pyknometern bei genau 17.5° . Um eine möglichst große Genauigkeit zu erzielen, wurden die Mischungen nicht durch Zusammengeben gemessener Volumina hergestellt, sondern durch Einwägen der Flüssigkeiten, so daß die Angaben sich stets auf Gewichtsprozente beziehen. Dies hat außerdem noch den Vorteil, daß bei den Umrechnungen der Einwagen in Prozente auf die Volumen-Kontraktion, die ja gerade bei den Alkohol-Wasser-Gemischen sehr viel ausmacht, keine Rücksicht genommen werden muß. Die spez. Gewichte mußten nur von den ternären und den reinen Alkohol-Gemischen neu ermittelt werden, da für die spez. Gewichte von wäßrigen Methanol- und Äthylalkohol-Lösungen genügend viele und sichere Daten vorliegen³⁾. Die spez. Gewichte dieser Tabellen gelten bei einer Temperatur von 15° ; eine Umrechnung der Werte auf die Temperatur von 17.5° bietet keine Schwierigkeiten, da auch der Temperatur-Koeffizient des spez. Gewichtes der Alkohole festgelegt worden ist⁴⁾.

Für die Bestimmung des Brechungsexponenten erwies sich das Eintauch-Refraktometer von Zeiß-Jena als am zweckmäßigsten anwendbar. Auch hier konnten wieder die Werte der Mischungen von Äthylalkohol und Methanol mit Wasser Tabellen entnommen werden, welche sich in einem eigens für das Eintauch-Refraktometer zusammengestellten Tabellenwerk von B. Wagner⁵⁾ befinden. Die Tabellenwerte waren nicht unmittelbar zu gebrauchen, denn sie beziehen sich alle auf g Substanz je 100 ccm Lösung. Die Umrechnung in g Substanz in 100 g Lösung geschah unter Zuhilfenahme der spez.-Gewichts-Tabellen. Die Anzahl g je 100 g ist gleich der Anzahl g je 100 ccm, dividiert durch das spez. Gewicht der entsprechenden Lösung.

In den beiden folgenden Abbildungen (Fig. 1 und 2) sind die Beziehungen zwischen g je 100 ccm und g je 100 g der beiden Alkohol-Mischungen mit Wasser graphisch dargestellt. Die Kurven für das Methanol und den

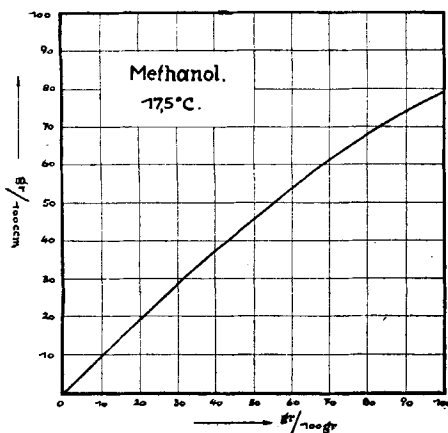


Fig. 1.

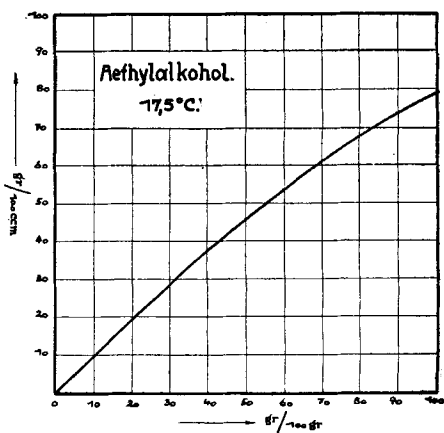


Fig. 2.

³⁾ Landolt-Börnstein-Roth, Ausgabe 1923 I, Tabelle 96a und 97c.

⁴⁾ Chemiker-Kalender, Ausgabe 1923 I, S. 364, Tabelle 176.

⁵⁾ Tabellen zum Eintauch-Refraktometer von B. Wagner, Sondershausen 1907. Zu beziehen durch Carl Zeiß, Jena.

Äthylalkohol stimmen fast überein dadurch, daß auch ihre spez. Gewichte kaum voneinander abweichen. Eine Zusammenstellung der experimentell ermittelten Werte für die spez. Gewichte und Brechungsexponenten findet sich in der Diplomarbeit des einen von uns (Darmstadt 1927).

Zum Zweck einer graphischen Darstellung sei auf die 3 Gleichungen (S. 2226) zurückgegriffen. Die einfachste graphische Darstellung der Gleichung 1) $M + A + W = 100$ erfolgt durch das Gibbssche Dreieck. In ihm wird jede der beiden Gleichungen 2) und 3) durch eine Kurvenschar veranschaulicht. Somit läßt sich aus diesem Diagramm für jeden Punkt des Dreiecks die Zusammensetzung, das zugehörige spez. Gewicht und der zugehörige Brechungsexponent ablesen. Um das Diagramm für die Auswertung gebrauchsfertig zu machen, wurden die spez.-Gewichts- und die Refraktions-Kurven für gleichmäßige Intervalle durch Interpolation der experimentell ermittelten Werte berechnet (vergl. Tafel).

Die Wiedergabe der Kurven mit gleichem Brechungsindex in Skalenteilen des Eintauch-Refraktometers wurde der Übersichtlichkeit und Einfachheit wegen beibehalten. Die Eintauch-Refraktometer sind alle untereinander übereinstimmend geeicht, so daß dadurch keinerlei Fehler oder Unstimmigkeiten unterlaufen können. Außerdem werden jedem Instrument von der Fabrik aus Justiertabellen beigegeben, welche über die Beziehung: Brechungswerte zu Skalenteilen Aufschluß geben.

Es sei zum Schluß noch der Gang einer Analyse von Methanol-Äthylalkohol-Wasser-Gemischen beschrieben. Von dem unbekanntem Gemisch, welches aus gefärbten oder mit Salzen verunreinigten Lösungen durch Destillation gewonnen werden muß, müssen zunächst das spez. Gewicht und das Brechungsvermögen bei genau 17.5° bestimmt werden. Das spez. Gewicht kann außer mit Pyknometern auch mit der Mohr-Westphalschen Wage oder mit genauest geeichten Aräometern, bei welchen das spez. Gewicht auf eine Einheit der dritten Dezimale genau ablesbar ist, ermittelt werden. Allerdings ist es in diesem Falle erforderlich, eine größere Flüssigkeitsmenge anzuwenden und außerdem möglichst schnell zu arbeiten, damit die Genauigkeit der Ablesung nicht durch Verdunstung der Alkohole beeinträchtigt wird. Es darf deshalb auch das bei der Dichte-Bestimmung gebrauchte Alkohol-Gemisch nicht mehr zum Refraktometrieren benutzt werden.

Das spez. Gewicht sei z. B. zu 0.8725 und die Brechung zu 73 Skalenteilen festgestellt worden. Man sucht nun in dem Diagramm durch Interpolation den Schnittpunkt zwischen der Kurve mit dem spez. Gewicht 0.8725 und der mit der Brechungszahl 73. Der Schnittpunkt gibt die Zusammensetzung des Gemisches an, in diesem Falle 31.1% Methanol, 38.7% Äthylalkohol und 30.2% Wasser.

Durch einige Stichproben mit bekannten Gemischen wurde die Brauchbarkeit des festgelegten Gibbsschen Diagramms geprüft. Es folgen hier die Kontrollwerte:

	Versuche	I	II	III	IV	V	VI
Einwage	$\left\{ \begin{array}{l} \text{g CH}_3\text{.OH} \\ \text{g C}_2\text{H}_5\text{.OH} \\ \text{g H}_2\text{O} \end{array} \right.$	4.4315	1.7517	2.7375	1.5807	0.3151	0.2844
		1.1955	4.2472	5.6905	5.7713	0.2534	6.9535
		3.5739	3.1829	—	1.4254	9.6688	1.3231
Gewichtsprozentee..	$\left\{ \begin{array}{l} \% \text{CH}_3\text{.OH} \\ \% \text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} \\ \% \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$	48.16	19.08	32.48	18.01	3.08	3.32
		13.0	46.26	67.52	65.75	2.48	81.22
		38.84	34.67	—	16.24	94.44	15.46

Versuche	I	II	III	IV	V	VI	
Spez. Gewicht bei 17.5°	0.89408	0.88251	0.79312	0.83762	0.98820	0.83444	
Skalenteile bei 17.5°	52.6	82.7	63.9	86.1	20.7	99.55	
Aus dem Diagramm abgelesen	% CH ₃ .OH	47.4	19.2	32.5	18.3	3.8	3.0
	% C ₆ H ₅ .OH	13.3	46.3	67.5	65.5	2.2	81.7
	% H ₂ O	39.3	34.5	—	16.2	94.0	15.3

Es ist wohl verständlich, daß die Ergebnisse an jenen Stellen genauer bestimmt werden können, wo die beiden Kurven nahezu senkrecht aufeinander stehen, und daß ein Schneiden der Kurven unter allzu spitzem Winkel für die Genauigkeit der Werte nachteilig ist. Bei Versuch V z. B. weichen die Ergebnisse von den theoretischen Werten erheblich mehr ab als bei den übrigen Versuchen, weil in der Ecke des reinen Wassers die Kurven einen verhältnismäßig spitzen Winkel bilden.

396. Hans Gaffron: Die photochemische Bildung von Peroxyd bei der Sauerstoff-Übertragung durch Chlorophyll.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Abt. Warburg, Dahlem.]

(Eingegangen am 9. August 1927.)

Ich habe mich mit der oft diskutierten Frage beschäftigt, ob sich bei der photochemischen Sauerstoff-Übertragung durch fluoreszierende Farbstoffe Peroxyde dieser Farbstoffe bilden. Alle Versuche, derartige Peroxyde nachzuweisen, sind negativ ausgefallen. Dagegen entstehen, wie ich gefunden habe, bei der Photoxydation von aliphatischen Aminen durch Chlorophyll Peroxyde, die Acceptor-Peroxyde, nicht Farbstoff-Peroxyde sind. Löst man Chlorophyll in Amylamin, belichtet und verdunkelt wieder, so enthält die Lösung ungefähr soviel peroxydischen Sauerstoff, wie sie während der Belichtung an molekularem Sauerstoff absorbiert hat. Durch Zusatz eines Katalysators, z. B. Mangandioxyd, zu der verdunkelten Lösung kann dieser Peroxyd-Sauerstoff quantitativ entwickelt werden. Er läßt sich auch jodometrisch nachweisen und bestimmen, indem man die vorher belichtete Lösung im Dunkeln in saure Jodkalium-Lösung eingießt.

I. Vorbemerkungen über die Photoxydation der aliphatischen Amine.

Wie ich früher zeigen konnte¹⁾, werden Eiweißkörper, sowie Thioharnstoff-Derivate in Gegenwart von belichteten fluoreszierenden Farbstoffen durch molekularen Sauerstoff oxydiert²⁾. Ich habe die Beobachtung

¹⁾ H. Gaffron, Naturwiss. **13**, 859 [1925]; Biochem. Ztschr. **179**, 157 [1926]; B. **60**, 755 [1927]

²⁾ Über Photoxydationen vergl. die wichtigen Arbeiten von: W. Straub, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **51**, 383 [1904]; W. Hausmann, Biochem. Ztschr. **12**, 33f [1908], **30**, 276 [1910]; C. Neuberg und Mitarbeiter, Biochem. Ztschr. **13**, 305 [1908], **17**, 270 [1909], **27**, 271 [1910], **29**, 279 [1910], **39**, 158 [1912], **44**, 495 [1912], **61**, 315 [1914], **67**, 59 und 63 [1914]; K. Noack, Ztschr. Botanik **19**, 273 [1920], **17**, 481 [1925]; Naturwiss. **14**, 385 [1926]; Biochem. Ztschr. **183**, 153 [1927]. — Die Oxydation von Eiweiß unter der Wirkung von ultraviolettem Licht ist ein Vorgang, der nach seinem Me