

### Umesterungs-Versuche an Stearinsäure-äthylester.

a) mit Essigsäure-anhydrid bei Atmosphärendruck:  $\alpha$ ) 1.5 g Stearinsäure-äthylester wurden mit 3 g Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; der Essigsäure-anhydrid-Überschuß wurde durch 2-stdg. Durchleiten eines Luftstromes bei 100° (Wasserbad) verjagt<sup>27)</sup>. Das so erhaltene Acetylprodukt zeigte zwar eine Säurezahl 4.8 und Esterzahl 184.2 (gegenüber S.-Z. 0 und Esterzahl 179.6 des Ausgangsmaterials), jedoch rührten diese höheren Zahlen nicht von einer Umesterung, sondern von ungenügender Entfernung des Essigsäure-anhydrids nach der obigen Methode her. Daß bei vollständiger Entfernung des Essigsäure-anhydrids in der Tat keine Acetylzahl gefunden wird, zeigt folgender Versuch:

$\beta$ ) 1.5 g Stearinsäure-äthylester wurden wie vorher acetyliert, der Überschuß an Essigsäure-anhydrid aber durch Auswaschen des in Benzin gelösten Reaktionsproduktes mit 50-proz. Essigsäure und mit Wasser entfernt.

Säurezahl: 0.7248, 0.5709 g Sbst. verbr. je 0.02 ccm  $n_{10}$ -KOH. S.-Z. 0.2.

Esterzahl: 0.7248, 0.5709 g Sbst. verbr. 23.23, 18.33 ccm  $n_{10}$ -KOH. E.-Z. 179.8, 180.2, mithin A.-Z. 0.3.

b) mit Essigsäure-anhydrid im Schießrohr: 1.8 g Stearinsäure-äthylester wurden mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte wie beim vorigen Versuch. Das Reaktionsprodukt schmolz bei 32–33.5° (Ausgangsmaterial 33–33.5°) und enthielt keine freie Fettsäure. Es war also keine Umesterung eingetreten.

c) mit Eisessig im Schießrohr: Gleichzeitig mit dem vorigen Versuch wurden 1.3 g Stearinsäure-äthylester mit 3 ccm Eisessig 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Das wie vorher aufgearbeitete Reaktionsprodukt schmolz größtenteils bei 32–33°; es blieb jedoch eine Trübung, die erst bei 55–60° verschwand.

Säurezahl: 0.7912, 0.1935 g Sbst. verbr. 1.79, 0.45 ccm  $n_{10}$ -KOH. S.-Z. 12.7, 13.0, entspr. 6.4, 6.6% freier Stearinsäure.

Die Säurezahl des Acetylproduktes, sowie das Verhalten bei der Schmelzpunkts-Bestimmung beweisen, daß eine Verdrängung von Stearinsäure durch Essigsäure, analog dem entsprechenden Versuch mit Tristearin, stattgefunden hat.

---

### 439. J. A. Atanasiu: Die Darstellung des Th(OH)<sub>4</sub> aus der Lösung eines Salzes als Funktion von $p_H$ .

[Aus d. Institut für industr. Chem. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1927.)

Wenn man einige Tropfen Pyridin zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Thoriumsalzes hinzufügt, so bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von Thoriumhydroxyd, Th(OH)<sub>4</sub>.

Wie man weiß, liefern alle seltenen Erden mit Pyridin in sehr konzentrierten Lösungen beim Eindampfen komplexe Verbindungen

---

<sup>27)</sup> Diese der Normanschen Vorschrift entsprechende Methode zur Entfernung des Essigsäure-anhydrids dürfte vermutlich auch Grün, Chem. Umschau **24**, 32 [1917], benutzt haben.

MR,  $x\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . Diese Verbindungen sind in verdünnten Lösungen völlig dissoziiert und reagieren jede nach ihren besonderen Eigenschaften. So erklärt sich wahrscheinlich die Tatsache, daß auf die Lösung eines Thoriumsalzes (Sulfat, Nitrat oder Chlorid) das Pyridin wie eine Base wirkt und das Thorium vollständig als  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ausfällt.

Unsere vergleichenden Versuche haben nun gezeigt, daß zwischen den gewöhnlichen Methoden zur Fällung und gravimetrischen Bestimmung des Thoriums (mit Ammoniak oder Oxalsäure) und der Fällung mit Pyridin kein Unterschied in den erhaltenen Resultaten festzustellen ist, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

Thoriumsalz, gefällt durch ..	Oxalsäure	Ammoniak	Pyridin
Lösung des Nitrats .....	0.0540	0.0544	0.0542
„ „ Sulfats .....	0.0418	0.0422	0.0422

Daß bei der Fällung mit Ammoniak die Resultate ein klein wenig zu hoch erscheinen, liegt darin begründet, daß das Ammoniak auch die geringen Mengen Eisen mit ausfällte, die gleichzeitig in der Lösung vorhanden waren. Andererseits sind die beim Fällern mit Oxalsäure etwas zu niedrig gefundenen Werte auf eine geringe Löslichkeit des Thoriumoxalates zurückzuführen.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß gleiche Proben von Thoriumsulfat- oder -nitrat-Lösungen nacheinander mit Ammoniak, Oxalsäure und Pyridin behandelt wurden. Durch Veraschen der Niederschläge haben wir dann ermittelt, wieviel Thoriumsalz nach jeder dieser Methoden als  $\text{ThO}_2$  gefällt worden war. Die Fällung gelingt in der Kälte ebensogut wie in der Wärme. Beim Fällern in der Kälte bleibt das Kolloid in der Lösung dispergiert, in der Wärme koaguliert es sofort und ballt sich zusammen.

Die zur Gruppe des Ceriums gehörenden Erden (Cerium<sup>1)</sup>, Lanthan, Neo- und Praseodym) und ebenso die häufig vorkommenden Schwermetalle werden unter diesen Bedingungen nicht als Hydroxyde gefällt, wahrscheinlich weil in diesem Falle die  $\text{OH}$ -Ionen kein hierfür geeignetes Milieu schaffen. Zu dieser Schlußfolgerung wurden wir sofort geführt, als wir die  $\text{H}$ -Ionenkonzentration in einer Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  bestimmten, zu welcher wir, bei einer gleich bleibenden Anzahl von ccm Thoriumnitrat-Lösung, verschiedene Mengen Pyridin hinzusetzten.

Konzentration der H-Ionen ....	$\text{pH} = 6.9$	$\text{pH} = 7.1$	$\text{pH} = 7.2$	$\text{pH} = 7.3$
Gefälltes $\text{ThO}_2$ .....	0.0512	0.0510	0.0512	0.0512

Die  $\text{pH}$ -Bestimmung wurde mit Hilfe einer  $n/1$ -Calomel-Elektrode bei einer Temperatur von  $20^\circ$  vorgenommen. Als Vergleichsflüssigkeit diente eine gesättigte  $\text{KCl}$ -Lösung. Der Apparat war mit einer Pufferlösung nach Michaelis geeicht worden.

Aus den  $\text{pH}$ -Werten in obiger Tabelle ergibt sich, daß das  $\text{Th}(\text{OH})_4$  in der Nähe des neutralen Punktes quantitativ gefällt wird, und zwar sowohl aus außerordentlich schwach sauren, wie auch aus nur äußerst schwach alkalischen Flüssigkeiten. Die Menge des zugesetzten Pyridins übt gleichfalls keinen besonderen Einfluß auf den Niederschlag aus. Es genügt aber im allgemeinen, nur so viel Pyridin hinzuzufügen, daß einige Flocken auszufallen beginnen oder eine Trübung von  $\text{Th}(\text{OH})_4$  sichtbar wird.

<sup>1)</sup> Das Cerium muß in Form des Cero-Ions vorliegen; falls die Reduktion mit Hilfe von Hydroperoxyd vorgenommen wurde, ist letzteres vollständig zu entfernen, da das Cero-Ion bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Pyridin als  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  ausfällt.

Unter diesen Bedingungen vermag das Pyridin als zuverlässiges und scharfes Reagens zu dienen, wenn man mit voller Sicherheit die mittleren Werte für die Konzentration an H- (bzw. an OH-) Ionen feststellen will, bei welchen eine vollständige Ausfällung der Thoriumsalze erfolgt, die anderen Metalle aber quantitativ in Lösung bleiben.

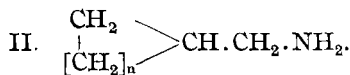
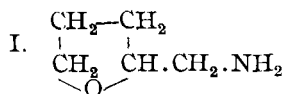
Wir glauben demnach, daß man auf diese Tatsache eine Abtrennung und Reinigung der Thoriumsalze von Spuren Eisen, sowie von Lanthan, Cer oder Didym erreichen kann, die zufällig in der gleichen Lösung vorhanden sind. Ebensogut läßt sich das Verfahren aber auch in den oben aufgezählten Fällen zur quantitativen Bestimmung des Thoriums verwenden.

Zusammenfassung: Aus den im Voranstehenden mitgeteilten Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Aus den Thoriumsalzen kann man in der Nähe des neutralen Punktes ( $pH = 7$ ) das Hydroxyd quantitativ freimachen. Das Pyridin ist sehr gut zu einer Bestimmung der betr. mittleren Werte geeignet. Die zur Gruppe des Ceriums gehörenden Metalle, wie auch die gewöhnlichen Schwermetalle werden unter diesen Bedingungen nicht gefällt.

#### 440. N. Williams: Über die Reduktion einiger Furan-Derivate. (Erste, vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]  
(Eingegangen am 22. Oktober 1927.)

Die vorliegende, auf Veranlassung von Prof. N. J. Demjanow unternommene Arbeit sollte ursprünglich die Wirkung der salpetrigen Säure auf das noch unbekanntes Amin I erforschen. Dieses Amin unterscheidet sich vom [Cyclopentyl-methyl]-amin nur dadurch, daß im Ring eine  $CH_2$ -Gruppe durch Sauerstoff ersetzt ist. Es erschien nun von Interesse festzustellen, wie dieser Ersatz auf den Zerfall des Amin-Nitrits einwirken würde, und ob die Gesetzmäßigkeit, welche zuerst von Demjanow<sup>1)</sup> und später von Wallach<sup>2)</sup> festgestellt worden ist, auch bei sauerstoff-haltigen Heteroringen zur Geltung käme. Diese Gesetzmäßigkeit besteht, wie bekannt, darin, daß die Amine vom Typus II eine Isomerisation erleiden, welche zur Bildung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen führt, welche beide im Ring ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten als das Ausgangs-Amin.



Die Darstellung des Tetrahydro- $\alpha$ -furfurylamins (I) gelang mir auf verschiedenen Wegen; hierbei wurden gleichzeitig mehrere neue Verbindungen gewonnen (ein sekundäres Furylamin, ein Tetrahydro-furan-nitril und ein noch nicht völlig untersuchtes Tetrahydro-furfurol-oxim). Diese Verbindungen sollen später besprochen werden. Meine Arbeit war bereits abgeschlossen, als in einem der August-Hefte des „Chemischen Zentral-

<sup>1)</sup> N. Demjanow und Luschnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 [1903].

<sup>2)</sup> Wallach, A. **353**, 318 [1907].