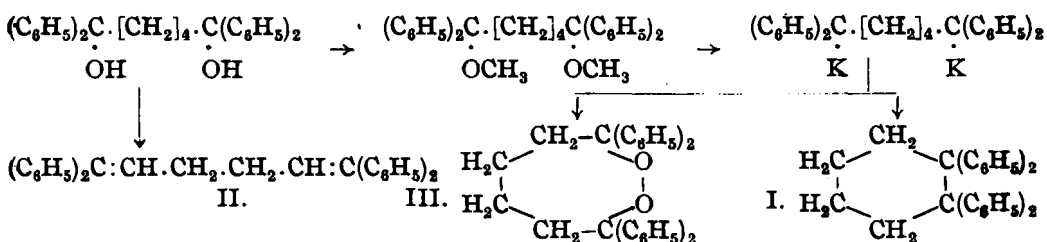


**137. G. Wittig und M. Leo:**  
**Zur Polarisierbarkeit der Äthylen-Bindung.**

(Eingegangen am 5. März 1930.)

Im Rahmen der Arbeiten<sup>1)</sup> über „Ringspannung als radikal-bildendes Element“ interessierte das Verhalten des 1.1.2.2-Tetraphenyl-cyclohexans (I), dessen Synthese nach der Methode von K. Ziegler<sup>2)</sup> auf folgendem Wege durchgeführt werden sollte:



Die Methylierung des bereits von Bouvet<sup>3)</sup> dargestellten 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandiol-(1.6) stieß auf Schwierigkeiten, da das Glykol in den gebräuchlichen Solvenzien nahezu unlöslich ist und außerdem zur Dehydratation unter Bildung des ebenfalls bekannten 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadiens-(1.5) (II) neigt. Aus einer Lösung in Dioxan und Methylalkohol scheidet sich der Dimethyläther nach Zugabe einiger Tropfen alkohol. Salzsäure ab und schmilzt nach wiederholter Krystallisation bei 229–231°. Bei der Behandlung mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan (unter Stickstoff) läßt sich der Dimethyläther in der bekannten Weise spalten und liefert die ziegelrot gefärbte Dikaliumverbindung. Eine Kontrolle über den Fortgang der Äther-Spaltung bildet die nachträgliche Einwirkung von Alkohol auf die Metallverbindung; hierbei entsteht der zugehörige Kohlenwasserstoff, das 1.1.6.6-Tetraphenyl-*n*-hexan, dessen Identität mit dem nach Bouvet aus dem Tetraphenyl-hexadien (II) durch Reduktion gewonnenen sichergestellt wurde.

Die Eliminierung des Kaliums aus der Metallverbindung mittels Tetramethyl-äthylenbromids führte aber nicht zum gewünschten Tetraphenyl-cyclohexan (I), sondern zu einem Gemisch, dessen Natur sich nicht aufklären ließ. Dagegen lieferte die Einwirkung von Sauerstoff auf das Dikalium-Derivat ein cyclisches Peroxyd (III), das mit 1 Mol. Dioxan krystallisiert, bei 186° schmilzt und aus einer angesäuerten, alkoholischen Jodkalium-Lösung Jod in Freiheit setzt<sup>4)</sup>.

In diesem Zusammenhange behandelte man das Tetraphenyl-hexadien (II), das sich aus dem zugehörigen Tetraphenyl-hexandiol unter der Einwirkung von siedendem, salzsäure-haltigem Eisessig leicht gewinnen

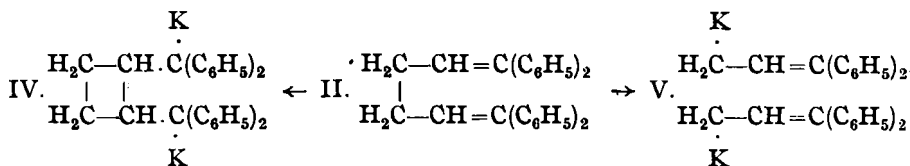
<sup>1)</sup> III. Mittel.: B. 62, 1405 [1929].

<sup>2)</sup> A. 487, 227 [1924].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 17, 203 [1915].

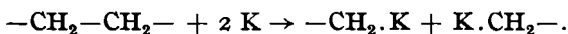
<sup>4)</sup> vergl. Dissertat. Appenrodt, S. 31 (Jena 1916); G. Wittig u. v. Lupin, B. 61, 1630 [1928].

läßt, mit einer Natrium-Kalium-Legierung in Dioxan (unter Stickstoff), um zu dem Cyclobutan-Derivat IV zu gelangen:

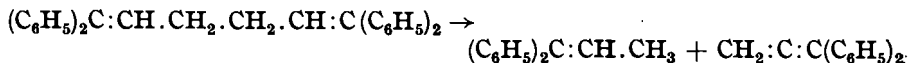


Doch nahm die Umsetzung einen unerwarteten Verlauf; die braunschwarze Kaliumverbindung, die nach dem Auftreten einer dunkelblauen Zwischenfarbe in flotter Reaktion entstand, lieferte nach der Amalgamierung des überschüssigen Natrium-Kaliums und Zugabe von Alkohol einen ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 48–49°, der sich als identisch mit dem nach Klages<sup>6)</sup> dargestellten  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propylen,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}-\text{CH}_3$ , erwies. Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Metallverbindung entstand die  $\beta, \beta$ -Diphenyl-acrylsäure (Schmp. 112–113°), wie die Mischprobe mit der von K. Ziegler<sup>6)</sup> dargestellten Säure bestätigte. Da weiterhin die Eliminierung des Kaliums aus der Metallverbindung mittels Tetramethyl-äthylenbromids zu der Ausgangsverbindung, dem Tetraphenyl-hexadien, zurückführt, so ist die Zusammensetzung jener im Sinne der Formulierung V sichergestellt.

Hiernach ist also unter dem Einfluß des Alkalimetalls eine Spaltung des Hexadien-Moleküls eingetreten, die sich auffallender Weise an der mittelständigen Äthan-Gruppe vollzogen hat:

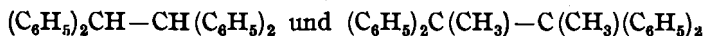


Diese bisher noch nicht beobachtete Lockerung der Äthan-Bindung in dem System  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$  zeigt sich auch in dem thermischen Verhalten des Tetraphenyl-hexadiens. Während sich der ungesättigte Kohlenwasserstoff im Vakuum unzersetzt destillieren läßt, disproportioniert er sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Im Sinne der Gleichung:



bildet sich zu nahezu 50% das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propylen vom Schmp. 48–49°, während das offenbar nebenher entstehende  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-allen als Polymerisat im Kolben verbleibt und sich dem Nachweis entzieht.

Das Verhalten des Tetraphenyl-hexadiens schließt sich in jeder Beziehung dem bekannten der symmetrischen Tetraphenyl-äthane:



usw.<sup>7)</sup> an. Es verhält sich also das Tetraphenyl-hexadien so, als ob die Phenylgruppen nicht durch Doppelbindungen beiderseitig von den mittelständigen, einfach gebundenen Kohlenstoffatomen getrennt wären, sondern unmittelbar an diesen zur Wirkung gelangten, wie folgendes Schema verdeutlicht:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}=\text{C}]-\text{C} \dots \text{C}-[\text{C}=\text{C}](\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Um diese „Fortleitung“ der Phenyl-Wirkung durch die Kohlenstoff-Doppelbindung näher

<sup>6)</sup> B. 85, 2647 [1902].

<sup>6)</sup> Privatmitteilung von Prof. K. Ziegler.

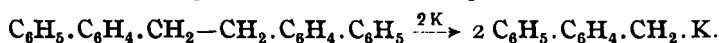
<sup>7)</sup> vergl. Ziegler, A. 487, 232 [1924].

zu ergründen, wurde eine Reihe von Äthan-Derivaten der Zusammensetzung:  $R.H_2C-CH_2.R$  auf ihr Verhalten gegenüber Alkalimetallen geprüft. Als besonders wirksam erweist sich bei diesen Spaltversuchen die bisher verwandte Natrium-Kalium-Legierung in trockenem Dioxan (unter Stickstoff nach W. Schlenk).

Dibenzyl reagierte schwach mit der Alkalimetall-Legierung, lieferte aber nach dem Amalgamieren des überschüssigen Metalls und nach dem Zusatz von Alkohol bis zur Entfärbung des Röhren-Inhalts das Ausgangsprodukt in vorzüglicher Reinheit zurück. Da dieses mit dem Metall nicht in Reaktion tritt, so ist die oben auftretende Färbung auf spurenweise dem Dibenzyl beigemengtes Stilben zurückzuführen, von dem sich jenes also auf dem angegebenen Wege befreien läßt.

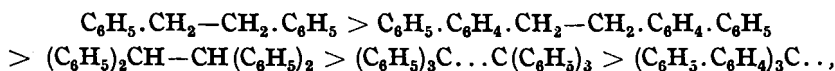
Das nach Rupe<sup>8)</sup> dargestellte Dicinnamyl,  $C_6H_5.CH:CH.CH_2-CH_2.CH:CH.C_6H_5$ , setzt sich rasch mit der Legierung um und bildet zunächst bräunliche, dann schmutzig-grüne Metall-Addukte, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Alkohol und auch mit Kohlendioxyd zu undefinierbaren Polymerisationsprodukten führen. Ob eine Spaltung der mittelständigen Äthan-Bindung oder eine Metall-Addition an die Äthylen-Bindungen stattgefunden hat, oder ob schließlich beide Reaktionen nebeneinander erfolgen, läßt sich hiernach nicht entscheiden.

Schließlich gelangte das Di-*p*-biphenyl-äthan zur Untersuchung. Zur Darstellung dieses noch unbekanntes Kohlenwasserstoffes reduzierte man das nach Gomberg<sup>9)</sup> gewonnene 4,4'-Diphenyl-benzil mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor und erhielt aus Benzol weiße Schuppen vom Schmp. 198–199°. Die Behandlung des Äthans mit einer Natrium-Kalium-Legierung führte zu einer braunen Kaliumverbindung, die bei der Zersetzung mit Alkohol einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 47–48° lieferte. Da dieser mit dem nach Gattermann<sup>10)</sup> dargestellten *p*-Methyl-diphenyl identisch<sup>10)</sup> ist, so folgt daraus, daß auch das Di-*p*-biphenyl-äthan der spaltenden Wirkung des Kaliums unterliegt:



Doch ist das Di-*p*-biphenyl-äthan im Vergleich zum isomeren Tetraphenyl-äthan,  $(C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2$ , und zum Tetraphenyl-hexadien bedeutend stabiler, da jenes selbst beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck nur zum kleinen Teil zersetzt wird.

Ordnet man die phenylierten Äthane in die ohne weiteres einleuchtende Reihe:



in der die Festigkeit der Äthan-Bindung nach dem bekannten monomeren Tri-biphenyl-methyl hin abnimmt, so zeigt sich, daß der spezifische Einfluß der Phenylgruppe durch *p*-ständige Phenylgruppen verstärkt wird. Dieses „Hinter-einander-schalten“ von Benzolkernen steht aber dem Nebeneinander an Wirkung nach, wie ein Vergleich des Di-*p*-biphenyl-äthans und Tetraphenyl-äthans beweist.

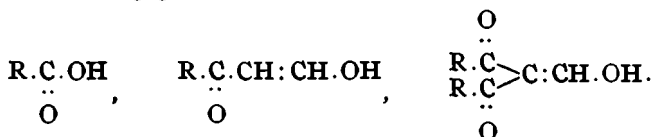
<sup>8)</sup> B. 43, 172 [1910].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2767 [1928].

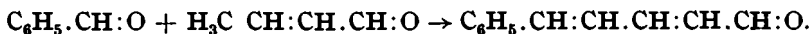
<sup>10)</sup> A. 437, 381 [1906].

Da nach den hier angestellten Betrachtungen klar zu Tage tritt, daß die Arylgruppen durch die olefinischen Doppelbindungen (und die latenten Doppelbindungen des Benzols) hindurch zu wirken vermögen, so werden Diaryl-äthylen-Reste ( $\text{Ar}_2\text{C} = \text{CH}-$ ) wie das Diphenyl-äthylen oder gar Di- $\alpha$ -naphthyl-äthylen die radikal-bildende Wirkung des Biphenyl- oder Naphthyl-Restes weit übertreffen.

Die Wirkung durch die Doppelbindung ist wiederholt beobachtet und ausgesprochen worden. So zeigen gewisse Enole wie etwa der [Oxy-methylen]-campher,  $\text{C}_8\text{H}_{14}-\text{CO}-\text{C}:\text{CH}.\text{OH}$ , das Verhalten ziemlich starker Säuren, wie es in der Fähigkeit, Salze, Ester, Amide, Chloride zu bilden, in die Erscheinung tritt. Die Doppelbindung stellt also nach Claisen<sup>11)</sup> „den Leiter dar, durch welchen sich die Wirkung des CO auf das OH fortpflanzt.“ Dabei erfährt allerdings der spezifische Einfluß der Carbonylgruppe eine Abschwächung, die aber durch die Wirkung zweier Carbonylgruppen wieder ausgeglichen werden kann:



Auf die gleiche Ursache geht die Kondensierbarkeit des Crotonaldehydes zurück, die R. Kuhn<sup>12)</sup> zur Darstellung des 5-Phenyl-pentadien-(2.4)-als-(I) verwertete:



Nach A. Angeli<sup>13)</sup>, der den *ortho*- und *para*-Effekt in den Benzol-Derivaten auf eine gleiche Erklärungs-Grundlage stellte, verhält sich ganz allgemein ein System vom Typus  $\text{A} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{B}$  und  $\text{A} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{B}$  so, als ob A und B direkt miteinander verbunden sind. Aus der Unzahl von Beispielen, die hier angeführt werden könnten, sei für die Benzolreihe die Reaktionsfähigkeit des *o*- und *p*-Nitro-toluols erwähnt, das nach Reißert<sup>14)</sup> mit Oxalester die Claisensche Kondensation eingeht.

Die Ursache für diese Wirkung durch die Doppelbindungen ist in der leichten Polarisierbarkeit des  $\text{C} : \text{C}$ -Systems<sup>15)</sup> zu suchen, die in dem Inkrement bzw. in der Exaltation der Molrefraktion zum Ausdruck kommt. Die von den starken Dipolen der  $\text{C} : \text{O}$ - oder  $\text{NO}_2$ -Gruppe ausgehende Induktionswirkung fällt dagegen ab, wenn die polarisierbaren Äthylen-Bindungen in die gesättigten Äthan-Bindungen übergehen. Vergleichende Absorptionsmessungen von V. Henri<sup>16)</sup> zeigen, daß die Dipole der Carbonylgruppen keine Wirkung mehr aufeinander ausüben, wenn sie

<sup>11)</sup> B. 59, 152 [1926].

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 12, 493 [1929]; vergl. auch die Kondensierbarkeit der Crotonsäure-ester, Lapworth, Journ. chem. Soc. London 128, 1325 [1923]; Proceed. chem. Soc. London 16, 132 [1900].

<sup>13)</sup> Atti R. Accad. Lincei [5] 33, I 109.

<sup>14)</sup> B. 30, 1036 [1897].

<sup>15)</sup> vergl. Vorländer, B. 52, 274ff. [1919]; Weitz, Ztschr. Elektrochem. 34, 538 [1928]; L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. Abt. B, 6, 174 [1929].

<sup>16)</sup> Etudes de photochimie.

durch zwei Methylengruppen voneinander getrennt sind (R.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.R). Sehr schön gibt sich das schnelle Abklingen der Induktionswirkung in dem starken Abfall der Dissoziationskonstanten gesättigter  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Halogen-fettsäuren<sup>17)</sup> zu erkennen. Aus den gleichen Gründen versagt die oben besprochene Metall-Spaltung des Tetraphenyl-hexadiens, wenn dieses in den gesättigten Kohlenwasserstoff, das 1.1.6.6-Tetraphenyl-*n*-hexan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>...CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> verwandelt wird.

In diesem Zusammenhange interessiert die Induktionswirkung durch die Acetylen-Bindung<sup>18)</sup> hindurch, die wahrscheinlich zwischen denen der Athan- und Äthylen-Bindung steht und untersucht werden soll.

Bei der Durchführung dieser Arbeit erfreuten wir uns der Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der auch an dieser Stelle ergebenst gedankt sei.

### Beschreibung der Versuche.

Dimethyläther des 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandiols-(1.6).

Eine kaltgesättigte Lösung von (etwa 14 g) 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexandiol-(1.6) in einem Gemisch von 1000 ccm Methylalkohol und 300 ccm Dioxan scheidet nach Zugabe von 30 ccm 10-proz. methylalkoholischer Salzsäure den Dimethyläther nach längerem Stehen ab. Nach wiederholter fraktionierter Krystallisation aus trockenem Benzol schmilzt das weiße Krystallpulver bei 229–231°.

4.219 mg Sbst.: 13.210 mg CO<sub>2</sub>, 2.90 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.3, H 7.6. Gef. C 85.4, H 7.7.

1.1.6.6-Tetraphenyl-1.6-dikalium-*n*-hexan.

Eine Lösung von 1 g des Dimethyläthers in 30 ccm trockenem Dioxan liefert nach mehrtägigem Schütteln mit 1 g einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung (unter Stickstoff) die in Dioxan unlösliche, ziegelrote Dikaliumverbindung. Nach dem Amalgamieren des überschüssigen Alkalimetalls mit 10 ccm Quecksilber fügte man Alkohol bis zur Entfärbung des Röhren-Inhaltes zu, filtrierte und erhielt aus dem mit Wasser versetzten Filtrat weiße Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 124.5–126° schmelzen und sich als identisch mit dem von Bouvet dargestellten 1.1.6.6-Tetraphenyl-*n*-hexan erwiesen. Da Bouvet<sup>19)</sup> für den Kohlenwasserstoff einen abweichenden Schmelzpunkt (104°) angibt, so wurde eine Analyse gemacht:

0.1013 g Sbst.: 0.3427 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>. Ber. C 92.3, H 7.8. Gef. C 92.3, H 8.1.

Leitet man trocknen Sauerstoff in die Suspension der ziegelroten Metallverbindung, die durch Amalgamieren von dem überschüssigen Alkalimetall befreit ist, und filtriert, so scheidet sich aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat ein feinpulvriger Niederschlag ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol bei 186° unt. Zers. schmilzt.

4.705 mg Sbst.: 13.825 mg CO<sub>2</sub>, 2.86 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 80.3, H 7.1. Gef. C 80.1, H 6.8.

<sup>17)</sup> vergl. L. Wolf, l. c.

<sup>18)</sup> vergl. H. Wieland, A. 470, 205 [1929].

<sup>19)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 17, 211 [1915].

Es liegt also eine Molekülverbindung aus einem Mol des Peroxydes III mit einem Mol Dioxan vor.

*symm.* Di-*p*-biphenylyl-äthan.

27 g *p*-Phenyl-benzaldehyd<sup>20)</sup> in 270 ccm siedendem Alkohol ver-  
setzt man mit 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser und nach 10 Min. mit  
weiteren 7 g Cyankalium in 20 ccm Wasser. Nach 1-stdg. Erhitzen wird  
der Niederschlag abgesaugt und 1-mal aus Eisessig umkrystallisiert. Zu  
der Lösung in heißem Eisessig fügt man 15 g Chromsäure-anhydrid  
in wenig Wasser und kocht 20 Min. Nach Zusatz eines Drittels des Volumens  
an Wasser zu der heißen Lösung läßt man erkalten, saugt ab und wäscht  
den Niederschlag mit Eisessig und Wasser aus. Nach einmaligem Umkrystal-  
lisieren aus Eisessig erhält man das reine *p, p'*-Diphenyl-benzil in gelben  
Nädelchen vom Schmp. 140°. Ausbeute 30%, auf den *p*-Phenyl-benzaldehyd  
berechnet.

0.0983 g, 0.1071 g Sbst.: 0.3092, 0.3369 g CO<sub>2</sub>, 0.0467, 0.0516 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.15, H 5.01. Gef. C 85.79, 85.79, H 5.32, 5.39.

2 g des Benzils werden mit 2 g rotem Phosphor und 5 ccm Jod-  
wasserstoffsäure (*d* = 1.7) 6 Stdn. zwischen 180° und 200° im Rohr er-  
hitzt. Nach Zugabe von Wasser saugt man ab und krystallisiert den Rück-  
stand aus Benzol um. Das Di-*p*-biphenylyl-äthan bildet farblos glän-  
zende Schuppen vom Schmp. 198—199°.

4.593 mg Sbst.: 15.695 mg CO<sub>2</sub>, 2.71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.4, H 6.6. Gef. C 93.2, H 6.6.

Molekulargew.-Best. nach Rast: 0.0084 g Sbst. in 0.0686 g Campher: Δ 13.7°.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>. Ber. Mol.-Gew. 334. Gef. Mol.-Gew. 358.

Spaltungsversuche mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung.

Die Spaltungen der Äthane vom Typus R.CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>.R wurden durch-  
weg so angesetzt, daß 1—2 g der Substanz in einer Lösung von trockenem  
Dioxan mit der gleichen Gewichtsmenge einer flüssigen Natrium-Kalium-  
Legierung (unter Stickstoff in der Schlenk-Röhre) geschüttelt wurden.  
Nach mehrtägigem Schütteln ist die Reaktion beendet. Hierauf fügt man  
zur Beseitigung des überschüssigen Alkalimetalls 10—15 ccm Quecksilber  
hinzu und schüttelt wieder einige Stunden bis zur völligen Amalgamierung.  
Anschließend erfolgen unter Stickstoff die Umsetzungen mit den Metall-  
Addukten.

Spaltung des *symm.* Di-*p*-biphenylyl-äthans.

Das bei der Spaltung entstandene braune *p*-Phenyl-benzyl-kalium  
liefert nach der Umsetzung mit Alkohol, dem Filtrieren und starkem Ver-  
dünnen des Filtrates mit Wasser weiße Blättchen. Die Reinigung durch  
Wasserdampf-Destillation liefert das reine *p*-Phenyl-toluol vom Schmp.  
47—48°, das mit dem nach Gattermann aus *p*-Phenyl-benzaldehyd  
gewonnenen identisch ist.

<sup>20)</sup> Gattermann, A. 347, 381 [1906].

## Spaltung des 1.1.6.6-Tetraphenyl-hexadiens-(1.5).

Das bei der Spaltung entstandene  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-propenyl-kalium  $[(C_6H_5)_2C:CH.CH_2.K]$  liefert nach Zugabe von Alkohol bis zur Entfärbung des Röhren-Inhaltes und nach dem Filtrieren das 1.1-Diphenyl-propen-(1). Aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 48—49°, die mit dem nach Klages aus Benzophenon und Äthyl-magnesiumjodid gewonnenen keine Schmelzpunkts-Depression zeigen.

Man leitet bis zur Entfärbung trocknes Kohlendioxyd in die Suspension des Diphenyl-propenyl-kaliums, filtriert, gibt Sodalösung zum Filtrat und äthert aus. Während der Äther beträchtliche Mengen von 1.1-Diphenyl-propen-(1) aufnimmt, bleibt die Carbonsäure in der Sodalösung, die nach dem Ansäuern die  $\beta, \beta$ -Diphenyl-acrylsäure als Öl abscheidet. Nach dem Verreiben mit Benzol-Petroläther und mehrfachem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol erhält man die sechseckige Blättchen bildende Carbonsäure vom Schmp. 112—113°, die mit der von K. Ziegler dargestellten identisch ist.

Marburg, Chem. Institut.

---

**138. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, IV. Mitteil.: Über Kupferoxyd und Bleichromat.**

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 6. März 1930.)

**A. Vorbemerkungen.**

Die Untersuchungen über Fehlerquellen, Mitteilung I—III<sup>1)</sup>, hatten zur Aufdeckung und näheren Erforschung von störenden Einflüssen in den üblichen Verbrennungs-Vorrichtungen geführt, die beim Aufbau einwandfreier Analysen-Apparate Berücksichtigung finden mußten. Erfahrungen, die bei Bestrebungen in der angeführten Richtung gesammelt wurden, zwangen zu einer weiteren Durchforschung der Fehler verursachenden Wirkungen und zu Ergebnissen, die größtenteils ein allgemeines Interesse auf dem Gebiet der Elementaranalyse beanspruchen können. Die Feststellungen sollten in den nächsten Mitteilungen bekanntgegeben werden, soweit sich ihre Bedeutung nicht auf die besondere maßanalytische Bestimmungsart beschränkt.

Eine wichtige Frage betraf die zweckmäßige Vorbehandlung von Kupferoxyd und Bleichromat, bei ersterem vornehmlich, um die Störungen durch alkalische Verunreinigungen zuverlässig zu beheben. Die Versuche führten darüber hinaus zur Ermittlung weiterer, sehr bedeutsamer Fehlerquellen. Maßgebend für die neuerliche Aufnahme der langwierigen Untersuchungen waren ferner die erwähnten Erfolge mit sorgfältig überlegten Analysen-Apparaten. Die Prüfung nach Art der bekannten „blinden Versuche“, aber mit den schärferen maßanalytischen Bestimmungen von Kohlensäure und Wasser, erwies, daß die Ausschaltung fehlerhafter Kohlenstoff- und Wasserstoff-Quellen nicht im erwünschten Ausmaße erreicht war. Die auftretenden Kohlensäure- und Wasser-Mengen berechtigten wohl zur

<sup>1)</sup> I.: B. 59, 2561 [1926]; II.: B. 59, 2806 [1926]; III.: B. 60, 124 [1927].