

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

Das bei der Spaltung entstandene α, α -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 β, β -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–III¹⁾, 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

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

Vornahme von Analysen, sie ließen aber keine wirksame Verschärfung der Analysenwerte erhoffen. Tastversuche in den blinden Versuchen, um durch überlegte Änderungen der Kohlenstoff- oder Wasserstoff-Quelle auf die Spur zu kommen, ließen wohl gewisse Einflüsse feststellen, sie führten aber nicht zur Klärung, die für eine zielbewußte Abhilfe erforderlich gewesen wäre. Ein befriedigender Einblick schien nur bei schrittweisem Untersuchen der einzelnen Apparateile und Hilfsmittel unter möglichst vollständiger Ausschaltung anderer Einflüsse zugänglich. Die Stellen und Ursachen der Bildung von Verbrennungsprodukten im blinden Versuch sollten nicht nur überhaupt bekannt sein, es kam weiter noch darauf an, das Ausmaß der einzelnen Wirkungen unter verschiedenen Umständen festzulegen, wozu in den beiden maßanalytischen Bestimmungsmethoden die geeigneten Voraussetzungen gegeben waren.

Ausgangspunkt für die Untersuchungen war ein Analysen-Apparat, der in Anlehnung an eine eigene frühere Beschreibung²⁾, aber mit Berücksichtigung der schon aufgefundenen Fehlerquellen zusammengestellt worden war. Der Phosphin-Apparat wurde beim Prüfen auf Kohlensäure-Entwicklung ausgeschaltet. Zur Reinigung des Sauerstoffs dienten (vorher ausgekochte) starke Kalilauge, Natronkalk und Calciumchlorid, später noch eine Röhre mit erhitztem Kupferoxyd. Nach Fertigstellung des Apparates, wie es etwa einer sorgfältigen Bereitstellung zur Analyse entspräche, betrug die fehlerhafte Kohlensäure-Entwicklung rund 0.01–0.02 mg in der Stunde, entsprechend 0.003–0.005 mg Kohlenstoff. Die Wirkung der Reinigung des Sauerstoffs mit erhitztem Kupferoxyd war deutlich feststellbar, aber keineswegs ausschlaggebend. Eigenartig unklar blieben gewisse Wirkungen der zur Reinigung dienenden Absorptionsvorrichtung. Nicht nur Erniedrigung der gesamten Zimmer-Temperatur³⁾ durch Lüften, die auf alle Apparateile einwirken mußte, sondern auch das Abkühlen der Absorptionsvorrichtung allein oder auch nur der einzelnen Absorptionsmittel hatte eine deutliche und stets reproduzierbare Verminderung der Kohlensäure-Entwicklung zur Folge. Ein Versuch, das poröse Calciumchlorid und den Natronkalk durch Erwärmen im Vakuum von adsorbierten Stoffen zu befreien, äußerte dagegen keinen merklichen Einfluß. Eine beträchtliche Fehlerquelle konnte jedenfalls hier nicht liegen, aber auch nicht in den Schlauchverbindungen. Wurde eine solche Verbindungsstelle in ein weiteres Rohr einmontiert und mit einheitlichem Kohlendioxyd oder Leuchtgas umgeben, so war das Eindringen durch den Schlauch merkbar, auch wenn die inneren Rohrenden hart aneinander stießen, die Wirkung war aber viel zu gering, um die Kohlensäure-Entwicklung etwa auf die Verunreinigung der Laboratoriumsluft zurückführen zu können. Auch die absichtliche Schaffung einer großen Kautschukfläche durch Einschalten eines 2 m langen Schlauches und durch Einschalten eines Behälters mit Kautschuk-Stöpseln von 90 qcm Gesamtoberfläche verursachte in voller Übereinstimmung mit der Feststellung in Mitteilung III (l. c.) nur eine unbedeutende Vermehrung der Kohlensäure.

Die Kohlensäure-Entwicklung verminderte sich im Lauf der langwährenden Versuche auf 0.003 mg in der Stunde. Es handelte sich hierbei um eine allmähliche Erschöpfung der fraglichen Kohlenstoffquelle; es war aber kein Anhaltspunkt gewonnen, wie eine derartige Verminderung des Fehlers oder eine noch weitergehende planmäßig und in angemessener Zeit zu erreichen ist.

Das wesentliche der Versuchs-Einrichtung für die meisten folgenden Untersuchungen ist durch die Reihenfolge der Apparat-Bestandteile gegeben: Gasometer — Capillare — heißes Kupferoxyd — Natronkalk — Untersuchungsobjekt (CuO , PbCrO_4) — Barytlauge.

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 66,305 [1925], s. S. 328ff.

³⁾ s. II. Mitteil. über Fehlerquellen, S. 2808.

Das Glas-Gasometer war auf konstanten Druck eingerichtet, die Capillare zur Drosselung des Sauerstoffstromes durch einen Wattebausch vor Verstaubung geschützt, womit monatelang eine hinreichend gleichmäßige Stromgeschwindigkeit von rund 200 ccm in der Stunde aufrecht erhalten wurde. Die Glasröhren für das zur Reinigung bestimmte Kupferoxyd und für das Versuchsobjekt stießen mit verengten, gleich weiten, eben abgeschnittenen Enden aneinander und waren durch ein Schlauchstück verbunden. Eine einzelne derartige Verbindungsstelle konnte nach den Erfahrungen früherer Zeit auch bei genauen Versuchen als zulässig gelten. Der Natronkalk war in einer Erweiterung der ersten oder zweiten Röhre untergebracht. Das zweite Ende der Hartglas-Röhre mit dem Untersuchungsobjekt war zur unmittelbaren Verbindung mit der Baryt-Vorlage zu einer Spitze ausgezogen. Die Bestimmung der geringen, im Untersuchungsobjekt auftretenden Kohlensäure-Mengen geschah nach den Angaben in der ersten Mitteilung, I. c. S. 2562. Auf Grund der neueren Erfahrungen⁴⁾ wurde auf Freiheit der n_{20} -Baryt-lauge von Kieselsäure geachtet.

Zum Erhitzen der Hartglas-Röhren dienten je nach Bedarf gewöhnliche Langbrenner nach Pregl, in vielen Fällen wurde ein vergrößerter Brenner gleicher Art verwendet. Bei vergleichenden Versuchen mußte natürlich auf möglichst übereinstimmende Versuchs-Bedingungen, im besonderen auch auf unveränderte Einstellung der Heizflammen, geachtet werden.

B. Beschaffenheit und Vorbehandlung von Kupferoxyd. (Mit Franz Hernler.)

Das Auftreten und die Fehler verursachenden Wirkungen von alkalischen Verunreinigungen im Kupferoxyd sind in der II. Mitteilung schon dringend betont worden. Im Laufe der vorliegenden Untersuchungen ist uns unter einer ganz geringen Anzahl ein zweites Präparat von körnigem Kupferoxyd „zur Analyse“ untergekommen, das vermöge seiner alkalischen Verunreinigung kurzweg als unbrauchbar zur Elementaranalyse bezeichnet werden konnte. Es ist erstaunlich und in der analytischen Chemie vielleicht einzig dastehend, daß eine derart bedeutungsvolle und einleuchtende Fehlerquelle, obgleich in der älteren Literatur⁵⁾ bekannt, unbeachtet bleibt.

Eine einfache Prüfung des Präparates besteht darin, daß man einige Gramm des Kupferoxyds glüht, mit wenig Wasser auskocht und mit Phenolphthalein versetzt. Ein vollkommen einwandfreies Präparat zeigt nach dem Klären überhaupt keine Rotfärbung.

Ein experimenteller Vergleich von drahtförmigem und körnigem Kupferoxyd bezüglich ihrer Eignung zur Verbrennung wurde umgangen, weil zuversichtlich dem unvermeidlichen Unterschied im Reinheitsgrad eine ausschlaggebendere Bedeutung als der äußeren Form beigemessen werden konnte (vergl. Vers. d, e, f, g und i). Mit Rücksicht auf Porosität und Oberfläche dürfte zweifellos das körnige Oxyd den Vorzug verdienen. Da ferner alkalische Verunreinigungen auch im drahtförmigen Oxyd auftreten und in mehreren Fällen nachgewiesen werden konnten, wird man von körnigem Oxyd im Falle vorschriftsmäßiger Herstellung die beste Wirkung, im Falle nachlässiger Herstellung aber auch die größten Störungen erwarten können.

Um die letzten Störungen geringer alkalischer Verunreinigungen wirksam zu beheben und Spuren von Alkalien, die möglicherweise später an das Oxyd herangelangen könnten, unwirksam zu machen, ist es zweckmäßig, das Präparat mit geringen Mengen von Chromoxyd zu durchsetzen. Man löst 4 g

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 72, 135 [1927], 78, 188 [1929].

⁵⁾ vergl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 15.

Chromtrioxyd in Wasser, setzt Ammoniak bis zum Umschlagen der rötlichen Farbe in gelb zu und ergänzt mit Wasser auf 100 ccm. Mit dieser Lösung wird das körnige Kupferoxyd, das jedoch stärkere Verunreinigungen von Anfang an nicht enthalten soll, in einem Rundkölbchen übergossen und darauf durch wiederholtes Evakuieren unter mäßigem Erwärmen für gründliche Durchtränkung der Körner gesorgt. Nach längerem Stehen gießt man die Lösung ab, trocknet das Oxyd auf dem Wasserbade und glüht es schließlich kräftig (vergl. Vers. 1) in einem Tiegel, am besten im Glühofen, mit stark rauschender Flamme.

Die vorteilhafte Wirkung dieser Behandlung bezüglich Festhalten von Kohlensäure erhellt aus den nachfolgenden Versuchen a und b, für die ein an sich brauchbares und ein unstatthaft stark verunreinigtes Oxyd verwendet wurden. Der Einfluß muß natürlich beim letzteren stärker in Erscheinung treten.

Die Apparatur entsprach im wesentlichen der oben angegebenen. Das zweite Hartglas-Rohr nahm 50 g Kupferoxyd auf, das natürlich vollständig in den Bereich des Langbrenners fallen mußte. Nach gründlichem Ausglühen des Oxyds wurde die Röhre unter weiterem Glühen längere Zeit mit Kohlensäure gefüllt, worauf wieder die Verbindung mit dem ersten, zur Reinigung des Sauerstoffs dienenden Hartglas-Rohr hergestellt und einige Minuten die Verdrängung der frei vorhandenen Kohlensäure abgewartet wurde. Der Zeitbedarf ist, wie auch schon an früherer Stelle⁶⁾ angegeben werden konnte, überraschend gering, in den folgenden Versuchen bei 35 ccm Rohrvolumen etwas über 5 Min. Im nachfolgenden Sauerstoffstrom wurde die gebundene, durch Glühen wieder frei werdende Kohlensäure ermittelt. Die Mengen sind in mg in aufeinander folgenden Zeiträumen angegeben.

a) Grobkörniges, poröses Kupferoxyd, 53 g, Phenol-phthalein-Reaktion deutlich positiv, ohne Vorbehandlung:

α)	10'	12'	30'	1 ^h 30'	5 ^h	10 ^h
	freies CO ₂	0.003	0.011	0.030?	0.014	0.010 mg
β)	7'	10'	30'	4 ^h		
	fr. CO ₂	0.027	0.008	0.020 mg		

52.5 g desselben Oxyds nach Vorbehandlung mit Ammoniumchromat:

γ)	7'	10'	5 ^h 30'
	fr. CO ₂	0.000	0.008 mg
δ)	5'	10'	5 ^h
	fr. CO ₂	0.035	0.011 mg

b) Kupferoxyd „zur Analyse“, 45 g, stark verunreinigt, vom selben Vorrat wie Probe b) auf S. 2809 der II. Mitteilung (Bezugsfirma Kahlbaum):

α)	7'	10'	30'	2 ^h	4 ^h 30'
	fr. CO ₂	0.832	0.710	0.710	0.145 mg

dasselbe Oxyd nach Vorbehandlung mit Ammoniumchromat:

β)	7'	10'	30'	2 ^h
	fr. CO ₂	0.084	0.052	0.040 mg

Neuerliches starkes Glühen dieser Rohrfüllung im Tiegel, in der Absicht, die Umsetzung der alkalischen Stoffe in Chromate zu vervollständigen, führte zu keiner deutlichen Verbesserung, nach nochmaliger Behandlung mit Ammoniumchromat ergab dagegen die neuerliche Prüfung:

γ)	7'	10'	30'	2 ^h	8 ^h 30'
	fr. CO ₂	0.023	0.016	0.018	0.026 mg

⁶⁾ II. Mitteilung (l. c.), S. 2810.

Ein Kupferoxyd von der Beschaffenheit der Probe b ist selbstverständlich von der praktischen Verwendung überhaupt auszuschließen.

Da die Entwicklung von Kohlensäure im vollständigen Analysen-Apparat, solange das Rohr glühend ist, nach der gewonnenen Erfahrung überhaupt nicht auf den Wert Null zu bringen ist, müßte eine Abkühlung der Verbrennungsröhre unmittelbar nach der Verbrennung, aber vor der Abschaltung der Absorptionsapparate, für die Genauigkeit der Analysenwerte vorteilhaft sein. Um die Zulässigkeit dieses Vorganges sicherzustellen, wurde eine Reihe gleicher Versuche so durchgeführt, daß die Heizflamme unter dem Kupferoxyd kurz nach Beginn der Verdrängung des Kohlendioxyds klein gestellt wurde (nach 3', 5' usw.). Die Effekte waren für eine sichere Erfassung zu gering, der glatte Abtransport der Kohlensäure wurde also nicht merklich gestört. Es kann vorausgeschickt werden, daß die Verhältnisse beim Wasser weniger günstig liegen.

Der durch Alkalispuren bewirkten Bindung von Kohlensäure steht die beim Glühen des Rohres in der Rohrfüllung stets auftretende Kohlensäure-Entwicklung gegenüber, die ebenfalls schon in der II. Mitteliung (S. 2808) festgestellt wurde. Die Richtigkeit jener Behauptung hat sich in zahlreichen neueren Versuchen bestätigt, ein vollkommenes Verschwinden der Kohlensäure konnte bei keiner Sorte von Kupferoxyd beobachtet werden. Das krasse Massenverhältnis zwischen Analysesubstanz und Rohrfüllung, etwa $1 : 10^3$ bis $1 : 10^4$, bedingt, daß ein sehr geringer Kohlenstoffgehalt der Füllung schon zur Geltung kommt, und der mehr theoretischen Frage, in welcher Form der Kohlenstoff vorliegt, dürfte im Wege einer Analyse des Kupferoxyds schwer beizukommen sein. Ausschlaggebend ist, daß die Kohlensäure-Entwicklung überhaupt auf ein praktisch belangloses Maß zu bringen ist.

Mit der vorerwähnten Erscheinung ist in Zusammenhang zu bringen, daß das Kupferoxyd nach alter Erfahrung und Vorschrift vor dem Einfüllen in das Rohr in einem Tiegel kräftig zu glühen ist, indem bei der höheren Temperatur eine ausreichende Erschöpfung des Kohlenstoffgehaltes unvergleichlich rascher erreicht werden kann (vergl. Vers. i und k). Glüht man von Anfang an in einem Rohr, um den Abfall der Kohlensäure-Entwicklung zu verfolgen, so erweisen sich die Kupferoxyd-Präparate sehr verschieden in ihrem Verhalten (Vers. c—g und i), und vom geringsten Belang erweist sich das Ausglühen im Tiegel bei vollkommen einwandfreiem Kupferoxyd (Vers. i).

Sehr wichtig ist noch die Tatsache, daß das Oxyd in Berührung mit reduzierenden Flammgasen erhebliche Mengen von Kohlenstoff aufnehmen kann, die beim nachfolgenden Glühen im Rohr nur langsam der vollständigen Verbrennung unterliegen (Vers. h). Diese Gefahr tritt auf bei mangelhafter Luft-Zufuhr zur Gasflamme, und sie wird naturgemäß bei Verwendung eines Glühofens eine Verschärfung erfahren.

Die folgenden Zusammenstellungen geben die entwickelten Kohlensäure-Mengen und ihre Abnahme mit der Zeit bei gleichmäßiger Rotglut an. Die erste Zahlenreihe enthält die festgestellten Mengen in mg in den zugehörigen (aufeinander folgenden) Zeitabschnitten, die zweite Reihe die Durchschnittswerte als Vergleichszahlen, umgerechnet auf 1 Stde. und 100 g Rohrfüllung. Die mehr zufälligen Kohlensäure-Mengen zu Beginn des Glühens wurden im allgemeinen nicht aufgefangen.

c) 50.5 g Kupferoxyd, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen einer Drahtnetz-Rolle im Hartglas-Rohr im beschleunigten Sauerstoffstrom. Infolge weiterer Sauerstoff-Aufnahme steigt die Stromstärke erst im Laufe des Versuchs auf die gewöhnliche Stärke von 200 ccm an.

6h	6h	10h	24h	24h	24h	24h
—	0.046	0.041	0.050	0.025	0.023?	0.015
	0.015	0.008	0.004	0.002	0.002	0.0012

d) 50 g Kupferoxyd, granuliert, feinkörnig, „zur Analyse“, von der Firma E. Merck, ohne Vorbehandlung in das Rohr eingefüllt.

1h	15'
—	1.09,
	8.72.

Der Versuch wird damit abgebrochen. Das Kupferoxyd reagiert in der oben angegebenen Weise stark mit Phenol-phthalein. Die ganze Menge wird mit Wasser mehrmals ausgezogen, und zur Neutralisation des aufgenommenen Alkalis sind 11.7 ccm $n/10$ -Säure erforderlich. Das Bindungsvermögen der 50 g Oxyd reichte daher für 25 mg Kohlendioxyd. Es liegt auf der Hand, daß eine soweit gehende Verunreinigung nur auf ein besonderes Versehen bei der Herstellung zurückgeführt werden kann, aber das Vorkommen solcher Versehen macht offenbar eine Hervorhebung der Fehlerquelle notwendig, die bei der Herstellung des Kupferoxyds zur Analyse augenscheinlich zu wenig, bei der Verwendung im allgemeinen überhaupt nicht beachtet wird.

e) 57 g Kupferoxyd, wie obiges feinkörnig, „zur Analyse“, ebenfalls von E. Merck, aber einer anderen Sendung entnommen, ebenfalls ohne Vorbehandlung in das Rohr eingefüllt.

1h	3h	7h	35h
—	0.043	0.012	0.015
	0.025	0.003	0.0007

f) 62 g Kupferoxyd in Drahtform von der Firma E. Merck, genau gleich behandelt.

1h	12h	23h	32h
—	0.047	0.022	0.018
	0.006	0.0015	0.0009

g) 75 g Kupferoxyd, Drahtform, von einem alten Instituts-Vorrat. Reaktion mit Phenol-phthalein schwach positiv. Anfangs starke Sauerstoff-Aufnahme.

1h	1h 40'	3h 15'	12h
—	3.0	0.91	0.045
	2.4	0.37	0.005

h) 75 g vom gleichen Kupferoxyd, aber vor dem Einfüllen in einem Glühofen nach Frerichs-Normann 1 Stde. bis zur hellen Rotglut erhitzt. Die Luft-Zufuhr am Brenner wurde mit Absicht so reguliert, daß an der oberen Öffnung des Ofens eine schwache Flamme auftrat (s. unter Abschnitt D), also auf schwachen Luft-Mangel. Rußbildung wurde aber damit keineswegs bewirkt. Da beim Glühen im Rohr reichlich Kohlensäure auftrat, wurde zur Erlangung eines ganz strikten Beweises das im Versuch g) bereits ausgeglühte Oxyd in gleicher Weise im Glühofen erhitzt und wieder in das Rohr eingefüllt. Beim Erhitzen tritt anfangs starke Sauerstoff-Absorption ein. Der Gasstrom beginnt erst nach 1 Stde. das Rohr zu passieren. Die aufgefangene Kohlensäure entspricht daher der Gesamtmenge des im Glühofen aufgenommenen Kohlenstoffes.

1h	1h	5h	10h
—	1.74	0.030	0.023
	2.32	0.008	0.003

Daß kräftiges Glühen im Tiegel⁷⁾ bei richtiger Handhabung eine rasche und weitgehende Zerstörung des Kohlenstoffgehaltes bewirkt, zeigen die Versuche i) und k).

i) 100 g feinkörniges Kupferoxyd Merck (neue Sendung), Phenol-phthalein-Reaktion negativ, geben ohne vorheriges Glühen:

1 ^h	6 ^h 30'	15 ^h	6 ^h 30'
—	0.046	0.081	0.023
	0.007	0.005	0.0035

k) 100 g des Kupferoxyds wie unter i und 100 g des Kupferoxyds wie unter e werden in der oben beschriebenen Weise mit Ammonium-chromat-Lösung durchtränkt, getrocknet und 1 Stde. im Glühofen mit stark rauschender Flamme auf helle Rotglut erhitzt, ebenso wird das Präparat vom Versuch l noch im Glühofen erhitzt. Im Rohr zeigen sie in gleicher Reihenfolge das folgende Verhalten:

α) 1 ^h	11 ^h	β) 1 ^h	9 ^h	γ) 1 ^h	6 ^h
—	0.016	—	0.009	—	0.007
	0.0015		0.0010		0.0012

l) Erwähnung verdient noch der Umstand, daß mit Ammonium-chromat behandeltes Kupferoxyd zur Zersetzung des Chromats unbedingt im Tiegel energisch geglüht werden muß. Ein Versuch lehrte, daß ein nur auf dem Wasserbade getrocknetes Präparat (100 g) bei Rotglut im Rohr die letzten Stickstoffreste sehr lange festhält. Zu Anfang des Versuches wurde das Phenol-phthalein in der Barytlauge vollständig, zum Schluß noch merklich gebleicht. Die Lösung hatte neben wenig Kohlensäure viel Salpeter- und salpetrige Säure aufgenommen. Die folgenden Zahlen enthalten die gesamte Säure-Entwicklung, nach der Titration als Kohlensäure berechnet.

30'	7 ^h	9 ^h 30'	6 ^h 15'	15 ^h 45'
—	0.926	0.084	0.015	0.020
	0.132	0.009	0.0024	0.0013

C. Verhalten von Bleichromat.

Bei der Prüfung auf das Festhalten von Kohlensäure in der II. Mittel. S. 2809, hatte körniges Bleichromat einen Vorteil vor körnigem Kupferoxyd aufgewiesen. Ein ähnlich vorteilhaftes Verhalten bezüglich Entwicklung von Kohlensäure hätte ein höheres Interesse, weil das Bleichromat, wie schon von Liebig angegeben wird, auch als alleinige oxydierende Rohrfüllung an Stelle von Kupferoxyd in Betracht gezogen werden kann. Die konsequente Durchführung der Versuche hat aber in der zweiten Richtung keinen Vorteil aufscheinen lassen. Bei mehreren unabhängigen Packungen von körnigem Bleichromat von Merck, aber auch bei zwei im Institut mit großer Sorgfalt hergestellten Präparaten lagen die geringsten erreichten Kohlensäure-Mengen merklich höher als bei guten und richtig vorbehandelten Kupferoxyd-Sorten. Eine Erschwerung gegenüber dem letzteren in der Vorbehandlung liegt schon darin, daß ein gleich energisches Ausglühen wegen des tieferen Schmelzpunktes nicht möglich ist, der Grund für die höheren Endwerte ist aber sicher nicht darin allein gelegen.

Die im Institut hergestellten Präparate wurden durch Fällung von Bleiacetat gewonnen. Insbesondere das zweite Präparat, das mir Hr. Dr. G. Machek freundlichst zur Verfügung stellte, war mit Rücksicht auf

⁷⁾ H. Simonis schreibt in Houben-Weyls Arbeitsmethoden, Bd. I, S. 26 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Kupferoxyds in einer alten Verbrennungsröhre vor. Möglicherweise steht dieser Vorgang mit Erfahrungen obiger Art in Zusammenhang.

die eben gewonnenen Ergebnisse mit Merckschem Bleichromat mit nicht zu überbietender Gründlichkeit ausgewaschen worden. In kleinen, für die Rohrfüllung brauchbaren Stücken konnte das Chromat durch Aussieben kleiner Knollen aus der trocknen Masse und Erhitzen in der Röhre erhalten werden oder durch Erhitzen größerer Brocken, die dabei rasch erhärten, und nachträgliches Zerbrechen. Die Form der Körner war in beiden Fällen nicht befriedigend; nähere Angabe dürfte aber ein dritter Vorgang verdienen, durch den sich ein körniges Produkt von bedeutend besserer Oberflächen-Beschaffenheit als die üblichen Handelsprodukte gewinnen läßt.

Das fein verteilte, durch Fällung erhaltene Bleichromat läßt sich durch Anfeuchten leicht in einen Zustand bringen, der ein Zerkratzen zu einer feinkrümeligen Masse mit einem Metallinstrument gestattet. Durch vorsichtiges Sieben werden die Körner von geeigneter Größe ausgesondert, der Rest wird durch Pressen mit einem Pistill wieder zu einem Kuchen vereinigt, wieder zerteilt, gesiebt usw. Durch Trocknen und Glühen erhält man die Masse in Form unregelmäßiger Körner von rauher Oberfläche, wie sie für die Rohrfüllung erwünscht ist.

Die Kohlensäure-Entwicklung zeigt auch beim Ausglühen des Bleichromats eine sehr allmählich verlaufende Abnahme (Vers. m). Erhitzen im Glühofen führt auch hier rascher zum Ziele (Vers. n), und ein wesentlicher Vorteil liegt in der gleichmäßigeren Erwärmung des Präparates. Im Rohr ausgeglühtes Chromat zeigt bei neuerlichem Einfüllen oder nach dem Umrühren im Rohr selbst mit einem Draht wieder erhöhte Kohlensäure-Entwicklung (vergl. Vers. m).

Beim Erhitzen im Glühofen wurde (wie auch beim Kupferoxyd) als Behälter ein mit dünnem Kupferblech ausgekleideter Porzellan-Tiegel verwendet. Bei mangelhaftem Luft-Zutritt zur Gasflamme konnte Aufnahme von Kohlenstoff durch das Chromat nachgewiesen werden (Vers. p). Die Körner waren nach mehrstündigem Erhitzen auf starke dunkle Rotglut oberflächlich zusammengebacken, ließen sich aber durch Druck leicht wieder trennen.

Während das körnige Bleichromat bei unmittelbarem Anheizen der Hartglas-Röhre leicht zum Schmelzen zu bringen ist, wurde bei den Versuchen in den mit Drahtnetz umgebenen und tagelang auf Rotglut erhitzten Röhren nie ein Festschmelzen beobachtet. Möglicherweise könnte dieses Festschmelzen auch durch eine tiefe Erweichungs-Temperatur des Glases begünstigt werden, so daß es bei den neuen, sehr harten Glassorten weniger zu befürchten ist; von größerem Einfluß dürfte wohl der Schmelzpunkt des Bleichromates sein. Nach Hans Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung, 3. Aufl., S. 169, soll das Bleichromat schwer schmelzbar sein, „was durch Zusatz von Bleioxyd bei der Fabrikation erreicht wird“. Beim Vergleich des eigenen, einheitlichen Chromats mit jenem von Merck hat jedoch das letztere keineswegs einen höheren Schmelzpunkt aufgewiesen, und bei unrichtigem Mischungsverhältnis wird man offenbar auch mit tiefer schmelzenden Produkten rechnen müssen.

m) 130 g Bleichromat von E. Merck, hirse Korn-groß, „zur Mikro-analyse nach Pregl“, ohne Vorbehandlung in das Rohr eingefüllt, nach 31-stdg. Glühen im Rohr selbst umgerührt, nach weiterem 13-stdg. Erhitzen im Rohr noch im Glühofen 5 Stdn. mit stark rauschender Flamme erhitzt und neuerdings im Rohr auf Kohlensäure-Entwicklung untersucht (Bedeutung der Zahlen wie beim Kupferoxyd).

1 ^h 30'	3 ^h	6 ^h 30'	9 ^h 30'	10 ^h 30'	2 ^h	11 ^h	2 ^h	14 ^h	19 ^h
—	0.200	0.130	0.100	0.045	0.091	0.055	—	0.039	0.061
	0.052	0.015	0.008	0.003	0.035	0.004		0.0021	0.0025

n) 150 g Bleichromat von E. Merck, einer anderen Packung entnommen, gaben, nach 5-stdg. Erhitzen im Glühofen (wie unter m) in das Rohr umgefüllt, das folgende Resultat:

1 ^h	3 ^h	11 ^h
—	0.045	0.031
	0.010	0.0019

o) Die Präparate eigener Herstellung zeigten beim Glühen in der Röhre das Verhalten von Versuch m. Auch die Endwerte der Kohlensäure-Entwicklung betragen in 3 Versuchen wie oben rund 0.002 mg in der Stunde für 100 g Bleichromat.

p) 20 g des feinkörnigen Chromates von Versuch m, im Glühofen $\frac{3}{4}$ Stdn. mit schwacher Luft-Zufuhr zur Flamme (wie unter h) erhitzt, werden auf die Gesamtmenge aufgenommenen Kohlenstoffes geprüft.

34'	2 ^h 30'	11 ^h 30'
0.215	0.006	0.008
	0.012	0.0035

D. Kupferoxyd mit Bleichromat-Überzug.

Der Vorgang, ein aus Kupferoxyd und Bleichromat bestehendes Rohrfüllungs-material durch Auftragen von Bleichromat auf drahtförmiges Kupferoxyd bei hoher Temperatur herzustellen, wird von Fr. Pregl in der 2. Aufl. seiner „Quantitativen organischen Mikro-analyse“, S. 30, empfohlen. Man erhält hierbei ein Präparat von sehr vorteilhafter Struktur und Oberflächen-Beschaffenheit, die Ergebnisse der vorliegenden systematischen Untersuchung mahnen aber zu einer gewissen Vorsicht bei seiner Handhabung.

Versuchsweise wurde zunächst ein solches Präparat unter Verwendung eines überprüften und einwandfrei befundenen körnigen Kupferoxyds (nach Versuch e) und des oben erwähnten gefällten Bleichromats hergestellt. Aus dem Präparat entwickelten sich beim Glühen im Rohr unerklärlich große und langsam abnehmende Mengen von Kohlensäure (Vers. q). Zur Erklärung wurde der Umstand herangezogen, daß das Auftragen und Anschmelzen des Chromats im Glühofen vorgenommen und auf ausreichende Luft-Zufuhr zur Gasflamme nicht Bedacht genommen worden war. Dadurch war auch der Anlaß zur schon erwähnten Prüfung der beiden Mischungsbestandteile im Versuch h und p gegeben.

Unter Berücksichtigung dieser Feststellung wurde bei einer folgenden Herstellung von Kupferoxyd-Bleichromat nach Pregl für Zwecke der Elementaranalyse (durch Dr. Hernler und Dr. Machek) der Glühofen vermieden und das Erhitzen sicherheitshalber in einer flachen Kupferschale vor einer scharfen, großen Gebläse-Flamme mit Sauerstoff-Zufuhr vorgenommen. Das Kupferoxyd, drahtförmig, war vom Vorrat wie jenes im Versuch g, Bleichromat das oben erwähnte. Trotz dieser Vorsicht erwies sich dieses Präparat als noch kohlenstoff-reicher (Vers. r). Die Aufnahme von Kohlenstoff im Glühofen konnte mit dem letzteren Präparat nach erschöpfendem Ausglühen im Rohr schlagend bewiesen werden (Versuch s), wodurch hingegen die Aufnahme vor der Gebläse-Flamme begünstigt wurde, entziet sich wohl einer experimentellen Feststellung. Obgleich die nachgewiesene Verunreinigung gewiß keine notwendige Folge des präparativen Vorganges ist, steht doch die Gefahr einer solchen außer Zweifel und läßt jedenfalls ein ausgiebiges Ausglühen von Verbrennungsröhren mit solcher Füllung empfehlenswert erscheinen. Die Erklärung dürfte darin liegen, daß

an den Körnern sich absetzende Spuren von Kohlenstoff durch das schmelzende Bleichromat zum Teil unverbrannt eingehüllt werden, womit auch der langsame Abfall der Kohlensäure-Entwicklung in der Röhre in Übereinstimmung stünde.

q) 56 g Kupferoxyd-Bleichromat, im Glühofen (s. o.) hergestellt.

30'	1h 07'	3h	10h 30'	24h	28h
—	0.115	0.084	0.064	0.033	0.028
	0.184	0.050	0.011	0.0025	0.0021

r) 75 g, vor dem Gebläse hergestellt (s. o.).

30'	48'	5h	10h	12h	12h
—	0.372	0.240	0.140	0.056	0.055
	0.620	0.064	0.019	0.006	0.006

s) Dasselbe Präparat, 73 g, $\frac{3}{4}$ Stdn. im Glühofen nach Angabe von Versuch h erhitzt.

30'	48'	5h	8h	9h	10h
—	0.71	1.13	0.068	0.022	0.030
	1.21	0.309	0.012	0.003	0.0022

Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

Untersuchungen an einer Verbrennungs-Apparatur ergaben mehrere Anhaltspunkte für die Quellen der stets nachweisbaren fehlerhaften Kohlensäure-Entwicklung und für die ungefähre Beurteilung einiger Einflüsse. Kupferoxyd und Bleichromat als Rohrfüllungsmaterialien wurden besonders untersucht.

In der Durchsetzung des Kupferoxyds mit Chromoxyd wurde ein wirksames Mittel gefunden und erprobt, um die Bindung von Kohlensäure durch Spuren von Alkalien zu beheben. Die Berücksichtigung der alkalischen Verunreinigungen erforderte eine neuerliche Betonung.

Das fehlerhafte Auftreten von Kohlendioxyd im glühenden Kupferoxyd und Bleichromat und der Abfall beim Ausglühen wurden verfolgt und gemessen. Ausglühen im Tiegel führt rascher zur Erschöpfung der Kohlensäure-Entwicklung, kann aber auch Aufnahme von Kohlenstoff aus reduzierenden Flammgasen im Gefolge haben. Letztere Gefahr scheint beim Überziehen von Kupferoxyd mit angeschmolzenem Bleichromat besonders scharf hervorzutreten. Für die Herstellung von körnigem Bleichromat wurde ein vorteilhaftes Verfahren angegeben.

Die geringste Kohlensäure-Entwicklung in 100 g glühenden Kupferoxyds betrug in mehreren Proben ungefähr übereinstimmend 0.001 mg in der Stunde, bei Bleichromat merklich mehr. Sehr verschieden ist die Zeit, in der diese Werte erreicht werden.

Der absolute Betrag dieser Zahl kann in Anbetracht der unsicheren Temperatur-Angabe nur als ungefähres Maß für die Größenordnung hingestellt werden. Daß die Kohlensäure wirklich der Rohrfüllung entstammt, wird dadurch bewiesen, daß sie bei Verwendung eines Platin-Kontaktes an Stelle der Füllung unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen verschwindet.

Auf Grund der Feststellung könnte dem Platin-Kontakt als Sauerstoff-Überträger ein grundsätzlicher Vorteil zugeschrieben werden. Gegen diese Schlußfolgerung dürfte geltend zu machen sein, daß die ermittelten geringen, auch praktisch erreichbaren Kohlensäure-Mengen gegenüber den Ungenauigkeiten der Messung der Verbrennungsprodukte, sei es die Wägung oder die

Titration, tatsächlich in den Hintergrund treten, und daß ferner bei der Verbrennung mit dem Platin-Kontakt zur Aufnahme störender Verbrennungsprodukte doch wieder sekundäre Hilfsmittel erforderlich werden, die ihrerseits ähnliche Fehlerquellen aufweisen werden. Im übrigen verliert diese besondere Frage auch dadurch an Bedeutung, daß fehlerhafte Wirkungen ähnlicher Art auch noch in anderen Teilen der Verbrennungs-Apparatur zur Geltung kommen.

Innsbruck, März 1930.

139. H. Bredereck: Zur Konstitution der Trehalose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 12. März 1930.)

Die von Hudson¹⁾ berechneten Drehungswerte der Trehalose haben ergeben, daß die Trehalose als eine (α, α)-Glucosido-glucose aufgefaßt werden kann. Mit dieser Annahme der Konfiguration stehen jedoch die Spaltungsversuche von Weidenhagen²⁾ mit α - und β -Glucosidase in gewissem Widerspruch; als Ursache hierfür konnte man unbekannte, konstitutive Verhältnisse der Trehalose annehmen. Im Gegensatz hierzu stimmte mit der bisherigen Konstitution der Befund von Schlubach³⁾ überein, der auf Grund der Drehung der Hydrolysen-Flüssigkeit von Oktamethyl-trehalose die Bildung von zwei Mol. *n*-2.3.4.6-Tetramethyl-glucose annimmt. Die Trityl-Methode von Helferich⁴⁾ und die damit ermöglichte Darstellung eines neuen Anhydro-zuckers⁵⁾ gab nun die Möglichkeit, die Frage nach der Konstitution der Trehalose einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Die Behandlung von wasser-freier Trehalose mit Tritylchlorid, $(C_6H_5)_3C.Cl$, in Pyridin führte zur 6.6'-Ditrityl-trehalose (I), die Acetylierung dieser Substanz mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin zu einer Hexacetyl-6.6'-ditrityl-trehalose (II). Durch Behandlung einer Lösung dieser Verbindung in Eisessig mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig⁵⁾ konnten die beiden Tritylreste abgespalten und eine 2.3.4.2'.3'.4'-Hexacetyl-trehalose (III) isoliert werden, die durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin in die vollacetylierte Oktacetyl-trehalose übergeführt werden konnte. Mit *p*-Toluol-sulfochlorid in Pyridin konnte aus der Hexacetyl-trehalose der Di-*p*-toluol-sulfonsäure-ester der Hexacetyl-trehalose (IV) und daraus durch Erhitzen der Substanz im Bombenrohr mit Jodnatrium und Aceton Hexacetyl-trehalose-6.6'-dijodhydrin (V) dargestellt werden. Aus dem Dijodhydrin ließen sich, entsprechend wie bei der Glucose⁶⁾, durch Schütteln mit Silberfluorid in Pyridin 2 Mol. Jodwasserstoff abspalten und eine ungesättigte Verbindung, das Hexacetyl-trehalosedien (VI) isolieren. Die Verbindung

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1566.

²⁾ Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **79**, techn. Teil, März-Heft.

³⁾ B. **58**, 1178—1184 [1925].

⁴⁾ A. **440**, 1—18.

⁵⁾ Helferich u. Klein, A. **450**, 222.

⁶⁾ Helferich u. Himmen, B. **61**, 1830 [1928].