

Über den kapillaren Aufstieg von Aminen, Phenolen und aromatischen Oxysäuren

von

Zd. H. Skraup (†) und E. Philippi.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1911.)

Bei den Untersuchungen über das Verhalten von Säuren, Basen und Salzen in wässriger Lösung beim Aufsteigen in Filtrierpapierstreifen haben sich folgende Tatsachen ergeben:¹ Salze werden von Filtrierpapier sehr wenig adsorbiert und steigen daher fast ebenso hoch als Wasser, bei Säuren und Basen tritt dagegen ein mit zunehmender Verdünnung immer stärker werdendes Zurückbleiben der sauren (beziehungsweise basischen) Zone gegenüber der feuchten Zone ein. Was das Verhalten der Säuren und Basen hinsichtlich ihrer Stärke betrifft, so ist dasselbe folgendes: Schwache Säuren liefern im allgemeinen höhere Steigwerte als starke, schwache Hydroxyde dagegen geringere als starke. Ein abnormales Verhalten zeigten hingegen Ammoniak und Äthylamin, die beide viel größere Steighöhen hatten als die stärksten Alkalihydroxyde.

Ob dies nun eine Ausnahme sei, oder ob sämtliche Amine dieses Verhalten zeigten, ob sich überhaupt bei den Aminen gewisse Regelmäßigkeiten ergäben, ob ein Unterschied in den Steighöhen bei aliphatischen und aromatischen, bei Mono- und Diaminen, bei verschiedenen substituierten, bestünde: dies zu untersuchen war der Zweck dieser Arbeit.

Demgemäß zerfiel die Arbeit in folgende Hauptteile: die Untersuchung von anorganischen Aminem (Ammoniak, Hydroxyl-

¹ Zd. H. Skraup, Monatshefte für Chemie, 30, 675, 773; 31, 565, 873.

amin und Hydrazin), von aliphatischen Aminen und endlich von aromatischen Aminen.

Was die anorganischen Amine betrifft, so ergab sich gleich beim Ammoniak eine Schwierigkeit, die darin bestand, daß sich bei den Steigversuchen ganz verschiedene Resultate ergaben, je nachdem man im Rohr (der Streifen hing, um die Verdunstung möglichst zu verhindern, in einem oben geschlossenen Rohr herab, das wenig weiter war als die Breite des Streifens und das bis fast zum Niveau des Näpfchens mit der zu untersuchenden Flüssigkeit reichte) oder offen arbeitet. Arbeitet man nämlich im Rohre, so bläut gasförmig aufsteigendes Ammoniak den Streifen, ehe ihn noch die Flüssigkeit erreicht hat; arbeitet man hingegen offen, so tritt ein Maximum der blauen Zone ein, sobald die feuchte Zone ungefähr 80 bis 90 *mm* erreicht hat; dann sinkt die blaue Zone wieder allmählich, indem das Ammoniak verdunstet. Die Differenz zwischen den im Rohr und offen erhaltenen Werten ist sehr beträchtlich; bei $N/_{100}$ Ammoniaklösung wurde z. B. im Rohre der Wert 68 gefunden, während sich offen 35 ergab. Vergleicht man aber die im Rohr erhaltenen Werte bei verschiedenen Konzentrationen untereinander, so zeigt sich deutlich eine Abnahme der Steighöhe mit zunehmender Verdünnung; dasselbe ist auch bei den offenen Versuchen der Fall. Hydroxylamin und Hydrazin ergaben Steighöhen, die beträchtlich größer sind als die der starken Alkalihydroxyde.

Was die aliphatischen Monamine betrifft, so wurde zuerst untersucht, ob die Art der Substituenten von Einfluß auf die Steighöhe sei; dies scheint nicht oder nur in sehr geringem Maße der Fall zu sein, denn Methylamin, Äthylamin und Amylamin gaben Werte, die bei sämtlichen entsprechenden Konzentrationen innerhalb der Versuchsfehler untereinander übereinstimmten.

Dasselbe ergab sich bei den methyl-, äthyl- und propylsubstituierten quaternären Basen. Bezüglich des Einflusses der Zahl der Substituenten ergab sich bei den Monaminen folgendes: Mono- und disubstituierte Monamine liefern völlig übereinstimmende Werte, die wesentlich höher liegen als die der Alkalihydroxyde, die quaternären Basen stiegen etwas

weniger hoch als die mono- und disubstituierten Amine, die trisubstituierten Monamine dagegen zeigten ein Verhalten, das dem des Ammoniaks analog ist: sie geben nämlich ebenfalls ganz verschiedene Werte, je nachdem sie im Rohr oder offen untersucht wurden. Bei $N/_{100}$ -Trimethylamin z. B. wurde im Rohr der Wert 73 und offen 30 gefunden, wenn die feuchte Zone 100 erreicht hatte.

Von den aliphatischen Diaminen wurden Äthylendiamin, Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd und Tetramethyläthylendiamin untersucht und wurden als Äquivalente bei der Herstellung der Normallösungen die halben Molekulargewichte genommen. Sie geben etwas niedrigere Steighöhen als die Monamine. Das Tetramethyläthylendiamin zeigt ein den trisubstituierten Monaminen analoges Verhalten, indem es höhere oder geringere Steighöhen gibt, je nachdem es im Rohr oder offen untersucht wurde.

Einen kurzen Überblick über das Verhalten der aliphatischen Amine gibt folgende Tabelle, der zum Vergleiche die von Skraup für KOH angegebenen Werte beigelegt sind. Die Zahlen bedeuten die Höhe der blauen Zone in Millimetern, wenn die feuchte Zone 100 *mm* erreicht hat.

Normalität	KOH	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
$N/_{10}$	68	95	96	—	89	84	—
$N/_{20}$	59	88	88	99	84	76	100
$N/_{50}$	51	75	76	92	75	60	85
$N/_{100}$	43	65	65	73	65	45	66
$N/_{200}$	33	46	46	50	40	29	40

Sämtliche Versuche wurden im Rohr ausgeführt.

Was die aromatischen Amine anlangt, so wurden ebenfalls Monamine und Diamine untersucht. Die dabei beobachteten Regelmäßigkeiten sind nicht so deutlich ausgeprägt wie bei

den aliphatischen Aminen, es scheinen aber auch hier Monamine im allgemeinen höher zu steigen als Diamine. Die Abnahme der Steighöhe mit wachsender Verdünnung erfolgt hier langsamer. Einen großen Einfluß übt die Stellung der Aminogruppen aus und zeigen ortho-, meta- und parasubstituierte Derivate sehr verschiedene Werte. Bei den Toluidinen liefert die Orthoverbindung den höchsten Wert, während bei den Phenylendiaminen Ortho- und Meta- ziemlich gut übereinstimmen und das Paraderivat auffallend niedrigere Steigwerte zeigt. Auch hier möge eine kleine Tabelle einen Überblick gewähren.

Normalität	Anilin	Benzylamin	<i>o</i> -Toluidin	<i>m</i> -Toluidin	<i>p</i> -Toluidin	<i>o</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Phenylendiamin	<i>p</i> -Phenylendiamin	<i>m</i> -Toluylen-diamin	1, 8-Naphthylendiamin	1, 5-Naphthylendiamin
$N/_{10}$	95	86	—	—	—	84	80	77	78	—	—
$N/_{20}$	87	77	—	79	—	83	77	70	76	—	—
$N/_{50}$	86	68	84	75	80	75	74	60	72	—	—
$N/_{100}$	—	56	81	72	74	65	70	53	66	36	44
$N/_{200}$	—	—	80	—	70	—	—	—	—	25	37

Auch die salzsauren Salze einiger aromatischer Amine wurden untersucht; es ist jedoch in der Steighöhe kein wesentlicher Unterschied zwischen dem freien Amin und seinem Salze zu beobachten, wenn man das Vordringen beider durch eine Farbenreaktion auf die Base ermittelt; wendet man aber einen mit Azolitmin gefärbten Streifen an, so sieht man bei den salzsauren Salzen eine rote (saure) Zone, die wesentlich niedriger reicht, als das Vordringen des Salzes durch die darauffolgende Farbenreaktion angezeigt wird. Die Höhe der sauren Zone stimmt aber nicht mit der Steighöhe von reiner Salzsäure überein, sondern ist wesentlich höher als diese. Es war z. B.:

	$N_{/10}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
reine Salzsäure (Skraup)	68	34	20
saure Zone beim salzsauren Anilin	83	58	45
» » » » <i>o</i> -Toluidin . . .	84	57	45
» » » » <i>m</i> -Toluidin . . .	84	57	47
» » » » <i>p</i> -Toluidin . . .	82	49	40

Im Anschluß an die Untersuchungen über Amine wurden auch einige Phenole und aromatische Oxysäuren untersucht. Die Versuchsanordnung (siehe weiter unten) war ganz gleich wie bei den Aminem; bei den mehrwertigen Phenolen wurden ebenfalls entsprechende Bruchteile des Molekulargewichtes als Äquivalente genommen.

Bei den Phenolen ergab sich die Tatsache, daß hier die Konzentration von viel geringerem Einfluß auf die Steighöhe ist wie bei den Aminem. Beim Brenzkatechin stieg z. B. die $N_{/1}$ -Lösung bis 88 und die $N_{/200}$ -Lösung bis 78; während also die Konzentration auf $1/200$ ihres Wertes fällt, nimmt die Steighöhe nur um zirka 10 *mm* ab, während die Amine zwischen $N_{/10}$ und $N_{/200}$ in der Regel einen Abfall von 50 *mm* und darüber zeigten. Was die Steighöhen selbst betrifft, so stiegen Phenol, Brenzkatechin und Hydrochinon ungefähr gleich hoch, nämlich bis etwa 88 bei $N_{/1}$, Resorcin, Pyrogallol und Phloroglucin lieferten niedere Werte, von denen das Resorcin mit 81 bei $N_{/1}$ noch am höchsten stieg. Der äußerst langsame Abfall der Steighöhen mit zunehmender Verdünnung war aber bei allen untersuchten Phenolen sehr deutlich ausgeprägt.

Die aromatischen Oxysäuren wurden sowohl mit Azolitminpapier als auch mit weißem Papier (und geeigneter Farbenreaktion) untersucht und zeigten dabei ein gänzlich verschiedenes Verhalten: die Farbenreaktion zeigt bei den meisten Oxysäuren ein Vordringen der Säure bis fast ganz hinauf an, wobei allerdings in manchen Fällen eine obere, schwächere und eine untere, stärkere Zone zu beobachten ist; beim Azolitminpapier reicht die saure Zone viel weniger hoch und entspricht ungefähr der stärkeren Zone der Farbenreaktion. Diese Erscheinung läßt sich nun folgendermaßen erklären: Wie Skraup bereits in einer früheren Arbeit zeigte, enthält das zu

den Steigversuchen verwendete Papier nicht unbeträchtlich Asche. Diese Asche wird nun durch die aufsteigende Säure neutralisiert und das entstandene Salz zeigt die abnorm große Steighöhe; hat sich doch gezeigt, daß sämtliche Salze nur sehr wenig adsorbiert werden und gegen die feuchte Zone nur wenig zurückbleiben. Damit ist auch erklärt, warum die obere Zone schwächer ist; die entstandene Salzmenge ist doch im Vergleich zur vorhandenen freien Säure geringer. Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu beweisen, wurden bei Salicylsäure auch Steigversuche mit nahezu aschefreiem Papier von Schleicher & Schüll gemacht. In der Tat reichte hier die saure Zone und die Farbenreaktion gleich weit; oberhalb derselben waren nach der Reaktion nur äußerst geringe Spuren einer Färbung zu erkennen, da ja auch dieses Papier nicht absolut aschefrei ist. Endlich wurden noch die Steighöhen von salicylsaurem Natron untersucht; dieselben stimmten vollkommen mit denen der oberen Zone im aschehaltigen Papier überein.

Was die Steighöhen als solche betrifft, so reichten die durch Farbenreaktion angezeigten, von Salzen herrührenden bis fast ganz hinauf und nahmen mit zunehmender Verdünnung nur äußerst wenig ab, wie dies ja bei allen Salzen der Fall ist. Die mit Azolitminpapier ermittelten (säuren) Steighöhen waren beträchtlich geringer (etwa um 50 *mm* bei $N/_{50}$) und nahmen mit wachsender Verdünnung rasch ab. Sie stimmten bei allen untersuchten Säuren ziemlich gut überein.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei den früheren Arbeiten.¹ Es wurden ausschließlich Streifen benutzt, in denen die Lösung senkrecht emporstieg. Dieselben waren ungefähr 11 *mm* breit und tauchten 10 *mm* tief in die Flüssigkeit ein; sobald die feuchte Zone 100 *mm* hoch gestiegen war, wurde der Versuch unterbrochen. Bei den Versuchen, bei denen der Streifen zur Verhinderung der Verdunstung im Rohre herabhing, war das Gefäß mit der Lösung durch kleine Glasplatten abgedeckt. Was das verwendete Papier

¹ Monatshefte für Chemie, 30, 675, 773; 31, 565, 873.

betrifft, so wurde dasselbe von J. H. Munktell (Schweden) bezogen, und zwar wurde fast nur solches von der gleichen (dritten) Sendung benutzt, das für Wasser und 100 *mm* Steighöhe eine Steigzeit von zirka 23 Minuten hatte.

Anorganische Amine.

Ammoniak. Über Kalk destilliert.

Azolitminpapier:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre	—	99	83	68	55	45
Offen	74	69	45	35	30	23

Bei den konzentrierteren Lösungen als $N/_{10}$ bläut gasförmig aufsteigendes Ammoniak den Streifen, ehe ihn die Flüssigkeit erreicht. Bei den offen ausgeführten Versuchen ist die Grenze zwischen blauer und feuchter Zone anfangs ziemlich scharf, beim höheren Ansteigen der Lösung wird sie aber immer undeutlicher, indem die blaue Färbung in Violett übergeht. Wenn die Flüssigkeit bis etwa 90 gestiegen ist, erreicht die blaue Zone ihr Maximum, dann tritt wieder ein Rückgang derselben infolge der Verdampfung des Ammoniaks ein. Bei den höheren Konzentrationen ist die Grenze noch verschwommener.

Hydrazinhydrat. Das Präparat wurde destilliert, wobei es von 118 bis 119° überging.

Azolitminpapier:

	$N/_{1}$	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre	95	86	83	76	65	54	34	26
Offen	94	89	85	80	70	54	40	26

Bei den größeren Konzentrationen ziemlich gut und deutlich sichtbar; bei den verdünnteren Lösungen sehr stark gekrümmte Trennungslinie, die das Ablesen erschwert.

Hydroxylamin. Aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und nach Lobry de Bruyn (J. 1892) gereinigt.

Azolitminpapier:

	$N/_{1}$	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre	91	88	83	78	68	57	nicht ablesbar
Offen	93	90	87	83	73	62	50

Sehr deutlich sichtbar, scharfe Grenze.

Aliphatische Amine.

Die Präparate wurden von Kahlbaum (Berlin) bezogen und lagen teils in wässriger Lösung, teils als reine Körper vor; die quaternären Basen waren als Chloride (beziehungsweise Jodide) vorhanden. Als Kriterium der Reinheit wurden die Platinsalze der Amine dargestellt und davon Platinbestimmungen gemacht. Die Platinsalze waren sämtlich vom Typus $(NR_4Cl)_2 PtCl_4$.

Bei den aliphatischen Aminen wurde ausschließlich Azolitminpapier (III) verwendet.

Monamine.

Methylamin.

0·2687 g des Platinsalzes gaben 0·1115 g Pt. Pt = 41·49%
(berechnet 41·40%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre	100	95	88	75	65	46	39

Bei $N/5$ bläut gasförmig aufsteigendes Methylamin den Streifen, ehe die aufsteigende Flüssigkeit ihn erreicht.

Äthylamin.

0·1340 g des Platinsalzes gaben 0·0524 g Pt. Pt = 39·11% (berechnet 39·00%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Im Rohre	100	92	89	76	63	45

Isoamylamin.

0·2047 g des Platinsalzes gaben 0·0683 g Pt. Pt = 33·37%
(berechnet 33·39%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Im Rohre	100	94	87	74	63	46

Dimethylamin.

0·2271 g des Platinsalzes gaben 0·0883 g Pt. Pt = 38·88%
(berechnet 39·00%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre	100	96	90	80	65	47	38
Offen	—	—	91	80	67	54	37

Diäthylamin.

0·2668 g des Platinsalzes gaben 0·0934 g Pt. Pt = 35·01%
(berechnet 35·07%).

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre	100	95	86	75	63	43	35
Offen	—	—	85	76	55	40	32

Anfangs deutlich sichtbare, scharfe, aber gekrümmte Trennungslinie der feuchten und blauen Zone. Von zirka 80 mm an blau-violett-roter Übergang, der das Ablesen erschwert. Bei $N/10$ schärfere Grenzlinie.

Diamylamin.

0·2171 g des Platinsalzes gaben 0·0587 g Pt. Pt = 27·040% (berechnet 26·930%).

Da die Base in Wasser nur wenig löslich ist, konnten die Steigversuche nur mit $N/300$ -Lösung gemacht werden. $N/300$ -Lösung stieg im Rohre bis 35.

Trimethylamin.

0·2732 g des Platinsalzes gaben 0·1008 g Pt. Pt = 36·90% (berechnet 36·930%).

Die Steigversuche gestalteten sich bei dieser Base ebenso wie beim Triäthylamin und Ammoniak äußerst schwierig, da dieselben eine sehr große Dampftension besitzen. Bei den Steigversuchen im Rohre bläut der aufsteigende Dampf den Streifen, ehe ihn die Flüssigkeit erreicht, wenigstens ist dies bei den größeren Konzentrationen der Fall. Bei den offenen Steigversuchen tritt ein Maximum der blauen Zone und späterer Rückgang derselben ein.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre	100	100	92	74	54	37
Offen	nicht ablesbar		40	30	20	20

Triäthylamin.

0·2110 g des Platinsalzes gaben 0·0677 g Pt. Pt = 32·08% (berechnet 31·860%).

Beim Aufsteigen verhält sich die Base ebenso wie das Trimethylamin.

	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Im Rohre	100	96	81	72	40	30
Offen	nicht ablesbar		48	38	32	22

Tetramethylammoniumhydroxyd. Die Base lag als Chlorid vor und wurde mittels feuchten Silberoxyds in Freiheit

gesetzt. Diese Reaktion verläuft sehr träge; selbst bei starker Verdünnung (7·5 g Substanz in 200 cm³ H₂O) und nahezu doppeltem Überschuß von Silberoxyd bleibt noch immer fast 1⁰/₀ des Chlorids als solches in Lösung, ohne sich in das Hydroxyd umzusetzen.

0·2629 g des Platinsalzes gaben 0·0930 g Pt. Pt = 35·37⁰/₀ (berechnet 35·13⁰/₀).

	$N_{/5}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	$N_{/300}$
Im Rohre	91	89	84	75	65	40	33
Offen	—	92	87	76	66	43	34

Oben breite dunkelblaue Zone, der übrige Streifen lichter, das eingetauchte Ende wieder stärker gefärbt. Die Trennungslinie blau-feucht war bei den größeren Konzentrationen gerade, mit zunehmender Verdünnung aber immer mehr gekrümmt.

Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Aus dem Chlorid mit feuchtem Silberoxyd in Freiheit gesetzt; es bleibt wieder etwa 1⁰/₀ nicht umgesetzt. 0·1963 g des Platinsalzes gaben 0·0575 g Pt. Pt = 29·29⁰/₀ (berechnet 29·23⁰/₀).

	$N_{/5}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Im Rohre	92	89	83	75	61	37

Färbung des Streifens und Trennungslinie wie beim Tetramethylammoniumhydroxyd.

Tetrapropylammoniumhydroxyd.

Aus dem Jodid in Freiheit gesetzt; die Umsetzung verläuft rasch und vollständig. 0·1888 g des Platinsalzes gaben 0·0467 g Pt. Pt = 24·74⁰/₀ (berechnet 25·03⁰/₀).

	$N_{/5}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Im Rohre	95	91	87	78	65	38

Diamine.

Äthylendiamin. Das Kahlbaum'sche Präparat wurde destilliert. Siedepunkt 116°.

	$N_{/1}$	$N_{/5}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$	$N_{/300}$
Im Rohre	96	91	84	76	60	45	29	25
Offen	100	95	88	81	63	48	33	25

Die Trennungslinie der blauen und feuchten Zone war sehr stark gekrümmt; besonders bei den stark verdünnten Lösungen betrug der Unterschied zwischen dem höchsten und tiefsten Punkt der Grenzlinie bis zu 20 *mm*. Der Farbumschlag blau-feucht war sehr deutlich.

Hexamethyläthylendiammoniumhydroxyd. Die Darstellung dieses Präparates wurde zuerst nach der von Paul Schneider¹ angegebenen Methode versucht, gelang jedoch nicht, wenigstens nicht in befriedigender Ausbeute. Nach mehreren anderen vergeblichen Versuchen, die der Kürze halber nicht erwähnt werden mögen, gelang dieselbe durch Methylierung von Äthylendiamin auf folgende Art: 10 *g* Äthylendiamin, gelöst in 20 *cm*³ Methylalkohol, wurden mit 47·3 *g* (d. i. die für 2 CH₃J berechnete Menge) Methyljodid versetzt. Selbst bei sehr langsamem Zutropfen des Methyljodids siedet die Flüssigkeit lebhaft auf und erstarrt gegen Ende der Reaktion zu einem dicken Brei. Hierauf wurden 19 *g* KOH, gelöst in etwa 150 *cm*³ Methylalkohol, zugegeben; es tritt schwacher Amingeruch auf und die Flüssigkeit trübt sich durch Abscheidung von Jodkalium. Nach einiger Zeit wurden wieder 47·3 *g* Methyljodid zugegeben, noch eine Stunde auf 60 bis 70° gehalten und dann wieder die Base durch methylalkoholisches Kali abgeschieden. Die Jodkaliumabscheidung war nun bereits ziemlich stark. Nachdem abermals 47·3 *g* Methyljodid zugefügt worden waren, wurde über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage waren viele prächtige Krystalle (Nadeln) ausgeschieden, die sich als das Jodid der hexamethylierten Base erwiesen und durch Umkrystallisieren vom anhaftenden Jodkalium gereinigt wurden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren war kein Jodkalium mehr nachweisbar. Die Ausbeute betrug einschließlich den aus den Mutterlaugen erhaltenen Fraktionen 20 *g*.

Analyse des aschefreien Körpers:

0·3391 *g* gaben 0·3063 *g* CO₂, 0·1782 *g* H₂O und 0·2161 *g* J (nach Dennstedt).

¹ Berl. Ber., 28 (3), 3073.

Gefunden: C = 24·61, H = 5·87, J = 63·72⁰/₁₀.

Berechnet für $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J} \end{matrix}$: C = 24·00, H = 5·54, J = 63·47⁰/₁₀.

Aus 1 g der Substanz wurde das Platinsalz durch Ausfällen mit PtCl_4 aus der heißen salzsauren Lösung dargestellt und analysiert:

0·1891 g gaben 0·1193 g CO_2 , 0·0704 g H_2O und 0·0671 g Pt.

Gefunden: C = 17·21, H = 4·16, Pt = 35·48⁰/₁₀.

Berechnet für $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl} \end{pmatrix} \text{PtCl}_4$: C = 17·32, H = 3·97, Pt = 35·19⁰/₁₀.

Die freie Base wurde aus dem Jodid mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt.

Das Hexamethyläthylendiammoniumjodid ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 250° beginnt es sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen, bei 270° ist alles in eine dunkle Schmiere verwandelt.

Steigversuche:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre	84	72	61	50	39	28
Offen	84	74	63	55	41	30

Der oberste Teil der blauen Zone ist intensiver gefärbt; das eingetauchte Ende ist nicht stärker gefärbt.

Tetramethyläthylendiamin. Dasselbe wurde durch Destillation der hexamethylierten Base dargestellt. 8 g des Hexamethyläthylendiammoniumjodids wurden in 20 cm^3 Wasser gelöst, mit Silberoxyd die Base in Freiheit gesetzt, vom Jodsilber abgesaugt und aus dem Ölbad destilliert. Die Temperatur des Bades betrug anfangs 140°, stieg aber gegen Ende der Destillation über 160°. Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Verjagung des entstandenen Methylalkohols eingedampft, die Base mit Ätzkali in Freiheit gesetzt und abermals destilliert. Aus einem Teile wurde das Platinsalz dargestellt. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich, krystallisiert aus konzentrierter Lösung in orangeroten Tafeln.

0·2227 g gaben 0·1140 g CO₂, 0·0820 g H₂O und 0·0826 g Pt.

Gefunden: C = 13·96, H = 4·06, Pt = 37·09%.

Berechnet für $\begin{pmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl} \end{pmatrix} \text{PtCl}_4$: C = 13·69, H = 3·42, Pt = 37·07%.

Steigversuche:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Im Rohre	100	100	85	66	40	34
Offen	65(?)	45	42	35	25	20

Diese Base erinnert in ihrem Verhalten bei den Steigversuchen an das Trimethyl- und Triäthylamin. Auch hier färbt sich bei den größeren Konzentrationen im Rohr der Streifen blau, ehe ihn die aufsteigende Flüssigkeit erreicht. Bei den offenen Versuchen ist auch hier bei 70 bis 80 mm ein Maximum der blauen Zone zu beobachten; dann tritt Rückgang derselben infolge der Verdunstung ein.

Aromatische Amine.

Anilin (destilliert).

Weißes Papier.	$N/_{5}$	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$
Im Rohre	95	95—100	95	90
Offen	90—95	92—96	87	86

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten und nacheinander durch Chlorkalk- und verdünnte Schwefelammonlösung gezogen. Es tritt Blaufärbung ein, die in Violett übergeht und bald verschwindet.

Salzsaures Anilin, weißes Papier:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre	95	93	88	88	87
Offen	93	90	87	85	85

Azolitminpapier, im Rohre:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Die saure Zone reicht bis	83	77	58	45	29

Versuche mit salzsaurem Anilin und überschüssige Salzsäure: 1. $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum $N/_{10}$ -HCl verdünnt; diese Lösung steigt im Rohr bis 92, offen bis 90,

also kein Unterschied vom salzsauren Anilin. 2. $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum $N/_{5}$ -HCl verdünnt. Nach dem Durchziehen des Streifens durch Chlorkalklösung tritt von 94 bis 82 eine stark gekrümmte, braune Zone auf, unterhalb 82 ist der Streifen blau gefärbt. 3. $N/_{10}$ -Lösung wurde mit dem gleichen Volum $N/_{1}$ -HCl verdünnt. Die braune Zone reicht jetzt von 97 bis 86, unterhalb 86 schwach Rosafärbung.

o-Toluidin. Destilliert, S. P. $195 \cdot 5^\circ$, weißes Papier.

	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Im Rohre	87	82	80
Offen	84	81	79

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten und durch eine Schale mit verdünnter H_2SO_4 , der einige Tropfen HNO_3 zugesetzt sind, gezogen, dann in eine Schale mit konzentrierter H_2SO_4 gelegt. Es tritt nach einigen Sekunden orangebraune Färbung ein, bald darauf verkohlt der Streifen.

Salzsaures *o*-Toluidin:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Weißes Papier, im Rohre	95	93	88	83	—
» » offen	96	92	86	85	—
Azolitminpapier im Rohre, saure Zone	84	78	57	45	28

m-Toluidin. Destilliert, S. P. 196° . Als Kriterium der Reinheit wurde das Acettoluid dargestellt; dasselbe zeigte den Schmelzpunkt $65 \cdot 5^\circ$.

	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$
Weißes Papier, im Rohre	79	75	72
» « offen	81	75	—

Reaktion wie beim *o*-Toluidin; rötlichgelbe Färbung, sehr schlecht sichtbar.

Salzsaures *m*-Toluidin:

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Weißes Papier, im Rohre	90	83	78	72	—
» » offen	89	84	74	70	—
Azolitminpapier im Rohre, saure Zone	84	76	57	47	28

Das Azolitminpapier mußte vor dem Versuch kurze Zeit über Ammoniak gehalten werden, da die Rotfärbung sonst nicht sichtbar war.

p-Toluidin. Destilliert, S. P. 196·5, F. P. 43°.

	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Weißes Papier, im Rohre	78	75	70
» » offen	79	74	70

Reaktion wie bei *o*-Toluidin; rosarote Färbung.

Salzsaures *p*-Toluidin:

	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$	$N_{/200}$
Weißes Papier, im Rohre	—	82	80	77	75
» » offen	92	86	80	76	73
Azolitminpapier, mit NH_3 gebläut, im Rohre, saure Zone	82	64	49	40	29

Benzylamin. Destilliert, S. P. 183°. Azolitminpapier.

	$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Offen	94	86	77	68	56

Bei $N_{/1}$ ist der Streifen zwischen 36 und 94 intensiver blau gefärbt, ebenso das eingetauchte Ende.

o-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 102°.

	$N_{/2}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone	86	82	82		
Weißes Papier, offen	89	85	83	75	65

Reaktion mit verdünnter Eisenchloridlösung, wobei orange-rote Färbung eintritt.

m-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 61°.

	$N_{/1}$	$N_{/10}$	$N_{/20}$	$N_{/50}$	$N_{/100}$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone	89	84	—	—	—
Weißes Papier, im Rohre	82	75	75	70	65
» » offen	85	78	77	74	70

Reaktion mit verdünnter salzsaurer Kaliumnitritlösung; orangefarbene Färbung, sehr deutlich sichtbar.

p-Phenylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 137°.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone	87	77	70	58	54
» » Reaktion	88	79	70	—	—
Weißes Papier, offen	82	77	70	62	53
» » im Rohre	80	73	67	60	53

Reaktion: Bildung von »Lauth'schem Blau« beim Eintauchen in eine saure Lösung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid. Die Färbung tritt nicht sofort auf.

m-Toluyldiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 99°.

	$N/2$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Azolitminpapier, offen, blaue Zone	84	79	75	—	—
» » Reaktion	82	78	77	70	67
Weißes Papier, offen	87	78	76	72	66

Reaktion: Mit salzsaurer Kaliumnitritlösung rotbraune Färbung.

1,8-Naphthylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 64°. In Wasser sehr wenig löslich, es konnte daher nur eine $N/100$ -Lösung gemacht werden.

	$N/100$	$N/200$
Azolitminpapier, offen, direkt sichtbar	37	—
» » Reaktion	35	—
Weißes Papier, offen	36	25

Reaktion: Mit salzsaurer Kaliumnitritlösung tritt sehr deutlich sichtbare dunkelbraune Färbung auf.

1,5-Naphthylendiamin. Im Vakuum sublimiert. F. P. 186°. In Wasser äußerst wenig löslich; die Versuche mit $N/100$ mußten in übersättigter, lauwarmer Lösung gemacht werden.

	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier	44	38

Mit Kaliumnitritlösung sehr deutliche Blauviolett färbung.

Phenole.

Phenol. Destilliert. 24·40 g in 519 cm^3 Wasser gelöst $\equiv N/2$.

	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$
Weißes Papier, im Rohre	88	86	84	82
» » offen	89	85	84	83

Reaktion: Der bei 100 abgeschnittene Streifen wird durch Eisenchloridlösung gezogen, wobei violette Färbung eintritt. Mit Azolitminpapier war keine Rotfärbung wahrnehmbar.

Brenzkatechin. F. P. 105·5°. 5·5 g in 100 cm^3 $H_2O \equiv N/1$. Die $N/1$ - und $N/2$ -Lösungen waren leicht getrübt und färbten sich an der Luft bald gelblich.

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier, im Rohre	88	87	84	83	81	79	78	78
» » offen	92	89	86	84	82	80	78	78

Reaktion: Mit fünfprozentiger Eisenchloridlösung smaragdgrüne Färbung, die beim Durchziehen durch Sodalösung in Violett umschlägt. Beide Färbungen sehr deutlich sichtbar. Während des Ansteigens zeigt sich (namentlich bei den konzentrierten Lösungen bis $N/10$) eine blaue Zone, die um etwa 5 mm höher reicht, als das Eindringen des Brenzkatechins durch die darauffolgende Farbenreaktion angezeigt wird. Azolitminpapier wird nur von $N/1$ - und $N/2$ -Lösung schwach gerötet.

Resorcin. F. P. 112°. 5·5 g in 100 $cm^3 \equiv N/1$.

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$
Weißes Papier, im Rohre	81	80	78	75	73
Azolitminpapier, mit NH_3 gebläut, im Rohre:					
Saure Zone	67	65	55	—	—
Reaktion	85	85	80	—	—

Reaktion: Mit Eisenchlorid blauviolette Färbung.

Hydrochinon. F. P. 165°. 5·5 g in 100 $cm^3 \equiv N/1$.

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$
Weißes Papier, im Rohre	84	84	81	80	80	78	76

Reaktion: Der Streifen wird durch verdünnte Kalilauge gezogen, wobei er sich sehr rasch und deutlich braun färbt.

Auf Azolitminpapier keine Rotfärbung sichtbar.

Pyrogallol. F. P. 132°. $4 \cdot 20 \text{ g}$ in $100 \text{ m}^3 = N/1$.

	$N/1$	$N/2$	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Weißes Papier, im Rohre . . .	81	80	76	75	74	73	70	68	66

Reaktion: Durchziehen des Streifens durch salzsaure Kaliumnitrlösung, wobei deutliche Orangefärbung eintritt. Bei den konzentrierten Lösungen (bis $N/20$) zeigt sich während des Ansteigens, ähnlich wie beim Brenzkatechin, eine blaue Zone, die um etwa 10 mm höher reicht, als Pyrogallol durch die KNO_3 -Reaktion nachweisbar ist; der ganze untere Teil des Streifens ist sehr schwach bläulich gefärbt. Azolitminpapier wird nur von $N/1$ -Lösung sehr schwach gerötet.

Phloroglucin. F. P. 207° (unscharf unter Zersetzung).
 $4 \cdot 20 \text{ g}$ in $500 \text{ cm}^3 = N/5$.

	$N/5$	$N/10$	$N/20$	$N/50$	$N/100$	$N/200$
Weißes Papier, im Rohre	71	70	68	66	64	62

Reaktion: Der Streifen wird durch eine gesättigte Lösung von Vanillin in konzentrierter Salzsäure gezogen. Es tritt hochrote Färbung ein, deren Deutlichkeit noch erhöht wird, wenn man den Streifen mit konzentrierter Salzsäure übergießt. Auf Azolitminpapier keine Rotfärbung sichtbar.

Aromatische Oxysäuren.

Salicylsäure. F. P. 156°. $0 \cdot 2760 \text{ g}$ in $100 \text{ cm}^3 = N/50$.

Weißes Papier, im Rohre:	$N/50$	$N/100$	$N/200$	$N/300$
Eisenchloridreaktion reicht bis	96	95	92	94
Blaufärbung während des Aufsteigens bis	35	25	14	—
Azolitminpapier, im Rohre:				
Rotfärbung bis	39	25	15	13?
FeCl_3 -Reaktion bis	95	94	93	93

Reaktion: Mit Eisenchloridlösung tritt intensive Violettfärbung ein. $N/50$ -Lösung wurde auch mit aschefreiem Schleicher & Schüll'schen Papier untersucht. Bei Verwendung von un-

gefärbtem Papier zeigte die Eisenchloridreaktion das Vordringen der Salicylsäure bis 60 an, zwischen 60 bis 96 trat bei der Reaktion nur minimale Färbung ein. Mit Azolitmin gefärbtes aschefreies Papier färbte sich bis 55, bei einem zweiten Versuch bis 60, rot; mit denselben Streifen wurde auch noch die Eisenchloridreaktion gemacht, wobei sie sich bis 55, respektive 60 violett färbten. Oberhalb dieser Grenze waren nur Spuren einer Violett färbung sichtbar. Die mit gewöhnlichem Papier erzielten hohen Steigwerte sind also den Salzen zuzuschreiben, die sich durch Neutralisation der Säure mit der im Papier enthaltenen Asche bilden. Zur Kontrolle wurde auch noch salicylsaures Natron untersucht.

Salicylsaures Natrium, $1 \cdot 60 \text{ g}$ in $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$:

Weißes Papier, im Rohre, Fe Cl_3 -	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Reaktion	97	96	95	95	95	94

Die so erhaltenen Werte stimmen mit den früher bei Anwendung gewöhnlichen Papiers gefundenen überein. Mit NH_3 gebläutes Azolitminpapier gibt keine ablesbaren Grenzen.

p-Oxybenzoesäure. F. P. 215° . Bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 120° getrocknet und ohne Krystallwasser eingewogen. $0 \cdot 690 \text{ g}$ in $100 \text{ cm}^3 = N/_{20}$.

Weißes Papier, im Rohre:	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$
Die Reaktion reicht bis	97	96	95	95
Intensiver gefärbt bis	55	48	36	17
Azolitminpapier, im Rohre:				
Rote Zone bis	64	48	35	25

Reaktion: Der Streifen wird bei 100 abgeschnitten, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, durch Millon'sches Reagens gezogen, wieder abgepreßt und hierauf auf einer Asbestplatte über freier Flamme erwärmt. Nach 1 bis 2 Minuten tritt Rotfärbung ein.

Protokatechusäure. F. P. 200° . Die Substanz enthielt $6 \cdot 72\%$ Krystallwasser. $1 \cdot 6435 \text{ g}$ in $100 \text{ cm}^3 = N/_{10}$.

Weißes Papier, im Rohre:	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
Fe Cl_3 -Reaktion reicht bis	97	96	95	95	95	94
Intensiver bis	55	—	—	—	—	—

Azolitminpapier im Rohre, feucht

	$N/_{10}$	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
bis 100:						
Rotfärbung bis.....	60	55	47	32	24	16
Dann Blaufärbung bis.....	96	95	94	93	93	95

Reaktion: Durchziehen des Streifens durch fünfprozentige Eisenchloridlösung.

Gallussäure. 0·3030 g der Substanz gaben 0·0289 g Wasser ab. Krystallwasser gefunden 9·54⁰/₀, berechnet 9·57⁰/₀.
 0·940 g. in 100 $cm^3 = N/_{20}$.

Weißes Papier, im Rohre:	$N/_{20}$	$N/_{50}$	$N/_{100}$	$N/_{200}$	$N/_{300}$
FeCl ₃ -Reaktion reicht bis.....	86	86	85	85	82
Intensiver bis	40	28	22	—	—

Azolitminpapier, mit NH₃ gebläut, im Rohre:

Rote Zone bis	46	41	32	20	15
---------------------	----	----	----	----	----

Reaktion: Mit fünfprozentiger Eisenchloridlösung schwarzblaue Färbung.