

546
G22
Copy2

Die Praxis
des
organischen Chemikers.

Von
Ludwig Gattermann.



Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

ELEKTROCHEMIE.

Ihre Geschichte und Lehre.

Von

Dr. Wilhelm Ostwald,

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Lexikon-Oktav. Mit zahlreichen Abbildungen.

Das vornehm ausgestattete Werk erscheint in Lieferungen zum Preise von 2 Mark und soll Anfang 1895 vollendet sein. Dasselbe legt die Entwicklung der wissenschaftlichen Anschauungen, die zu unserer heutigen Kenntnis der Elektrochemie geführt haben, dar, und bietet so eine vorzügliche Einführung in das Studium dieses Wissensgebietes.

UNIVERSITY OF ILLINOIS

CHEMISTRY DEPARTMENT

ARTHUR WILLIAM PALMER

MEMORIAL LIBRARY

Mit dem
Porträts von

547
G22

1904

cop. 2

mit den
enkmäler in

gr. 8. 1891. geh. 2 *M.*

ELEMENTARE MECHANIK

als Einleitung in das Studium der theoretischen Physik.

Von

Dr. Woldemar Voigt,

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Mit 55 Figuren im Text. gr. 8. 1889. geh. 12 *M.*

Das Werk ist zunächst dazu bestimmt, die Studierenden der Mathematik und Physik in die Grundlehren der Methoden der allgemeinen Mechanik einzuführen. Aber auch weiteren Kreisen wird ein Buch willkommen sein, welches die analytische Mechanik nicht nach ihren mathematischen, sondern nach ihren physikalischen Beziehungen behandelt und nur geringe mathematische Kenntnisse voraussetzt.

DATE DUE

MAY 31 1932

JUL 13 1932

JUL 30 1932

JUL 24 1934

AUG 11 1934

MAR 22 1950

von VEIT & COMP. in Leipzig.

RICHTER'SCHE CHEMIE

von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.
Leitung in das Studium der Chemie.

Von

Dr. Ernst von Meyer,

Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.

verbesserte und vermehrte Auflage.

1905. geh. 10 *M.*, geb. in Halbfranz 12 *M.*

„Richter'sche Chemie“ wird die Entwicklung des chemischen
Wissens daraus abgeleiteten allgemeinen Lehren der Chemie
bis auf den heutigen Tag dargelegt. In jedem Zeitalter
wird die Darstellung der Hauptrichtungen, welche die
Leitung, die spezielle Ausbildung einzelner Zweige derselben
beherrschend besprochen.

In den Darlegungen ist besonderer Wert auf die Entstehung
des Wissens und deren Entfaltung zu bedeutsamen Lehrmeinungen
gelegt. Dabei sind die Träger und Förderer solcher
Lehren geschildert, um eine lebendige Darstellung der Ein-
wirkung ihrer Eigentümlichkeiten zu erzielen.

In den Teilen ist dagegen versucht, grundlegende Thatsachen,
klar geschildert und eng gedrängt, zusammenzufassen, um
ein Bild des jeweiligen Standes der chemischen Kenntnisse
in übersichtlicher Darlegung der wichtigsten Lehren und
heutigen Besitzstand der Wissenschaft begründet haben,

MISCHRECHENTAFELN FÜR CHEMIKER.

von dem Lehrstuhl für physikalisches Laboratorium berechnet und mit Erläuterungen versehen

von

Dr. F. W. Küster,

Lehrer für physikalische Chemie an der Universität Marburg.

gebunden in Ganzleinen 1 *M.* 50 *Pf.*

LEITUNG ZUR CHEMISCHEN ANALYSE.

Leitung für die Chemie, Pharmazie und Medizin.

Von

Dr. Reinhart Blochmann,

Lehrer für Chemie an der Universität Königsberg i. Pr.

Mit drei Tabellen.

verbesserte und vermehrte Auflage.

1892. geb. in Ganzl. 3 *M.* 50 *Pf.*

Die Anleitung erfreut sich infolge ihrer anerkannten Vorzüge
und wird in vielen Laboratorien ausschließlich gebraucht.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

ELEKTROCHEMIE.

Ihre Geschichte und Lehre.

Von

Dr. Wilhelm Ostwald,

Professor der Chemie an der Universität Leipzig.

Lexikon-Oktav. Mit zahlreichen Abbildungen.

Das vornehm ausgestattete Werk erscheint in Lieferungen zum Preise von 2 Mark und soll Anfang 1895 vollendet sein. Dasselbe legt die Entwicklung der wissenschaftlichen Anschauungen, die zu unserer heutigen Kenntnis der Elektrochemie geführt haben, dar, und bietet so eine vorzügliche Einführung in das Studium dieses Wissensgebietes.

UNIVERSITY OF ILLINOIS

CHEMISTRY DEPARTMENT

ARTHUR WILLIAM PALMER

MEMORIAL LIBRARY

Mit dem
Porträts von

547
G22

1904

cop. 2

mit den
euknäler in

gr. 8. 1891. geh. 2 *fl.*

ELEMENTARE MECHANIK

als Einleitung in das Studium der theoretischen Physik.

Von

Dr. Woldemar Voigt,

o. ö. Professor der Physik an der Universität Göttingen.

Mit 55 Figuren im Text. gr. 8. 1889. geh. 12 *fl.*

Das Werk ist zunächst dazu bestimmt, die Studierenden der Mathematik und Physik in die Grundlehren der Methoden der allgemeinen Mechanik einzuführen. Aber auch weiteren Kreisen wird ein Buch willkommen sein, welches die analytische Mechanik nicht nach ihren mathematischen, sondern nach ihren physikalischen Beziehungen behandelt und nur geringe mathematische Kenntnisse voraussetzt.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

GESCHICHTE DER CHEMIE

von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart.

Zugleich Einführung in das Studium der Chemie.

Von

Dr. Ernst von Meyer,

Professor der Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

gr. 8. 1895. geh. 10 *M.*, geb. in Halbfranz 12 *M.*

In dieser „Geschichte der Chemie“ wird die Entwicklung des chemischen Wissens, insbesondere der daraus abgeleiteten allgemeinen Lehren der Chemie von ihren Anfängen bis auf den heutigen Tag dargelegt. In jedem Zeitalter wird nach einer allgemeinen Darstellung der Hauptrichtungen, welche die Chemie eingeschlagen hat, die spezielle Ausbildung einzelner Zweige derselben mehr oder weniger eingehend besprochen.

Bei den allgemeinen Darlegungen ist besonderer Wert auf die Entstehung einzelner wichtiger Ideen und deren Entfaltung zu bedeutsamen Lehrmeinungen oder umfassenden Theorien gelegt. Dabei sind die Träger und Förderer solcher Ansichten in ihrem Wirken geschildert, um eine lebendige Darstellung der einzelnen Zeitabschnitte und ihrer Eigentümlichkeiten zu erzielen.

In den speziellen Teilen ist dagegen versucht, grundlegende Thatsachen, nach einzelnen Gebieten gesichtet und eng gedrängt, zusammenzufassen, um ein möglichst scharfes Bild des jeweiligen Standes der chemischen Kenntnisse zu geben. Dabei ist eine übersichtliche Darlegung der wichtigsten Lehren und Thatsachen, welche den heutigen Besitzstand der Wissenschaft begründet haben, angestrebt worden.

LOGARITHMISCHE RECHENTAFELN FÜR CHEMIKER.

Für den Gebrauch im Unterrichtslaboratorium berechnet und mit Erläuterungen versehen

von

Dr. F. W. Küster,

Privatdozenten für physikalische Chemie an der Universität Marburg.

12. 1894. gebunden in Ganzleinen 1 *M* 50 *Sp.*

ERSTE ANLEITUNG ZUR QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE.

Für Studierende der Chemie, Pharmazie und Medizin.

Von

Dr. Reinhart Blochmann,

a. o. Professor der Chemie an der Universität Königsberg i. Pr.

Mit drei Tabellen.

Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage.

8. 1892. geb. in Ganzl. 3 *M* 50 *Sp.*

Die Blochmannsche Anleitung erfreut sich infolge ihrer anerkannten Vorzüge allgemeiner Beliebtheit und wird in vielen Laboratorien ausschließlich gebraucht.

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

LEHRBUCH
der
ORGANISCHEN CHEMIE.

Von

Dr. Victor Meyer und Dr. Paul Jacobson,

Professoren an der Universität Heidelberg.

In zwei Bänden.

Erster Band. Allgemeiner Theil. Verbindungen der Fettreihe.

Mit Holzstichen im Text und einer Tabelle.

Lex.-8. 1893. geh. 26 *M.*, eleg. gebunden in Halbfr. 28 *M.* 50 *Pf.*

Der zweite Band befindet sich in Vorbereitung.

Märztage
im
Kanarischen Archipel.

Ein Ferien-Ausflug
nach Teneriffa und La Palma

von

Victor Meyer,

Professor der Chemie in Heidelberg.

8. 1893. geh. 2 *M.*

Reizend geschriebene Reiseschilderungen, die in dem Leser die Lust erwecken werden, auch einmal die Insel der Glückseligen zu besuchen.

DIE PRAXIS
DES
ORGANISCHEN CHEMIKERS.

VON

DR. PHIL. LUDWIG GÄTTERMANN,
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN IM TEXT.



A. W. Palmer
10-4-95

LEIPZIG,
VERLAG VON VEIT & COMP.
1894.

1837
1838
1839

9
1870
1871
1872

V o r w o r t .

Das vorliegende Buch ist in erster Linie einem privaten Bedürfnis des Verfassers entsprungen. Wenn man gleichzeitig eine grössere Anzahl von Studierenden in das organische Arbeiten einzuführen hat, dann ist es oft beim besten Willen nicht möglich, jeden einzelnen auf die kleinen Kunstgriffe, deren es beim organischen Arbeiten so viele giebt, aufmerksam zu machen. Damit nun der Studierende sich auch in Abwesenheit des Lehrers bei der Ausführung allgemeiner Operationen Rat erholen kann, ist den speziellen Vorschriften für Präparate ein allgemeiner Teil vorausgeschickt, welcher die Krystallisation, Destillation, das Trocknen, die analytischen Operationen u. a. behandelt. Bei der Abfassung dieses Theiles wurde weniger Wert darauf gelegt, die zahlreichen Modifikationen der einzelnen Operationen möglichst vollständig aufzuzählen, als vielmehr darauf, die wichtigsten Operationen derart zu beschreiben, dass der Anfänger auch in Abwesenheit des Assistenten dieselben danach selbständig ausführen kann.

Im zweiten speziellen Theile wurden jedem einzelnen Präparate allgemeine Betrachtungen angefügt, welche sich auf das Wesen und die allgemeine Bedeutung der ausgeführten Reaktionen beziehen und den Zweck verfolgen, dass der Studierende sich schon beim praktischen Arbeiten auch möglichst vielseitige theoretische Kenntnisse aneignet, welche unter diesen Umständen

erworben bekanntlich fester haften, als wenn sie ausschliesslich an Hand eines rein theoretischen Buches gewonnen sind. Und so hofft denn der Verfasser, dass sein Buch neben den trefflichen Anleitungen von E. FISCHER und LEVY sich hier und da einige Freunde erwerben möge. Für den Hinweis auf die Mängel desselben würde der Verfasser den Herren Fachgenossen stets dankbar sein.

Heidelberg, im August 1894.

Gattermann.

Inhalt.

Allgemeiner Teil.

	Seite
Krystallisation	1
Sublimation	14
Destillation	15
Destillation mit Wasserdampf	33
Trennung von Flüssigkeitsgemischen. Ausschütteln. Aussalzen	36
Entfärben. Entfernung von Harzen	41
Trocknen	43
Filtrieren	46
Erhitzen unter Druck	52
Schmelzpunkt	58
Trocknen und Reinigen der Gefäße	63

Organisch-analytische Methoden.

Qualitativer Nachweis des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Schwefels und der Halogene	65
Quantitative Bestimmung der Halogene nach CARIUS	68
Quantitative Bestimmung des Schwefels nach CARIUS	73
Quantitative Bestimmung des Stickstoffs nach DUMAS	77
Quantitative Bestimmung von C und H nach LIEBIG	87

Spezieller Teil.

I. Aliphatische Reihe.

1. Reaktion: Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen	100
2. Reaktion: Darstellung eines Säurechlorids aus der Säure	107
3. Reaktion: Darstellung eines Säureanhydrids aus dem Säurechlorid und dem Natriumsalz der Säure	113

	Seite
4. Reaktion: Darstellung eines Säureamids aus dem Ammoniumsalz der Säure	117
5. Reaktion: Darstellung eines Säurenitrils aus einem Säureamid . .	120
6. Reaktion: Darstellung eines Säureesters aus Säure und Alkohol .	123
7. Reaktion: Substitution von Wasserstoff durch Chlor	125
8. Reaktion: Oxydation eines primären Alkohols zu einem Aldehyd .	128
9. Reaktion: Darstellung eines primären Amins aus dem Säureamid der nächst höheren Reihe	135
10. Reaktion: Synthese von Ketonensäureestern resp. Polyketonen mit Hilfe von Natrium resp. Natriumalkoholat	139
11. Reaktion: Synthese der homologen Essigsäuren mit Hilfe von Malonsäureester	144
12. Reaktion: Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Äthylenreihe durch Abspaltung von Wasser aus einem Alkohol. Vereinigung mit Brom	150
13. Reaktion: Darstellung eines Acetylen-Kohlenwasserstoffs aus einem Alkylenbromid. Anlagerung von Brom	154

II. Aromatische Reihe.

1. Reaktion: Nitrierung eines Kohlenwasserstoffs	161
2. Reaktion: Reduktion eines Nitrokörpers zu einem Amin	164
3. Reaktion: Reduktion eines Nitrokörpers zu einem Azoxy-, Azo- bezw. Hydrazo-Körper	171
4. Reaktion: Darstellung eines Thioharnstoffs bezw. eines Senföles aus Schwefelkohlenstoff und einem primären Amin	176
5. Reaktion: Sulfurierung eines Amins	179
6. Reaktion: Ersatz der Amido- bezw. Diazogruppe durch Wasserstoff	180
7. Reaktion: Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl	186
8. Reaktion: Ersatz einer Diazogruppe durch Jod	187
9. Reaktion: Ersatz einer Diazogruppe durch Chlor, Brom oder Cyan	189
10. Reaktion: a) Reduktion einer Diazoverbindung zu einem Hydrazin. b) Ersatz des Hydrazinrestes durch Wasserstoff	191
11. Reaktion: a) Darstellung eines Azofarbstoffes aus einer Diazoverbindung und einem Amin. b) Reduktion desselben	196
12. Reaktion: Darstellung eines Diazoamidokörpers	201
13. Reaktion: Umlagerung eines Diazoamidokörpers in einen Amidoazokörper	203
14. Reaktion: Oxydation eines Amins zu einem Chinon	205
15. Reaktion: Reduktion eines Chinons zu einem Hydrochinon . . .	208
16. Reaktion: Bromierung eines aromatischen Körpers	209
17. Reaktion: Fittig's Synthese eines Kohlenwasserstoffs	213
18. Reaktion: Sulfurierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (1) .	217
19. Reaktion: Reduktion eines Sulfochlorids zu einer Sulfinsäure bezw. zu einem Thiophenol	222

	Seite
20. Reaktion: Sulfurierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (II)	225
21. Reaktion: Überführung einer Sulfosäure in ein Phenol	227
22. Reaktion: Nitrierung eines Phenols	230
23. Reaktion: a) Chlorierung eines Kohlenwasserstoffs in der Seitenkette. b) Überführung eines Dichlorids in einen Aldehyd	232
24. Reaktion: Gleichzeitige Oxydation und Reduktion eines Aldehyds unter dem Einflusse von konzentriertem Kali	237
25. Reaktion: Kondensation eines Aldehyds durch Cyankalium zu einem Benzoïn	238
26. Reaktion: Oxydation eines Benzoïns zu einem Benzil	240
27. Reaktion: Anlagerung von Cyanwasserstoff an einen Aldehyd	241
28. Reaktion: Perkin'sche Zimmtsäuresynthese	244
29. Reaktion: Anlagerung von Wasserstoff an ein Äthylenderivat	247
30. Reaktion: Darstellung eines aromatischen Säurechlorids aus der Säure und PCl_5	248
31. Reaktion: SCHOTTEN-BAUMANN'sche Reaktion zur Erkennung NH_2 - bezw. NH - bzw. OH -Gruppen enthaltender Verbindungen	249
32. Reaktion: a) Ketonsynthese nach FRIEDEL und CRAFTS. b) Darstel- lung eines Oxims. c) BECKMANN'sche Umlagerung eines Oxims	250
33. Reaktion: Reduktion eines Ketons zu einem Kohlenwasserstoff	258
34. Reaktion: Verseifung eines Säurenitrils	260
35. Reaktion: Oxydation der Seitenkette eines aromatischen Körpers	261
36. Reaktion: KOLBE's Synthese von Oxysäuren	264
37. Reaktion: Darstellung eines Farbstoffs der Malachitgrünreihe	267
38. Reaktion: Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit einem Phenol zu einem Phtaleïn	270
39. Reaktion: Kondensation von MICHLER'schem Keton mit einem Amin zu einem Farbstoff der Fuchsinreihe	276
40. Reaktion: Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit einem Phenol zu einem Anthrachinonderivat	277
41. Reaktion: Alizarin aus β -anthrachinonmonosulfosaurem Natrium	279
42. Reaktion: Zinkstaubdestillation	281

III. Pyridin- bzw. Chinolinreihe.

1. Reaktion: Pyridinsynthese von HANTZSCH	283
2. Reaktion: SKRAUP'sche Chinolinsynthese	286

IV. Anorganischer Teil.

1. Chlor	288
2. Chlorwasserstoff	289
3. Bromwasserstoff	290
4. Jodwasserstoff	291
5. Ammoniak	293

	Seite
6. Salpetrige Säure	293
7. Phosphortrichlorid	294
8. Phosphoroxychlorid	295
9. Phosphorpentachlorid	295
10. Schweflige Säure	296
11. Natrium	296
12. Aluminiumchlorid	297
13. Bleisuperoxyd	299
Register	301
Abkürzungen	304

Allgemeiner Teil.

Die bei chemischen Reaktionen erhaltenen Körper sind nur in seltenen Fällen sofort rein; man muss dieselben deshalb, ehe man mit ihnen weiterarbeitet, einem Reinigungsprozesse unterwerfen. Die zu diesem Zwecke am häufigsten ausgeführten Operationen sind

- 1) die **Krystallisation**,
- 2) die **Sublimation**,
- 3) die **Destillation**.

Krystallisation.

Arten der Krystallisation: Das bei einer Reaktion direkt erhaltene Produkt (das Rohprodukt) ist, sofern dasselbe fest ist, meistens amorph oder klein-krystallinisch. Um dasselbe in einheitlichen, wohlcharakterisierten Krystallen zu erhalten, sowie um es von Verunreinigungen, wie Filterfasern, anorganischen Substanzen, Nebenprodukten u. a., zu trennen, löst man dasselbe meistens unter Erwärmen in einem geeigneten Lösungsmittel auf, filtriert von den ungelöst gebliebenen Verunreinigungen ab, und lässt die warme Lösung allmählich erkalten, wobei sich der gelöste Körper in krystallisierter Form abscheidet, während gelöste Verunreinigungen in der Mutterlauge verbleiben (Krystallisation durch Erkalten). Manche Körper sind in allen Lösungsmitteln, selbst in der Kälte, so leicht löslich, dass sie sich aus ihren Lösungen beim blossen Abkühlen nicht abscheiden. In diesem Falle muss man, um Krystalle zu erhalten, einen Teil des Lösungsmittels verdunsten lassen (Krystallisation durch Verdunstung).

Lösungsmittel: Als Lösungsmittel benutzt man für organische Substanzen hauptsächlich die folgenden Körper:

Wasser,
Alkohol,
Äther,
Ligroin (Petroleumäther),
Eisessig,
Benzol,

sowie Mischungen dieser, wie

Wasser + Alkohol,
Wasser + Eisessig,
Äther + Ligroin,
Benzol + Ligroin.

Nicht so häufig wie diese wendet man an: Salzsäure, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Essigäther, Methylalkohol, Amylalkohol, Toluol, Xylol, Solvent Naphta u. a.

Nur selten werden benutzt: Pyridin, Naphtalin, Phenol, Nitrobenzol, Anilin u. a. m.

Wahl des Lösungsmittels: Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist oft von grossem Einflusse auf das gute Gelingen eines Versuches, indem ein fester Körper erst dann vollkommenes Ansehen gewinnt, wenn er einheitlich krystallisiert ist. Handelt es sich um die Auffindung des zweckmässigsten Lösungsmittels, so führt man zunächst in der folgenden Weise einige Vorversuche aus: Möglichst kleine Proben der fein pulverisierten Substanz (wenige Milligramme genügen) werden der Reihe nach mit geringen Mengen der oben an erster Stelle aufgeführten Solventien in kleinen Reagenzröhren von ca. 1 cm Durchmesser und 8 cm Länge versetzt. Tritt hierbei bereits in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen Lösung ein, so ist das betreffende Lösungsmittel vorläufig ausser acht zu lassen. Die übrigen Proben erwärmt man zum Sieden, bis eventuell unter Nachfügen einer grösseren Menge des Lösungsmittels Lösung eingetreten ist. Man kühlt dann mit kaltem Wasser ab und beobachtet, aus welcher Probe sich Krystalle in reichlichster Menge abgeschieden haben. Zuweilen tritt beim blossen Abkühlen die Krystallisation nicht ein; in diesem Falle reibt man die Gefässwandungen mit einem scharfkantigen Glasstabe oder man „impft“ der Lösung ein Kryställchen des Rohproduktes ein, wodurch oftmals die Krystallisation eingeleitet wird. Haben sich die an erster Stelle erwähnten einheit-

lichen Lösungsmittel als untauglich erwiesen, so versucht man es mit Mischungen. Körper, welche in Alkohol oder Eisessig leicht löslich sind, sich hieraus beim Abkühlen infolgedessen nicht abscheiden, sind meistens in Wasser schwer löslich. Man versetze daher die heissen Lösungen in den reinen Solventien je nach den Umständen mit wenig oder mehr Wasser und beobachte, ob jetzt beim Abkühlen Krystallabscheidung stattfindet. Substanzen, welche in Äther, Benzol, Toluol u. a. leicht löslich sind, lösen sich oft in Ligroin schwer auf. Man kann deshalb oftmals auch Mischungen dieser Körper, wie soeben beschrieben, mit Vorteil verwenden. Haben sich bei diesen Versuchen mehrere Lösungsmittel als geeignet erwiesen, so erwärmt man die betreffenden Proben nochmals, bis Lösung eingetreten ist, und lässt nun langsam erkalten. Dasjenige Lösungsmittel, aus dem sich die besten Krystalle in reichlichster Menge abscheiden, wählt man dann für die Krystallisation der Gesamtmenge. Ist eine Substanz in allen Lösungsmitteln leicht löslich, so muss man zur Krystallisation durch Verdunstung seine Zuflucht nehmen, indem man die verschiedenartigen Lösungen auf Uhrgläsern einige Zeit stehen lässt. Dasjenige Lösungsmittel, aus dem sich zuerst Krystalle abscheiden, ist das geeignetste. Oftmals löst sich ein Körper in einem Lösungsmittel erst beim Erwärmen auf, krystallisiert jedoch beim Abkühlen nicht sofort wieder aus; man nennt derartige Körper „träge“ krystallisierende. In diesem Falle lasse man die Lösungen längere Zeit, wenn nötig über Nacht, an einem möglichst kühlen Orte stehen. Ist ein Körper sehr schwer löslich, so wende man möglichst hoch siedende Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Nitrobenzol, Anilin, Phenol u. a. an. Die bei diesen Vorversuchen erhaltenen Krystalle bewahre man besonders bei leicht löslichen Substanzen auf, damit, wenn die Hauptmenge keine Krystalle abscheiden will, man durch Einimpfen eines der vorher erhaltenen die Krystallisation einleiten kann. — Die Krystallisation unzersetzter siedender Substanzen kann man sich oft dadurch erleichtern, dass man den Körper zuvor destilliert.

Lösen der Substanz: Bei Anwendung von Wasser oder Eisessig, also eines nicht resp. nicht leicht brennbaren Lösungsmittels, kann man das Erhitzen bei geringeren Flüssigkeitsmengen in einem Becherglase, bei grösseren stets in einem Kolben über freier Flamme auf einem Drahtnetze vornehmen, wobei darauf zu achten ist, dass, um ein Springen des Gefässes zu verhindern,

man die am Boden befindlichen Krystalle durch Rühren mit einem Glasstabe oder durch Schütteln des Gefässes öfters in der Flüssigkeit aufrührt. Diese Vorsichtsmassregel ist besonders auch dann anzuwenden, wenn der zu lösende Körper beim Erwärmen unter der Flüssigkeit schmilzt. Auch Alkohol und Benzol kann man, wenn man bereits geübt im Arbeiten ist und man nicht zu grosse Mengen zu erhitzen hat, in der gleichen Weise direkt über einer mässig grossen Flamme erwärmen. Entzünden sich diese, so suche man nicht die Flamme durch Ausblasen zu löschen. Vielmehr entferne man die Erhitzungsquelle und bedecke das Gefäss mit einem Uhrglase, einer Glasplatte oder einem feuchten Tuche. Arbeitet man mit grösseren Mengen von Alkohol oder Benzol, oder mit Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und anderen niedrig siedenden Körpern, so nimmt man das Erhitzen auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Steigrohres oder eines Rückflusskühlers vor. Krystallisiert man eine Substanz aus einem Lösungsmittel um, welches sich mit Wasser nicht mischt, so muss jene, wofern sie feucht ist, zuvor getrocknet werden.

Ein Fehler, den selbst Fortgeschrittenere nur zu oft beim Umkrystallisieren begehen, besteht darin, dass die Substanz sogleich mit einer möglichst grossen Menge des Lösungsmittels übergossen wird. Erhitzt man nun, so tritt zwar leicht Lösung ein, allein beim Abkühlen krystallisiert nichts aus. Es ist eben so viel Lösungsmittel genommen, dass dasselbe die Substanz selbst in der Kälte zu lösen vermag. Die Folge ist, dass nun ein Teil des Lösungsmittels wieder abdestilliert werden muss, was mit Zeit- und Substanzverlust, sowie mit Zersetzung der Substanz verknüpft ist. Man mache es sich deshalb stets zur Regel, zunächst nur so wenig Lösungsmittel zu nehmen, dass die Substanz beim Erwärmen sich nicht vollkommen darin auflöst, und dann allmählich noch so viel nachzufügen, dass eben alles gelöst ist. Nur so ist man sicher, dass beim Abkühlen eine reichliche Krystallisation eintritt. — Wendet man eine Mischung zweier Lösungsmittel an, von denen das eine die Substanz leicht, das andere sie schwer löst, z. B. Alkohol + Wasser, so löst man zunächst die Substanz in ersterem unter Erwärmen auf und versetzt dann unter fortwährendem Erhitzen so lange allmählich mit dem zweiten (bei Anwendung von Wasser fügt man dieses zweckmässig heiss hinzu), bis die im ersten Augen-

blicke eintretende Trübung beim weiteren Erhitzen nicht mehr verschwindet, worauf man, um letztere zu entfernen, nochmals eine kleine Menge des ersten Lösungsmittels nachfügt. Beim Zusatz der ersten Anteile der zweiten Flüssigkeit (Wasser oder Ligroin) scheiden sich bisweilen harzartige Verunreinigungen ab; in diesem Falle filtriert man vor weiterem Zusatz zuvor von diesen ab.

Zuweilen kommt es vor, dass die letzten Anteile eines Körpers sich nur schwer lösen wollen. Der Anfänger begeht hier oft den Fehler, dass er immer grössere Mengen des Lösungsmittels nachfügt, um die letzten Reste, welche meistens aus schwer löslichen Verunreinigungen, wie anorganischen Salzen u. a., bestehen, in Lösung zu bringen. Die Folge davon ist dann, dass beim Abkühlen nichts auskrystallisiert. In einem derartigen Falle lasse man die sich schwer lösenden Anteile ruhig ungelöst; beim Filtrieren der Lösung bleiben dieselben ja auf dem Filter zurück.

Filtrieren der Lösung: Hat man eine Substanz in Lösung gebracht, so gilt es zunächst, die Lösung von den ungelöst gebliebenen Anteilen, wie Nebenprodukten, Filterfasern, anorganischen Körpern u. a., abzufiltrieren. Man bedient sich hierbei meistens eines sogen. „abgesprengten“ Trichters, d. h. eines gewöhnlichen Trichters, dessen Abflussrohr dicht unter dem konischen Teile abgeschnitten ist (Fig. 1). Die in der analytischen Chemie angewandten Trichter haben den Nachteil, dass, wenn die heisse Lösung eines Körpers durch das Abflussrohr fliesst, sie hierin so sehr abgekühlt wird, dass in ihm sich oftmals Krystalle abscheiden, was eine Verstopfung des Rohres zur Folge hat. Der abgesprengte Trichter wird mit einem Faltenfilter beschickt, welches bei leicht auskrystallisierenden Substanzen zweckmässig aus sehr leicht durchlässigem Filtrierpapier (Schnellfilter) gefertigt ist (Fig. 2). Die zu filtrierende Lösung lasse man vor dem Filtrieren nicht abkühlen, sondern giesse sie, nachdem man sie eben von der Flamme oder vom Wasserbade genommen, sofort auf das Filter. Arbeitet man mit brennbaren Lösungsmitteln, so achte man darauf, dass die Dämpfe sich nicht an einer in der Nähe befindlichen Flamme ent-

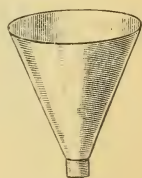


Fig. 1.

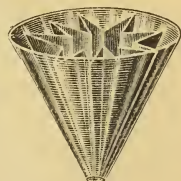


Fig. 2.

zünden. Auf dem Filter selbst sollen normaler Weise während des Filtrierens keine oder nur wenige Krystalle abgeschieden werden. Scheidet eine Lösung, sobald man sie auf das Filter giesst, bereits hier grössere Mengen von Krystallen ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Lösungsmittel angewandt hat. In einem derartigen Falle durchsticht man die Spitze des Filters, spült mit einer neuen Menge des Lösungsmittels die abgeschiedenen Krystalle zu der noch nicht filtrierten Lösung, versetzt von neuem mit einer grösseren Menge Lösungsmittel, erhitzt und filtriert nun die verdünntere Lösung.

Sehr schwer lösliche Körper krystallisieren zuweilen bereits in dem zwischen Filter und Trichter befindlichen Raume infolge der Berührung mit den kalten Wänden des letzteren aus. Man

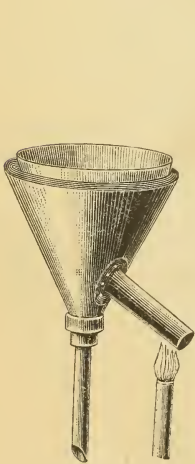


Fig. 3.

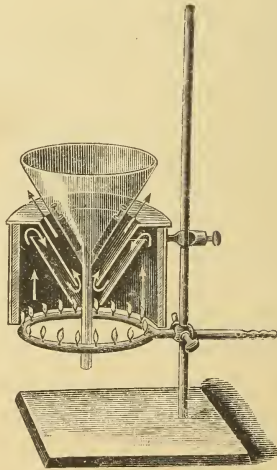


Fig. 4.

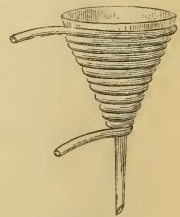


Fig. 5.

kann diesem Übelstande beim Filtrieren kleiner Flüssigkeitsmengen dadurch abhelfen, dass man den Trichter in einem Trockenschranke oder direkt über einer Flamme vorwärmt. Auch kann man sich bei grösseren Mengen eines Heisswasser- oder Heissluft-Trichters bedienen (Fig. 3 und 4), oder man kann den Trichter mit einem konisch aufgewundenen Bleirohr umgeben, durch welches man Wasserdämpfe leitet (Fig. 5). Beim Filtrieren brennbarer Flüssigkeiten sind die Flammen, mit welchen der Heisswasser- resp. Heissluft-Trichter erwärmt werden, zuvor auszulöschen. Sehr zweckmässig nimmt man auch bei leicht wieder

auskrystallisierenden Substanzen das Filtrieren an der Saugpumpe unter Anwendung eines Trichters mit möglichst grosser Filtrierfläche (BÜCHNER'scher Trichter) vor und giesst die filtrierte Lösung in das eigentliche Krystallisationsgefäss um. Um bei hochsiedenden Lösungsmitteln ein Springen des dickwandigen Filtrierkolbens zu vermeiden, wärme man denselben vor dem Filtrieren durch Eintauchen in warmes Wasser etwas vor.

Siedendes Nitrobenzol, Anilin, Phenol u. dergl. können in der üblichen Weise durch ein gewöhnliches Papierfilter filtriert werden.

Wahl des Krystallisationsgefässes: Die Grösse und Form des Krystallisationsgefässes ist nicht ohne Bedeutung für die Krystallabscheidung. Krystallisiert ein Körper allein durch Abkühlung aus, ohne dass ein Teil des Lösungsmittels zu verdunsten braucht, so lässt man die Krystallisation in einem Becherglase vor sich gehen. Flache sogen. Krystallisierschalen sind für diesen Fall nicht empfehlenswert, da man sie nicht, wie häufig erforderlich, über freier Flamme erhitzen kann, und da ferner die Lösung gern über den Rand „kriecht“, was mit Substanzverlust verknüpft ist. Überdies sind die an den Rändern sich absetzenden Krusten sehr unrein, da dieselben infolge vollständigen Verdunstens des Lösungsmittels alle die Verunreinigungen enthalten, die von rechts wegen in der Mutterlauge gelöst bleiben sollten. Das Becherglas wählt man derart aus, dass die Höhe der darin befindlichen Lösung annähernd dem Durchmesser des Glases gleich ist, dass also das Gefäss etwa zur Hälfte bis zu zwei Dritteln gefüllt ist.

Nochmaliges Erhitzen nach dem Filtrieren: Viele Körper krystallisieren bereits während des Filtrierens im Becherglase aus. Da die so erhaltenen Krystalle infolge der schnellen Abscheidung nie gut ausgebildet sind, so muss man stets, nachdem die gesamte Lösung filtriert ist, letztere nochmals bis zur Auflösung der abgeschiedenen Krystalle erhitzen und sie dann in aller Ruhe möglichst langsam erkalten lassen. Um die Lösung vor Staub sowie vor zu schneller Abkühlung zu schützen, bedeckt man das Gefäss zunächst mit einem Stück Filtrierpapier und dann mit einem Uhrglase oder einer Glasplatte. Das Papier soll verhindern, dass die an dem kalten Deckglase sich zu Tropfen verdichtenden Dämpfe des Lösungsmittels in die Flüssigkeit herabfallen, wodurch die Krystallisation gestört werden würde. Man kann das Papier umgehen, wenn man das Uhrglas mit der Wölbung nach oben über

das Gefäss deckt; die kondensierten Dämpfe fliessen dann an den Wandungen des Becherglases ab.

Abscheidung der Krystalle: Um möglichst schöne Krystalle zu erhalten, lasse man die Lösung in aller Ruhe langsam erkalten. Nur ausnahmsweise stelle man sie zur Beschleunigung der Abscheidung in kaltes Wasser; auch berühre man das Gefäss nicht eher, bis die Krystallisation beendet ist. Scheidet sich ein Körper beim langsamen Abkühlen in sehr derben Krystallen aus, so ist es, wenn es sich um Gewinnung von Analysensubstanz handelt, in diesem Falle zweckmässig, durch künstliche Abkühlung die Krystallisation zu beschleunigen, so dass die Krystalle kleiner ausfallen. Sehr derbe Krystalle pflegen nämlich häufig unreiner zu sein als kleinere, indem sie Mutterlauge in sich einschliessen. Will man eine möglichst reichliche Krystallabscheidung erzielen, so stelle man das Gefäss an einen kühlen Ort, etwa in den Keller oder den Eisschrank. Krystallisiert ein Körper „träge“, so sei auf das oben beim Kapitel „Wahl des Lösungsmittels“ Gesagte verwiesen (Kratzen mit einem Glasstabe; Einimpfen eines Krystalles; Stehenlassen über Nacht). Bisweilen scheidet sich ein Körper beim Abkühlen nicht in Krystallen, sondern in geschmolzenem Zustande ab. Dies kann seine Ursache darin haben, dass die Lösung so konzentriert ist, dass die Abscheidung bereits bei einer oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperatur stattfindet. In diesem Falle erhitzt man nochmals bis zum Lösen des abgeschiedenen Öles und fügt dann je nach Bedürfnis eine neue Menge des Lösungsmittels zu. In anderen Fällen kann man diesem Übelstande dadurch abhelfen, dass man, sobald eine leichte Trübung sich zeigt, die Gefässwände kurze Zeit mit einem scharfkantigen Glasstabe reibt oder einen bereits vorhandenen Krystall des gleichen Körpers der Lösung einimpft. Auch durch sehr langsame Abkühlung, indem man z. B. das Becherglas in ein mit heissem Wasser gefülltes grösseres Gefäss stellt und es in diesem abkühlen lässt, kann man in manchen Fällen diesen Missstand beseitigen.

Zuweilen findet die Abscheidung von Krystallen plötzlich innerhalb weniger Sekunden in der gesamten Lösung statt. Da die so erhaltenen Krystalle meistens nicht gut ausgebildet sind, so erhitze man die Flüssigkeit, nachdem man derselben zuvor einige Krystalle entnommen hat, nochmals bis zur Lösung und füge derselben, nachdem sie zum Teil erkaltet ist, jene Krystalle hinzu, wodurch eine allmähliche Krystallisation veranlasst wird.

Trennung der Krystalle von der Mutterlauge: Ist die Krystallabscheidung beendet, so gilt es zunächst, die Krystalle von der Flüssigkeit (Mutterlauge) zu trennen. Dies hat stets durch Abfiltrieren an der Saugpumpe, niemals durch blosses Abgiessen zu geschehen. Man beachte hierbei, dass beim Anlegen des Filters dieses mit der gleichen Substanz, welche als Lösungsmittel verwandt wurde, anzufeuchten ist. Krusten, welche durch vollkommenes Verdunsten der Mutterlauge sich gebildet haben, filtriere man nicht mit den Krystallen ab. Man entferne sie zuvor mit einem Spatel und verarbeite sie gemeinsam mit der Mutterlauge. Um die nach dem Absaugen an den Krystallen haftende Mutterlauge vollständig zu entfernen, wäscht man einige Male mit frischem Lösungsmittel nach; bei leicht löslichen Substanzen selbstverständlich mit nicht zu grossen Mengen. Hat man Lösungsmittel angewandt, welche an der Luft oder auf dem Wasserbade nicht leicht verdampfen, z. B. Eisessig, Toluol, Nitrobenzol u. a., so verdrängt man diese allmählich durch leicht verdampfende, wie Äther und Alkohol, indem man zunächst einmal mit dem angewandten Lösungsmittel, dann mit einer Mischung, welche viel von diesem und wenig von dem leichter siedenden enthält, nachwäscht, dann immer mehr von letzterem verwendet und schliesslich allein mit diesem auswäscht. Eisessig kann man nach dem gleichen Princip auch durch Wasser verdrängen.

Trocknen der Krystalle: Sind die Krystalle von der Mutterlauge befreit, so müssen sie getrocknet werden. Dies kann 1) bei gewöhnlicher Temperatur durch allmähliches Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft und 2) bei höherer Temperatur durch Erhitzen auf dem Wasserbade oder im Trockenschranke erfolgen. Im ersteren Falle breitet man die Krystalle auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier in dünner Schicht aus und bedeckt sie mit einem Uhrglase, Trichter, Becherglase oder dergl. Damit die Dämpfe des Lösungsmittels abfliessen können, darf man die Krystalle durch die Bedeckung nicht vollkommen von der Luft abschliessen, weshalb man die Schutzdecke zweckmässig auf einige Korke stellt. Auch im Exsiccator, eventuell unter Evakuieren desselben, können Krystalle getrocknet werden. Bei höherer Temperatur kann man unter Erhaltung der Krystallform natürlich nur solche Körper trocknen, welche unter den gegebenen Verhältnissen nicht schmelzen. Da viele Körper weit unterhalb ihres Schmelzpunktes sich verflüssigen, sobald sie mit nur geringen Mengen eines Lösungs-

mittels behaftet sind, so mache man, wenn man bei höherer Temperatur trocknet, stets mit einer kleinen Probe einen Vorversuch, ehe man die Gesamtmenge erhitzt. Körper, welche aus einem mit Äther mischbaren Lösungsmittel umkrystallisiert sind und in Äther sich nicht leicht lösen, kann man sehr schnell dadurch trocknen, dass man sie einige Male mit Äther wäscht. Nach kurzem Liegen an der Luft sind sie dann trocken.

Verarbeitung der Mutterlauge: Die von den Krystallen abfiltrierte Mutterlauge enthält je nach der Löslichkeit der Substanz bei gewöhnlicher Temperatur noch grössere oder geringere Mengen des Körpers gelöst, deren Gewinnung sich in vielen Fällen wohl verlohnt. Eine „zweite Krystallisation“ lässt sich z. B. erhalten, wenn man einen Teil des Lösungsmittels abdestilliert. Auch kann man die Mutterlauge mit einer zweiten Flüssigkeit, welche den gelösten Körper nur schwierig löst, z. B. eine Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Wasser, eine Lösung in Äther oder Benzol mit Ligroin, verdünnen.

Krystallisation durch Verdunstung: Ist ein Körper in allen Lösungsmitteln so leicht löslich, dass er erst beim teilweisen Verdunsten des letzteren auskrystallisiert, so stellt man sich zum Zweck der Krystallisation, event. unter Erwärmen, eine nicht zu verdünnte Lösung her und filtriert diese von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen ab. Als Krystallisationsgefässe wendet man in diesem Falle vielfach die flachen sogen. Krystallisierschalen an, in welchen man die Lösung zum Teil verdunsten lässt. Um diese vor Staub zu schützen, bedeckt man das Gefäss in der beim Kapitel „Trocknen der Krystalle“ angegebenen Weise mit einem Trichter oder Uhrglase. Bei dieser Art der Krystallisation kommt es bisweilen vor, dass durch Kapillaritätswirkungen die Lösung über den Rand der Schale „kriecht“. Um hierdurch bedingte Substanzverluste zu vermeiden, stelle man die Schale auf ein Uhrglas oder eine Glasplatte. In einem derartigen Falle bedecke man auch niemals das Gefäss mit Filtrierpapier, da man sonst nach einiger Zeit oft den gesamten Körper von diesem aufgesaugt vorfindet. Soll das Lösungsmittel zur Erzielung gut ausgebildeter Krystalle möglichst langsam verdunsten, so bringt man die Lösung in ein Becherglas oder ein Reagenzrohr, welches man, um die Verdunstung noch weiter zu verlangsamen, mit Filtrierpapier verschliessen kann. Beschleunigen kann man die Verdunstung dadurch, dass man das Krystallisationsgefäss in einen Exsiccator

stellt, welcher je nach der Natur des Lösungsmittels mit verschiedenen Substanzen beschickt ist; für die Absorption von Wasser resp. Alkohol mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure, für die Absorption von Eisessig mit Natronkalk, festem Kali oder Natron. Auch durch Evakuieren des Exsiccators lässt sich die Verdunstung aller Lösungsmittel beschleunigen.

Da die reinigende Wirkung der Krystallisation darauf beruht, dass Verunreinigungen in der Mutterlauge gelöst bleiben und mit dieser abfiltriert werden, so darf man wie bei jeder Krystallisation so auch hier nie das gesamte Lösungsmittel verdunsten lassen; vielmehr muss man die Krystalle abfiltrieren, solange sie noch mit Mutterlauge bedeckt sind. Vor dem Filtrieren entferne man zunächst mit Hilfe eines Stückchen Filtrirpapiers oder eines Spatels die Krusten, welche sich meistens an den Rändern des Gefässes abgesetzt haben. Trotz der Leichtlöslichkeit wasche man die den Krystallen anhaftende Mutterlauge mit geringen Mengen des Lösungsmittels nach. Hat man nur eine kleine Menge von Krystallen, so kann man diese im Notfalle dadurch von der anhaftenden Mutterlauge trennen, dass man sie auf einen porösen Thonteller bringt und sie hier mit Hilfe einer Spritzflasche mit etwas Lösungsmittel befeuchtet.

Fraktionierte Krystallisation: Bislang wurde angenommen, dass der umzukrystallisierende Körper im wesentlichen einheitlicher Natur sei und es war nur Aufgabe der Krystallisation, jenen in den krystallisierten Zustand überzuführen. Oft benutzt man jedoch auch die Krystallisation, um aus einer Mischung verschiedener Körper die einzelnen Bestandteile voneinander zu trennen; eine Aufgabe, die meistens bei weitem schwieriger ist, als wenn es sich um die Krystallisation eines einheitlichen Körpers handelt. Nehmen wir den einfachsten Fall an, dass es sich nämlich um die Trennung zweier Körper handelt. Ist die Löslichkeit derselben eine sehr verschiedene, wie dies meistens der Fall ist, wenn eine Mischung verschieden hoch substituierter Körper vorliegt, so ist es häufig nicht schwierig, ein Lösungsmittel zu finden, welches wesentlich den leichter löslichen und nur wenig von dem schwerer löslichen aufnimmt. Wiederholt man die Krystallisation der zwei Fraktionen noch ein zweites Mal, so kann man eine vollständige Trennung herbeiführen. Zu diesem Zwecke kann man auch besonders konstruierte Apparate, sogenannte Extraktionsapparate, benutzen, deren Anwendung dem einfachen Aufkochen gegenüber den

Vorzug besitzt, dass man mit viel geringeren Mengen des Lösungsmittels auskommen kann. Ein derartiger Apparat ist in Fig. 6 und 7 dargestellt. An ein weites Glasrohr *d* ist ein enges, doppelt gebogenes Rohr, welches als Heber wirkt, angeschmolzen

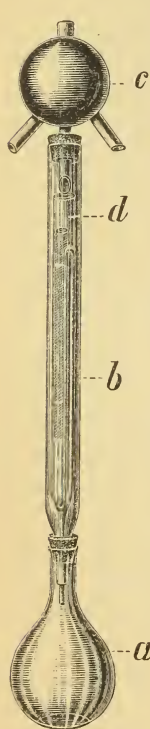


Fig. 6.



Fig. 7.

(Fig. 7). Dieser Teil des Apparates befindet sich in einem Glasmantel *b*, welcher an seiner unteren Verengung mit einem Kolben, der zur Aufnahme des Lösungsmittels bestimmt ist, verbunden wird, während in die obere Öffnung mit Hilfe eines Korkes ein Rückflusskühler, zweckmässig ein Kugelkühler, eingesetzt ist. Um eine leicht lösliche Substanz von einer schwer löslichen zu trennen, stellt man sich zunächst eine Hülse aus Filtrierpapier in der folgenden Weise her: Über ein Glasrohr, welches halb so weit wie das innere Rohr *d* ist, rollt man Filtrierpapier in dreifacher Lage und bindet das untere Ende der Rolle, welches etwas über das Glasrohr herausstehen muss, mit einem Bindfaden fest zu. Damit die Rolle Halt hat, unwindet man sie in der Mitte sowie am oberen Ende locker mit einem Faden. Die Länge der Rolle wird derart gewählt, dass sie 1 cm unter dem höchsten Punkte des engen Heberrohres endet. In diese Hülse bringt man die zu extrahierende Substanz, welche man oben durch einen lockeren Wattebausch abschliesst.

Man erhitzt nun den Kolben *a* je nach der Natur des Lösungsmittels auf einem Wasserbade oder über freier Flamme. Die im Kühler sich kondensierenden Dämpfe tropfen in die Hülse, lösen hier Substanz auf, filtrieren durch die Hülse und sammeln sich in dem Raume zwischen Hülse und innerem Glasrohr an. Sobald die Flüssigkeit bis zum höchsten Punkte des Heberrohres gelangt ist, saugt dieses die Lösung ab, welche in den Kolben *a* zurückfließt; ein Spiel, das sich immer von neuem wiederholt. Die Menge des Lösungsmittels betrage das andert-halb-fache bis doppelte vom Volumen des inneren Glasrohres bis zum höchsten Punkte des Hebers. — Die Konstruktion eines

Kugelhühlers ist in Fig. 8 dargestellt. Von den zwei für die Ein- und Ableitung des Wassers bestimmten Röhren ist meistens diejenige, in welche das Wasser eintreten soll, durch einen Pfeil markiert.

Verhältnismässig leicht gelingt auch die Trennung zweier Körper, die annähernd gleich löslich sind, von denen jedoch der eine in grösserer Menge als der andere vorhanden ist. Löst man in diesem Falle die Mischung beider gemeinsam auf, so krystallisiert häufig beim Erkalten nur der in grösserer Menge vorhandene aus. Bisweilen scheiden sich jedoch nach einiger Zeit auch Krystalle des zweiten Körpers aus; unter diesen Umständen muss man die Krystallisation sorgsam beobachten und sobald sich den zuerst abgeschiedenen Krystallen andersartige beigesellen, sofort, selbst wenn die Lösung noch warm ist, von dem Abgeschiedenen an der Saugpumpe abfiltrieren.

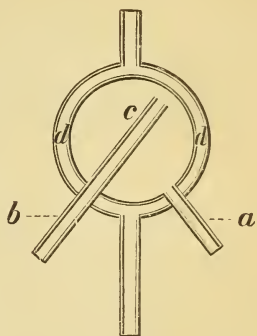


Fig. 8.

Krystallisieren zwei Körper von Anfang an nebeneinander aus, wie dies der Fall ist, wenn dieselben annähernd gleiche Löslichkeit besitzen und in fast gleichen Mengen vorhanden sind, so kann man diese unter Umständen auf mechanischem Wege voneinander trennen. Ist z. B. der eine derb, der andere fein krystallisiert, so kann man dieselben mit Hilfe eines geeigneten Siebes oder Drahtnetzes voneinander absieben. Auch Blättchen und Nadeln lassen sich oft durch ein Sieb trennen. Versagt diese Methode ihren Dienst, so versuche man durch Auslesen mit der Pincette oder mit einer Federpose die Trennung herbeizuführen. Bei all' diesen mechanischen Operationen müssen die Krystalle möglichst trocken sein.

In manchen Fällen, wenn der eine Körper spezifisch schwerer als der andere ist, kann man die Trennung dadurch ermöglichen, dass man die Krystalle durch lebhaftes Umrühren mit einem Glasstabe in der Flüssigkeit aufwirbelt. Die schweren setzen sich hierbei zunächst zu Boden und man kann von ihnen die Flüssigkeit samt den noch darin schwimmenden leichten abgiessen.

Doppelverbindungen mit dem Lösungsmittel: Manche Substanzen krystallisieren aus gewissen Lösungsmitteln in Form von Doppelverbindungen mit letzteren aus. So ist es bekannt, dass

viele Körper aus Wasser in krystallwasserhaltigem Zustande sich abscheiden. Auch Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol u. a. vermögen sich mit anderen Körpern zu Doppelverbindungen zu vereinigen. Als bekanntestes Beispiel sei erwähnt, dass Triphenylmethan sich mit Benzol verbindet. Erhitzt man derartige Doppelverbindungen, so pflegt das gebundene Lösungsmittel zu verdampfen.

Sublimation.

Viel seltener als die Krystallisation aus einem Lösungsmittel wendet man die Sublimation zur Reinigung eines festen Körpers an. Das Wesen derselben besteht darin, dass man eine Substanz durch Erhitzen in den Gaszustand überführt und die Dämpfe an einer kalten Fläche sich wieder kondensieren lässt, wobei sich dieselben oft zu Krystallen verdichten.

Eine Sublimation kleinerer Substanzmengen lässt sich zweckmässig zwischen zwei gleich grossen Uhrgläsern ausführen. Auf das untere derselben bringt man die zu sublimierende Substanz, bedeckt jenes dann mit einem runden Filter, welches etwas über den Rand des Glases hervorragt und in seinem mittleren Teile einige Male durchlöchert ist, legt das zweite Uhrglas mit der Wölbung nach oben darauf und verbindet beide mit einer Uhrglasklammer. Erhitzt man nun das untere Glas möglichst langsam durch eine kleine Flamme auf einem Sandbade, so kondensiert sich die vergaste Substanz an dem kalten oberen Glase zu Krystallen; das Filter verhindert, dass die leichten Kryställchen wieder auf das untere, heisse Glas zurückfallen. Zur Abkühlung des oberen Glases kann man dasselbe mit einer mehrfachen Lage feuchten Filtrierpapiere oder mit einem Stückchen eines feuchten Tuches bedecken.



Fig. 9.

Will man grössere Substanzmengen sublimieren, so ersetzt man in dem soeben beschriebenen Apparate das obere Uhrglas durch einen Trichter, welcher etwas kleiner als das Glas ist (Fig. 9). Damit die Dämpfe nicht aus dem Abflussrohr des Trichters entweichen, verschliesst man dieses durch einen Wattepfropfen oder durch ein Hütchen aus Filtrierpapier. Äusserst zweckmässig für Sublimationen ist der von BRÜHL zu diesem Zwecke konstruierte Apparat (Fig. 10). Derselbe besteht aus einer hohlen Scheibe von Metall, durch welche

man Wasser laufen lässt. In der konischen Öffnung derselben befindet sich ein Tiegel, welcher die zu sublimierende Substanz aufnimmt. Die Scheibe wird bedeckt durch eine gewölbte Glasschale, deren abgeschliffener Rand dicht an jener anliegt. Erhitzt man den Tiegel direkt mit einer kleinen Flamme, während kaltes Wasser durch die Scheibe läuft,

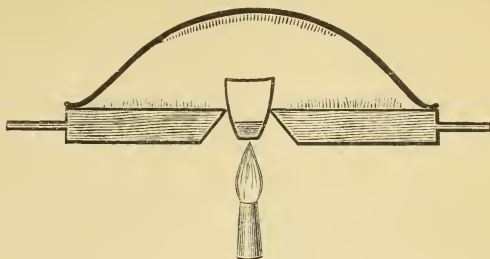


Fig. 10.

so kondensieren sich die Dämpfe zum Teil an dem Glasdeckel, wesentlich jedoch an der durch das kalte Wasser abgekühlten oberen Fläche der Scheibe zu Krystallen. Bei Sublimationen beachte man stets, dass der Apparat erst nach dem vollkommenen Erkalten auseinander genommen wird.

Auch in Tiegeln, Kolben, Bechergläsern, Retorten, Röhren u. a. kann man Sublimationen vornehmen. Das Erhitzen kann man in einem Luft- oder Ölbad ausführen. Um die Dämpfe schneller abzuleiten, kann man einen indifferenten Gasstrom durch den Apparat schicken, u. a. m.

Destillation.

Arten und Zweck der Destillation: Unter Destillation versteht man die Überführung eines flüssigen oder festen Körpers durch Erhitzen in den Dampfzustand und darauffolgende Wiederverdichtung desselben. Je nachdem die Destillation bei Atmosphärendruck oder im luftverdünnten Raume ausgeführt wird, unterscheidet man die gewöhnliche Destillation von der Vakuumdestillation. Zweck der Destillation ist es, entweder einen einheitlichen Körper durch die Bestimmung seines Siedepunktes auf seine Reinheit zu prüfen oder (aber) eine Mischung verschieden hoch siedender Körper voneinander zu trennen (Fraktionierte Destillation).

Destillationsgefässe: Das Erhitzen des zu destillierenden Körpers nimmt man meistens in Fraktionierkolben vor (Fig. 11, 12, 13). Diese unterscheiden sich ausser durch ihre Grösse noch durch die Entfernung des Kondensationsrohres von der Kugel.

sowie durch die Weite des Kondensationsrohres, voneinander. Bei der Auswahl eines Fraktionierkolbens beachte man die folgenden Punkte: Für eine Destillation bei Atmosphärendruck wähle man die Grösse der Kugel derart, dass die zu destillierende Substanz dieselbe etwa bis zu zwei Dritteln anfüllt. Destilliert man kleine Substanzmengen aus grossen Gefässen, so bringt dies zwei Übelstände mit sich: erstens überhitzt man leicht die Dämpfe und findet demnach einen zu hohen Siedepunkt und zweitens hat man Substanzverluste, da die nach Beendigung der Destillation in der Kugel zurückbleibenden und sich beim Abkühlen verdichtenden Dämpfe ein grösseres Volumen besitzen, als bei Anwendung eines kleinen Kolbens. — Bei der Destillation niedrig siedender Körper befinde sich das Kondensationsrohr möglichst hoch über der Kugel,

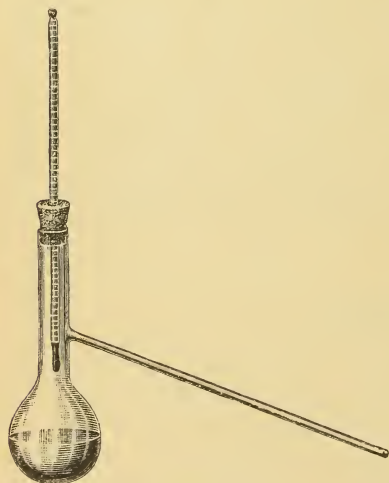


Fig. 11.

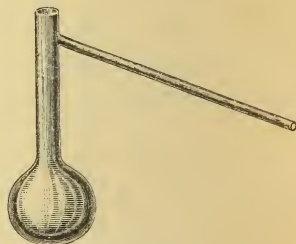


Fig. 12.

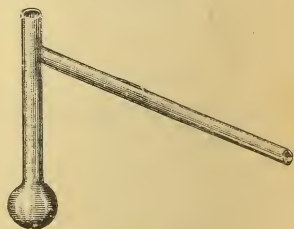


Fig. 13.

so dass der gesante Quecksilberfaden vom Dampf der Flüssigkeit erhitzt wird. Man hat in diesem Falle keine Korrektur für den nicht bis zur Siedetemperatur erhitzten Teil des Quecksilbers anzubringen (s. u.). Je höher ein Körper siedet, desto näher muss das Kondensationsrohr der Kugel sein, damit den Dämpfen möglichst wenig Gelegenheit geboten wird, sich unterhalb des Ansatzrohres zu verdichten und in die Kugel zurückzufließen.

Hat man grössere Substanzmengen zu destillieren, so kann man einen jeden Kochkolben dadurch in einen Fraktionierkolben

verwandeln, dass man ihn mit Hilfe eines durchbohrten Korkes mit einem T-Rohre verbindet, wie dies Fig. 14 veranschaulicht.

Bei der Destillation fester Körper, welche im Kondensationsrohr erstarren, wendet man Fraktionierkolben mit möglichst weitem Ansatzrohr an.

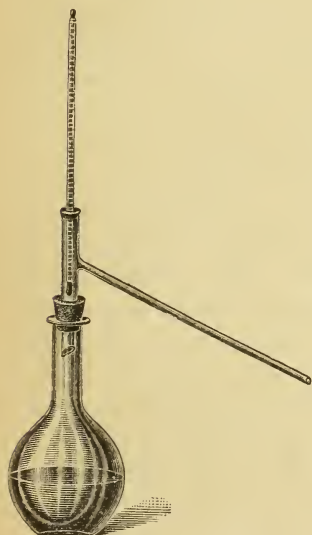


Fig. 14.

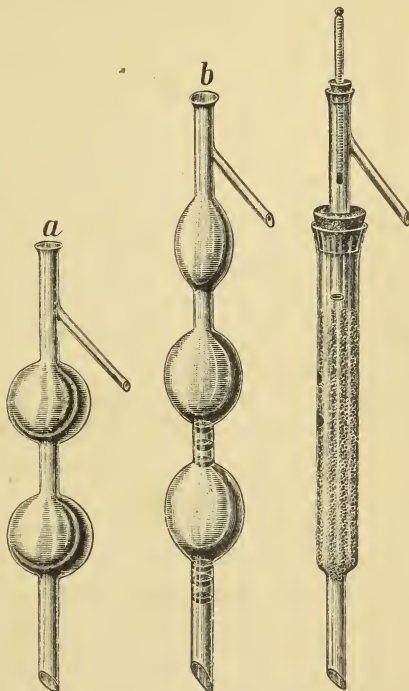


Fig. 15.

Fraktionier-Aufsätze nach
WURTZ LINNEMANN HEMPEL.

Eine fraktionierte Destillation kann man ebenfalls in den soeben beschriebenen Fraktionierkolben ausführen; allein viel schneller und vollkommener erreicht man sein Ziel, wenn man sich hierbei besonders für diesen Zweck konstruierter Fraktionieraufsätze bedient (Fig. 15). Dieselben können entweder direkt an die Kugel angeschmolzen sein oder man verbindet sie durch einen Kork mit einem gewöhnlichen Kolben (Fig. 14) oder sehr zweckmässig, wie in Fig. 16, mit kurzhalssigen, runden Kölbchen, welche man in den verschiedensten Grössen, alle jedoch von gleicher Halsweite, so dass der gleiche Kork auf alle Grössen passt, vorrätig hält. Das Wesen dieser Fraktionieraufsätze besteht darin, dass die Dämpfe nicht sofort in das Kondensationsrohr gelangen,

sondern dass ihnen zuvor Gelegenheit gegeben wird, dass die mitgerissenen höher siedenden Anteile sich verdichten und in die Kugel zurückfliessen können. Bei dem Apparate von WURTZ (a)

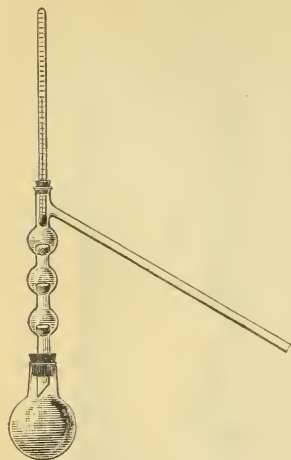


Fig. 16.

erfolgt die Abkühlung an der grossen Oberfläche der Kugeln. Vollkommener erreicht man die Abkühlung in dem LINNEMANN'schen Aufsätze (b), welcher sich von dem WURTZ'schen dadurch unterscheidet, dass sich in den verengten Teilen desselben kleine Siebe aus Platindrahtnetz befinden. Indem sich in diesen die zu Flüssigkeit kondensierten höher siedenden Anteile ansammeln, werden beim Durchgange durch diese die nachströmenden Dämpfe so weit abgekühlt, dass die mitgerissenen schwerer siedenden Anteile ebenfalls kondensiert werden. Nach HEMPEL füllt man den Aufsatz mit Glasperlen, welche

ähnlich wie die LINNEMANN'schen Siebe wirken. Zur Destillation grösserer Flüssigkeitsmengen ist der HEMPEL'sche Aufsatz besonders geeignet. Beim Arbeiten mit ihm sowie mit dem LINNEMANN'schen Aufsätze muss man von Zeit zu Zeit das Erhitzen auf einige Augenblicke unterbrechen, damit die zwischen den Perlen und in den Sieben sich ansammelnde Flüssigkeit in den Destillierkolben zurückfliessen kann. Wendet man einen LE BEL-HENNINGER'schen Aufsatz an, so ist dies nicht nötig, da bei diesem etwas oberhalb der Siebe besondere Abflussröhren für die Condensflüssigkeit seitlich angesetzt sind.

Versuche haben ergeben, dass man durch eine einmalige Destillation unter Anwendung eines der beschriebenen Aufsätze eine vollkommenere Trennung erzielt, als durch eine mehrfach wiederholte Fraktionierung in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben.

Befestigung des Fraktionierkolbens: Ist es erforderlich, den Fraktionierkolben in eine Klammer einzuspannen, so bringe man diese möglichst weit oberhalb des Kondensationsrohres, niemals jedoch unterhalb desselben an, da sonst das durch die Berührung mit den heissen Dämpfen sich ausdehnende Glas durch die Klammer, besonders wenn dieselbe fest angezogen ist, an der Ausdehnung gehindert wird, was oft ein Springen des Apparates zur Folge hat.

Befestigung des Thermometers: Das Thermometer wird mit Hilfe eines durchbohrten Korkes (kein Kautschuk) in dem Halse des Fraktionierkolbens befestigt. Die genauesten Siedepunktbestimmungen erhält man, wenn der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf der Substanz befindet. Bei niedrigsiedenden Körpern erreicht man dies leicht unter Anwendung eines Fraktionierkolbens mit hoch angesetztem Kondensrohr. In diesem Falle befestigt man das Thermometer derart, dass der Siedepunktgrad sich in der Höhe des Ansatzrohres befindet, wobei jedoch die Thermometerkugel sich nicht in der Kugel des Kolbens oder gar in der Flüssigkeit befinden darf, in welchem Falle man einen anderen Fraktionierkolben verwendet, dessen Kondensrohr noch höher angesetzt ist. Ist bei hochsiedenden Körpern eine derartige Anordnung nicht möglich, so schiebt man das Thermometer so weit in die Röhre ein, dass die Thermometerkugel sich etwas unterhalb des Kondensationsrohres befindet. In diesem Falle ist bei genauen Versuchen in der unten zu beschreibenden Weise eine Korrektur anzubringen. Will man diese umgehen, so wendet man sogen. „abgekürzte“ Thermometer an, d. h. Thermometer, deren Skala erst bei verschiedenen hohen Temperaturen (100°, 200° u. s. w.) beginnt. Bei Anwendung dieser lässt es sich für alle Temperaturen ermöglichen, dass der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf befindet.

Bei Destillationen ereignet es sich bisweilen, dass das Quecksilber gerade bis in die Höhe des Korkes, in welchem das Thermometer befestigt ist, steigt, so dass man die Siedetemperatur nicht ablesen kann. In diesem Falle hilft man sich so, daß man entweder das Thermometer etwas höher oder tiefer schiebt, oder, wenn dies nicht möglich, dass man den Kork, so weit derselbe aus dem Rohre hervorragt, der Länge nach durchschneidet, so dass die Skala sichtbar wird.

Kondensation der Dämpfe: Die Kondensation der Dämpfe erfolgt je nach der Höhe des Siedepunktes in verschiedener Weise. Siedet ein Körper relativ niedrig (bis gegen 100°), so verbindet man das Kondensationsrohr des Fraktionierkolbens durch einen Kork (kein Kautschukstopfen) mit einem LIEBIG'schen Kühler. Je nachdem der Siedepunkt sehr niedrig oder höher liegt, wendet man einen langen oder kürzeren Kühler an. Siedet ein Körper sehr niedrig, so kann man das Gefäß, in welchem man die condensierte Flüssigkeit aufammelt (die Vorlage), durch einen Kork und gebogenen Vorstoss mit dem Kühler verbinden (vergl. Fig. 54) und die Vorlage

von aussen durch Eis oder eine Kältemischung abkühlen. Liegt der Siedepunkt eines Körpers mittelhoch, etwa zwischen 100° und 200° , so wendet man an Stelle des Kühlers ein weites Glasrohr (Verlängerungsrohr) von etwa 50 cm Länge an, welches man mit Hilfe eines Korkes mit dem Fraktionierkolben verbindet (Fig. 17). Bei noch höher siedenden Substanzen ist auch dieses überflüssig, indem das Kondensationsrohr des Fraktionierkolbens, wofern dasselbe nicht sehr kurz ist, allein zur Verdichtung ausreicht.

Will man geringe Substanzmengen destillieren und die Anwendung eines Kühlers wegen des damit verbundenen Substanzverlustes umgehen, so kann man auch niedrig siedende Substanzen

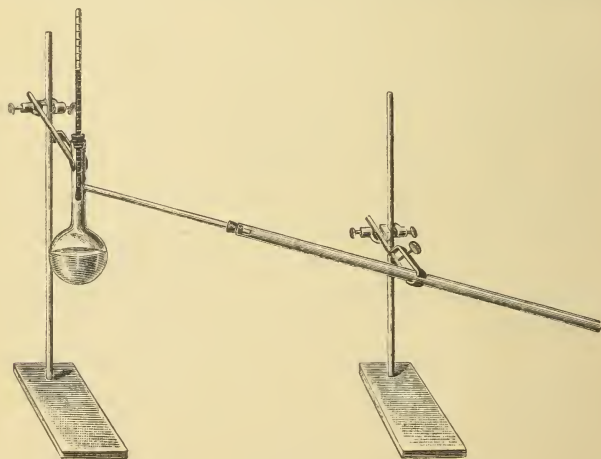


Fig. 17.

allein aus einem Fraktionierkolben destillieren, wofern man nur die Destillation äusserst langsam und vorsichtig mit einer möglichst kleinen Flamme (sogen. Mikrobrenner) ausführt. Destilliert man grosse Substanzmengen, so empfiehlt sich stets die Anwendung eines Kühlers, da bei den anderen Kondensationsvorrichtungen die Röhren schliesslich so heiss werden, dass keine vollkommene Verdichtung mehr erfolgt. Greifen die Dämpfe einer Substanz die Korke an, so stecke man das Kondensationsrohr so weit in den Kühler oder in das Verlängerungsrohr hinein, dass die Dämpfe mit dem Kork nicht in Berührung kommen. Oder aber man nehme überhaupt keinen Kork, sondern stecke das Kondensationsrohr sehr weit in das Kühlrohr hinein.

Erhitzen: Niedrig siedende Substanzen (bis zu ca. 80° siedend) erhitzt man meistens nicht mit freier Flamme, sondern auf dem Wasserbade, welches je nach der Höhe des Siedepunktes nur schwach angeheizt oder zum vollen Sieden erhitzt wird. Vielfach ist es bequemer, die Kugel des Fraktionierkolbens, soweit dieselbe Flüssigkeit enthält, in ein mit Wasser gefülltes Schälchen oder Becherglas, welches man je nach Bedürfnis schwach oder stärker erhitzt, einzutauchen. Auch kann man die Kugel des Kolbens bei niedrig siedenden Substanzen wie mit einer Flamme dadurch erhitzen, dass man sie von Zeit zu Zeit in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale eintaucht. Destilliert man eine Substanz nicht über freier Flamme ab, so empfiehlt es sich, zur Verhinderung des Siedeverzuges einige Platinschnitzeln oder Glasscherben (s, u.) in die Flüssigkeit zu werfen. Bei höher siedenden Körpern nimmt man das Erhitzen mit freier Flamme vor. Der Kolben kann hierbei durch ein Drahtnetz vor der direkten Flamme geschützt sein; bei vorsichtigem Arbeiten kann man jedoch auch das Drahtnetz fortlassen. Beim Erhitzen stelle man die Flamme nicht sofort unter den Kolben, weil dadurch leicht ein Springen veranlasst wird; vielmehr bewege man dieselbe so lange gleichmässig hin und her, bis die Substanz eben zu sieden beginnt. Substanzen, welche zuvor in einem Lösungsmittel, meistens in Äther, gelöst waren, halten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade oft noch geringe Anteile desselben hartnäckig zurück. Erhitzt man nun mit freier Flamme, so kommt es häufig vor, dass beim Anwärmen plötzlich infolge Siedeverzuges lebhaftes Aufsieden und Überschäumen stattfindet. Um dies zu verhindern, rüttle man den Fraktionierkolben während des Anwärmens öfters an, da, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird, nicht leicht Siedeverzug eintritt. Auch durch seitliches Erwärmen kann man diesen Übelstand oft vermeiden. Während der eigentlichen Destillation kann man wie beim Vorwärmen die Flamme fortdauernd bewegen, wobei man darauf achte, dass der Kolben nur so weit, als er Flüssigkeit enthält, erhitzt wird, da man anderenfalls die Dämpfe überhitzt. Damit für den Fall des Springens die Hand geschützt ist, halte man den Brenner schräg, so dass jene sich nicht gerade unter dem Kolben befindet. Man kann jedoch auch während der Destillation die Flamme fest unter das Siedegefäss stellen. Die Grösse der Flamme

reguliere man derart, dass das kondensierte Destillat in sich regelmässig folgenden Tropfen in die Vorlage fliesst. Entweichen aus der Vorlage Dämpfe, so ist dies ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt. Gegen Ende der Destillation verkleinere man die Flamme etwas.

Aufsammeln der Fraktionen: Hat man es mit einem fast einheitlichen Körper zu thun, dessen Reinheit man durch eine Siedepunktsbestimmung kontrollieren will, so geht bei der Destillation meistens ein kleiner Anteil bereits unterhalb des richtigen Siedepunktes über (Vorlauf). Man sammelt diesen in einer kleinen Vorlage gesondert auf. Es folgt dann die Hauptfraktion, welche bei einer ganz konstant bleibenden Temperatur, dem richtigen Siedepunkte, übergeht. Ist in der Kugel nur noch wenig Flüssigkeit vorhanden, so ist es trotz Verkleinerung der Flamme schwer zu vermeiden, dass die Dämpfe nicht etwas überhitzt werden, was ein Steigen des Thermometers zur Folge hat. Die wenige Grade oberhalb des wahren Siedepunktes übergehenden Anteile kann man bei präparativem Arbeiten ohne Schaden gemeinsam mit der richtig siedenden Fraktion aufsammeln. Höher siedende Anteile, welche gesondert aufgefangen werden, bezeichnet man als Nachlauf.

Ganz anders gestaltet sich der Verlauf einer fraktionierten Destillation. Betrachten wir hier gleich ein praktisches Beispiel, welches unten ausgeführt werden wird, nämlich die Darstellung von Benzoylchlorid. Dieser Körper wird erhalten, indem man Phosphor-pentachlorid auf Benzoesäure einwirken lässt, wobei eine Mischung von Phosphoroxychlorid (Siedepunkt 110°) und Benzoylchlorid (Siedepunkt 200°) entsteht. Unterwirft man diese Mischung der Destillation, so geht nicht etwa zunächst bei 110° das gesamte Phosphoroxychlorid, und später bei 200° das Benzoylchlorid über; vielmehr beginnt die Destillation bereits unter 110° , indem eine Mischung von viel niedrig siedendem Körper mit wenig des höher siedenden übergeht; die Temperatur steigt dann allmählich, indem die Menge des ersteren stetig ab-, die des zweiten dafür zunimmt, bis schliesslich gegen 200° eine Mischung, die wesentlich aus dem höher siedenden Körper besteht, übergeht. Eine quantitative Trennung der Bestandteile eines Gemisches ist demnach auf dem Wege der fraktionierten Destillation nicht zu erreichen, wohl aber gelingt es in den meisten Fällen, besonders wenn, wie im gewählten Beispiel, die Siedepunkte der

Komponenten weit auseinander liegen, durch Aufsammeln verschiedener Fraktionen und öftere Wiederholung der Destillation zwei Fraktionen zu gewinnen, welche die Hauptmengen der einzelnen Bestandteile enthalten. Allgemeingültige scharfe Regeln für die fraktionierte Destillation aufzustellen, ist nicht wohl möglich; die Anzahl der aufzusammelnden Fraktionen ist abhängig von dem Unterschiede der Siedepunkte, von der Anzahl der zu trennenden Körper, von deren Mengenverhältnis und anderen Faktoren. Wenn es sich, wie meistens bei präparativen Arbeiten, um die Trennung nur zweier Körper handelt, so kann man ziemlich allgemein in folgender Weise verfahren: Was die aufzusammelnden Fraktionen anbelangt, so teile man das Siedepunktsintervall in drei gleiche Teile; für das oben gewählte Beispiel erhalten wir dann die Temperaturen 110° , 140° , 170° , 200° . Man sammle zunächst das vom Beginn der Destillation bis 140° Übergehende auf (Fraktion I), dann in einem anderen Gefässe den von 140° — 170° übergehenden Anteil (Fraktion II), und schliesslich wiederum in einer frischen Vorlage das von 170° — 200° Übergehende (Fraktion III). Die Mengen der so erhaltenen drei Fraktionen werden nicht sehr verschieden voneinander sein. Man unterwirft nun die Fraktion I aus einem kleineren Destillierkolben einer erneuten Destillation, wobei man den bis 140° übergehenden Anteil wie bei der ersten Destillation in der leeren Vorlage I, die man inzwischen event. gereinigt hat, aufammelt. Ist die Temperatur 140° erreicht, so destilliert man nicht weiter, sondern fügt zu dem im Fraktionierkolben gebliebenen Rückstande die Fraktion II und destilliert von neuem. Das bis 140° Übergehende wird in Vorlage I aufgesammelt, das von 140° — 170° Siedende in der leeren Vorlage II. Zeigt das Thermometer 170° an, so destilliert man nicht weiter, sondern fügt zu dem Rückstande Fraktion III und erhitzt von neuem, wobei man wiederum die üblichen drei Fraktionen aufammelt. Man hat jetzt wiederum drei Fraktionen wie nach der ersten Destillation; allein jetzt sind die beiden Endfraktionen bei weitem grösser als die Mittelfraktion. Ausserdem siedet ein grösserer Anteil der Endfraktionen in der Nähe der richtigen Siedepunkte als bei den ersten Fraktionen. Will man nun die zwei fraglichen Substanzen noch reiner gewinnen, so unterwirft man die beiden Endfraktionen für sich nochmals einer Destillation, wobei man die wenige Grade unter und oberhalb der richtigen Siedepunkte übergehenden An-

teile, das Phosphoroxychlorid etwa von 105° — 115° , das Benzoylchlorid von 195° — 205° , aufsammelt.

Vakuumdestillation: Viele Körper, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destillieren. Auch für die fraktionierte Destillation geringer Substanzmengen ist die Vakuumdestillation von Vorteil, da die Trennung der einzelnen Bestandteile im Vakuum eine schnellere und vollständigere ist als bei Atmosphärendruck.

Vakuumapparat: Die einfachste Form eines Vakuumapparates ist in Fig. 18 dargestellt. Zwei Fraktionierkolben *a* und *b* sind

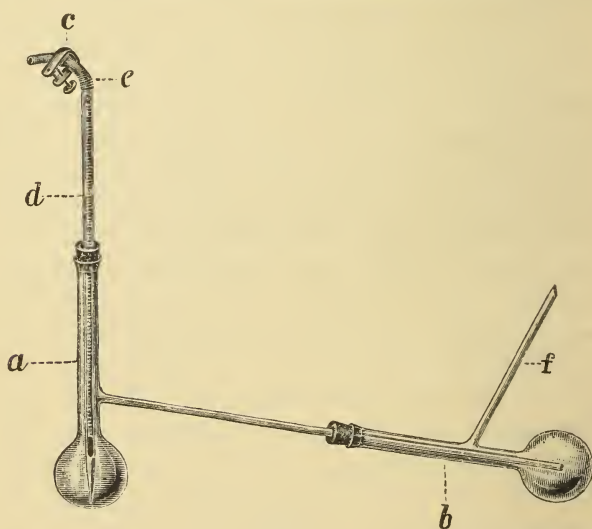


Fig. 18.

durch einen Kork miteinander verbunden. In dem Halse des einen (*a*) befindet sich, in einen gut schliessenden Kork eingesetzt, ein Glasrohr *d*, welches bis auf den Boden des Kolbens reicht und an seinem unteren Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist. Der Zweck dieser Vorrichtung wird weiter unten erklärt werden. Im Innern des Rohres befindet sich das Thermometer.

Statt des Kolbens *b* kann man auch eine Saugflasche, wie solche beim Filtrieren unter Druck angewandt wird, benutzen (Fig. 19). Diese wende man jedoch nur bei niedrig siedenden Substanzen an, da durch die Berührung mit zu heissen Flüssigkeiten das dickwandige Gefäss leicht springt, was bei Vakuumdestillationen

sehr störend ist. Bei niedrig siedenden Substanzen schiebt man zur vollkommenen Verdichtung der Dämpfe über das Kondensationsrohr des Destilliergefässes den Mantel eines LIEBIG'schen Kühlers und kühlt während der Destillation durch fließendes Wasser.

Diese einfachen Apparate wendet man dann an, wenn man nur wenige Fraktionen aufsammeln will, da es lästig ist, bei jeder neuen Fraktion das Vakuum aufzuheben

und eine frische Vorlage vorzulegen. Will man eine grössere Anzahl von Fraktionen auffangen, so wendet man einen Apparat

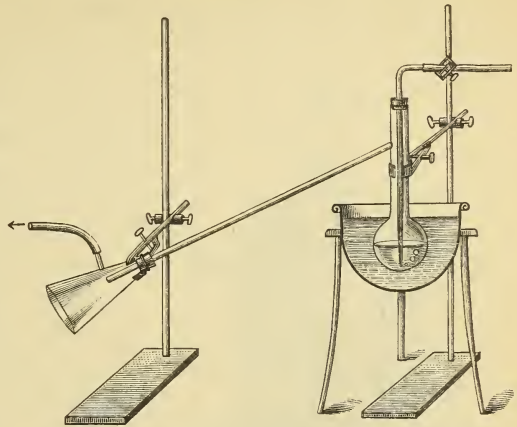


Fig. 19.

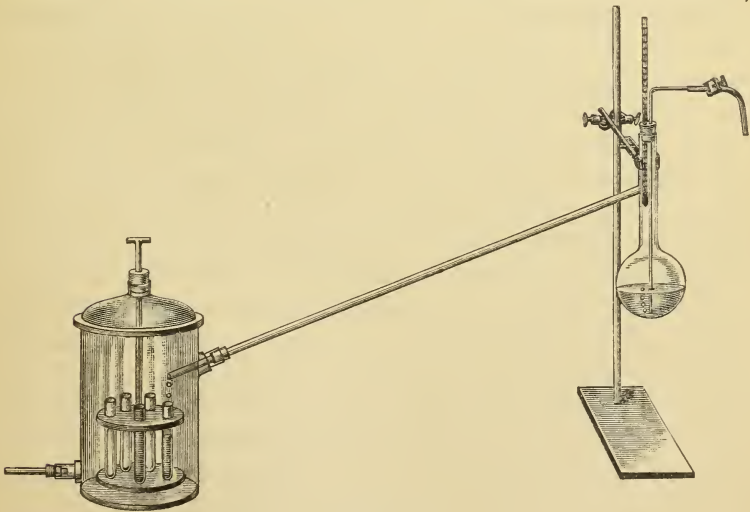


Fig. 20.

an, bei dem man, ohne wie vorher das Vakuum aufheben zu müssen, unter Erhaltung desselben die Vorlagen wechseln kann. Sehr zweckmässig ist der von BRÜHL konstruierte Apparat, welcher in den Figuren 20 und 21 dargestellt ist. Durch Drehen

der Axe *b* kann man der Reihe nach die an derselben befestigten Vorlagen unter das Ende des Kondensationsrohres *c* bringen.

Aufbau eines Vakuumpapparates: Da die bei der Vakuumdestillation sich entwickelnden Dampfblasen bei weitem grösser

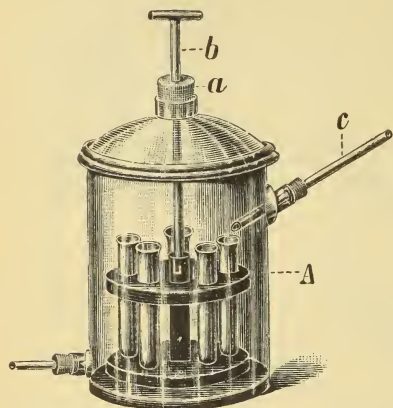


Fig. 21.

als unter gewöhnlichen Umständen sind, so wähle man, um ein Übersteigen der Flüssigkeit zu vermeiden, den Destillierkolben so gross, dass die zu destillierende Flüssigkeit die Kugel am besten nur bis zu einem Drittel, höchstens aber bis zur Hälfte ausfüllt. Es wird empfohlen, die einzelnen Teile eines Vakuumpapparates durch Kautschukstöpfe miteinander zu verbinden; allein die gewöhnlichen Korke lassen sich gerade so gut verwenden; nur wähle man

möglichst porenfreie aus, presse sie zuvor in der Korkpresse zusammen und durchbohre sie sehr sorgfältig. Überzieht man dieselben nach dem Zusammenstellen des Apparates mit einer dünnen Schicht von Kollodium, so bietet es keine Schwierigkeiten, sofort ein gutes Vakuum zu erzeugen. Thermometer und Kapillarrohr kann man so anordnen, wie in Fig. 18 angegeben. Sehr zweckmässig ist es auch, wie in Fig. 20 einen doppelt durchbohrten Kork anzuwenden und Thermometer und Kapillarrohr neben einander anzubringen. Das Kapillarrohr zieht man sich aus einer 1—2 mm weiten Glasröhre aus; die für dieses erforderliche enge Korkbohrung stellt man zweckmässig mit einer erhitzten Stricknadel her. Die zur Verhinderung des Stossens angebrachten Kapillarröhren kann man auch durch andere Hilfsmittel (siehe unten) ersetzen; in diesem Falle befestigt man das Thermometer am Fraktionierkolben wie bei einer gewöhnlichen Destillation. Bei Anwendung kapillar ausgezogener Röhren zieht man über das äussere Ende derselben kurze, dickwandige Kautschukschläuche, welche durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen werden können (Fig. 18, *e* und *e*).

Um die Grösse des Vakuums zu bestimmen, verbindet man den unteren Tubus des BRÜHL'schen Apparates durch einen

dickwandigen Schlauch, welcher beim Evakuieren nicht zusammengeedrückt werden darf, mit einem abgekürzten Barometer (Fig. 22), welches andererseits ebenfalls durch einen dickwandigen Schlauch mit der Saugpumpe in Verbindung steht.

Damit der Apparat gut schliesst, reibe man die Korke, die Schlauchenden, sowie die Schliffflächen der BRÜHL'schen Vorlage mit einer dünnen Schicht von Fett oder Vaseline ein. Bei Anwendung von gewöhnlichen Korken überziehe man diese sowie die Schlauchenden nach Fertigstellung des Apparates mit Kollodium. Ehe man die zu destillierende Flüssigkeit einfüllt, prüfe man, ob der Apparat auch das gewünschte Vakuum liefert. Zu diesem Zwecke schliesse man den an der kapillaren Röhre befindlichen Quetschhahn, setze die Saugpumpe in Thätigkeit und sehe, ob nach einiger Zeit das gewünschte Vakuum erzielt ist. Ist dies nicht der Fall, so drücke man die Korke etwas

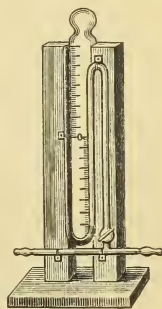


Fig. 22.

fester in die Röhren, fette etwas mehr ein oder überziehe nochmals mit Kollodium und ziehe die Schläuche weiter über die Röhren. Oftmals wirkt auch die Saugpumpe nicht genügend; man sehe dann, ob sie nicht etwa verstopft ist oder benutze eine andere, besser wirkende. Um in den evakuierten Apparat wieder Luft hineinzulassen, darf man nicht etwa plötzlich eine Schlauchverbindung lüften; durch die plötzlich eindringende Luft könnte leicht der Apparat zertrümmert werden. Man schliesst vielmehr, während die Pumpe noch arbeitet, den zu dieser führenden Schlauch durch einen Schraubenquetschhahn, welchen man gleich bei der Zusammenstellung des Apparates über jenen geschoben hat. Bei Anwendung eines Kapillarrohres kann man dann entweder den an diesem befindlichen Quetschhahn allmählich öffnen und die Luft durch die Kapillare eintreten lassen, oder man kann auch, nachdem man den zur Saugpumpe führenden Schlauch von dieser entfernt hat, den an diesem befindlichen Quetschhahn allmählich öffnen. Am schnellsten kommt man zum Ziele, wenn man den Schlauch an der Saugpumpe mit den Fingern fest zuquetscht, ihn dann von der Saugpumpe entfernt und nun öfters auf einen Augenblick den Druck der Finger aufhebt, bis schliesslich das durch das plötzliche Eindringen der Luft hervorgerufene Geräusch nicht mehr auftritt. Hat man sich so von der Dichtigkeit des Apparates

überzeugt, so kann man die zu destillierende Flüssigkeit einfüllen und zur Destillation schreiten.

Erhitzen: Die Erhitzung bei der Vakuumdestillation kann man direkt mit freier Flamme ausführen, wobei jedoch nicht wie gewöhnlich von unten, sondern mehr von der Seite her erhitzt werden muss. Auf fortdauernde Bewegung der Flamme muss hier besonders acht gegeben werden. Viel zweckmässiger und sicherer ist es, wenn man das Erhitzen in einem Öl- oder Paraffinbade oder noch besser in einem metallenen Luftbade (eiserner Tiegel) vornimmt. Letzteres bedeckt man mit einer dicken Asbestplatte, welche in der Mitte eine runde Öffnung für das Rohr des Fraktionierkolbens und von dieser ausgehend einen schmalen, geraden, bis zum Rande gehenden Schnitt besitzt. Das Luftbad sei nicht zu gross; man vermeide, dass die Kugel des Fraktionierkolbens den Boden des Luftbades berührt und lege deshalb etwas Asbest auf letzteren.

Die Temperatur des Öl- oder Luftbades darf bei genauen Versuchen nur 20°—30° höher sein als der vom Thermometer angegebene Siedepunkt. Man tauche deshalb in das Bad ein Thermometer ein und reguliere die Flamme derart, dass kein grösserer Temperaturunterschied besteht. Mit dem Erhitzen beginne man erst, nachdem das Vakuum hergestellt ist.

Verhindern des Stossens: Um das bei Vakuumdestillationen häufig auftretende, lästige Stossen (plötzliches, stürmisches Aufsieden) zu verhindern, kann man durch die Flüssigkeit einen fortdauernden schwachen Luftstrom hindurchsaugen, welcher sie in stetiger Bewegung erhält. Diesem Zwecke dienen die kapillar ausgezogenen Röhren. Der Luftstrom darf nicht zu lebhaft sein, da man sonst kein niedriges Vacuum erzeugen kann; man reguliert ihn mit Hilfe des Quetschhahnes. Den gleichen Effekt kann man erreichen, wenn man gewisse Körper, wie Holzstäbchen von Streichholzdicke, Kapillarröhren, Glasscherben, Stückchen eines ungebrannten Thontellers, Talkpulver, Platinschnitzeln u. a., in die Flüssigkeit wirft. Sehr gut wirkt auch ein mit einem Platindraht umwickeltes Stückchen Bimsstein.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Vakuumdestillation sehe man die Brochüre von R. ANSCHÜTZ: „Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium“ nach.

Erniedrigung des Siedepunktes: Um einige Anhaltspunkte für die bei der Destillation im Vakuum annähernd zu erwartende

Erniedrigung des Siedepunktes zu gewinnen, sehe man die folgende Tabelle:

Substanz	Siedepunkt bei 12 mm	Siedepunkt bei gew. Druck	Differenz
Essigsäure	19°	118°	99°
Monochloressigsäure .	84°	186°	102°
Chlorbenzol	27°	132°	105°
p-Nitrotoluol	108°	236°	128°
Acetanilid	167°	295°	128°

Korrektur des Siedepunktes: Lässt es sich nicht ermöglichen, dass zur genauen Bestimmung eines Siedepunktes der gesamte Quecksilberfaden sich im Dampf der Flüssigkeit befindet (s. o. hoch angesetztes Kondensrohr; abgekürztes Thermometer), so kann man in zweierlei Weise eine Korrektur anbringen. Man lese in Graden die Länge des durch die Dämpfe nicht erhitzten, also oberhalb des Kondensationsrohres befindlichen Quecksilberfadens ab (L) und bringe in der Mitte dieses Fadens möglichst nahe an dem Thermometer ein zweites an, dessen Temperatur t man abliest. Ist T die beobachtete Siedetemperatur, so beträgt die zu addierende Korrektur

$$L (T - t) \cdot 0,000154^{\circ}.$$

Auch kann man den sogen. „korrigierten“ Siedepunkt sehr zweckmässig in der Weise bestimmen, dass man nach beendeter Destillation aus dem gleichen Kolben unter den gleichen Bedingungen einen anderen Körper, welcher in der Nähe des ersteren siedet und dessen korrigierter Siedepunkt bekannt ist, destilliert und die bei diesem beobachtete Differenz auf ersteren überträgt.

Abdestillieren eines Lösungsmittels: Eine beim organischen Arbeiten häufig vorkommende Operation ist das Abdestillieren eines Lösungsmittels von dem darin gelösten Körper. Die Verwendung eines Lösungsmittels hat zur Voraussetzung, dass die Siedepunkte des letzteren und des darin gelösten Körpers sehr weit auseinander liegen, so dass eine vollkommene Trennung beider durch eine einmalige Destillation zu erreichen ist. Die hierfür angewandten Methoden sind abhängig von der Menge der Lösung und der gelösten Substanz sowie von dem Siedepunkte des Lösungsmittels. Es seien hier zunächst die Methoden beschrieben, welche beim Abdestillieren leicht siedender Lösungsmittel wie Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol u. a. benutzt werden können.

Hat man geringe Mengen eines Lösungsmittels abzdampfen und lohnt es sich nicht der Mühe, dieses durch Kondensation zurückzugewinnen, so kann man bei Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff die in einem kleinen Kölbchen befindliche Lösung in ein grösseres, mit warmem Wasser gefülltes Gefäss tauchen. Umschütteln des Kölbchens beschleunigt die Verdampfung wesentlich.

Schneller gelangt man zum Ziele, wenn man das Kölbchen auf ein erhitztes Wasserbad stellt; in diesem Falle ist es zweckmässig, zur Verhinderung des Siedeverzuges einen kleinen Platindraht oder einige Kapillarfäden in die Flüssigkeit zu tauchen; auch öfteres Umschütteln befördert die Verdampfung. Sollten die Dämpfe sich an der Flamme des Wasserbades entzünden, so suche man nicht durch Blasen die Flamme zu löschen, sondern man drehe zunächst die unter dem Wasserbade befindliche Flamme aus, nehme das Kölbchen mit Hilfe eines Tuches vom Wasserbade fort und bedecke die Öffnung des Kölbchens mit einem Uhrglase. Schwefelkohlenstoff destilliere man bei dessen leichter Entzündlichkeit jedoch niemals auf diese Weise ab, sondern stets ohne Flamme.

Auch grössere Mengen von Lösungsmitteln kann man nach diesen zwei Methoden verdampfen; in diesem Falle erhitze man jedoch nicht sofort die ganze Menge, sondern man verdampfe in einem kleinen Gefässe zunächst einen Teil des Lösungsmittels; ist dieser verdampft, so füge man eine zweite Portion nach, und so fort. Die Gefahr der Entzündung kann man vermeiden, ausserdem die Schnelligkeit der Verdampfung vergrössern, wenn man in das Gefäss eine fest in eine Klammer eingespannte Glasröhre, die einige Centimeter oberhalb des Flüssigkeitsniveaus endet und mit der Saugpumpe verbunden ist, einführt. In diesem Falle gebe man acht, dass nicht einmal die Röhre in die Flüssigkeit eintaucht, wodurch letztere in die Pumpe gesaugt werden würde.

Zum schnellen Verdampfen kleiner Äthermengen ist auch das folgende Verfahren sehr zu empfehlen: Man bringt wenige Kubikcentimeter der Lösung in ein nicht zu enges Reagenzrohr und erwärmt dieses unter fortwährendem Schütteln aus freier Hand über einer kleinen leuchtenden Flamme. Ist die erste Portion verdampft, so füge man eine zweite nach u. s. f. Da hierbei fast regelmässig die Ätherdämpfe sich entzünden, so halte man sich diese Eventualität stets gegenwärtig und erschrecke nicht, wenn der Äther brennt. Ist dies der Fall, so unterbreche man das

Erhitzen auf einen Augenblick; durch Blasen oder durch Bedecken der Öffnung ist die Flamme leicht zu löschen. Hält man während des Erhitzens das Reagenzrohr möglichst flach, so wird die Gefahr der Entzündung vermindert.

Will man grössere Mengen von Äther, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff abdestillieren und diese durch Kondensation zurückgewinnen, so verbinde

man einen Kolben durch eingebogenes Rohr mit einem absteigenden Kühler und erwärme ohne Flamme in einem mit heissem Wasser gefüllten Wasserbade. Um Siedeverzug zu verhindern, hänge man zwischen Kork und Kolben einen bis

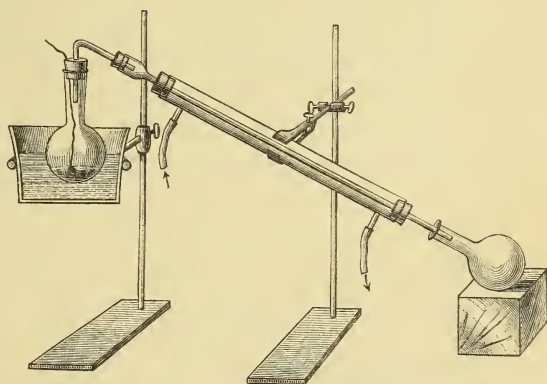


Fig. 23.

auf den Boden reichenden möglichst faserigen Faden (Siedefaden) auf und schüttele während der Destillation öfters um (Fig. 23). Man bringe nicht sofort die gesamte Flüssigkeit in den Kolben, sondern zunächst einen Teil; ist von diesem das Lösungsmittel abgedampft, so füge man eine neue Menge nach u. s. w.

Ist man im Besitze eines sogen. Sicherheitswasserbades, d. h. eines Wasserbades, bei dem die Flamme wie in der DAVY'schen Sicherheitslampe von einem Drahtnetz umgeben ist, so kann man Äther und Ligroin von diesem unter fortdauerndem Erhitzen mit der Flamme abdestillieren. Schwefelkohlenstoff destilliere man jedoch auch von diesem nicht, da derselbe sich bereits an einem heissen Gegenstande entzünden kann.

Höchst zweckmässig zum Abdestillieren beliebig grosser Äthermengen ist der in Fig. 24 dargestellte Apparat. Ein Fractionierkolben, in dessen Hals sich ein Tropftrichter befindet, wird mit einem absteigenden Kühler verbunden. Unter Erwärmen durch heisses Wasser oder in diesem speziellen Falle auf dem durch eine Flamme erhitzten Wasserbade lässt man nun die ätherische Lösung allmählich aus dem Tropftrichter in den Fraktionierkolben, auf dessen Boden sich einige Platinschnitzeln befinden, fließen. Lässt man das Nach-

fließen der Lösung in demselben Tempo erfolgen, wie der Äther sich im Kühler verdichtet, so kann man stundenlang eine kontinuierliche Destillation unterhalten. Man lasse sich hierbei in der Vorlage nicht ein zu grosses Ätherquantum ansammeln, sondern entleere jene von Zeit zu Zeit in ein grösseres Gefäss. Will man sich vor Entzündung des Äthers schützen, so verstopfe man die Vorlage durch einen lockeren Wattepfropfen. Dies Verfahren bietet ausser seiner bequemen Handhabung noch den Vorteil, dass man nach beendigter Destillation den Rückstand sofort aus dem Fraktionierkolben einer Destillation mit Thermometer unterwerfen kann, was besonders dann ökonomisch ist, wenn die Menge des gelösten Körpers nur eine geringe ist. In diesem Falle wähle

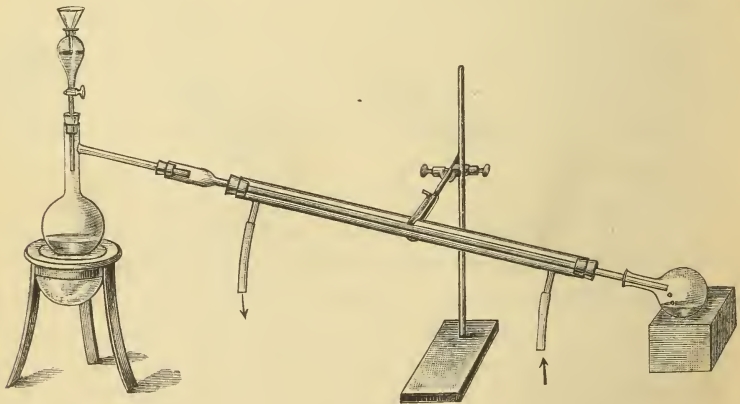


Fig. 24.

man die Grösse des Fraktionierkolbens der zu erwartenden Menge des Rückstandes entsprechend aus.

Beim Abdestillieren von Alkohol ist es erforderlich, das Wasserbad dauernd zu erhitzen. Man vergesse auch hierbei niemals die Anwendung eines Siedefadens. Die Destillation des Alkohols kann beschleunigt werden, wenn man den Destillierkolben nicht auf, sondern in das Wasserbad hineinstellt. Wirft man Kochsalz in das Wasser hinein, wodurch die Temperatur des Bades erhöht wird, so verläuft die Destillation noch schneller.

Ist man geübt im Arbeiten, so kann man auch über einem Drahtnetz mit darunter gestellter Flamme oder von einem Sandbade Alkohol abdestillieren. In diesem Falle ganz besonders

erhitze man nicht zu grosse Mengen auf einmal. Bezüglich des Abdestillierens von Benzol gilt das gleiche wie vom Alkohol.

Höher siedende-Lösungsmittel werden abdestilliert wie oben beim Kapitel „Destillation“ angegeben.

In verhältnismässig seltenen Fällen ist die Differenz der Siedepunkte des Lösungsmittels und des gelösten Körpers nur eine geringe und muss man unter diesen Umständen die Trennung unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes durch eine systematische fraktionierte Destillation herbeiführen.

Destillation mit Wasserdampf.

Eine eigenartige Destillation, welche beim organischen Arbeiten sehr häufig zur Reinigung oder zur Trennung von Gemischen verwandt wird, ist die Destillation mit Wasserdampf. Viele Substanzen, auch solche, welche weit oberhalb 100° destillieren oder für sich nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, besitzen die Eigenschaft, dass beim gemeinsamen Erhitzen mit Wasser oder wenn man Wasserdämpfe über oder durch dieselben leitet, sie mit letzteren flüchtig sind. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass der auf das Gemisch wirkende Atmosphärendruck sich auf den Wasserdampf und den zweiten Körper verteilt, so dass der auf letzteren wirkende Partialdruck demnach geringer als der Atmosphärendruck ist, wodurch die Flüchtigkeit erhöht wird. Die Wasserdampfdestillation ist daher als ein spezieller Fall der Destillation im luftverdünnten Raum zu betrachten.

Apparat: Der hierfür verwandte Apparat ist in Fig. 25 dargestellt. In einen schräg gestellten Rundkolben führen durch einen doppelt durchbohrten Kork zwei nicht zu enge Glasröhren, von denen die eine, welche bis auf den Boden des Kolbens reicht, zum Einleiten des Wasserdampfes dient, während die zweite dicht unter dem Korke endet und mit einem möglichst langen absteigenden Kühler verbunden ist. Den Destillierkolben wähle man so gross, dass die Flüssigkeit ihn höchstens bis zur Hälfte anfüllt. Damit der Wasserdampf auch ein am Boden des Kolbens befindliches Öl mit fortreissen kann, so ist das Einleitungsrohr etwas nach abwärts gebogen, damit es bis zum tiefsten Punkte des Kolbens reicht. Der Dampf wird in einem mit Wasser etwa bis zur Hälfte gefüllten Blechtopfe entwickelt, in dessen Hals mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes ein mit Quecksilber gefülltes Sicherheitsrohr, dessen inneres Ende nicht in das Wasser ein-

tauchen darf, sowie ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr sich befinden.

Ausführung der Destillation: Der Versuch beginnt damit,

dass man zunächst den Dampfentwickler und gleichzeitig den Kolben anheizt, was bei ersterem zweckmässig durch einen niedrigen Brenner (FLETCHER-Brenner) geschieht. Den Kolben kann man über einem Drahtnetz mit freier Flamme erhitzen; da hierbei jedoch zuweilen ein sehr lästiges Stossen der Flüssigkeit eintritt, so nimmt man in einem derartigen Falle das Erhitzen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade vor. Sobald das Wasser im Dampfentwickler kocht und die Flüssigkeit im Rundkolben möglichst vorgewärmt ist, verbindet man den Kessel und den Kolben durch einen Kautschukschlauch mit einander und lässt den Apparat so lange in Thätigkeit, bis mit

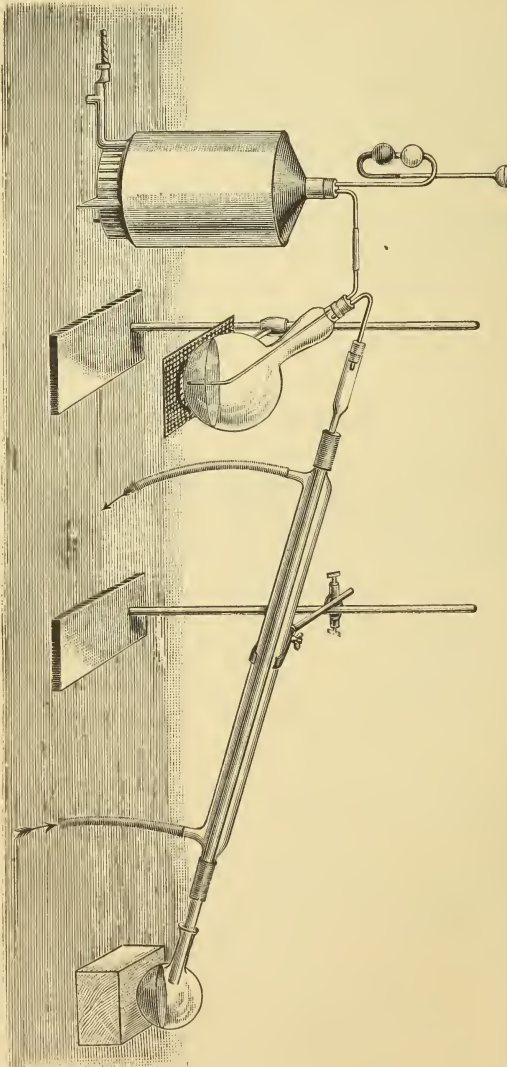


Fig. 25.

den Wasserdämpfen nichts mehr übergeht. Sollten Wasserdämpfe aus dem Sicherheitsrohr ausströmen, so ist dies ein Zeichen dafür, dass man den Kessel zu lebhaft erhitzt, und

verkleinere man in diesem Falle die unter demselben befindliche Flamme. Um die teilweise Kondensation der Dämpfe in dem oberen nicht erwärmten Teile des Kolbens zu verhindern, kann man diesen in mehrfacher Lage mit einem möglichst dicken Tuche, welches die Wärmeausstrahlung vermindert, bedecken. Ist die Menge der zu destillierenden Substanz gering, so dass man nur einen kleinen Kolben anzuwenden braucht, so ist das Vorwärmen und andauernde Erhitzen des letzteren überflüssig und man kann in diesem Falle die Wasserdämpfe direkt in die kalte Flüssigkeit leiten. Ist ein Körper mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig, so kann man das Einleiten von Dampf ganz umgehen. Man destilliert in diesem Falle die mit ihrem mehrfachen Volumen Wasser versetzte Substanz direkt aus einem mit Kühler verbundenem Kolben. Ist die zu destillierende Substanz fest, so dass dieselbe sich im Kühler zu Krystallen verdichtet, so kann man diese, wofern die Substanz unter 100° schmilzt, dadurch aus dem Kühlrohr entfernen, dass man für kurze Zeit das Kühlwasser ablässt. Durch die heissen Wasserdämpfe wird dann die Substanz geschmolzen und sie fließt in die Vorlage. Lässt man nach dieser Operation wieder Wasser in den Kühler laufen, so erfolge dies im Anfang nicht zu schnell, da sonst leicht der warm gewordene Kühler springen kann. Schmilzt eine Substanz über 100° , so muss man, um das Kühlrohr frei zu machen, die Destillation für kurze Zeit unterbrechen und die Krystalle mit einem langen Glasstabe aus dem Rohr herausstossen.

Das Ende der Destillation kann man bei in Wasser schwer löslichen Substanzen daran erkennen, dass das übergehende Wasser keine Öltröpfchen oder Krystalle mehr mit sich führt. Bei in Wasser löslichen Körpern kann jedoch ein scheinbar reines Wasser noch beträchtliche Mengen Substanz gelöst enthalten. In diesem Falle überzeugt man sich von dem Ende des Versuches dadurch, dass man etwa 10 ccm des Destillates in einem Reagenzrohr aufsammelt, diese mit Äther ausschüttelt und den Äther verdampft. Hinterlässt derselbe keinen Rückstand, so ist die Destillation beendet. Zeigt ein Körper eine Farbenreaktion, wie z. B. Anilin mit Chlorkalk, so kann man auch diese zur Entscheidung jener Frage anwenden. Ist die Destillation beendet, so entferne man zunächst den Verbindungsschlauch vom Destillierkolben und erst dann drehe man die Flamme unter dem Dampfentwickler aus. Auch bei einer Unterbrechung der Destillation beachte man diesen Punkt. Anderenfalls könnte es sich

ereignen, dass der Inhalt des Destillierkolbens in den Dampfwickler zurückgesaugt wird.

Überhitzter Wasserdampf: Bei sehr schwer flüchtigen Körpern ist es oft erforderlich, die Destillation durch überhitzten

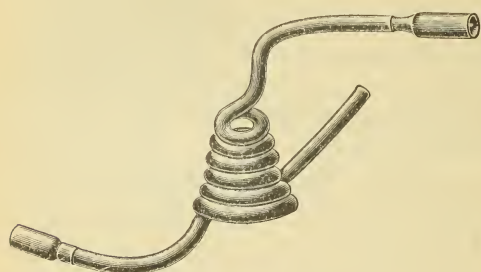


Fig. 26.

Wasserdampf zu bewirken. Man schaltet dann zwischen Dampfwickler und Destillierkolben ein konisch gewundenes Kupferrohr (Fig. 26) ein. Um die Wasserdämpfe zu überhitzen, stellt man unter diesem einen möglichst grossen Brenner derart

auf, dass die Flamme sich im Innern des konischen Teiles befindet. Die Destillation erleichtert man noch dadurch, dass man den Destillierkolben in einem Öl- oder Luftbade auf höhere Temperatur erhitzt; in diesem Falle überschichtet man die zu destillierende Substanz nicht mit Wasser.

Trennung von Flüssigkeitsgemischen. Ausschütteln. Aussalzen.



Fig. 27.

Trennung von Flüssigkeiten: Handelt es sich um die Trennung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, von denen die eine meistens Wasser oder eine wässrige Lösung ist, so kann man dies bei grösseren Mengen im Scheidetrichter ausführen (Fig. 27). Ist die zu gewinnende Flüssigkeit spezifisch schwerer als Wasser, so lässt man sie durch Öffnen des Hahnes aus dem Abflussrohr des Trichters ab. Schwimmt sie oberhalb des Wassers, so lässt man zunächst letzteres ab und giesst dann erstere aus dem oberen Tubus des Trichters heraus, nicht aber lässt man sie wie das Wasser durch den Hahn ab. Man vermeidet so, dass die in der Durchbohrung des Hahnes, sowie im Abflussrohr befindlichen Teile des Wassers

zu der anderen Lösung gelangen. Bei der Trennung geringer Flüssigkeitsmengen wendet man einen kleinen Scheidetrichter (sogen. Tropftrichter) an. Hat man nur so wenig Flüssigkeit,

dass auch ein solcher zu gross ist, so benutzt man eine Kapillarpipette (Fig. 28 und 29). Das zu trennende Flüssigkeitsgemisch bringt man in ein möglichst enges Reagenzrohr, taucht die Kapillarpipette bis zur Berührungsfläche ein, falls man die obere Schicht entfernen will, und saugt, während man das Glas in Augenhöhe hält, so lange, bis die obere Schicht sich in der Pipette befindet. Man kneift dann den Schlauch mit den Zähnen oder mit der Hand zu und kann nun die Pipette abheben. Will man die untere Schicht entnehmen, so taucht man die

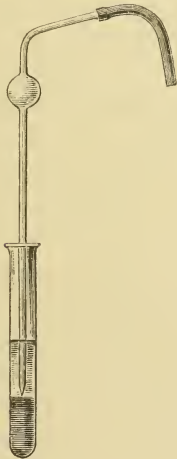


Fig. 28.



Fig. 29.

Pipette bis auf den Boden der Röhre und verfährt sonst wie vorher. Derartige Pipetten lassen sich sehr leicht aus einem Glasrohr anfertigen; ist man das Arbeiten mit ihnen gewohnt, so sind sie ein unentbehrliches Hilfsmittel.

Ausschütteln: Das Ausschütteln hat den Zweck, Substanzen, welche in einer Flüssigkeit, meistens Wasser, suspendiert oder gelöst sind, durch Schütteln mit einer anderen Flüssigkeit, welche mit der ersteren nicht mischbar ist, den gelösten Körper leichter löst und sich leicht durch Destillation entfernen lässt, der ersteren zu entziehen. Zum Ausschütteln wendet man meistens Äther an; jedoch werden in besonderen Fällen auch Schwefelkohlenstoff,

Ligroin, Chloroform, Benzol, Amylalkohol u. a. dazu verwandt. Es seien hier einige Fälle besprochen, in welchen man die Operation des, nehmen wir an, Ausätherns anwendet.

Will man eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche nur in so geringer Menge vorhanden ist, dass eine direkte Trennung infolge der Adhäsion an den Gefässwandungen mit Verlusten verknüpft sein würde, oder welche im Wasser in Form von einzelnen Tröpfchen suspendiert ist, gewinnen, so fügt man zu der Mischung Äther, schüttelt um, trennt die zwei Schichten und verdampft den Äther.

In der gleichen Weise verfährt man, wenn die Substanz vollkommen in Wasser gelöst oder zum Teil suspendiert, zum Teil gelöst ist. Hat sich aus einer wässerigen Lösung ein beträchtlicher Anteil eines festen oder flüssigen Körpers abgeschieden, so nimmt man nicht sofort mit Äther auf, sondern man filtriert zunächst den festen Körper ab oder trennt das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter und schüttelt erst dann mit Äther aus. In manchen Fällen, wenn z. B. das abgeschiedene Öl trübe oder die Lösung stark sauer oder alkalisch ist, so dass das Abfiltrieren Schwierigkeiten bietet, kann man jedoch sofort alles mit Äther aufnehmen. Bei in Wasser löslichen Substanzen muss man das Ausschütteln je nach der geringeren oder grösseren Löslichkeit in Wasser ein oder mehrere Male wiederholen. Will man hierbei nicht zu grosse Äthermengen verwenden, so destilliere man nach dem erstmaligen Ausschütteln den Äther ab und benutze ihn von neuem zu einer zweiten Ausschüttelung u. s. f. Um sich davon zu überzeugen, ob ein erneutes Ausschütteln noch Zweck hat, verdampfe man eine Probe der ätherischen Lösung auf einem Uhrglase und beobachte, ob hierbei noch ein Rückstand bleibt. Verdampft man bei dieser Probe den Äther durch Daraufblasen mit dem Munde, so wird der Anfänger oft das Opfer eines Irrtums. Es scheiden sich hierbei oft reichliche Mengen von Krystallen aus, welche jedoch nichts anderes sind als Eis, indem nämlich durch die Verdunstungskälte des Äthers die Feuchtigkeit des Atems kondensiert ist. Ein anderer Irrtum, in den der Anfänger sehr leicht beim Ausäthern verfällt, ist der folgende: Bei den meisten chemischen Prozessen bilden sich geringe Mengen gefärbter Verunreinigungen, welche beim Ausschütteln dem Äther eine Färbung verleihen. Der Anfänger ist nun leicht geneigt, das Ausschütteln so lange fortzusetzen, bis der Äther nicht mehr gefärbt wird. Dies Ver-

fahren ist durchaus verkehrt; beim Ausschütteln farbloser Verbindungen bietet die Färbung des Äthers keinen Anhalt dafür, ob in letzterem noch Substanz gelöst ist; nur die oben angeführte Probe giebt hierüber sichere Auskunft.

Beim Ausäthern sind noch die folgenden Punkte zu beachten: Oftmals trennen sich auch nach längerem Stehen die zwei Schichten infolge eines an der Grenzfläche schwimmenden flockigen Niederschlages nicht voneinander. Man kann diesen Übelstand dadurch beseitigen, dass man entweder mit einem Glasstabe umrührt oder mit dem Scheidetrichter in horizontaler Richtung kreisförmige Bewegungen ausführt, wobei jedoch die zwei Schichten nicht durcheinander geschüttelt werden dürfen. Unter Umständen kann man auch in den Hals des Trichters mit Hilfe eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre einsetzen und nun durch die Saugpumpe über der Flüssigkeit einen luftverdünnten Raum erzeugen. Durch die aus der Flüssigkeit hierbei aufsteigenden Gasblasen wird die störende Emulsion oft vernichtet. Bisweilen erreicht man dies auch dadurch, dass man einige Tropfen Alkohol dem Äther hinzufügt. Ist die Trennung der Schichten eine sehr unvollkommene, so hat dies oft seine Ursache darin, dass man zu wenig Äther genommen hat und fügt man in diesem Falle noch mehr Lösungsmittel nach. Versagen all' die beschriebenen Mittel ihren Dienst, so kann man den Übelstand vollkommen sicher dadurch beseitigen, dass man an der Saugpumpe, am besten unter Anwendung eines BÜCHNER'schen Trichters, beide Schichten gemeinsam filtriert, wobei der die Emulsion veranlassende Niederschlag auf dem Filter bleibt.

Zuweilen scheiden sich beim Ausäthern einer wässerigen Lösung, welche anorganische Salze enthält, letztere in festem Zustande aus. In diesem Falle fügt man entweder so viel Wasser hinzu, bis diese wieder in Lösung gegangen sind, oder man filtriert dieselben an der Saugpumpe ab.

Ist das specifische Gewicht einer ätherischen Lösung annähernd dem der wässerigen gleich, so findet oftmals die Trennung nur schwierig statt. Man füge dann etwas festes Kochsalz hinzu, wodurch das spec. Gewicht der wässerigen Lösung erhöht wird.

Unter Umständen ist sowohl die wässerige wie die ätherische Lösung so dunkel gefärbt, dass man beide nicht voneinander unterscheiden kann. In diesem Falle halte man bei der Trennung den Scheidetrichter gegen das Licht oder man stelle abends

eine Leuchtflamme dahinter und beobachte die Flüssigkeit dicht oberhalb des Hahnes. Beim Ablassen der Flüssigkeit kann man an dieser Stelle sehr wohl erkennen, wann die untere Schicht ausgeflossen ist.

Aussalzen: Ein Hilfsmittel, welches zur Abscheidung von in Wasser gelösten Substanzen vielfach die vorzüglichsten Dienste leistet, ist das Aussalzen. Viele in reinem Wasser lösliche Substanzen besitzen nämlich die Eigenschaft, in wässrigen Salzlösungen unlöslich oder schwerlöslich zu sein; trägt man demnach in eine wässrige Lösung festes Kochsalz, Chlorkalium, Pottasche, Chlorcalcium, Salmiak, Glaubersalz, essigsäures Natrium oder andere Salze ein, so gehen diese in Lösung, während der zuvor gelöste Körper sich dafür abscheidet. Nach dieser Methode kann man manche Körper, wie Alkohol, Aceton u. a., die in Wasser so leicht löslich sind, dass man sie durch Ausäthern nicht gewinnen kann, aus ihrer wässrigen Lösung mit Leichtigkeit abscheiden. Man verfährt hierbei derart, dass man in die wässrige Lösung so lange eines jener Salze, meistens feste Pottasche, einträgt, bis diese nicht mehr gelöst wird. Der verdrängte Körper sammelt sich dann oberhalb der schweren Salzlösung an und kann durch Abheben gewonnen werden.

Auch eine Kombination von Aussalzen und Ausäthern bietet grosse Vorteile. Fügt man zu der wässrigen Lösung eines Körpers vor dem Ausäthern eines der oben erwähnten Salze, am besten festes, fein pulverisiertes Kochsalz, so wird das Ausäthern aus verschiedenen Gründen wesentlich erleichtert. Erstens wird ein Teil des gelösten Körpers schon durch das Aussalzen abgeschieden; ferner wird die Löslichkeit des ersteren in dem neuen Lösungsmittel, der Kochsalzlösung, verringert, so dass beim Ausschütteln ein grösserer Teil in den Äther geht, als beim Ausäthern einer rein wässrigen Lösung, und schliesslich löst sich der Äther nicht so leicht in der Salzlösung wie im Wasser auf, so dass das Volumen der ätherischen Lösung ein grösseres ist. Was die Menge des hinzuzufügenden Kochsalzes anbelangt, so wende auf 100 ccm wässrige Lösung ca. 25—30 g festes, fein pulverisiertes Kochsalz an. Leider hat sich die Methode des Aussalzens im wissenschaftlichen Laboratorium noch nicht so weit eingebürgert, wie sie verdiente, während sie in dem Laboratorium des technischen Chemikers schon seit langem täglich geübt wird. Unter den Reagentien, welche man dauernd gebraucht, sollte eine Flasche

mit festem Kochsalz nicht fehlen. In manchen Fällen kann man statt des festen Salzes auch eine gesättigte, wässrige Lösung anwenden.

Entfärben. Entfernung von Harzen.

Wie bekannt, besitzt die Tierkohle die Eigenschaft, Farbstoffe auf sich niederzuschlagen, und man benutzt sie aus diesem Grunde häufig im Laboratorium, um farblose Körper von gefärbten Verunreinigungen zu befreien. Handelt es sich um die Entfärbung einer festen Substanz, so löse man diese zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel auf, koche dann mit Tierkohle und filtriere von dieser ab. Ehe man die heisse Lösung mit Tierkohle versetzt, lasse man jene zuvor etwas erkalten, da nahe bis zum Siedepunkte erhitzte Flüssigkeiten bei der plötzlichen Berührung mit der Tierkohle oft stürmisch aufsieden, wobei leicht Übersäumen stattfindet. Bei Anwendung von Lösungsmitteln, welche sich mit Wasser nicht mischen, trockne man die meistens etwas feuchte Tierkohle zuvor auf dem Wasserbade. Das Lösungsmittel ist derart zu wählen, dass beim Abkühlen der entfärbten Lösung der gelöste Körper auskrystallisiert. Bei der Ausführung dieser Operation mache man es sich zur Regel, die Tierkohle erst dann hinzuzufügen, wenn der zu entfärbende Körper vollkommen gelöst ist. Nur so ist man sicher, dass nicht etwa ein Teil des letzteren sich ungelöst bei der Tierkohle befindet. Die Menge der Tierkohle richtet sich nach der Intensität der Färbung; bei nur wenig gefärbten Substanzen nehme man nur wenig Kohle; bei stärker gefärbten entsprechend mehr. Auch zur Entfernung von in Wasser sehr fein verteilten Niederschlägen, die sich durch Filtrieren nicht beseitigen lassen, kann man Tierkohle verwenden. So scheidet sich z. B. beim Ausfällen von Zinn durch Schwefelwasserstoff das Schwefelzinn oft so fein verteilt ab, dass es durch das Filter läuft. Kocht man die Flüssigkeit mit Tierkohle, so bietet das Filtrieren keine Schwierigkeit mehr.

Die Tierkohle, vor allem in sehr fein verteiltem Zustande, bietet den Nachteil, dass sie zuweilen mit durch das Filter läuft und das Filtrat verunreinigt. Eine wiederholte Filtration hilft häufig diesem Mangel ab. Bei Substanzen, welche der Analyse unterworfen werden sollen und die mit Tierkohle entfärbt sind, achte man stets darauf, ob sie nicht durch diese verunreinigt sind. In einem solchen Falle krystallisiere man nochmals, ohne An-

wendung von Kohle, um. Auch kann man diesen Übelstand dadurch beseitigen oder wesentlich mildern, dass man die Kohle vor der Verwendung einige Male mit Wasser schlämmt, die in der Flüssigkeit suspendierten Anteile mit dem Wasser dekantiert und nur die groben, sich leicht absetzenden Anteile benutzt.

Wie man in der Zuckertechnik in jüngster Zeit die Tierkohle zum Teil durch eine Mischung von feinem Holzschleifmehl und geschlammter Kieselguhr ersetzt hat, so soll auch im kleinen Massstabe im Laboratorium eine derartige Mischung zur Entfärbung wohl verwendbar sein. Derselben wird ein ganz hervorragendes Reinigungsvermögen zugeschrieben, so dass man mit viel kleineren Mengen denselben Effekt erzielt wie mit bei weitem grösseren Quantitäten von Tierkohle.

Um zu verhindern, dass leicht oxydierbare Flüssigkeiten sich beim Eindampfen an der Luft zersetzen, womit meistens eine Färbung verbunden ist, leitet man durch dieselben einen Strom eines reduzierenden oder schützenden Gases, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure. Sehr leicht oxydierbare Substanzen dampft man nicht in einer Schale, sondern in einem Kolben ab, da sie in diesem vor der Einwirkung der Luft besser geschützt sind.

Nicht nur färbende Verunreinigungen, sondern auch solche harzartiger Natur lassen sich, wie oben beschrieben, durch Kochen mit Tierkohle entfernen. Auch eine Mischung von Holzpulver und Kieselguhr, mit welcher die Lösung ebenfalls gekocht wird, soll gute Dienste leisten.

Zum Aufsaugen harzartiger Verunreinigungen, sofern dieselben flüssig oder ölig sind, wendet man auch sehr zweckmässig ungebrannte, poröse Thonteller an, auf welche man die Substanz mit Hilfe eines Spatels in dünner Schicht fest aufpresst. Genügt einmaliges Abpressen nicht, so streicht man die Substanz nochmals auf eine frische, noch ungebrauchte Stelle. Das Aufsaugen eines Öles kann man oft dadurch erleichtern, dass man den Körper auf dem Thonteller mit etwas Alkohol, Äther, Ligroin, welche zuweilen die Verunreinigung, nicht aber die Substanz auflösen, befeuchtet. Auch durch Abpressen zwischen einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier kann man ölige Beimengungen entfernen. Man wendet hierbei entweder eine Schraubenpresse an oder beschwert das zwischen zwei Holzklötzchen befindliche Papier mit einem schweren Gegenstande.

Trocknen.

Trocknen fester Körper: Bereits beim Kapitel „Krystallisation“ ist beschrieben, in welcher Weise man feuchte Krystalle trocknen kann. Die dort aufgeführten Methoden gelten natürlich für alle festen Körper, auch wenn dieselben nicht oder nur unvollkommen krystallisiert sind, so dass sie an dieser Stelle nicht nochmals wiederholt zu werden brauchen. Nur auf einige Trockenmethoden roherer Art, die man meistens bei Rohprodukten anwendet, sei hier noch hingewiesen.

Ehe man einen Körper durch Liegenlassen an der Luft oder im Exsiccator oder durch Erwärmen trocknet, entfernt man meistens die Hauptmenge der Feuchtigkeit zuvor durch Abpressen. Dies kann in der Weise erfolgen, dass man die Substanz in eine mehrfache Lage von Filtrierpapier einpackt und sie in einer Schraubenpresse auspresst. Das Abpressen pflegt man unter Erneuerung des Papierses so oft zu wiederholen, bis letzteres nicht mehr feucht wird. Ist ein fester Körper nicht durch Wasser oder ein Lösungsmittel, sondern durch ein flüssiges Nebenprodukt, welches man ebenfalls gewinnen will, verunreinigt, so kann man aus dem zum Abpressen verwandten Papier mit einem Lösungsmittel wie Äther die ausgepresste Flüssigkeit extrahieren. Grössere Mengen eines nicht zu feinkörnigen Körpers kann man in ein feinmaschiges Stück Filtriertuch einbinden und so in der Presse auspressen. Bei kleineren Substanzmengen kann man das Abpressen zwischen zwei Holzklötzen, von denen man den oberen beschwert, vornehmen. Häufig pflegt man die Klötze auf den Fussboden zu legen und sich selbst daraufzustellen.

Sehr oft macht man zum Trocknen fester Körper von der Eigenschaft des ungebrannten Porzellans, mit Begierde Flüssigkeiten aufzusaugen, Gebrauch. Mit Hilfe eines Spatels presst man den zu trocknenden Körper in dünner Schicht auf einen passenden Scherben eines ungebrannten Thontellers und lässt ihn je nach Bedürfnis kürzere oder längere Zeit hierauf. Genügt einmaliges Abpressen nicht, so wiederholt man die Operation unter Anwendung eines noch ungebrauchten Tellers. Auch ölige und harzige Verunreinigungen lassen sich, wie bereits oben angeführt, auf diese Weise entfernen.

Unzersetzt schmelzende Körper kann man auch in der Weise

trocknen, dass man sie entweder auf dem Wasserbade, oder im Trockenschranke oder über einer Flamme zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erstarren das über oder unter der Schmelze befindliche Wasser abgiesst.

Um eine Substanz bei höherer Temperatur im Vakuum zu trocknen, wendet man zwei aufeinander geschliffene Halbkugeln aus Glas an, von denen die obere einen Tubus besitzt. In diesem befindet sich ein durch einen Kork eingesetztes rechteckig gebogenes Glasrohr, welches man mit der Saugpumpe verbindet. Das Erhitzen nimmt man entweder durch Eintauchen in eine grössere Menge warmen Wassers oder auf dem siedenden Wasserbade vor. Um eine Kondensation der Dämpfe zu verhindern, umwickelt man die obere Halbkugel mit einem Tuche.

Trockenmittel für Flüssigkeiten: Flüssigkeiten werden in der Weise getrocknet (entwässert), dass man entweder in sie selbst oder in eine Lösung derselben ein Trockenmittel bringt. Die am häufigsten verwandten Trockenmittel sind:

Chlorcalcium

a) gekörnt,

b) geschmolzen.

Kali,

Natron,

geglühte Pottasche,

geschmolzenes Glaubersalz.

Seltener wendet man an: Ätzkalk, Ätzbaryt, entwässerte Soda, entwässerten Kupfervitriol, Phosphorpentoxyd, Natrium u. a. m.

Bei der Auswahl eines Lösungsmittels ist zu beachten, dass dasselbe auf die zu trocknende Substanz nicht einwirken darf. Chlorcalcium vereinigt sich z. B. sowohl mit Alkoholen wie mit Basen zu Doppelverbindungen. Zum Trocknen dieser zwei Körperklassen wende man demnach niemals Chlorcalcium an. Kali und Natron reagieren bekanntlich auf Säuren und Phenole unter Bildung von Salzen, auf Alkohole unter Bildung von Alkoholaten; auf Säureester wirken sie verseifend ein. Zum Trocknen dieser Substanzen benutze man deshalb niemals jene Trockenmittel. Säuren trockne man ferner nie mit Karbonaten, da auch hier Salzbildung eintreten kann.

Chlorcalcium wendet man in zwei Formen, entweder gekörnt oder geschmolzen, an. Energischer wirkt die erste Form, da

sie weniger Krystallwasser als die zweite enthält und überdies eine grössere wirksame Oberfläche besitzt. Sie hat jedoch den Nachteil gegenüber der geschmolzenen Form, dass infolge der Porosität die Substanzverluste grössere sind. Zum Trocknen kleiner Substanzmengen sowie nur sehr wenig Feuchtigkeit enthaltender Flüssigkeiten wendet man daher zweckmässiger geschmolzenes Chlorcalcium an.

Beim Trocknen von Basen mit Kali oder Natron beachte man, dass diese Trockenmittel bisweilen durch Kalium- bzw. Natriumnitrit verunreinigt sein können. Da Nitrite auf Basen zersetzend einwirken, so wende man möglichst reines Alkali an oder an Stelle dessen Pottasche oder Glaubersalz.

Arten des Trocknens: Wie schon erwähnt, kann man Flüssigkeiten entweder in unverdünntem Zustande oder in Lösung trocknen. Das erstere Verfahren wendet man an, wenn die Menge der Flüssigkeit einigermaßen beträchtlich ist, so dass die Verluste, welche durch Anhaften der Flüssigkeit an dem Trockenmittel verursacht werden, keinen zu grossen Prozentsatz ausmachen. Niedrig siedende Flüssigkeiten, bei denen sich infolge ihres Siedepunktes die Anwendung eines Lösungsmittels verbietet, werden ebenfalls stets direkt getrocknet. — Hat man eine Lösung eines höher siedenden Körpers, so trocknet man diese, bevor man das Lösungsmittel abdestilliert. Geringe Substanzmengen sowie zähflüssige Körper versetzt man absichtlich mit einem Verdünnungsmittel, meistens Äther, und trocknet sie dann.

Das Trocknen erfolgt in der Weise, dass man in die Flüssigkeit das Trockenmittel wirft und beide je nach Bedürfnis kürzere oder längere Zeit miteinander in Berührung lässt. Solange eine Flüssigkeit noch trübe erscheint, ist sie auch noch nicht trocken. — Eine zu trocknende Flüssigkeit darf niemals sichtbare Wassertropfen enthalten. Ist dies der Fall, so trenne man bei grösseren Mengen von Wasser die Schichten zunächst im Scheidetrichter oder sauge jenes mit einer Kapillarpipette ab und trockne erst dann. Sind nur wenige Wassertropfen vorhanden, so filtriere man zunächst durch ein kleines Faltenfilter oder man giesse die Lösung vorsichtig in ein anderes Gefäss um, wobei die Wassertropfen an den Wandungen des ersteren haften bleiben. Dass man bei der Scheidung ätherischer Lösungen von wässrigen Flüssigkeiten das Mitreissen von Wasser dadurch vermeiden kann, dass man die ersteren nicht aus dem Hahn des Scheidetrichters

herauslässt, sondern dass man sie aus dem oberen Tubus herausgiesst, ist oben schon erwähnt worden.

Enthält eine Flüssigkeit sehr viel Feuchtigkeit, was besonders bei trüben, milchigen Lösungen der Fall ist, so ereignet es sich oft, dass das Trockenmittel vollkommen zerfließt, indem sich eine wässrige Lösung desselben bildet. In diesem Falle füge man nicht sofort neues Trockenmittel hinzu, sondern man trenne zuvor entweder im Scheidetrichter oder mit einer Pipette oder durch Abgiessen die zwei Schichten.

Die gleichen Regeln gelten für das Trocknen unverdünnter Flüssigkeiten. Bei hochsiedenden Substanzen, welche bei Wasserbadtemperatur nicht flüchtig sind, kann man das Trocknen dadurch sehr beschleunigen, dass man sie mit dem Trockenmittel auf dem Wasserbade erwärmt.

Bevor man eine getrocknete Flüssigkeit destilliert, oder ehe man aus einer getrockneten Lösung das Lösungsmittel abdestilliert, giesse man dieselben von dem Trockenmittel ab. Um die an diesem haftenden Anteile noch zu gewinnen, kann man im letzten Falle mit einer kleinen Menge des trockenen Lösungsmittels nachwaschen. Niedrig siedende einheitliche Flüssigkeiten, welche bereits auf dem Wasserbade sieden, kann man unter Umständen ohne vorherige Trennung vom Trockenmittel abdestillieren. Ist die zu trocknende Flüssigkeit specifisch so schwer, dass das Trockenmittel auf derselben schwimmt, so giesse man behufs Trennung die Flüssigkeit durch einen Trichter, der ein wenig Glaswolle oder Asbest enthält. — In manchen, allerdings selteneren Fällen, kann man eine Flüssigkeit, die jedoch nicht leicht flüchtig sein darf, dadurch trocknen, dass man sie in einem möglichst flachen Gefässe in einen Exsiccator, der eventuell evakuiert wird, stellt.

Filtrieren.

Während es bei analytischen Arbeiten vielfach zweckmässiger ist, die Filtrationen ohne Anwendung von Druck auszuführen, sollte man beim organisch-präparativen Arbeiten Niederschläge, wo irgend zugänglich, unter Druck filtrieren. Diese Methode bietet verschiedene Vorzüge: so kann man eine Filtration in viel kürzerer Zeit ausführen; ferner lässt sich der Niederschlag viel vollständiger von der Flüssigkeit trennen; infolgedessen trocknet derselbe auch schneller u. a. m. Was das Filtrieren ohne Druck

anbelangt, so sind die diesbezüglichen Handgriffe entweder von der analytischen Chemie her bereits bekannt oder oben beim Kapitel „Krystallisation“ aufgeführt.

Filterieren an der Saugpumpe: Zum Filterieren unter Druck (an der Saugpumpe) bedient man sich eines Filterkolbens *a* (Saugflasche) mit seitlich angesetztem Tubus *b* (Fig. 30). Einen jeden Kolben kann man in eine Saugflasche verwandeln, indem man denselben mit einem doppelt durchbohrten Korke versieht, in dessen einer Durchbohrung sich der Trichter befindet, während die andere ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches dicht unter dem Korke endet und welches mit der Saugpumpe verbunden wird, führt. Man wähle hierfür möglichst dickwandige Kolben, damit dieselben beim Evakuieren durch den Druck der Atmosphäre nicht eingedrückt werden, eventuell evakuire man bei dünnwandigen Kolben nicht zu stark.

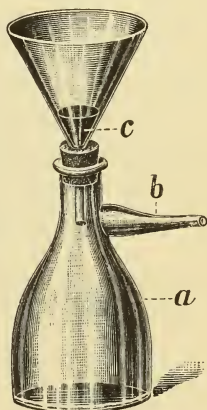


Fig. 30.

Als Trichter kann man in vielen Fällen die üblichen konischen Glastrichter verwenden, in welche man ein eng anliegendes Filter legt. Hat der Trichter nicht den richtigen Winkel, so falte man das Filter je nach Bedürfnis mehr zusammen oder man breite es weiter aus. Damit die am Glase nicht anliegende Spitze beim Evakuieren nicht reisst, lege man zuvor einen Platinikonus *c* in den Trichter. In Ermangelung eines solchen lässt sich derselbe durch ein konisch zusammengefaltetes Stück Pergamentpapier oder Filterleinen ersetzen. Das Filter befeuchte man beim Anlegen mit der gleichen Flüssigkeit, welche man filterieren will. Anderenfalls könnte es sich nämlich ereignen, dass, wenn man z. B. ein Filter mit Wasser angelegt hat und man dann eine alkoholische Lösung filteriert, in den Filterporen der im Alkohol gelöste Körper durch das Wasser ausgefällt wird, wodurch das Filterieren verhindert oder zum mindesten erschwert wird. Schäumt eine Flüssigkeit beim Filterieren stark, was bisweilen bei alkalischen Flüssigkeiten vorkommt, so entferne man von Zeit zu Zeit den Schlauch plötzlich von dem Saugkolben. Durch den Druck der einströmenden Luft werden dann die Blasen zerstört. Auch kann man, wie ganz allgemein zur Beseitigung von Schaum, das Filtrat zuweilen mit einigen Tropfen Alkohol oder Äther

versetzen. — Um geringe Flüssigkeitsmengen zu filtrieren, kann man in einen Saugkolben ein Reagenzrohr stellen, wie dies in Fig. 31 veranschaulicht ist.

Die Saugfläche kann man vergrössern, indem man in einen Glastrichter eine Siebplatte von Glas oder Porzellan legt (Fig. 32). Bei Benutzung einer solchen bedarf man eines doppelten Filters. Man legt auf dieselbe zunächst ein rundes Filter, welches genau die Grösse der Platte besitzt, und über dieses ein zweites, dessen Rand ca. 2—3 mm über jene hervorragt.

Unentbehrlich beim organischen Arbeiten sind die von BÜCHNER konstruierten Trichter, welche infolge ihrer grossen Saugfläche ein sehr schnelles Filtrieren ermöglichen und beim Filtrieren grösserer Quantitäten in erster Linie benutzt werden sollten

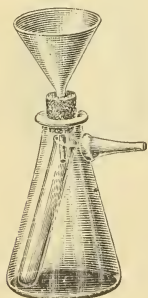


Fig. 31.



Fig. 32.

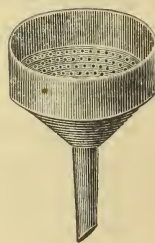


Fig. 33.

(Fig. 33). Man kann in dieselben entweder, wie soeben beschrieben, ein Doppelfilter einlegen; in den meisten Fällen genügt jedoch ein einfaches. Beim Arbeiten mit den aus Porzellan gefertigten und demnach undurchsichtigen BÜCHNER'schen Trichtern mache man es sich zur Regel, dieselben nach dem Gebrauche sofort gründlich zu reinigen.

Dem BÜCHNER'schen Trichter in ihrer Konstruktion und Wirkung ähnlich sind die sogen. „Nutschfilter“. Dieselben bestehen aus einer flachen Schale mit durchlöcherter Boden, welche durch einen Kautschukring luftdicht mit dem Deckel eines tubulierten Cylinders verbunden ist. Vor allem zum Filtrieren grosser Quantitäten, für welche die BÜCHNER'schen Trichter nicht mehr ausreichen, ist dieser Apparat sehr zweckmässig.

Greift die zu filtrierende Lösung Filtrierpapier an, so kann man dieses durch Filtrierleinen ersetzen, welches je nach der Natur

des Niederschlages fein- oder grobmaschig gewählt wird und vor dem Filterieren anzufeuchten ist.

Wird auch dieses angegriffen, so wendet man zum Zurückhalten des Niederschlages Glaswolle oder besser langfaserigen Asbest an, mit welchem man entweder unter Benutzung eines Platinkonus den unteren Teil des Trichters anfüllt oder den man in dünner Schicht auf einer Siebplatte oder dem Boden des BÜCHNER'schen Trichters ausbreitet. In diesem Falle sauge man zu Beginn der Filtration nur schwach; erst wenn eine grössere Menge Niederschlag sich angesammelt hat, sauge man stärker. Sehr grobkörnige Niederschläge kann man ganz ohne Benutzung eines Filters abfiltrieren, indem man in die Spitze eines gewöhnlichen Trichters eine Glaskugel (sogen. „Murmel“) legt, die man eventuell noch mit wenig Glaswolle oder Asbest umgiebt.

Pukall'sche Zellen: Zum Filterieren schwer filterbarer Niederschläge, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, von stark sauren Flüssigkeiten u. a., leisten die aus einer porösen Thonmasse hergestellten PUKALL'schen Zellen sehr gute Dienste. Dieselben sind in verschiedenen Grössen käuflich zu haben und besitzen entweder die Form eines Cylinders oder eines Mörserpistilles. Um mit denselben zu filterieren, setzt man mit Hilfe eines gut schliessenden

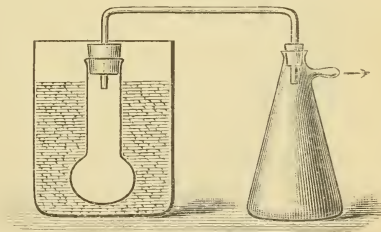


Fig. 34.

Korkes in der in Fig. 34 angegebenen Weise in die Öffnung der Zelle ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, welches man mit einer Saugflasche verbindet und welches auf beiden Seiten dicht unter den Korken endet. Die Thonzelle wird in die zu filterierende Flüssigkeit, welche sich in einem nicht zu weiten Bechergläse befindet, bis möglichst auf den Boden desselben eingetaucht. Saugt man nun mit der Saugpumpe, so filteriert die Flüssigkeit durch die porösen Wände und wird, wenn die Zelle gefüllt ist, in die Saugflasche gesogen, während der Niederschlag in dem Gefäss zurückbleibt und sich zum grossen Teil an den äusseren Wandungen der Zelle absetzt.

Filterpresse: Zum Filterieren grösserer Quantitäten schwer filterbarer Substanzen, vor allem von Farbstoffen, von Barium- oder Calciumsulfat u. a., benutzt man häufig Filterpressen, von

denen die von HEMPEL beschriebene näher erwähnt werden möge

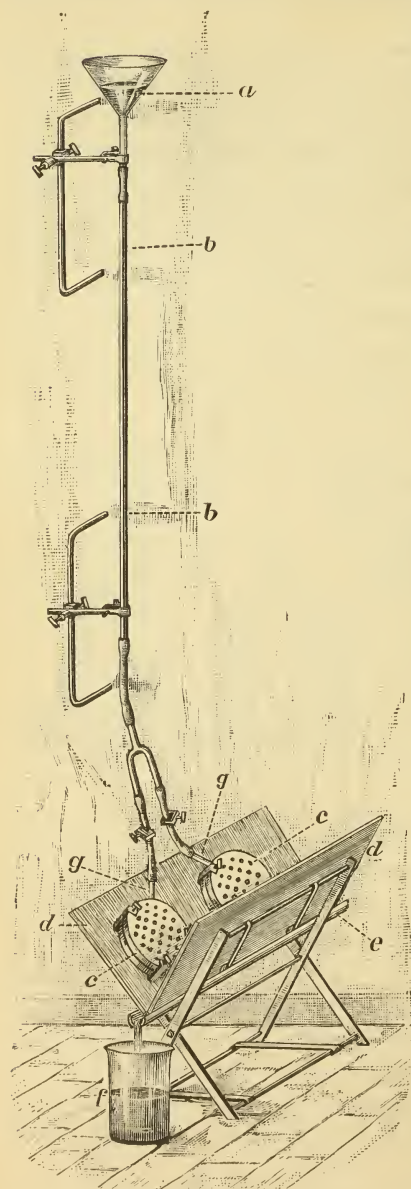


Fig. 35.

(Fig. 35). Die Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit erfolgt in einer Zelle *e*, welche aus zwei durchlöchernten Porzellanplatten, zwischen denen sich ein Gummiring befindet, besteht. Die erste Operation beim Arbeiten mit der Presse ist das Herrichten der Zelle. Man schneidet sich zunächst zwei kreisförmige Stücke von Filtrierleinen und zwei Papierfilter, beide von der Grösse der Siebplatten. Nachdem man dann die Leinentücher mit Wasser durchfeuchtet hat, setzt man die Zelle in folgender Weise zusammen: Zu unterst kommt eine Siebplatte; darauf legt man ein Papierfilter und auf dieses ein Leinentuch. Nachdem man dann in die Öffnung des Gummiringes ein weites Glasrohr *g* eingesetzt hat, welches nicht ganz bis zur gegenüberliegenden Wand des Ringes reicht, legt man jenen auf das Leinen; dann folgt wiederum Leinen, Filtrierpapier und schliesslich die zweite Siebplatte. Man schraubt nun die einzelnen Teile mit drei Klammern fest zusammen, von denen man die eine nahe am Glasrohr, die anderen um je $\frac{1}{3}$ des Kreisumfangs von dieser entfernt anlegt. Die Zelle ist nun zum Filtrieren hergerichtet und wird

zwischen die zwei gerieften Glasplatten *d* gelegt. Ehe man

dieselbe mit dem Steigrohr *b* verbindet, schliesse man den an diesem befindlichen Quetschhahn, giesse Wasser in den Trichter *a* und öffne nun den Quetschhahn, bis das Wasser das Steigrohr anfüllt und schliesse ihn dann wieder. Jetzt verbinde man letzteres mit der Zelle, giesse die zu filtrierende Flüssigkeit in den Trichter und öffne den Quetschhahn. Während des nun erfolgenden Filterierens achte man darauf, dass der Trichter stets Flüssigkeit enthalte, damit das Steigrohr fortdauernd gefüllt ist. Laufen die ersten Anteile trübe durch, so giesse man sie nochmals in den Trichter zurück. Will man den in der Zelle befindlichen Niederschlag auswaschen, so zieht man das in diese führende Glasrohr so weit heraus, dass es nur noch wenige Centimeter tief in jene eintaucht. Es wird hierdurch in der Zelle ein Kanal gebildet, durch welchen das Waschwasser nach allen Richtungen hin den Niederschlag durchdringen kann. Ist dieser so beträchtlich, dass er das Innere der Zelle vollkommen ausfüllt, so bildet er einen derart festen Kuchen, dass man die Zelle ohne weiteres auseinander nehmen kann. Befindet sich in derselben jedoch nur eine geringere Menge eines Niederschlages, welchen man gewinnen will, so zieht man das Glasrohr ganz aus dem Gummiringe heraus, entleert den meistens halbflüssigen Zellinhalt in ein Becherglas, nimmt die Zelle auseinander und kratzt den im Innern haftenden Niederschlag mit einem Spatel ab. Durch Filterieren an der Saugpumpe trennt man dann Niederschlag und Flüssigkeit vollends. — Bei Abfiltrieren grösserer Mengen eines Niederschlages, welche nicht in eine einzige Zelle hineingehen, kann man zwei Zellen mit Hilfe eines Y-Rohres mit dem Steigrohre verbinden.

Kolieren: Nicht zu feinkörnige Niederschläge kann man auch durch ein Filtriertuch (Koliertuch), welches auf einen Holzrahmen (Kolierrahmen) (Fig. 36) gespannt wird, abfiltrieren. Ein

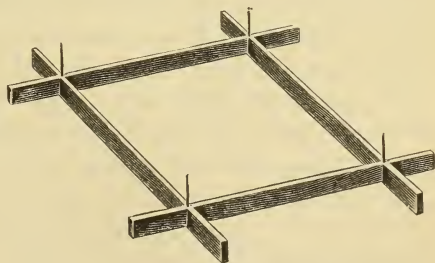


Fig. 36.

viereckiges Stück Leinenzug wird nach dem gründlichen Anfeuchten an den vier Nägeln des Rahmens derartig lose befestigt, dass es eine flache sackartige Vertiefung bildet. Nachdem man dann den Rahmen auf eine entsprechend grosse Schale

gestellt hat, giesst man die zu filtrierende Flüssigkeit auf das Tuch, wobei dieselbe meistens schnell durchfiltriert. Will man nach dem Auswaschen den Niederschlag auspressen, so falte man das Tuch an den Rändern von allen Seiten gleichmässig zusammen und drücke es zunächst mit den Händen aus. Noch weiter kann man den Niederschlag trocknen, indem man die Öffnung des durch das Zusammenfalten gebildeten Sackes mit einer Schnur zubindet und dann an der Schraubenpresse vorsichtig auspresst.

Erhitzen unter Druck.

Einschmelzröhren. Füllen derselben: Will man Substanzen bei einer oberhalb ihres Siedepunktes liegenden Temperatur aufeinander einwirken lassen, so pflegt man sie meistens in einer beiderseitig geschlossenen Röhre zu erhitzen. Handelt es sich nicht um quantitative Bestimmungen, erhitzt man ferner nicht hoch, greifen die zu erhitzenden Körper das Glas nicht an und entwickeln sich bei dem Prozesse keine Gase, so kann man leichtschmelzbare Glasröhren verwenden. Meistens jedoch, und zwar stets bei quantitativen Bestimmungen, wendet man schwer schmelzbare Röhren aus Kaliglas an, da diese widerstandsfähiger sind und nicht so leicht springen wie die ersteren. Beim Füllen der Röhren beachte man das Folgende: Vor dem Einfüllen der Substanz trockne man die Röhre. Sowohl feste wie auch flüssige Substanzen fülle man niemals direkt ein, sondern mit Hilfe eines Trichterrohres, welches für das Einfüllen fester Substanzen möglichst weit gewählt wird. Je nachdem beim Erhitzen grösserer oder geringerer Druck entsteht, fülle man nur wenig oder mehr Substanz ein, niemals jedoch mehr, als dass die Röhre bis zur Hälfte gefüllt ist. Leichtflüchtige Substanzen sowie solche, deren Dämpfe das Zuschmelzen der Röhre erschweren, wie Salzsäure, Jodwasserstoffsäure fülle man erst kurz vor dem Zuschmelzen ein. Beim Herausziehen des Trichterrohres vermeide man, mit diesem die Wandungen des Einschmelzrohres zu berühren.

Zuschmelzen: Um eine mit Substanz beschickte Röhre an ihrem offenen Ende zuzuschmelzen, wärmt man letzteres, indem man die Röhre unter etwa 45° geneigt hält, unter fortwährendem Drehen in einer kleinen leuchtenden Gebläseflamme zunächst vor,

erhitzt dann kräftig in einer grossen entleuchteten Flamme und schmilzt, sobald das Glas weich geworden, einen zuvor etwas vorgewärmten Glasstab daran (Fig. 37. I). Man geht dann

mit der Flamme etwas tiefer und zieht, sobald das Glas weich geworden, das Rohr plötzlich zu einer engen Röhre aus (II). Nachdem man darauf das Kapillarrohr bei *a* abgebrochen oder abgeschnitten hat, damit beim weiteren Erhitzen die Luft aus der Röhre entweichen kann, erhitzt man die Stelle *b*. Ist diese weich geworden, so zieht man sie ein wenig aus, erhitzt dann etwas unterhalb *b*, zieht wieder etwas

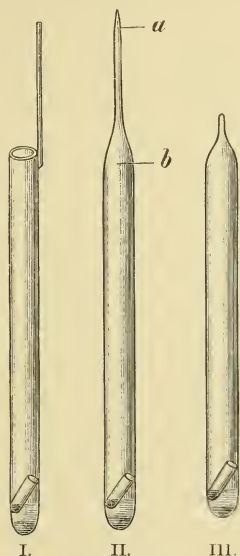


Fig. 37.

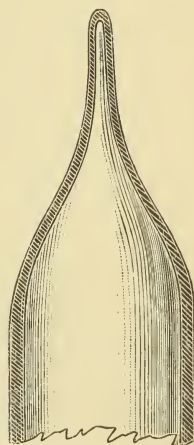


Fig. 38.

aus u. s. w., so dass man einen allmählichen, soliden Übergang der eigentlichen cylindrischen Röhre in einen spitzen Kegel erzeugt. Man erhitzt dann den engsten Teil des letzteren mit einer nicht zu grossen Flamme, ohne jedoch wie vorher zu ziehen. Das weiche Glas fällt hierbei nach der Mitte zusammen und man erhält eine dickwandige Kapillare, welche man an einer Stelle abschmilzt (III). Den zugeschmolzenen Teil eines Einschmelzrohres zeigt Fig. 38 in natürlicher Grösse. Bei der Erzeugung des kapillaren Teiles ist es zweckmässig, nicht wie bisher das Rohr gleichmässig in derselben Richtung zu drehen, sondern nur kurze Vor- und Rückwärtsdrehungen auszuführen, da im ersteren Falle die nur geringe Glasmasse leicht spiralig gewunden wird.

Nach dem Zuschmelzen kühle man den erhitzten Teil in einer leuchtenden Flamme allmählich ab, bis derselbe berusst ist. Bei sehr schwer schmelzbarem Glase kann man sich das Zuschmelzen dadurch erleichtern, dass man hinter der Flamme einen Backstein oder Ziegelstein, welcher die Wärme reflektiert, aufstellt. Ist man im Besitze einer Sauerstoffbombe, so kann

man diese an Stelle des Blasebalges mit der Gebläselampe verbinden. Bei der hohen Temperatur der Leuchtgas-Sauerstoffflamme gelingt das Zuschmelzen ausserordentlich leicht.

In manchen Fällen wird das Zuschmelzen dadurch erschwert, dass die Dämpfe der in der Röhre befindlichen Substanzen das Glas angreifen, wodurch dieses „entglast“, oder dass sie sich unter Abscheidung störender Produkte wie Kohle, Jod u. a. zersetzen. In diesem Falle ziehe man nicht wie oben die Röhre zunächst zu einem engen Rohre aus, sondern lasse den angeschmolzenen Glasstab daran und ziehe an diesem. Indem so die Luft Zutritt zu der Röhre hat und die Dämpfe aus letzterer ungehindert entweichen können, wird das Zuschmelzen erleichtert. Die Abscheidung von Kohle kann man dadurch verhindern, dass man während des Erhitzens von einem Gehilfen durch ein enges Rohr fortdauernd Luft in den oberen Teil der Röhre blasen lässt, wodurch die Kohle oxydiert wird. Gilt es, sehr flüchtige Substanzen einzuschmelzen, so kühlt man während des Zuschmelzens den Teil der Röhre, welcher die Substanz enthält, durch Wasser, Eis oder eine Kältemischung ab. Man lasse sich hierbei von einem Gehilfen, welcher das mit dem Kühlmittel gefüllte Gefäss den Bewegungen des Glasbläfers entsprechend dreht, assistieren.

In diesem Falle ist es oft zweckmässig, das Einschmelzrohr bereits vor dem Einfüllen der Substanz zu einer soliden Röhre, durch welche das möglichst enge Einfüllrohr eben noch hindurchgeht, zu verengen.

Erhitzen: Das Erhitzen von Bombenröhren führt man in den

sogen. Bombenöfen aus, von denen eine zweckmässige Konstruktion in Fig. 39 dargestellt ist. Um auf eine bestimmte Temperatur erhitzen zu können, setzt man mit Hilfe eines einfach durchbohrten Korkes, welchen man mit Asbestpapier um-

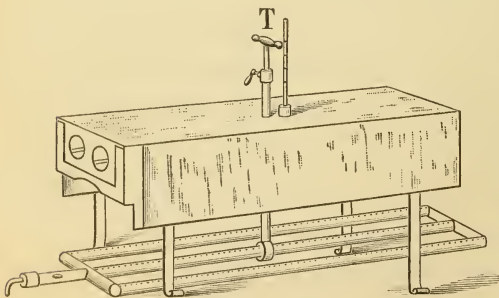


Fig. 39.

wickelt, in den Tubus des Ofens ein Thermometer ein, dessen Gefäss sich 1 cm über dem Boden des Tubusrohres befinden muss. Die Einschmelzröhren werden nicht direkt erhitzt, sondern in einem dick-

wandigen, einseitig geschlossenen, eisernen Schutzmantel, in welchen man die Glasröhre derart einlegt, dass der kapillare Teil sich an dem offenen Ende des eisernen Rohres befindet. Beim Einlegen des Glasrohres in den Schutzmantel halte man diesen nicht vertikal, sondern nur wenig geneigt, damit das erstere nicht durch einen plötzlichen Fall auf den eisernen Boden zerschlagen wird. Die Schutzmäntel werden mit dem offenen Ende zuerst in den Ofen geschoben, damit für den Fall einer Explosion die Trümmer nicht aus dem vorderen Teile des Ofens, sondern aus dem nach der Wand zu gerichteten hinteren Teile, wo sie durch einen Splitterfänger unschädlich gemacht werden, herausgeschleudert werden. Nach dem Einlegen der Röhren verschliesst man die vordere Öffnung des Bombenofens durch einen eisernen Schieber.

Man erhitze die Röhren nicht sofort auf die gewünschte Temperatur, sondern wärme dieselben allmählich an. Will man in dem oben abgebildeten Ofen nur auf eine niedrige Temperatur erhitzen, so thue man dies nicht durch grosse Flammen bei tief gestelltem Brennerrohr, sondern mit kleinen Flammen bei hoch gestelltem Brenner. — Die Gefahr des Springens von Röhren kann man in manchen Fällen, in denen schliesslich ein sehr hoher Druck entsteht, dadurch vermindern, dass man nach einer bestimmten Zeit das Erhitzen unterbricht, nach dem vollkommenen Erkalten durch Öffnen der Kapillare die bis dahin gebildeten Gase herauslässt, wieder zuschmilzt und nun von neuem weiter erhitzt.

Will man Röhren nur auf 100° erhitzen, so benutzt man hierzu zweckmässig eine sogen. „Wasserbadkanone“, in welcher der die Glasröhre umgebende Schutzmantel sich im Dampfe von Wasser befindet, so dass eine Überhitzung unmöglich ist.

Öffnen der Röhren: „Einschmelzröhren dürfen nur nach dem vollkommenen Erkalten geöffnet werden.“ Man nimmt dieselben in schwach geneigter Lage (das kapillare Ende gegen den Boden erhöht) „mit dem eisernen Schutzmantel“ aus dem Ofen heraus, bewirkt durch einen schwachen Ruck, dass der kapillare Teil der Glasröhre aus dem Mantel herausschaut und hält nun den äussersten Teil der Kapillare in eine Bunsenflamme. Für den Fall, dass in der Röhre Druck vorhanden, wird das weich gewordene Glas aufgeblasen und die Gase entweichen aus der kapillaren Öffnung, und zwar oftmals mit solcher Heftigkeit, dass die Flamme ausgelöscht wird. Wird hierbei die Kapillare nicht aufgeblasen, so beachte man, ob sie nicht etwa

verstopft ist, und entferne in diesem Falle zuvor die in ihr befindliche Substanz durch Erhitzen. Um sich davon zu überzeugen, ob noch Druck vorhanden, halte man die Kapillare in die Nähe einer kleinen Flamme; wird diese in der Art einer Stichflamme zur Seite geblasen, so ist noch Druck vorhanden. Herrscht in einer zu öffnenden Röhre sehr starker Druck, so schütze man vor dem Aufblasen der Kapillare die Hand, mit welcher man den eisernen Schutzmantel hält, durch einen derben Handschuh oder man umwickle das Rohr da, wo man es hält, mehrfach mit einem Tuche; es ist nämlich vorgekommen, dass infolge der plötzlichen Druckentlastung das Glasrohr gesprungen und dadurch die Naht des Schutzmantels aufgerissen ist, wodurch Verletzungen der Hand hervorgerufen sind. „Mit noch nicht geöffneten Röhren sei man äusserst vorsichtig; man nehme dieselben niemals, etwa um sie zu betrachten, aus dem eisernen Mantel heraus. Beim Öffnen halte man sie so, dass sie im Falle des Springens niemand verletzen können.“

Beim Erhitzen von Substanzen mit Jodwasserstoff und Phosphor kommt es zuweilen vor, dass die Röhre beim Öffnen in der Flamme explodiert. Es hat sich in diesem Falle bei der Reaktion Phosphorwasserstoff, sowie Wasserstoff entwickelt, welche mit dem Sauerstoff der in der Röhre enthaltenen Luft ein explosives Gemenge bilden. In einem derartigen Falle öffne man die Kapillare durch Abkneifen mit einer Zange, wobei man allerdings sehr vorsichtig verfahren muss. Das Absprengen der Spitze führe man dann auch nicht, wie unten beschrieben, aus, sondern man schlage mit einem Hammer den oberen Teil des Rohres direkt ab.

Um den Inhalt des Rohres ausleeren zu können, sprengt man den konischen Teil in der folgenden Weise ab. Man macht an der Stelle, wo der cylindrische Teil in den konischen übergeht, einen scharfen Feilstrich, der nicht ganz um die Röhre zu reichen braucht, und berührt diesen leicht mit einem Glasstabe, dessen Ende man vor dem Gebläse zum Schmelzen erhitzt hat. Geht der hierdurch hervorgerufene Sprung nicht sofort um das ganze Rohr, so berührt man das Ende desselben nochmals mit einem heissen Glasstabe, worauf derselbe sich verlängert, so dass man die konische Spitze abheben kann. Anstatt eines Glasstabes kann man sich auch eines dicken, eisernen Drahtes bedienen, dessen eines Ende in der äusseren Weite der Bomben-

röhre halbkreisförmig gebogen ist. Macht man diesen glühend und berührt den Feilstrich unter Drehen des Drahtes damit, so springt die Spitze glatt ab. Auch kann man, wenn man vermeiden will, dass Glassplitter in das Rohr fallen (bei quantitativen Bestimmungen) so verfahren: Man macht wie vorher einen scharfen Feilstrich und legt $\frac{1}{2}$ cm oberhalb und unterhalb desselben je einen 1 cm breiten Streifen von Filtrierpapier, welches man befeuchtet, in mehrfacher Lage um das Rohr. Man erhitzt dann den zwischen den Streifen befindlichen Teil der Röhre unter fortwährendem Drehen über einer kleinen Flamme, wobei der obere Teil glatt ohne Splitterbildung abspringt. Erfolgt dies nicht sogleich, so befeuchtet man den erhitzten Teil mit einem Tropfen Wasser, worauf das Abspringen sicher eintritt.

Druckflaschen. Autoklaven: Um Substanzen, welche aufeinander ohne Bildung eines Gases reagieren, so dass durch die Reaktion selbst kein Druck entsteht, unter Druck auf mässige Temperaturen zu erhitzen, schliesst man dieselben bisweilen in starkwandige Flaschen (Druckflaschen) ein, welche man in ein Tuch eingehüllt in einem Wasserbade erhitzt.

Sehr gut eignen sich zu diesem Zwecke Sodawasserflaschen von der in Fig. 40 dargestellten Art. Bei Anwendung derselben stelle man diese nicht in das bereits erhitzte Wasser, sondern man wärme sie mit dem Wasser an. Das Wasserbad verschliesse man mit einem lose aufliegenden Deckel, damit man im Falle des Springens nicht durch das heisse Wasser verbrannt werde. Auch diese öffne man erst nach dem vollständigen Erkalten.

Grössere Mengen von Substanzen kann man auch, falls sie Metall nicht angreifen, in geschlossenen Gefässen, welche meistens aus Eisen, Bronze oder Kupfer hergestellt sind (Autoklaven), unter Druck erhitzen. Für sauer reagierende Substanzen eignen sich metallene Gefässe nicht gut, wohl aber für neutrale oder alkalisch reagierende. So sind im hiesigen Laboratorium Mannesmann-Röhren im Gebrauch, welche an einem Ende zugeschweisst, an dem anderen mit einem Gewinde versehen sind. Die Wandung des offenen Endes ist keilförmig abgedreht. Auf diese Röhre passt ein ebenfalls mit einem Gewinde versehener Deckel, welcher eine im Querschnitt keilförmige Vertiefung besitzt, welche mit Blei ausgegossen wird. Nachdem man die Substanz eingefüllt, schraubt



Fig. 40.

man den Deckel mit der Hand so weit wie möglich auf, spannt dann das Rohr in einen Schraubstock ein und zieht den Deckel mit einem Schraubenschlüssel fest an. Das keilförmige Ende des Rohres presst sich hierbei in das weiche Blei ein und man erzielt so einen vorzüglichen Verschluss. Das Erhitzen kann man

entweder in einem Ölbade oder direkt im Bombenofen vornehmen. Erhitzt man auf höhere Temperaturen, so dass zu befürchten ist, dass die Bleidichtung infolge Erweichens nicht mehr hält, so kann man auf den Gewindeteil einen kurzen, metallenen Kühler von nur 10 cm Länge, durch den man einen schwachen Wasserstrom laufen lässt, schrauben. Derartige Röhren, haben sich in vielen Fällen, so z. B. zur Darstellung von Phenoläthern, vorzüglich bewährt.

Eine andere Form des Autoklaven ist in Fig. 41 dargestellt. Die Dichtung erfolgt bei dieser durch einen Blei- oder Asbestring. Der ins Innere führende Tubus dient zum Ablesen der Temperatur und wird in seinem unteren Teile mit Öl gefüllt, in welches man das Thermometer eintaucht.

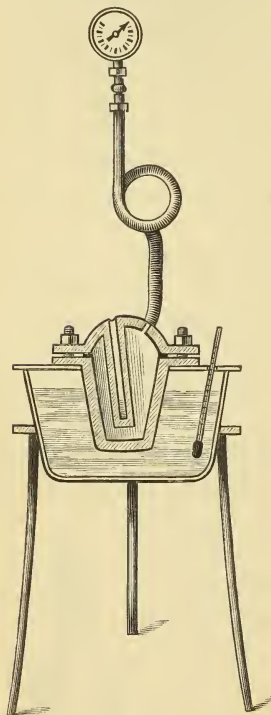


Fig. 41.

Schmelzpunkt.

Die beim organischen Arbeiten zur Prüfung der Reinheit, zur Charakterisierung sowie zur Erkennung fester Körper am häufigsten ausgeführte Operation ist die Bestimmung des Schmelzpunktes. Der hierzu meistens verwandte Apparat ist in Fig. 42 und 43 dargestellt. In die Öffnung eines langhalsigen Kolbens setzt man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes, welcher überdies zum Entweichen der beim Erwärmen sich ausdehnenden Luft einen seitlichen Einschnitt besitzt, ein Thermometer ein. Die Kugel des Glaskolbens wird zu zwei Dritteln mit reiner konzentrierter Schwefelsäure angefüllt, in welche man, um das Dunkelwerden zu verhindern, ein Körnchen Salpeter von der Grösse eines Stecknadelkopfes hineinwirft. Die Substanz wird in kleine, enge Röhren

(Schmelzpunktröhrchen) eingefüllt, welche in der folgenden Weise hergestellt werden: ein 4 bis 5 mm weites Glasrohr wird an einer Stelle unter fortwährendem Drehen in einer kleinen Gebläseflamme bis zum Weichwerden erhitzt, aus der Flamme genommen und dann unter fortdauerndem Drehen durch Ziehen nach beiden Seiten zu einem 1 mm weiten Röhrchen ausgezogen. Man schmilzt dann die erzeugte enge Röhre in der Mitte ab, erhitzt den der engen Röhre benachbarten Teil des nicht ausgezogenen Rohres wie vorher und zieht diesen wiederum aus u. s. f. Man erhält hierbei Gebilde der in Fig. 44 a dargestellten Art. Um daraus Schmelzpunktröhrchen herzustellen, macht man an den mit einem Striche bezeichneten Stellen Feilstriche, bricht die Röhrchen dort ab und schmilzt sie, wobei man die zuzuschmelzende Öffnung nach oben gerichtet hält, an dem engen Ende in einer Bunsenflamme zu, wodurch die in Fig. 44 b in natürlicher Grösse dargestellten Schmelzpunktröhrchen entstehen. Man stelle sich von diesen einen Vorrat von einigen Dutzend her und bewahre sie in einem verschlossenen Glase auf. Um in diese Röhrchen die Sub-



Fig. 42.

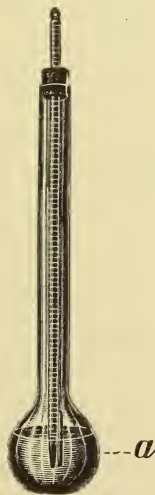


Fig. 43.

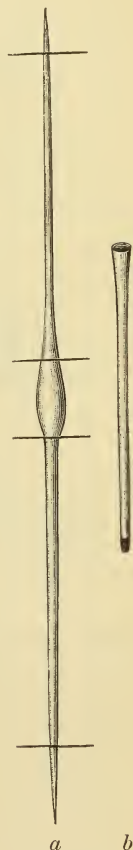


Fig. 44.

stanz, deren Schmelzpunkt man bestimmen will, einzufüllen, pulverisiert man eine kleine Probe derselben sehr fein, taucht in das Pulver das offene Ende des Röhrchens ein und bewirkt durch vorsichtiges Klopfen, dass die in dem oberen Teile befindliche Substanz auf den Boden fällt. Damit sie hier nicht eine zu lockere Schicht bildet, so stopft man sie mit Hilfe eines dünnen Glasfadens fest zusammen. Die Höhe der Substanzschicht betrage 1 bis höchstens 2 mm. Zur Befestigung

des Röhrechs an dem Thermometer kann man verschiedene Methoden benutzen: So kann man das Röhrechen an seinem oberen Teile mit einem Tropfen Schwefelsäure betupfen; es haftet dann durch Adhäsion an dem Thermometer. Sicherer ist es, das Röhrechen dicht unter der Öffnung mit einem dünnen Platindraht oder einem 1 mm breiten Stückchen eines Kautschukschlauches dicht an dem Thermometer zu befestigen. Die Substanz befinde sich an der Mitte des Thermometergefässes. Man taucht nun das Thermometer in die Schwefelsäure so weit ein, dass das Gefäss bis in die Mitte der Schwefelsäure reicht, und erhitzt dann den Kolben mit freier Flamme, indem man diese wie bei der Destillation fortwährend gleichmässig bewegt. Man halte hierbei den Brenner schräg, damit im Falle des Springens die Hand sich nicht gerade unter dem Kolben befindet. Ist die Schmelzpunkttemperatur erreicht, so beobachtet man, dass die vorher undurchsichtige, ungeschmolzene Substanz plötzlich durchsichtig wird und dass sich an ihrer Oberfläche ein Meniskus bildet. Weiss man im voraus, wo ungefähr der Schmelzpunkt liegen muss, so kann man bis etwa 10° unter diesen Punkt schnell erhitzen, von dann ab aber nur langsam mit kleiner Flamme, so dass man von Grad zu Grad die Veränderung der Substanz beobachten kann. Weiss man nicht, wo der zu bestimmende Schmelzpunkt liegt, so kann es leicht vorkommen, dass man infolge zu schnellen Erhitzens einen zu hohen Schmelzpunkt findet. In diesem Falle wiederhole man die Bestimmung noch einmal und erhitze in der Nähe der zuerst beobachteten Temperatur sehr allmählich. In manchen Fällen zeigt sich die Nähe des Schmelzpunktes dadurch an, dass die Substanz vor dem Schmelzen erweicht; sie zieht sich dann, indem sie sich von den Wandungen der Röhre loslöst, nach der Mitte zusammen. Tritt diese Erscheinung ein, so erhitze man langsam von Grad zu Grad. Bisweilen giebt sich auch die Nähe des Schmelzpunktes dadurch zu erkennen, dass die beim Einfüllen der Substanz in den oberen Teilen des Röhrechs haften gebliebenen Partikelchen vor der Hauptmenge der Substanz schmelzen, indem durch das Hochsteigen der heisseren und damit spezifisch leichteren Schwefelsäure die oberen Schichten des Bades etwas höher erhitzt sind als die unteren.

Anstatt des soeben beschriebenen Apparates bedient man sich auch wohl des in Fig. 45 dargestellten. Die Flüssigkeit, welche je nach der Höhe des Schmelzpunktes Wasser oder Schwefelsäure

oder für sehr hoch schmelzende Körper Paraffin sein kann, befindet sich in einem Becherglase, welches auf einem Drahtnetze steht. Um in allen Schichten der Flüssigkeit die gleiche Temperatur zu haben, rührt man von Zeit zu Zeit durch Hoch- und Niederbewegen des aus einem Glasstabe hergestellten Rührers *a* um.

Eine Substanz ist in den meisten Fällen als rein anzusehen, wenn dieselbe scharf innerhalb eines halben oder ganzen Grades schmilzt, und wenn nach wiederholter Krystallisation der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert. Bei bislang noch unbekanntem Substanzen begnüge man sich nicht damit, nur einmal den Schmelzpunkt zu bestimmen. Auch wenn derselbe scharf ist, so krystallisiere man zum mindesten eine Probe der Substanz nochmals um und beobachte, ob diese wieder den gleichen Schmelzpunkt zeigt. Manche Substanzen zersetzen sich beim Schmelzen; erfolgt dies plötzlich bei einer bestimmten Temperatur, so kann auch diese als Charakteristikum für die Substanz angesehen werden.

Da manche Substanzen beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzen und es in den letzten Jahren mehrfach vorgekommen ist, dass durch die Explosion der im Schmelzpunktröhrchen befindlichen winzigen Substanzmenge der Schmelzpunktapparat zertrümmert wurde, wobei durch die heisse Schwefelsäure schwere Verletzungen hervorgerufen wurden, so sollte man sich stets die geringe Mühe nehmen, ehe man den Schmelzpunkt einer noch unbekanntem Substanz in dem oben beschriebenen Apparate bestimmt, ein mit Substanz beschicktes Röhrchen zuvor direkt über einer kleinen Flamme bis zum Schmelzen der Substanz zu erhitzen, um sich zu überzeugen, dass die Substanz nicht etwa explodiert.

Kontrolle der Thermometer: An dieser Stelle seien noch einige Bemerkungen bezüglich der Kontrolle und Justierung der Thermometer angefügt. Da die käuflichen Thermometer, wenigstens die billigeren Sorten, niemals genau sind, so muss man dieselben vor dem Gebrauche justieren. Hat man ein Normalthermometer zur Verfügung, so kann die Justierung in der Weise

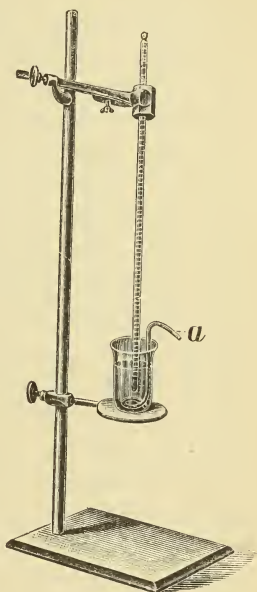


Fig. 45.

erfolgen, dass man das zu prüfende Thermometer dicht neben jenem in einem gemeinsamen Bade von Schwefelsäure, Glycerin oder Vaseline sehr langsam erwärmt und sich von 10 zu 10 Graden den gleichzeitigen Stand beider Thermometer notiert. Man erhält so direkt eine Tabelle, aus der sich die Korrekturen ergeben. Für viele Zwecke genügt es, die Abweichungen nur an wenigen Punkten zu ermitteln und für die dazwischen liegenden Grade die Korrekturen durch Interpolation zu berechnen. So kann man z. B. den Punkt, welcher als wahrer Nullpunkt anzusehen ist, in folgender Weise ermitteln: Ein dickwandiges Reagenzrohr von ca. $2\frac{1}{2}$ cm Durchmesser und 12 cm Länge wird zu $\frac{1}{3}$ mit destilliertem Wasser gefüllt. In der Öffnung desselben befindet sich ein in der Mitte durchbohrter Kork, welcher das in das Wasser eintauchende Thermometer trägt. Durch einen seitlichen Einschnitt führt ein Rührer, welchen man sich dadurch herstellt, dass man einen dicken Kupferdraht an seinem einen Ende senkrecht zu dessen Längsrichtung kreisförmig umbiegt. Man taucht nun das Reagenzrohr in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz ein, rührt mit dem Rührer häufiger um und beobachtet, bei welcher Temperatur das Wasser Krystalle abzuscheiden beginnt.

Den wahren Grad 100 findet man, indem man in einem nicht zu kleinen Fraktionierkolben den Siedepunkt des Wassers bestimmt, wobei sich der gesamte Quecksilberfaden im Dampfe befinden muss. In analoger Weise kann man den Siedepunkt des Naphtalins (218° bei 760 mm Druck) sowie des Benzophenons (306° bei 760 mm Druck) zur Korrektur der höheren Grade benutzen. Da der Siedepunkt durch den Druck beeinflusst wird, so muss man in diesen Fällen gleichzeitig auf den Barometerstand Rücksicht nehmen und eine Korrektur anbringen, die aus der folgenden Tabelle zu entnehmen ist:

Druck	Wasser	Naphtalin	Benzophenon
720 mm	98,5 ⁰	215,7 ⁰	303,5 ⁰
725	98,7	216,0	303,8
730	98,9	216,3	304,2
735	99,1	216,6	304,5
740	99,3	216,9	304,8
745	99,4	217,2	305,2
750	99,6	217,5	305,5
755	99,8	217,8	305,8
760	100,0	218,1	306,1
765	100,2	218,4	306,4
770	100,4	218,7	306,7

Trocknen und Reinigen der Gefässe.

Während man es beim analytischen Arbeiten meistens mit wässrigen Flüssigkeiten zu thun hat und man die gereinigten Gefässe demnach in feuchten Zustande benutzen kann, kommt es beim organischen Arbeiten häufig vor, dass man beim Experimentieren mit Flüssigkeiten, die sich mit Wasser nicht mischen, trockene Gefässe verwenden muss. Um kleinere Gefässe schnell zu trocknen, kann man sie zunächst mit Alkohol und dann mit Äther ausspülen. Um die letzten Anteile des leicht flüchtigen Äthers zu entfernen, bläst man entweder mit dem Gebläse kurze Zeit Luft durch das Gefäss oder man saugt mit der Saugpumpe die Ätherdämpfe ab. Den hierfür verwandten Alkohol und Äther kann man öfters wieder von neuem benutzen und es ist zweckmässig, dass man sich zwei besondere Gefässe für Spülalkohol und Spüläther herrichtet, in die man die hierfür verwandten Substanzen immer wieder zurückgiesst.

Zum schnellen Trocknen grösserer Gefässe ist diese Methode zu kostspielig. Man verfährt in diesem Falle derart, dass man zunächst das feuchte Gefäss möglichst abtropfen lässt, es dann in einer grossen leuchtenden Gebläseflamme unter fortwährendem Drehen erwärmt und durch Hineinblasen von Luft mit Hilfe des Blasebalges die Wasserdämpfe verjagt. Auch durch Absaugen mit der Saugpumpe unter gleichzeitiger vorsichtiger Erwärmung lassen sich die Wasserdämpfe entfernen. Dickwandige Gefässe, wie Saugflaschen, erhitze man nicht über der Flamme, sondern man trockne sie nach der ersten Methode.

Das Reinigen der Gefässe kann zum Teil in der bekannten Weise durch Ausspülen mit Wasser unter Benutzung einer Feder oder Flaschenbürste erfolgen. Sind in einem Gefässe die letzten Anteile der Lösung eines festen Körpers, z. B. in Alkohol, zu entfernen, so spüle man nicht sofort mit Wasser, sondern zunächst mit einer geringen Menge des gleichen Lösungsmittels nach und dann erst mit Wasser. War in einem Gefässe eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, so spüle man zunächst mit Alkohol und dann mit Wasser aus. Harzige, an den Wandungen fest haftende Verunreinigungen kann man durch rohe konz. Schwefelsäure entfernen. Die Wirkung dieser kann man verstärken, wenn man derselben ein wenig Wasser hinzufügt, wodurch Erwärmung eintritt. Auch Zusatz von einigen

Körnchen chromsauren Kalis erhöht die Wirkung der Schwefelsäure. Bisweilen haften die Verunreinigungen so fest, dass man das Gefäss längere Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung lassen muss. Auch rohe konz. Sälpetersäure oder eine Mischung dieser mit Schwefelsäure wendet man zuweilen zum Reinigen an. Verunreinigungen saurer Natur kann man unter Umständen auch durch Natron- oder Kalilauge beseitigen.

Schliesslich sei noch erwähnt, in welcher Weise man die Hände reinigen kann, wenn dieselben durch Farbstoffe, die mit Wasser nicht entfernt werden können, gefärbt sind. Enthält der Farbstoff, wie z. B. das Fuchsin, NH_2 -Gruppen, so tauche man die Hände in eine verdünnte schwach angesäuerte Lösung von Natriumnitrit ein. Der Farbstoff wird dann diazotiert und lässt sich durch Waschen mit Wasser entfernen. Auf alle Farbstoffe sind die folgenden zwei Methoden anwendbar: Man tauche die Hände in eine mit etwas Schwefelsäure versetzte verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat ein und lasse sie einige Zeit darin, wodurch der Farbstoff oxydiert und damit zerstört wird. Nachdem man das Permanganat mit Wasser abgewaschen, sind häufig die Hände, vor allem die Nägel, durch Braunstein braun gefärbt. Um diesen zu entfernen, giesse man ein wenig wässrige schweflige Säure in die hohle Hand und wasche sich hiermit. Die zweite Methode besteht darin, dass man aus Chlorkalkpulver und Sodalösung einen dicken Brei herstellt, mit dem man die Hände einreibt. Auch hierdurch findet wie oben eine Oxydation und damit Zerstörung des Farbstoffes statt. Um den Händen den unangenehmen Chlorkalkgeruch zu benehmen, entferne man mit Hilfe einer Bürste vor allem die unter und an den Nägeln haftenden Teile und wasche sich dann, wie soeben beschrieben, mit ein wenig schwefliger Säure.

Organisch-analytische Methoden.

Qualitativer Nachweis des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Schwefels und der Halogene.

Prüfung auf Kohlenstoff und Wasserstoff: Verbrennt eine Substanz beim Erhitzen auf dem Platinblech mit Flamme, bezw. zersetzt sie sich unter Abscheidung von schwarzer Kohle, so ist sie als organisch anzusprechen. Gleichzeitig auf Kohlenstoff und Wasserstoff kann man prüfen, indem man eine Probe der trockenen Substanz in einem kleinen Reagenzrohr mit ihrem mehrfachen Volumen ausgeglühten feinen Kupferoxydes mischt, über die Mischung noch etwas Kupferoxyd schichtet, das Rohr durch einen Kork mit einem rechtwinklig gebogenen Entbindungsrohre verbindet und nun stark erhitzt. Trüben die entweichenden Gase klares Barytwasser (CO_2), so enthält die Substanz Kohlenstoff, während der Wasserstoffgehalt sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich in dem oberen, kalten Teile des Reagenzrohres Wassertröpfchen ansetzen.

Prüfung auf Stickstoff: Um eine organische Substanz auf Stickstoff zu prüfen, erhitzt man eine kleine Probe in einem trockenen Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase von ca. 5 mm Weite und 6 cm Länge so lange in einer Bunsenflamme mit einem linsengrossen Stückchen blanken Kaliums, welches man zwischen Filtrierpapier abgepresst hat, bis meistens unter schwacher Verpuffung und Dunkelfärbung Zersetzung eintritt. Das schliesslich bis zur Rotglut erhitzte Röhrchen taucht man noch heiss in ein kleines Becherglas ein, welches 10 ccm Wasser enthält, wobei das Röhrchen unter eventueller Entzündung des unverbrauchten Kaliums zerspringt. Man filtriert dann die wässrige Lösung, welche bei Anwesenheit von Stickstoff Cyankalium enthält, von der Kohle und den Glassplittern ab, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge, darauf mit wenig Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, prüft, ob die Flüssigkeit alkalisch reagiert, und kocht, wenn dies der Fall, 1—2 Minuten, wobei sich bei Anwesenheit von Cyankalium Ferrocyanium bildet. Säuert man nun die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure an, so lösen sich das abgeschiedene Eisenoxyd und

Eisenoxydul auf und das Ferrocyankalium reagiert mit dem Eisenchlorid in bekannter Weise unter Bildung von Berlinerblau. Bei Anwesenheit von Stickstoff erhält man demnach einen blauen Niederschlag, während bei Abwesenheit desselben nur eine gelbe Lösung entsteht. Ist nur wenig Stickstoff in der Substanz vorhanden, so erhält man bisweilen im Anfang keinen Niederschlag, sondern nur eine blaugüne Lösung. Lässt man diese längere Zeit, unter Umständen über Nacht, stehen, so scheidet sich ein Niederschlag ab. Bei der Prüfung leicht flüchtiger Substanzen auf Stickstoff wende man ein längeres Rohr an und lasse die sich in dem kalten Teile kondensierende Substanz mehrfach auf das heisse Kalium zurückfließen. An Stelle des Kaliums kann man in den meisten Fällen auch Natrium anwenden; jedoch wirkt ersteres sicherer. Bei der Prüfung schwefelhaltiger Substanzen auf Stickstoff wende man eine grössere Menge Kalium resp. Natrium an, als oben angegeben. Bei Substanzen, welche ihren Stickstoff schon bei mässiger Temperatur abgeben, wie z. B. Diazoverbindungen, kann dieser nicht in der beschriebenen Weise erkannt werden. Man muss in derartigen Fällen prüfen, ob bei der Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre sich Gase bilden, welche von Kali nicht absorbiert werden (vgl. quantitative Bestimmung des Stickstoffs).

Bei einer beschränkten Zahl stickstoffhaltiger Substanzen kann man den Stickstoff dadurch nachweisen, dass man eine kleine Probe der Substanz mit einem Überschusse von pulverisiertem Natronkalk in einem Reagenzrohre über der Bunsenflamme glüht, wobei jene unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt wird, welches an seinem Geruche oder durch die Schwarzfärbung eines mit Quecksilberoxydulnitrat befeuchteten Filtrierpapiere erkannt werden kann. Nitroverbindungen z. B. zeigen diese Reaktion jedoch nicht.

Prüfung auf Schwefel: Die qualitative Prüfung auf Schwefel wird in der gleichen Weise wie die auf Stickstoff ausgeführt. Man glüht die Substanz in einem Röhrchen mit Natrium und versetzt die eine Hälfte der mit Wasser aufgenommenen und erkalteten Schmelze mit einigen Tropfen einer Nitroprussidnatriumlösung, welche man durch Schütteln einiger Körnchen des festen Salzes mit Wasser in der Kälte sich kurz zuvor darstellt. Eine violette Färbung zeigt die Anwesenheit von Schwefel an. Da die Nitro-

prussidreaktion äusserst empfindlich ist und keinen Schluss auf die Menge des Schwefels zu ziehen gestattet, so versetzt man die zweite Hälfte der Flüssigkeit mit Bleiacetatlösung und säuert darauf mit Essigsäure an. Je nachdem hierbei nur eine dunkle Trübung, resp. ein mehr oder minder starker Niederschlag von Schwefelblei sich bildet, ist die Menge des Schwefels nur eine geringere oder grössere.

Leichtflüchtige Substanzen kann man meistens in dieser Weise nicht prüfen. Diese erhitzt man, wie unten bei der quantitativen Bestimmung des Schwefels angegeben, mit rauchender Salpetersäure in einem Bombenrohr auf ca. 200—300° und prüft die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Chlorbarium auf Schwefelsäure.

Prüfung auf die Halogene: Chlor, Brom und Jod kann man in organischen Verbindungen nur in seltenen Fällen durch Fällen mit Silbernitrat nachweisen. Es erklärt sich dies daraus, dass die meisten organischen Verbindungen Nichtelektrolyte sind, d. h. dass die Lösungen derselben keine freien Halogen-Ionen, wie dies bei den anorganischen Salzen der Halogenwasserstoffsäuren der Fall ist, enthalten.

Um in derartigen Fällen die Halogene zu erkennen, glüht man die zu prüfende Substanz in einem nicht zu engen Reagenzrohre über einer Bunsenflamme mit einem Überschusse von chemisch reinem Kalk, taucht das noch heisse Rohr in wenig Wasser ein, säuert mit chemisch reiner Salpetersäure an, filtriert ab und versetzt mit Silbernitrat.

In Verbindungen, welche keinen Stickstoff enthalten, kann man, wie dies bei der Prüfung auf Stickstoff beschrieben ist, die Halogene durch Glühen mit Natrium nachweisen. In diesem Falle säuert man die von den Glasscherben und Zersetzungsprodukten abfiltrierte Lösung mit reiner Salpetersäure an und fügt Silbernitrat hinzu. — Stickstoffhaltige Substanzen kann man in dieser Weise nicht auf Halogen prüfen, da, wie oben angeführt, diese beim Schmelzen mit Natrium Cyannatrium liefern, welches wie die Halogenmetalle mit Silbernitrat reagiert.

Sehr schnell und bequem lassen sich die Halogene durch die BELLSTEIN'sche Probe erkennen. Ein Stückchen Kupferoxyd von der Grösse einer Linse oder ein Stäbchen des Oxydes von $\frac{1}{2}$ cm Länge wird mit einem dünnen Platindraht, der an ein Glasrohr angeschmolzen ist, umwickelt und in der Bunsenflamme

so lange ausgeglüht, bis die Flamme farblos erscheint. Bringt man nach dem Erkalten des Kupferoxyds eine winzige Menge einer halogenhaltigen Substanz auf dasselbe und erhitzt in dem äusseren Teile einer Bunsenflamme, so verbrennt zunächst der Kohlenstoff und man beobachtet eine leuchtende Flamme. Diese verschwindet bald und macht einer grünen resp. blaugrünen Platz, welche durch verdampfendes Halogenkupfer hervorgerufen wird. Aus der Dauer der Färbung lässt sich darauf schliessen, ob die Substanz nur Spuren oder mehr Halogen enthält.

Quantitative Bestimmung der Halogene nach Carius.

Die Methode beruht darauf, dass eine abgewogene Menge der zu analysierenden Substanz in einem beiderseitig zugeschmolzenen Glasrohr mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat bis zur vollkommenen Zerstörung (Oxydation) erhitzt wird und dass man die Menge des sich hierbei bildenden Halogensilbers bestimmt.

Zur Ausführung der Analyse sind erforderlichlich:

1. ein auf der einen Seite zugeschmolzenes schwer schmelzbares Glasrohr (Länge ca. 50 cm; äusserer Durchmesser 18—20 mm; Wandstärke ca. 2 mm) (Einschmelzrohr, Bombenrohr);
2. ein Trichterrohr von ca. 40 cm Länge zum Einfüllen des Silbernitrates und der Salpetersäure;
3. ein Wägerohr aus schwer schmelzbarem Glase (Länge 7 cm; äusserer Durchmesser ca. 6—8 mm);
4. festes Silbernitrat und reine rauchende Salpetersäure.

Letztere prüft man auf ihre Reinheit, indem man 2 ccm mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann einige Tropfen Silbernitratlösung hinzufügt, wobei weder eine Trübung noch ein Niederschlag entstehen darf.

Füllen und Zuschmelzen der Röhre: Nachdem man das Einschmelzrohr, Wägerohr sowie das Trichterrohr mit destilliertem Wasser gereinigt und durch Erhitzen über der Flamme (vergl. S. 63 Trocknen), nicht jedoch mit Alkohol und Äther, getrocknet hat, bestimmt man zunächst das genaue Gewicht des Wägerohres, füllt dann in dieses mit Hilfe eines schmalen Spatels 0,15 bis 0,2 g der zu analysierenden, feingepulverten Substanz ein und bestimmt nun, nachdem man das Röhrcchen an seinem offenen

Ende mit einem Tuche abgeputzt hat, das genaue Gewicht des Röhrchens + Substanz. Mit Hilfe des Trichterrohres füllt man dann in das Einschmelzrohr ca. 0,5 g fein pulverisiertes festes Silbernitrat ein (bei sehr halogenreichen Verbindungen entsprechend mehr bis zu einem Gramm) und darauf 2 ccm rauchende Salpetersäure. Hat man häufiger Halogenbestimmungen auszuführen, so messe man sich in einem engen Reagenzrohre 2 ccm Wasser ab und markiere sich dies Volumen durch einen Feilstrich. Nachdem man dann das Trichterrohr entfernt hat, wobei darauf zu achten ist, dass man mit ihm nicht die Wandungen der Röhre berührt, lässt man unter schwacher Neigung des Bombenrohres das Wägerohr bis auf den Boden des ersteren gleiten, wobei die Substanz jedoch noch nicht mit der Salpetersäure in Berührung kommen darf und schmilzt nun die Röhre in der auf Seite 53 beschriebenen Weise zu, wobei man wiederum sorgfältig verhüte, dass Salpetersäure und Substanz miteinander in Berührung kommen. Auch nach dem Zuschmelzen veranlasse man dieses nicht absichtlich, etwa durch heftiges Schütteln der Röhre.

Ist die zu analysierende Substanz flüssig, so füllt man sie mit Hilfe einer Kapillarpipette in das Wägerohr ein und verfährt sonst wie soeben. Bei leichtflüchtigen Substanzen verschliesst man das Wägerohr durch einen Glasstöpsel, welchen man sich herstellt, indem man ein Stückchen Glasstab vor dem Gebläse an dem einen Ende bis zum Erweichen erhitzt und dieses dann auf einem Blech zu einem flachen Knopfe ausdrückt (Fig. 46).



Fig. 46.

Erhitzen der Röhre: Nach dem Erkalten wird die Röhre in einen eisernen Schutzmantel gelegt und in der auf Seite 54 beschriebenen Weise in einem Bombenofen erhitzt. Die Höhe der Temperatur sowie die Dauer des Erhitzens ist abhängig von der leichteren oder schwereren Zersetzlichkeit der Substanz. Bei aliphatischen Körpern genügt es in vielen Fällen, 2—4 Stunden auf 150—200° zu erhitzen, während man aromatische Substanzen 8—10 Stunden bis schliesslich auf 250—300° erhitzen muss. Im letzteren Falle richtet man die Analyse zweckmässig so ein, dass man abends die Bombe zuschmilzt, um gleich zu Beginn des nächsten Tages mit dem Erhitzen anfangen zu können. Über Nacht bewahrt man die zugeschmolzene Bombe in einem eisernen Mantel auf, welchen man in eine Klammer, die Öffnung

vertikal nach oben gerichtet, einspannt und unter einem Abzuge oder im Bombenraume, nicht aber auf dem Arbeitsplatze stehen lässt. Ist ein Bombenofen disponibel, so bewahrt man natürlich am zweckmässigsten gleich in diesem das Bombenrohr auf. Da manchmal die Oxydation bereits in der Kälte beginnt und demnach Druck in der Röhre entsteht, so nehme man diese nach dem Stehen über Nacht nicht etwa zur näheren Betrachtung aus dem Schutzmantel heraus. Das Erhitzen erfolgt allmählich, indem man zunächst bei tief gestelltem Brennerrohr mit kleinen Flammen erhitzt, dann allmählich den Trieb höher herauszieht und die Flammen vergrössert. Aus der nachfolgenden Tabelle ist ungefähr zu ersehen, wie man das Erhitzen einer mittelschwer zersetzbaren Substanz regelt:

Beginn des Erhitzens: morgens 9 Uhr,

Von	9—10	Uhr	erhitzen	auf	ca.	100°.
	10—11	„	„	„	„	150°.
	11—12	„	„	„	„	200°.
	12— 3	„	„	„	„	250°.
	3— 6	„	„	„	„	300°.

Entsteht bei der Zersetzung einer Substanz ein besonders hoher Druck, so kann man die Gefahr des Springens der Röhre dadurch vermindern, dass man mittags vor dem Verlassen des Laboratoriums die Flammen abdreht, nachmittags durch Öffnen der Kapillare den Druck herauslässt, die Kapillare wieder zuschmilzt und nun von neuem gleich auf höhere Temperatur erhitzt. In der gleichen Weise verfährt man, wenn eine Substanz so schwer zersetzlich ist, dass man sie mehrere Tage erhitzen muss; in diesem Falle lässt man zu Beginn des zweiten Tages den Druck ab.

Erhitzt man in einem Bombenofen zwei Röhren gleichzeitig, so merke man sich in dem Analysenbuche an, welche Röhre links resp. rechts liegt. Hat man dies versäumt und ist man über die Identität der Röhren im Zweifel, so kann man das Versäumte durch Wägen der entsprechenden Wägeröhrchen wieder gut machen.

Öffnen und Entleeren der Röhre: Die vollkommen erkaltete Röhre wird in der auf Seite 55 beschriebenen Weise geöffnet. Man achte in diesem Falle ganz besonders darauf, dass, ehe man die Kapillare in einer grossen Flamme zum Erweichen erhitzt, man durch schwaches Erwärmen über einer kleinen Flamme die

in der Kapillare befindliche Flüssigkeit in das Rohr zurücktreibt. Bevor man den konischen Teil absprengt, sehe man, ob nicht etwa in der Röhre noch Krystalle oder Öltröpfchen von unzersetzter Substanz vorhanden sind, in welchem Falle man die Kapillare wieder zuschmilzt und die Röhre nochmals erhitzt. Ist dies nicht der Fall, so sprengt man den konischen Teil der Röhre in der auf Seite 56 angegebenen Weise ab. Man spült nun zunächst die in dem oberen abgesprengten Teile befindliche Flüssigkeit sowie möglicherweise darin vorhandenen Niederschlag mit destilliertem Wasser in ein Becherglas, verdünnt dann die in der Röhre befindliche Hauptmenge mit Wasser, wobei man meistens eine durch salpetrige Säure blaugrün gefärbte Lösung erhält, und giesst diese durch Umkehren der Röhre samt dem Wägeröhrchen in das gleiche Becherglas, wobei zu beachten ist, dass der Boden des letzteren durch plötzliches Herabfallen des Wägeröhrchens nicht zerschlagen werde. Nachdem man den äusseren, offenen Teil des Rohres mit Wasser abgespült, dreht man dieses wieder um und spült den darin befindlichen Niederschlag nochmals mit einer neuen Menge Wasser heraus, was je nach Bedürfnis mehrfach wiederholt wird. Sollte sich ein Teil des Halogensilbers an den Wandungen der Röhre fest angesetzt haben, so kann man dieses durch Reiben mit einem langen Glasstabe, über den man wie bei der quantitativen organischen Analyse ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen hat, lockern und dann mit Wasser herausspülen. Das auf dem Boden liegende Wägerrohr richtet man mit Hilfe eines Glasstabes oder dicken Platindrahtes hoch, so dass es an der seitlichen Wandung des Becherglases anliegt, spült es an dem aus der Flüssigkeit herausragenden Teile mit Wasser ab, hebt es mit den Fingern heraus und spült es mehrfach mit Wasser nach.

Abfiltrieren und Wägen des Halogensilbers: Man erhitzt nun das Becherglas so lange auf einem Drahtnetz, bis das Halogensilber sich am Boden abgesetzt hat und die darüber befindliche Flüssigkeit klar geworden ist. Da das überschüssige Silbernitrat sich zuweilen mit dem Halogensilber zu dicken, festen Klumpen zusammenballt, so thut man gut, den Niederschlag von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe, dessen unteres Ende in einen breiten Knopf ausläuft, zu zerdrücken. Nach dem Erkalten wird das Halogensilber auf einem Filter von bekanntem Aschengehalte gesammelt, mit heissem Wasser so lange nachgewaschen, bis eine

Probe des Filtrates mit Salzsäure keine Trübung mehr giebt und dann samt Filter und Trichter im Trockenschrank bei 100—110° getrocknet, wobei man den Trichter mit einem Stück Filtrierpapier bedeckt. Um das getrocknete Halogensilber zu wägen, bringt man durch vorsichtiges Reiben eine möglichst grosse Menge desselben auf ein Uhrglas, welches sich auf einem Stücke schwarzen Glanzpapiers befindet. Neben das Uhrglas fallende Teile fegt man mit Hilfe einer kleinen Feder auf jenes. Das Filter rollt man dann dicht zusammen, unwickelt es mit einem Platindraht und verascht es in der bekannten Weise über einem gewogenen Porzellantiegel, wobei man das Erhitzen nur mit dem äusseren Teil der Flamme, nicht aber mit dem inneren, reduzierenden Teile vornehme. Auch kann man das zusammengefaltete Filter direkt im Porzellantiegel zunächst über einer kleinen Flamme, später bei höherer Temperatur veraschen, wobei das Erhitzen so lange fortzusetzen ist, bis die Filterasche vollkommen hell erscheint. Um das beim Veraschen zum Teil zu Silber reduzierte Halogensilber wieder in letzteres zu verwandeln, befeuchtet man den Glührückstand mit Hilfe eines Glasstabes mit wenigen Tropfen Salpetersäure — hat man nach der zuletzt beschriebenen Methode verascht, erst nach vollständigem Erkalten des Tiegels — und dampft nun auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Man versetzt dann mit Hilfe eines Glasstabes mit wenigen Tropfen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure und dampft wiederum auf dem Wasserbade ein. Nun bringt man in den Tiegel mit Hilfe einer kleinen Feder die auf dem Uhrglase befindliche Hauptmenge des Halogensilbers, wärmt direkt über einer kleinen Flamme vor und erhitzt bis eben zum beginnenden Schmelzen des Halogensilbers, worauf man den Tiegel im Exsiccator erkalten lässt. Will man bei der Analyse ein äusserstes thun, so kann man auch die Hauptmenge des Halogensilbers vor dem Schmelzen mit einigen Tropfen Salpetersäure und darauf mit Halogenwasserstoffsäure auf dem Wasserbade eindampfen.

Selbst bei vorsichtigem Arbeiten kommt es häufig vor, dass dem Halogensilber Glassplitter beigemischt sind, wodurch natürlich der Halogengehalt zu hoch gefunden wird. Handelt es sich um Chlorsilber und bemerkt man bereits im Becherglase resp. beim Filtrieren jene Verunreinigung, so kann man den Fehler dadurch beseitigen, dass man das vollkommen aus-

gewaschene feuchte Chlorsilber auf dem Filter mehrfach mit schwach erwärmtem, verdünntem Ammoniak übergiesst, dann das Filter mit Wasser auswäscht und nun im Filtrat das reine Chlorsilber durch Ansäuern mit Salzsäure fällt. Handelt es sich um Brom- oder Jodsilber, so führe man, auch wenn man zuvor Glassplitter beobachtet hat, die Analyse in normaler Weise bis zur Schlusswägung zu Ende. Um die Menge der Glassplitter zu bestimmen, übergiesse man das Halogensilber im Tiegel mit sehr verdünnter reiner Schwefelsäure und füge dann einige Stückchen chemisch reinen Zinks hinzu. Im Verlauf von mehreren Stunden ist dann das Halogensilber zu schwammigem, metallischem Silber reduziert. Durch vorsichtiges Dekantieren trenne man dann die Flüssigkeit von dem Silber, füge Wasser hinzu, dekantiere nochmals und wiederhole dies einige Male. Darauf versetze man mit verdünnter Salpetersäure und erwärme auf dem Wasserbade, bis das Silber gelöst ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriere man durch ein quantitatives Filter ab, spüle die ungelöst gebliebenen Glassplitter ebenfalls auf das Filter, wasche gut aus und verasche das Filter. Aus der Wägung ergibt sich dann das Gewicht der Glassplitter, welches von dem zuvor gefundenen subtrahiert wird. Selbstverständlich kann man in dieser Weise auch geschmolzenes Chlorsilber auf seine Reinheit prüfen.

Zum Schluss mögen hier die Atomgewichte der Halogene sowie die Molekulargewichte der entsprechenden Silberverbindungen Platz finden:

Cl = 35,5	AgCl = 143,5
Br = 80	AgBr = 188
J = 127	AgJ = 235.

Quantitative Bestimmung des Schwefels nach Carius.

Die Methode beruht wie die vorige darauf, dass eine abgewogene Substanzmenge mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr bis zur vollkommenen Oxydation erhitzt wird und dass man die sich hierbei bildende Schwefelsäure in Form von Bariumsulfat zur Wägung bringt. Das Füllen, Zuschmelzen, Erhitzen, Öffnen und Entleeren des Rohres erfolgt in genau der gleichen Weise, wie bei der Halogenbestimmung; nur ist in diesem Falle natürlich das Silbernitrat überflüssig. Vor dem Absprengen des konischen Teiles überzeuge man sich, dass in der Flüssigkeit nicht etwa

noch unzersetzte Anteile der Substanz vorhanden sind, in welchem Falle man die Kapillare wieder zuschmilzt und die Röhre nochmals erhitzt. Ehe man ferner die Schwefelsäure mit Chlorbarium fällt, achte man darauf, ob am Boden des Becherglases nicht etwa Glassplitter liegen, welche zuvor durch ein kleines Filter abzufiltrieren sind.

Fällen des Bariumsulfates: Der mit Wasser auf ein Volumen von etwa 400 ccm verdünnte Bombeninhalte wird über einem Drahtnetze bis fast zum Sieden erhitzt, mit Salzsäure angesäuert und dann allmählich so lange mit einer in einem Reagenzrohre ebenfalls zum Sieden erhitzten Chlorbariumlösung versetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Man kann dies sehr wohl beobachten, wenn man vor erneutem Zusatz den Niederschlag sich etwas absetzen lässt. Die Flüssigkeit wird dann über einer kleinen Flamme so lange erhitzt, bis das Bariumsulfat sich schwer zu Boden gesetzt hat und die darüber befindliche Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, was bisweilen ein 1—2 stündiges Erhitzen erfordert. Man lässt dann erkalten, filtriert die Flüssigkeit, ohne dabei den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt ab, kocht den im Becherglase verbleibenden Niederschlag mit 100 ccm Wasser einige Minuten auf und filtriert ihn auf dem gleichen Filter ab. Da er zuweilen im Beginne durch das Filter geht, so stelle man unter den Trichter ein neues Becherglas, damit man eventuell nicht die gesamte Flüssigkeit nochmals zu filtrieren braucht. Der Niederschlag wird dann so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Filtrates durch verdünnte Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Ehe man die Filtrate fortgiesst, füge man zu diesen etwas Chlorbariumlösung, um sich zu überzeugen, dass man von dieser eine genügende Menge angewandt hat. Entsteht noch ein Niederschlag, so verfähre man nochmals wie vorher und sammle die zweite Fällung auf dem gleichen Filter, welches bereits die erste enthält.

Die soeben beschriebene Methode hat den Nachteil, dass, wenn man den Bombeninhalte mit weniger Wasser, als oben angegeben, verdünnt, das Bariumsulfat leicht etwas Bariumnitrat mitreisst, welches durch Nachwaschen mit Wasser nur sehr schwer entfernt werden kann. Da man infolgedessen zu viel Schwefel findet, so wird es von mancher Seite vorgezogen, den Bombeninhalte nicht in ein Becherglas, sondern in eine Porzellan-

schale zu spülen und die Flüssigkeit vor dem Fällen mit Chlorbarium auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der sauren Dämpfe einzudampfen, wodurch die Salpetersäure beseitigt wird. Nach dem Eindampfen verdünnt man den Rückstand mit Wasser, filtriert eventuell von Glassplittern ab und verfährt sonst wie oben beschrieben. Auch in diesem Falle vermeide man einen zu grossen Überschuss von Chlorbarium.

Glühen und Wägen des Bariumsulfates: Um das Bariumsulfat zur Wägung zu bringen, ist es nicht erforderlich, es zuvor zu trocknen, vielmehr kann man es nach BUNSEN's Methode in feuchtem Zustande veraschen. Mit Hilfe eines kleinen Spatels oder Messers zieht man das feuchte Filter an der Trichterwandung hoch und klappt es in Form eines Quadranten zusammen. Sollte an den Trichterwandungen etwas Bariumsulfat haften geblieben sein, so reibt man jene mit einem kleinen Stückchen Filtrierpapier nach, welches man gemeinsam mit der Hauptmasse verascht. Nachdem man das Filter vorsichtig nach der Mitte zu zusammengefaltet hat, presst man es auf den Boden eines gewogenen Platintiegels, welchen man auf einem Drahtdreieck derart aufstellt, dass seine Axe gegen die Horizontale um etwa $20-30^{\circ}$ geneigt ist. Vor die Öffnung des Tiegels legt man nun den Deckel, ebenfalls unter $20-30^{\circ}$ geneigt, jedoch nach der entgegengesetzten Seite, so dass die obere Hälfte der Tiegelöffnung frei bleibt. Unter dem Tiegel stellt man dann einen Brenner so auf, dass die im Anfang nicht zu grosse Flamme sich in dem von Tiegel und Deckel gebildeten Winkel befindet. Das Filter wird auf diese Weise bei so niedriger Temperatur verascht, dass eine Reduktion des Bariumsulfates nicht zu befürchten ist. Es kommt hierbei zuweilen vor, dass die beim Erhitzen des Filters sich bildenden Gase sich an der Tiegelöffnung entzünden, was jedoch nicht von Schaden ist. Nach einiger Zeit stellt man den Brenner mit voller Flamme unter den Boden des Tiegels und erhitzt so lange, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist. Nachdem man dann den Tiegel aufgerichtet hat, erhitzt man ihn noch kurze Zeit mit voller Flamme und lässt ihn dann im Exsiccator erkalten. Ein Abrauchen des geglühten Bariumsulfates mit Schwefelsäure ist vollkommen überflüssig.

Findet man einen zu hohen Schwefelgehalt, so kann dies unter Umständen dadurch veranlasst sein, dass man beim Fällen einen zu grossen Überschuss von Chlorbarium angewandt und dass das Barium-

sulfat dieses mitgerissen hat. Diesen Fehler kann man dadurch wieder gut machen, dass man das geglühte Bariumsulfat mit Wasser versetzt, so dass der Platintiegel etwa zur Hälfte gefüllt ist, dann wenige Tropfen konz. Salzsäure hinzufügt und nun $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtriert dann die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit durch ein quantitatives Filter ab, behandelt den zum grössten Teil im Tiegel bleibenden Niederschlag nochmals mit Wasser und Salzsäure und filtriert nun alles auf dem schon vorher benutzten Filter ab. Nachdem man noch öfters mit Wasser ausgewaschen, glüht man Filter und Niederschlag wiederum wie vorher. Diese Operationen haben selbstverständlich nur dann Zweck, wenn man das Bariumsulfat nicht mit Schwefelsäure abgeraucht hat. Schliesslich möge für die Berechnung der Analyse das Atom- resp. Molekulargewicht des Schwefels resp. Bariumsulfates folgen:

$$\begin{aligned} S &= 32 \\ \text{BaSO}_4 &= 233. \end{aligned}$$

Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel: Enthält eine Substanz gleichzeitig Schwefel und Halogen, so kann man beide in der folgenden Weise durch eine einzige Analyse bestimmen: wie bei der Halogenbestimmung beschickt man die Röhre mit Silbernitrat und Salpetersäure und filtriert nach dem Erhitzen das Halogensilber wie oben beschrieben ab. Das hierbei erhaltene Filtrat enthält neben überschüssigem Silbernitrat die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure. Man kann diese nun nicht wie vorher mit Chlorbarium fällen, da hierbei auch das Silber als Chlorsilber niederfiele. Vielmehr bedient man sich zu diesem Zwecke einer wässrigen Bariumnitratlösung, welche man zuvor darauf geprüft hat, dass sie mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt. Die Fällung geschieht wie oben beschrieben in der Hitze und man wendet eine möglichst verdünnte Lösung, deren Volumen mindestens 500 ccm beträgt, an. Ein grosser Überschuss von Bariumnitrat ist hier ganz besonders zu vermeiden. Verfügt man nicht über halogenfreies Bariumnitrat, so versetzt man die Lösung des halogenhaltigen Salzes in der Hitze solange mit Silbernitrat, als noch ein Niederschlag entsteht, filtriert vom Halogensilber ab und benutzt das jetzt halogenfreie Filtrat zum Fällen.

Quantitative Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas.

Die im wissenschaftlichen Laboratorium zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs fast ausschliesslich angewandte Methode ist die von DUMAS. Das Wesen derselben besteht darin, dass die Substanz in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre durch Kupferoxyd vollkommen verbrannt wird, wobei der Stickstoff als solcher entweicht und dem Volumen nach gemessen wird, während Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydiert werden. Zur Stickstoffanalyse sind erforderlich:

1. ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase. Länge 80—85 cm, äusserer Durchmesser ca. 15 mm;
2. ein Einfülltrichter aus Glas mit weitem Abflussrohr (von mindestens 10 mm Durchmesser);
3. 400 g grobes und 100 g feines Kupferoxyd. Man bewahrt dasselbe in einem grösseren und einem kleineren Glaskolben auf, welche durch mit Stanniol umwickelte Korke verschlossen werden;
4. 500 g Magnesit in erbsengrossen Stücken. Man sibt mit Hilfe eines Drahtnetzes das unbrauchbare feine Pulver ab und scheidet die durch Verunreinigungen dunkel gefärbten Stücke aus;
5. ein Fläschchen mit reinem Methylalkohol (50 g) zum Reduzieren der Kupferspiralen;
6. eine Kupferspirale von 10—12 cm Länge. Diese wird hergestellt, indem man ein viereckiges Stück Kupferdrahtnetz über einem dünnen Glasstabe spiralig aufrollt. Die Spirale sei so weit, dass sie an den Wandungen der Verbrennungsröhre anliegt; ein Zwischenraum zwischen Spirale und Rohr wirkt schädlich. Ferner einige kurze Kupferspiralen von 1 bis 2 cm Länge;
7. eine Lösung von 150 g Kali in 150 g Wasser. Man bereite sich dieselbe in einer Porzellanschale und nicht in einem Becherglase oder Kolben, da diese oftmals infolge der beim Lösen eintretenden lebhaften Erwärmung springen. Nach dem Erkalten bewahre man die Lösung in einem verschlossenen Kolben auf;
8. ein Nickeltiegel zum Ausglühen des groben Kupferoxydes. Höhe 6 cm, oberer Durchmesser 7 cm;

9. ein mittelgrosser Porzellantiegel zum Ausglühen des feinen Kupferoxydes;

10. eine kleine Reibschale mit glasiertem Boden.

Ausserdem noch: ein Wägeröhrchen, ein einfach durchbohrter Kautschaukstopfen, welcher in die Verbrennungsröhre passt, ein Sieb zum Absieben des Kupferoxydes, eine kleine Feder, Thermometer, Absorptionsapparat und Messröhre.

Vorbereitungen zur Analyse: Die Analyse beginnt man zweckmässig damit, dass man das gesamte grobe Kupferoxyd im Nickeltiegel über einer möglichst grossen Flamme (Fletcherbrenner) und das feine Kupferoxyd im Porzellantiegel über einem Bunsenbrenner längere Zeit ausglüht, wobei die Tiegel in Drahtdreiecken hängen. Die Deckel lege man nur lose auf die Tiegel und rühre das Kupferoxyd einige Male mit einem dicken Drahte um. — Während das Kupferoxyd ausgeglüht wird, schmilzt man das Verbrennungsrohr an seinem einen Ende zu einer soliden Kuppe zu, und zwar falls das Rohr nicht vollkommen cylindrisch ist, an dem engeren Ende. Das Zuschmelzen erfolgt in der Weise, dass man zunächst das Rohrende unter fortwährendem Drehen in einer leuchtenden Flamme vorwärmt, es dann in einer Stichflamme zum Erweichen erhitzt, einen Glasstab daran schmilzt und nun plötzlich den erhitzten Teil zu einer engen Röhre auszieht. Man schmilzt dann den Glasstab ab, erhitzt den Übergang der Röhre in das enge Rohr und zieht letzteres ab. Dann erhitzt man die so erzeugte Kuppe noch einige Zeit in einer möglichst heissen Flamme, damit sie nach der Mitte zusammenfällt und lässt schliesslich allmählich über einer kleinen leuchtenden Flamme erkalten. — Ist diese Operation beendet, so wärmt man auch das offene Ende der Röhre in einer leuchtenden Flamme vor, schmilzt dann unter fortwährendem Drehen in einer Stichflamme die scharfen Ränder rund und lässt wiederum in der leuchtenden Flamme erkalten. Nach dem vollkommenen Erkalten reinigt man das Rohr von Russ, spült es mehrmals mit Wasser aus, lässt die Hauptmenge des Wassers abtropfen und trocknet es schliesslich in einer der beiden folgenden Weisen: entweder erhitzt man dasselbe, nachdem man ein Glasrohr, welches 10 cm länger als das Verbrennungsrohr ist, eingeführt hat, seiner ganzen Länge nach, indem man es mehrfach unter Drehen durch eine grosse leuchtende Gebläseflamme zieht, und bläst dann mit Hilfe des Gebläses Luft durch die innere Röhre; eine Operation, die man so

oft wiederholt, bis das Rohr trocken ist. Oder man spannt dieses an dem offenen Ende horizontal in eine Klammer ein, führt ein engeres, mit der Saugpumpe verbundenes Rohr ein, welches bis auf den Boden der Röhre reicht, und erhitzt die Röhre gleichmässig der ganzen Länge nach mit einer Bunsenflamme, während man die Wasserdämpfe durch die Saugpumpe absaugt. — Um die lange Kupferspirale, welche zur Reduktion sich etwa bildender Oxyde des Stickstoffes dient, zu reduzieren, füllt man in ein Reagenzrohr, in welches die Spirale hineinpasst, einen Kubikcentimeter Methylalkohol, erhitzt dann die Spirale, welche man mit einer Tiegelzange hält, in einer grossen, etwas rauschenden Gebläseflamme zum Glühen und wirft sie möglichst schnell in das Reagenzrohr hinein. Da dieses sich hierbei an seinem oberen Teile stark erwärmt, so hat man dasselbe zuvor in einen Reagenzrohrhalter eingeklemmt oder mit einem Tuche oder Papierstreifen umwickelt. Unter Bildung stechend riechender Dämpfe (Oxydationsprodukte des Methylalkohols, wie Formaldehyd, Ameisensäure), die sich manchmal entzünden, wird die anfangs dunkle Spirale metallisch glänzend, worauf man sie im Rohre, das man nach einigen Minuten locker verkorken kann, abkühlen lässt. Nachdem diese Operationen beendet, ist auch das Kupferoxyd genügend erhitzt, so dass man jetzt die Flammen unter demselben ausdehrt. Während des Erkaltens wägt man die Substanz ab, wobei man zweckmässig so verfährt, dass man zunächst das Gewicht des leeren Wägegläschens annähernd auf Centigramme genau bestimmt. Das gefundene Gewicht notiert man sich auch für spätere Fälle an einer stets leicht auffindbaren Stelle des Analysenheftes. Man füllt nun die zu analysierende Substanz in das Röhrechen ein und wägt Röhrechen + Substanz auf Zehntelmilligramme genau ab. Inzwischen ist das Kupferoxyd soweit erkaltet, dass man es in die dafür bestimmten Kölbchen einfüllen kann, worauf man zum Füllen der Röhre schreitet.

Füllen der Röhre: An den Rand des Arbeitstisches stellt man ein Stativ, befestigt tief unten an diesem eine Klammer derart, dass sie über den Rand des Tisches hervorragt und spannt in diese das Verbrennungsrohr vertikal so ein, dass die Öffnung desselben sich etwas über Tischplattenhöhe befindet. Man füllt dann direkt in die Röhre so lange Magnesit ein, bis die Schicht eine Höhe von 10—12 cm besitzt (Fig. 47). Darauf erhitzt man ein kurzes 1 bis 2 cm langes Kupferrollchen mit Hilfe

einer Pincette oder Tiegelzange kurze Zeit in einer Bunsenflamme (dasselbe braucht nicht reduziert zu sein) und wirft es auf

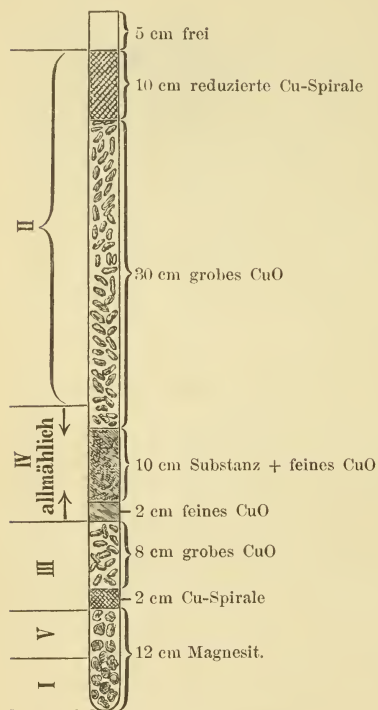


Fig. 47.

den Magnesit. Nun setzt man den Einfülltrichter in das Rohr ein und füllt aus dem Kölbchen eine 8 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd und auf diese eine 2 cm lange Schicht von feinem Kupferoxyd ein. Auf die nun folgende Operation der Mischung der Substanz mit Kupferoxyd und Einfüllen des Gemisches muss ganz besondere Sorgfalt verwandt werden. Auf den Boden einer kleinen Reibschale, welche auf einem Stück schwarzen Glanzpapiers steht, bringt man eine ca. $\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht von feinem, vollkommen erkaltetem Kupferoxyd und fügt zu diesem aus dem Wägegöläschen die zu analysierende Substanz, deren Menge 0,15 bis 0,2 g betrage. Da man das Gewicht des leeren Wägegöläschens und somit auch die Menge der

darin enthaltenen Substanz kennt, so kann man leicht durch Augenmass abschätzen, wie viel von der Substanz in dem Wägerohr zurückzulassen ist. Man überschichtet nun die Substanz in der Reibschale mit soviel feinem Kupferoxyd, dass jene von diesem ganz bedeckt ist und mischt dann beide durch vorsichtiges Rühren mit dem Pistill (nicht drücken) gut durcheinander, wobei man darauf achte, dass nicht etwa infolge zu energischen Rührens Substanz verstäubt. Mit Hilfe einer abgestutzten sauberen Feder, wie man solche auch bei der quantitativen anorganischen Analyse benutzt, oder eines kleinen Pinsels füllt man dann den Inhalt der Reibschale durch den Einfülltrichter in das Rohr ein, wobei man wiederum zur Vermeidung des Verstäubens sehr vorsichtig operiere. Man spült dann die Reibschale sowie das Pistill mit neuem feinem Kupferoxyd aus und bringt dieses ebenfalls mit Hilfe der Feder

in das Rohr. Die aus Substanz + feinem Kupferoxyd bestehende Schicht besitze eine Länge von ca. 10 cm. Es folgt dann eine 30 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd und schliesslich die reduzierte Kupferspirale.

Die Länge des Rohres sowie der einzelnen Schichten richtet sich nach der Grösse des Verbrennungsofens; die angegebenen Zahlen beziehen sich auf einen solchen, welcher eine Flammenlänge von 75 cm besitzt. Allgemein sei das Rohr 5 cm länger als der Ofen; die Füllung besitze eine Länge gleich der Flammenlänge.

Erhitzen der Röhre: Nachdem die Röhre gefüllt ist, klopft man sie in horizontaler Lage vorsichtig auf einem Tische auf, damit sich oberhalb des feinen Kupferoxydes ein Kanal bildet, verbindet sie dann mit Hilfe eines Kautschukpfropfens mit dem Absorptionsapparat, welcher zuvor mit Kalilauge beschickt ist, und legt sie auf einen Verbrennungsofen, dessen hinterer Teil (unter dem Magnesit) durch Darunterstellen eines Klotzes etwas erhöht ist (Fig. 48). Man beachte hierbei die folgenden Punkte: In dem unteren Teile des Absorptionsapparates muss sich soviel Quecksilber befinden, dass dasselbe bis fast an das obere, seitliche Ansatzrohr reicht. Ist dies nicht der Fall, so giesse man etwas nach. Ferner muss das im Kautschukpfropfen befindliche Glasrohr im Inneren der Röhre dicht hinter dem Korke endigen. Um diesen vor dem Anbrennen zu schützen, kann man über den aus dem Ofen herausragenden Teil der Röhre eine Asbestplatte, welche einen runden Ausschnitt besitzt, schieben. Nachdem man den am Absorptionsapparat befindlichen Quetschhahn geöffnet hat, zündet man unter der letzten Hälfte des Magnesits zunächst kleine Flammen an, welche man, sobald das Rohr angewärmt ist, vergrössert, jedoch nicht so weit, dass die Flammen über dem Rohre zusammenschlagen. Ferner bedeckt man zur Erhöhung der Temperatur den erhitzten Teil der Röhre von beiden Seiten mit Kacheln. Nach etwa zehn Minuten beginnt ein lebhafter Kohlensäurestrom sich zu entwickeln, indem der Magnesit beim Erhitzen in folgender Weise zerlegt wird:



Während dieser Operation ist der Glashahn des Absorptionsapparates geöffnet; die Birne ist möglichst tief gestellt, so dass sich die Hauptmenge der Kalilauge in ihr befindet. Nachdem sich ca. eine Viertelstunde lang ein lebhafter Kohlensäurestrom

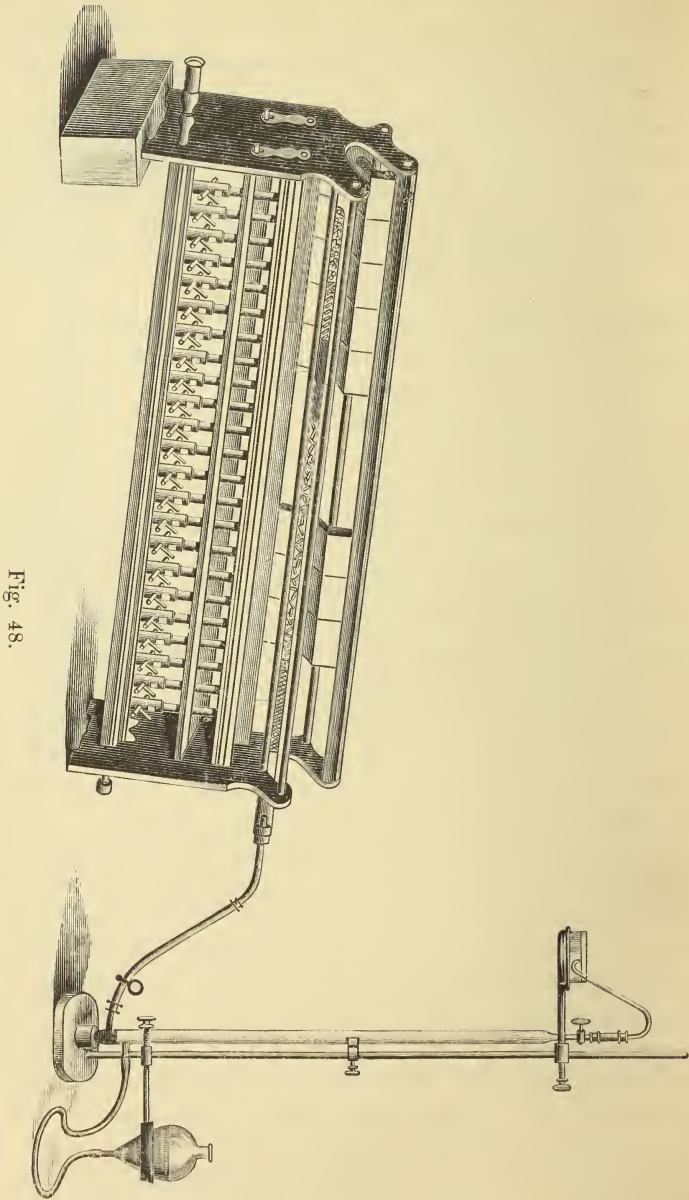


Fig. 48.

entwickelt hat, hebt man die Birne so hoch, dass die Kalilauge bis etwas über die Durchbohrung des Glashahnes steigt, schliesst

darauf letzteren und stellt die Birne wieder möglichst tief. Ist die Luft aus der Röhre durch die Kohlensäure vollkommen verdrängt, so darf sich im Laufe von zwei Minuten über der Kalilauge nur eine minimale Menge eines leichten Schaumes ansammeln. Ist dies nicht der Fall, hat sich vielmehr ein grösseres Luftvolumen angesammelt, so öffnet man den Glashahn, wodurch die Kalilauge in die tief gestellte Birne fliesst, und lässt weitere fünf Minuten Kohlensäure durch die Röhre streichen. Man hebt nun wieder die Birne so hoch wie das erste Mal, schliesst den Glashahn, senkt die Birne wieder und beobachtet, ob jetzt die Luft verdrängt ist, was normaler Weise der Fall sein sollte. Hat sich jetzt nach zwei Minuten nur eine Spur eines Schaumes angesammelt, so taucht man zunächst in der aus der Fig. 48 ersichtlichen Weise das Ende des Überleitungsrohres in eine mit Wasser gefüllte Schale, hebt dann die Birne über den höchsten Punkt des Überleitungsrohres, öffnet den Glashahn, so dass die Kalilauge die Luft aus dem Überleitungsrohre verdrängt, schliesst, sobald dies der Fall, den Glashahn und stellt die Birne wieder möglichst tief. Es werden nun die unter dem Magnesit entzündeten Flammen bis auf eine ausgedreht und dafür gleichzeitig unter der langen Kupferspirale, sowie unter $\frac{4}{5}$ der dieser benachbarten Schicht von grobem Kupferoxyd zunächst kleine Flammen angezündet, welche man, nachdem das Rohr vorgewärmt, allmählich vergrössert, bis das Kupferoxyd auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Bezüglich des stufenweisen Erhitzens der Röhre vergl. Fig. 47, in welcher die auf der linken Seite der Röhre befindlichen Zahlen die Reihenfolge der erhitzten Teile bedeuten. Auch hier achte man darauf, dass die Flammen nicht so gross brennen, dass sie über dem Rohre zusammenschlagen. Wie vorher beim Erhitzen des Magnesits bedeckt man nach dem Vorwärmen die erhitzten Teile der Röhre beiderseitig mit Kacheln. Sobald die vordere Schicht des groben Kupferoxydes auf dunkle Rotglut erhitzt ist, zündet man unter der dem Magnesit benachbarten hinteren Schicht von grobem Kupferoxyd zunächst kleine Flammen an, welche man nach einiger Zeit vergrössert, während man gleichzeitig mit Kacheln zudeckt. Man achte hier darauf, dass die der Mischung von Substanz + feinem Kupferoxyd benachbarte Flamme nicht zu gross brenne, damit nicht schon Substanz verbrannt wird. Von der nun folgenden Operation, dem allmählichen Erhitzen des feinen Kupferoxydes, welches die Substanz enthält, hängt wesentlich das

Gelingen der Analyse ab und ist auf die richtige Ausführung derselben ganz besonders zu achten. Als Regel gelte, dass man lieber etwas zu langsam, als zu schnell erhitze. Man zünde zunächst an der Stelle, welche der kurzen Schicht des groben Kupferoxydes benachbart ist, eine kleine Flamme an und beobachte, ob sich nach einiger Zeit im Absorptionsapparate unabsorbiertes Gas ansammelt. Ist dies der Fall, so warte man mit dem Entzünden einer weiteren Flamme bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Hat sich kein Gas angesammelt, so zünde man auf der entgegengesetzten Seite des feinen Kupferoxydes eine weitere Flamme an. Indem man in dieser Weise allmählich von den beiden Seiten des feinen Kupferoxydes aus nach der Mitte zu immer weitere Flammen zunächst klein entzündet und sie nach dem Aufhören der Gasentwicklung allmählich vergrössert, bis man schliesslich bei bedeckten Kacheln mit vollen Flammen erhitzt, kann man die Substanz vollkommen regelmässig und ruhig verbrennen. Die Verbrennung muss so geleitet werden, dass Blase für Blase in langsamem Tempo in dem Absorptionsapparat emporsteigt. Kann man die einzelnen Blasen nicht mehr zählen oder sind dieselben gar so gross, dass sie fast den ganzen Querschnitt der Absorptionsröhre einnehmen, so erhitzt man zu kräftig, und drehe man in diesem Falle, eventuell unter Zurücklegen der Kacheln, die zuletzt entzündeten Flammen aus, resp. verkleinere sie, bis die Gasentwicklung nachlässt. Ist diese beendet, so zündet man unter dem gesamten Magnesit zunächst kleine Flammen an, welche man nach einiger Zeit vergrössert. Sobald die Entwicklung von Kohlensäure lebhaft geworden ist, dreht man die hintere Hälfte der Magnesitflammen, welche zu Beginn der Analyse entzündet waren, aus. Nachdem man etwa zehn Minuten lang einen lebhaften Kohlensäurestrom durch das Rohr geleitet hat, ist aller Stickstoff in das Absorptionsrohr übergeführt, was man daran erkennt, dass die Gasblasen von der Kalilauge wie zu Beginn der Analyse bis auf einen minimalen, schaumartigen Rest absorbiert werden. Man verschliesst dann den Absorptionsapparat durch einen Quetschhahn und zieht sofort das Verbindungsrohr samt Kautschukpfropfen aus der Röhre heraus. Das Gas wird nicht sofort in eine Messröhre übergefüllt; vielmehr stellt man zunächst die Birne des Absorptionsapparates so hoch, dass die Niveaus in dem Rohr und in der Birne sich in gleicher Höhe befinden und überlässt den Apparat mindestens eine halbe Stunde lang sich

selbst. Die Flammen unter der Verbrennungsröhre drehe man nicht alle gleichzeitig aus, sondern zunächst nur eine um die andere. Nach einiger Zeit lösche man wiederum einige aus u. s. f. Während des vollkommenen Erkaltsens der Röhre wäge man das Wägeröhrchen zurück.

Überfüllen des Stickstoffs: Nachdem der Stickstoff zur Absorption der letzten Anteile von Kohlensäure mindestens eine halbe Stunde lang mit der Kalilauge in Berührung geblieben ist, taucht man in der aus Fig. 49 ersichtlichen Weise das Überleitungsrohr

in einen mit Wasser gefüllten Kropfcylinder ein, wobei man darauf achte, dass keine Luftblase in den unteren gebogenen Teil des Rohres gelangt. Ist dies doch der Fall, so kann man dieselbe mit Hilfe einer Kapillarpipette absaugen. Man füllt dann ein Messrohr mit Wasser, verschliesst es mit dem Daumen, kehrt es um, taucht es unter die Oberfläche des Wassers, zieht den Daumen fort und klemmt das Rohr

in schräger Lage in die weitere Klammer des Cylinders derart ein, dass das Überleitungsrohr unter ihm mündet. Die Birne wird dann mit Hilfe des Ringes so hoch wie möglich über dem Überleitungsrohre eingespannt, worauf man den Glashahn allmählich öffnet. Durch den Druck der Kalilauge wird so der Stickstoff in das Messgefäß gedrängt; man lässt den Hahn so lange geöffnet, bis auch das Überleitungsrohr ganz mit Kalilauge gefüllt ist. Man entfernt dann den Absorptionsapparat, taucht das Messrohr ganz in das Wasser ein und spannt zur Bestimmung der Temperatur in die Klammer, welche beim Überfüllen das Überleitungsrohr hielt, ein Thermometer ein, welches möglichst weit in das Wasser taucht. Nach ca. zehn Minuten hat der Stickstoff die Temperatur des Wassers angenommen, worauf man das Messrohr mit einer besonders zu diesem Zwecke konstruierten Klammer oder mit einer Tiegelzange, nicht jedoch mit der Hand, fasst und es so weit aus dem Wasser herauszieht, bis das Niveau des Wassers in der Röhre mit dem des in

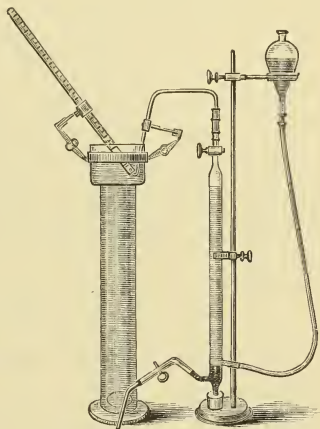


Fig. 49.

Cylinder enthaltenen sich in einer Ebene befindet. Das so abgelesene Volumen entspricht dem herrschenden Barometerstande, welchen man an einem Barometer abliest.

Berechnung der Analyse: Ist s die angewandte Substanzmenge in Grammen, v das bei t° Temperatur und b mm Barometerstand abgelesene Stickstoffvolumen, fernerhin w die Tension des Wasserdampfes in Millimetern bei t° , so ist der Prozentgehalt an Stickstoff p :

$$p = \frac{v \cdot (b - w) \cdot 0,1256}{760 \cdot (1 + 0,00367 \cdot t) \cdot s}.$$

Die Berechnung der Analyse wird erleichtert durch eine Tabelle, in welcher das Gewicht eines Kubikcentimeters feuchten Stickstoffs bei den verschiedensten Temperaturen und Barometerständen in Milligrammen angegeben ist. Ist dasselbe unter den beobachteten Verhältnissen = g , so ist der Prozentgehalt an Stickstoff:

$$p = \frac{100 \times v \times g}{s}.$$

In dieser Formel bedeutet s das Gewicht der Substanz in Milligrammen.

Dauer einer Analyse: Die folgende Übersicht giebt ein ungefähres Bild von der Dauer der einzelnen Operationen der eigentlichen Verbrennung:

Vom Beginn des Anwärmens des Magnesits bis zum Eintritt einer lebhaften Kohlensäureentwicklung vergehen 10 Minuten. Die erste Prüfung darauf, ob noch Luft im Rohre vorhanden, erfolgt nach weiteren 15 Minuten; Dauer der verschiedenen Prüfungen 5 Minuten. Vom Anwärmen der vorderen CuO-Schicht samt Spirale und der hinteren CuO-Schicht bis zum Erhitzen auf dunkle Rotglut vergehen 15 Minuten. Die eigentliche Verbrennung der Substanz erfordert 30 Minuten. Zur Verdrängung der letzten Stickstoffmenge aus der Röhre durch Erhitzen des Magnesits sind 10 Minuten erforderlich. In Summa: 1 Stunde 25 Minuten.

Diese Zeitangaben sind natürlich nur als annähernde anzusehen, indem sie von der Güte des Ofens, von der Natur der zu verbrennenden Substanz, vom Geschick des Experimentators und noch von anderen Faktoren abhängig sind.

Nachträgliche Operationen: Nachdem die Röhre erkaltet ist,

nimmt man die Kupferspirale heraus und schüttet das gesamte Kupferoxyd in ein Sieb, mit Hilfe dessen man das grobe vom feinen trennt. Das Kupferoxyd kann beliebig oft zu weiteren Analysen benutzt werden, nachdem man es durch Glühen im Nickeltiegel wieder oxydiert hat. Ebenfalls ist das Rohr, wenn dasselbe sich nicht etwa infolge zu starken Erhitzens gekrümmt hat, noch mehrfach zu verwenden. Der geglühte Magnesit hingegen ist unbrauchbar geworden.

Die noch im Absorptionsapparat befindliche Kalilauge, welche noch ein zweites Mal benutzt werden kann, giesse man in ein Gefäss, welches man verschliesst, und spüle dann den ersteren mehrfach mit Wasser aus, damit die Kalilauge die Kautschukschläuche nicht zerfrisst.

Allgemeine Bemerkungen: Die im obigen beschriebene Art einer Stickstoffanalyse nach DUMAS ist verschiedener Modifikationen fähig, die jedoch nicht den Kern der Methode treffen. So wird es von manchen Seiten vorgezogen, die Kohlensäure nicht durch Erhitzen von Magnesit, sondern von doppelkohlensaurem Natron oder Mangankarbonat darzustellen. Auch wendet man wohl ein beiderseitig offenes Rohr an, durch welches man von der einen verengten Seite Kohlensäure aus einem KIPP'schen Apparate leitet. Ferner kann man das Mischen der Substanz mit feinem Kupferoxyd in der Röhre selbst vornehmen. Anstatt den oben benutzten ungetheilten SCHIFF'schen Absorptionsapparat zu verwenden, bedient man sich eines solchen mit getheiltem Rohr, in dem man sofort ohne Überfüllen das Gasvolumen ablesen kann; eine Modifikation, die an dem Übelstande leidet, dass man die Tension der Kalilauge nicht genau kennt und demnach etwas willkürliche Korrekturen anbringen muss. Wie erwähnt, berühren all diese Abänderungen jedoch nicht das Wesen des Verfahrens.

Quantitative Bestimmung von C und H nach Liebig.

Das Wesen der Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Menge der Substanz mit Kupferoxyd vollkommen verbrennt und die Verbrennungsprodukte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, d. i. Kohlensäure und Wasser, wägt.

Zu den Analysen sind erforderlich:

1. ein beiderseitig offenes Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase von 12—15 mm äusserem Durchmesser. Dasselbe sei 10 cm länger als der Verbrennungssofen;
2. 400 g grobes und 50 g feines Kupferoxyd, welches, wie bei der Stickstoffbestimmung angegeben, aufbewahrt wird. Man halte das einerseits für die N-Bestimmung, andererseits für die C,H-Bestimmung verwandte Kupferoxyd stets gesondert voneinander;
3. ein **U**-förmig gebogenes und ein gerades Chlorcalciumrohr;
4. ein Kaliapparat (am zweckmässigsten nach GEISSLER);
5. ein Trockenapparat für Luft resp. Sauerstoff;
6. zwei einfach durchbohrte Kautschukstopfen, welche in die Öffnungen des Verbrennungsrohres passen;
7. ein Glasrohr mit Hahn;
8. zwei Kupferspiralen von 10 resp. 12—15 cm Länge, sowie zwei kurze von 1—2 cm Länge;
9. ein guter Gummischlauch von 20 cm Länge sowie 6 Stück 2 cm lange Gummischlauchstückchen (dickwandig und ohne Naht);
10. ein Porzellan- und ein Kupfer-Schiffchen;
11. ein Schraubenquetschhahn;
12. zwei Asbestplatten zum Schutze der Pfropfen.

Vorbereitungen zur Analyse: Man rundet zunächst durch vorsichtiges Erhitzen in einer Gebläseflamme die scharfen Kanten der Verbrennungsröhre ab, spült nach dem Erkalten das Rohr mehrfach mit Wasser aus, lässt abtropfen und trocknet dann nach einer der auf Seite 78 angegebenen Methoden.

Das grobe Kupferoxyd braucht nicht wie bei der N-Bestimmung zuvor im Nickeltiegel ausgeglüht zu werden; vielmehr geschieht dies später in der Röhre selbst. Erfordert es die Natur der zu verbrennenden Substanz, dass man diese mit feinem Kupferoxyd mischt, so glüht man letzteres in einem Porzellantiegel über einer Bunsenflamme eine Viertelstunde lang aus und lässt es im Exsiccator erkalten.

Das zur Absorption des Wassers dienende **U**-förmige Chlorcalciumrohr (Fig. 52) wird mit gekörntem Chlorcalcium, welches man durch Absieben von feinem Pulver befreit hat, nicht aber mit geschmolzenem gefüllt. Um das Herausfallen des Chlorcalciums zu

verhüten, schliesst man das Rohr auf beiden Seiten durch einen lockeren Wattedropfen ab. Der offene Schenkel wird durch einen Kautschukstopfen oder einen guten Kork, in welchem sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr befindet, verschlossen. Den Korkstopfen überzieht man mit einer dünnen Schicht von Siegelack. Sehr zweckmässig sind auch Chlorcalciumröhren, bei denen der offene Schenkel länger als der andere ist und bei denen man jenen nach dem Füllen der Röhre vor dem Gebläse abschmelzen kann. In diesem Falle schliesse man das Chlorcalcium im offenen Schenkel nicht durch einen Pfropfen aus Watte, sondern aus Asbest oder Glaswolle ab. Damit man das Rohr beim Wägen aufhängen kann, versieht man es mit einem Platindraht, der ein Öhr besitzt. Da das Chlorcalcium oft basische Chloride enthält und infolgedessen nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure absorbiert, wodurch natürlich Analysenfehler bedingt werden, so leitet man vor der erstmaligen Benutzung ca. 2 Stunden einen Strom von trockener Kohlensäure durch das Rohr und verdrängt diese dann wieder dadurch, dass man mit Hilfe der Saugpumpe $\frac{1}{2}$ Stunde lang trockene Luft hindurchsaugt. Das Chlorcalciumrohr wird beiderseitig durch 2 cm lange dickwandige Gummischlauchstückchen, in denen $1\frac{1}{2}$ cm lange, an den Enden rundgeschmolzene Glasstäbchen sich befinden, verschlossen. Es kann bei weiteren Analysen so oft benutzt werden, bis das Chlorcalcium zu zerfliessen anfängt. Das gerade Chlorcalciumrohr wird in der gleichen Weise gefüllt. Das Durchleiten von Kohlensäure ist jedoch bei diesem nicht erforderlich.

Der in Figur 50 abgebildete Kaliapparat wird in seinen unteren drei Gefässen zu drei Vierteln mit Kalilauge (2 Teile festes KOH auf 3 Teile Wasser) gefüllt.

Das Füllen geschieht in der folgenden Weise: Man entfernt von dem Apparate das zur Aufnahme des festen Kalis bestimmte horizontale Rohr und verbindet das hierdurch freigelegte Glasrohr mit einem Kautschukschlauche.

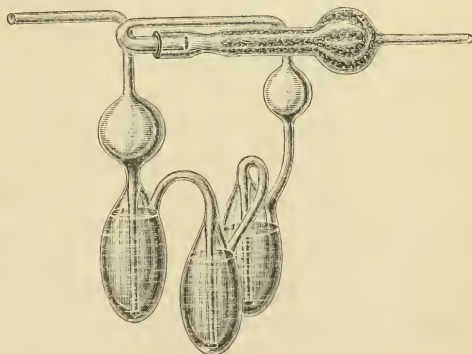


Fig. 50.

Man taucht dann die in der Zeichnung auf der linken Seite befindliche Zuleitungsröhre in die Kalilauge ein, welche sich in einer flachen Schale befindet, und saugt nun mit Hilfe des Schlauches die drei unteren Kugeln zu drei Vierteln mit jener voll. Es ist hierbei darauf acht zu geben, dass man die Lauge nicht etwa durch zu heftiges Saugen in den Mund bekommt. Man kann dies dadurch verhindern, dass man zwischen Mund und Kaliapparat eine leere Waschflasche schaltet oder dass man das Saugen mit Hilfe der Saugpumpe ausführt, wobei der Wasserhahn jedoch nur ein wenig zu öffnen ist. Nach dem Füllen reinigt man das Rohr, welches in die Kalilauge eintauchte, indem man es mehrfach mit Stückchen zusammengerollten Filtrierpapiere auswischt. Das vor dem Füllen abgenommene horizontale Kalirohr wird, nachdem man zuvor etwas Glaswolle oder Asbest vor die Öffnung gelegt hat, zur Hälfte (nach aussen [rechts] zu) mit groben Stücken von Natronkalk, zur anderen Hälfte (nach innen zu) mit erbsengrossen Stücken festen Kalis gefüllt, welche man wiederum durch etwas Glaswolle oder Asbest abschliesst. Der gefüllte Apparat wird wie das Chlorcalciumrohr verschlossen. Beim Arbeiten mit dem GEISSLER'schen Kaliapparate denke man stets an dessen leichte Zerbrechlichkeit und beachte die Regel, bei allen Operationen möglichst kurze Hebelarme zu machen. Verschliesst man den Apparat z. B. durch einen Kautschukschlauch, so fasse man ihn nicht etwa bei den Kugeln an, sondern dicht hinter der Stelle, über welche man den Schlauch ziehen will. Ist der Kaliapparat bei zwei Analysen benutzt worden, so fülle man ihn von neuem mit Kalilauge.

Die längere der beiden Spiralen, die sogen. Kupferoxydspirale, braucht vor der Verbrennung nicht reduziert zu werden, vielmehr unterwirft man sie, wie später gezeigt werden wird, im Rohre selbst einer Oxydation. Um sie bequem aus der Röhre herausziehen zu können, bringt man entweder an dem einen Ende ein Ohr aus Kupferdraht an, welchen man in den Maschen des Netzes befestigt, oder man schiebt durch die ganze Spirale einen nicht zu dünnen Kupferdraht, welcher auf der einen Seite in ein Ohr ausläuft, während man das andere Ende nach dem Durchstechen rechtwinklig umbiegt. Die kürzere Spirale, welche bei der Verbrennung N-haltiger Substanzen zur Reduktion der Oxyde des Stickstoffes dient, wird zunächst wie auf Seite 79 beschrieben reduziert. Um die der Spirale anhaftenden organischen

Substanzen, wie Methylalkohol oder Oxydationsprodukte desselben, zu entfernen, bringt man die Spirale nach dem Erkalten in eine 20 cm lange Glasröhre, deren eines Ende verengt ist, leitet trockene Kohlensäure hindurch, erhitzt, sobald die Luft verdrängt ist, einige Minuten mit einem Bunsenbrenner und lässt im Kohlensäureströme erkalten. Zur Entfernung mechanisch anhaftender Kohlensäure legt man die Spirale in einen Vakuumexsiccator, welchen man evakuiert. Ist man nicht im Besitze eines solchen, so wendet man einen gewöhnlichen Exsiccator an, in den man eine kleine Schale mit Stücken festen Kalis oder ungelöschtem Kalk stellt.

Zum Trocknen des Sauerstoffs resp. der Luft wendet man einen Apparat an, welcher aus zwei Waschflaschen und zwei U-förmigen Glasröhren besteht, die auf einem Holzgestell montiert sind. Die Gase passieren zunächst eine Waschflasche, welche mit Kalilauge (1 : 1) beschickt ist, dann ein mit Natronkalk gefülltes Rohr, darauf eine mit gekörntem Chlorcalcium gefüllte Röhre und schliesslich eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche.

Die Schenkel der Hahnröhre schmelze man vor dem Gebläse unter schwacher Verengung der Enden derart ab, dass auf jeder Seite des Hahnes ein 5 cm langes Glasrohr sich befindet.

Füllen der Röhre: Handelt es sich im einfachsten Falle um die Verbrennung einer N-freien Substanz, so wird die Röhre, unter der Annahme, dass der Verbrennungsofen eine Flammenlänge von 75 cm besitzt, in der folgenden Weise gefüllt: Man schiebt ein kurzes Kupferrollchen (1—2 cm lang), welches im Rohr nicht leicht beweglich sein darf, sondern etwas federn muss, 5 cm tief in die Röhre hinein und füllt dann von der entgegengesetzten Seite des Rohres eine 45 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd ein, welche auch auf ihrem oberen Ende durch eine kleine federnde Kupferspirale abgeschlossen wird. In das darauf horizontal gelegte Rohr schiebt man dann die Kupferoxydschicht so weit hinein, dass das der Öffnung des Rohres benachbarte Ohr von der Mündung 5 cm entfernt ist (Fig. 51).

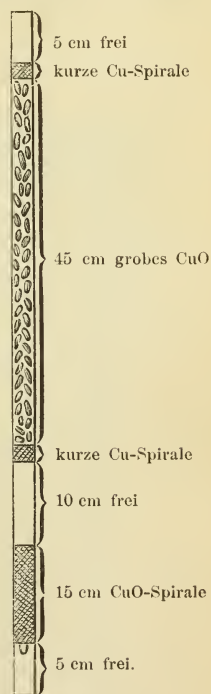


Fig. 51.

Ausglühen des Kupferoxydes: Die gefüllte Röhre wird nun auf den Verbrennungsofen gelegt, die der Kupferoxydspirale benachbarte Öffnung durch einen Kautschukpfropfen, in welchem sich das Hahnrohr befindet, geschlossen und letzteres durch einen Schlauch, über welchen man einen Schraubenquetschhahn geschoben hat, mit dem Gastrockenapparat verbunden. Das andere Ende der Röhre bleibt zunächst noch geöffnet. Während man nun durch das Rohr einen langsamen Sauerstoffstrom, dessen einzelne Blasen man zählen kann, hindurchleitet (man öffne den Glashahn ganz und reguliere den Strom mit Hilfe des Quetschhahnes), erhitzt man das Rohr gleichzeitig seiner ganzen Länge nach zunächst mit möglichst kleinen Flammen, welche man allmählich vergrößert, bis schliesslich bei bedeckten Kacheln das Kupferoxyd eben auf beginnende dunkle Rotglut erhitzt ist. Es pflegt sich hierbei zu Beginn des Erhitzens in dem vorderen kalten Teile der Röhre Wasser niederzuschlagen, welches mit Hilfe eines mit Filtrierpapier umwickelten Glasstabes entfernt wird. Ist dies nicht mehr der Fall, so verschliesst man die Öffnung durch einen Kautschukpfropfen, in dem sich das gerade Chlorcalciumrohr befindet. Nachdem man ca. 20—30 Minuten erhitzt hat, dreht man die Flammen unter der Kupferoxydspirale, unter dem darauf folgenden leeren Teil der Röhre sowie unter einer auf diesen folgenden 5 cm langen Schicht des Kupferoxydes aus, indem man gleichzeitig den Gasstrom abstellt.

Wägen der Absorptionsapparate und der Substanz: Während der hintere Teil der Röhre erkaltet, wägt man das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat sowie die Substanz. Die Absorptionsapparate werden, nachdem man sie mit einem sauberen, nicht fasernden Tuche abgewischt hat, ohne die Verschlüsse, d. h. ohne Kautschukschlauch und Glasstab, gewogen. Nach beendeter Wägung verschliesst man sie sofort wieder. Die Substanz wird, falls sie fest ist, in einem Porzellanschiffchen, welches man zuvor ausgeglüht hat und welches im Exsiccator erkaltet ist, abgewogen. Man wägt das Schiffchen zunächst leer, füllt dann 0,15 bis 0,2 g Substanz ein, wägt von neuem und stellt es auf einen entsprechend ausgeschnittenen Kork, den man mit Stanniol überzogen hat, in den Exsiccator.

Verbrennung: Ist der hintere Teil des Verbrennungsrohres erkaltet, so zieht man mit Hilfe eines hakenförmig umgebogenen Glasstabes oder Drahtes die Kupferoxydspirale aus dem Rohr

heraus, schiebt dann vorsichtig das Porzellanschiffchen in letzteres bis an das grobe Kupferoxyd hinein, wobei man darauf achte, dass das Schiffchen nicht umfällt, und lässt schliesslich wieder die Kupferoxydspirale folgen. Man verschliesst dann durch das Hahnrohr, dessen Hahn geschlossen sei. An Stelle des geraden Chlorcalciumrohres verbindet man jetzt das gewogene U-förmige Rohr mit der Röhre, wobei die leere Kugel desselben, welche zur Kondensation der Hauptmenge des Wassers bestimmt ist, der Verbrennungsröhre am nächsten sei; das Chlorcalciumrohr verbindet man dann mit Hilfe eines kurzen Kautschukschlauches mit dem Kaliapparate und die Kaliröhre des letzteren in der gleichen Weise mit dem geraden Chlorcalciumrohr (Fig. 52). Das Verbinden der Apparate kann man sich dadurch erleichtern, dass man durch die Verbindungsschläuche einige Male mit dem Munde hindurchbläst. Man achte besonders darauf, dass die Verbindung zwischen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat eine gute ist, da hier sehr häufig die Fehlerquelle bei nicht stimmenden Analysen liegt. Man nehme einen dickwandigen, vor allem nahtlosen Schlauch und lasse in ihm Glas an Glas stossen. Will man ganz sicher gehen, so lege man um denselben zwei Ligaturen aus dünnem Kupferdraht. Eine Prüfung des Apparates auf

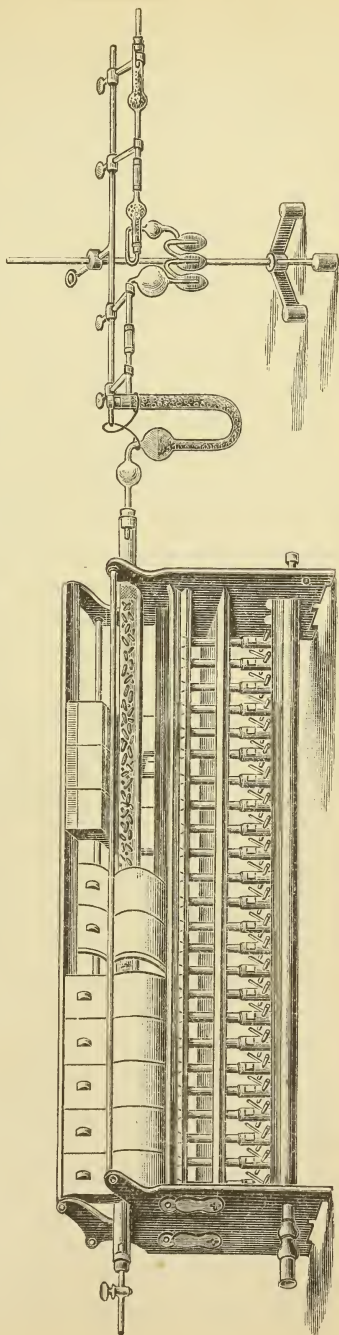


Fig. 52.

seine Dichtigkeit hin ist bei der Verbrennung im offenen Rohre nicht sicher auszuführen, da einerseits die Erhitzung keine konstante ist und andererseits infolge der Reibung der Flüssigkeit in den engen Röhren des Kaliapparates Undichtigkeiten zuweilen unerkannt bleiben. Die die Röhre verschliessenden Kautschukpfropfen kann man vor dem Anbrennen schützen, indem man dicht an Ofen über die herausragenden Enden des Rohres Asbestplatten, welche entsprechend ausgeschnitten sind, schiebt. Nachdem man den Schraubenquetschhahn geschlossen, den Glashahn dagegen geöffnet hat, bewirkt man durch gelindes Wiederöffnen des ersteren, dass ein schwacher Sauerstoffstrom (in der Sekunde zwei Blasen) in das Rohr tritt. Man zündet dann zunächst unter der Kupferoxydspirale kleine Flammen an, die man nach einiger Zeit allmählich vergrössert, bis schliesslich die Spirale auf dunkle Rotglut erhitzt ist. Ist dies der Fall, so zündet man auch allmählich die unter dem nichterhitzten Teile des Kupferoxydes befindlichen Flammen an, wobei jedoch ebenso wie vorher darauf zu achten ist, dass die in der Nähe des Schiffchens befindlichen Flammen nicht zu gross brennen. Jetzt folgt der schwierigste Teil der Analyse, von dem das Gelingen im wesentlichen abhängig ist, nämlich das allmähliche Erhitzen der Substanz, welches in der gleichen Weise, wie bei der N-Bestimmung angegeben, ausgeführt wird. Man erhitze zunächst mit einer einzigen kleinen Flamme, vergrössere diese allmählich oder zünde weitere Flammen an, dann bedecke man von einer Seite und schliesslich von beiden Seiten mit Kacheln, bis man schliesslich mit vollen Flammen erhitzt. Bei leicht flüchtigen Substanzen erhitze man zu Beginn nicht gleich durch eine Flamme, sondern bedecke den Teil der Röhre, in dem sich das Schiffchen befindet, mit einer oder mehreren heissen Kacheln, die man dem vorderen, hoch erhitzten Teile des Ofens entnimmt. Gerade dieser schwierigste Teil der Analyse ist so zahlreicher Modifikationen fähig, dass man keine allgemein gültigen Anweisungen darüber geben kann. Als Regel gelte nur, dass die den Kaliapparat passierenden Gasblasen in möglichst langsamem Tempo einander folgen. Wird dasselbe zu lebhaft, so mässige man das Erhitzen der Substanz. — Sollte sich während der Verbrennung im hinteren kalten Teile der Röhre oder in dem Hahnrohr Wasser kondensieren, wie dies stets im vorderen Teile der Fall ist, so entfernt man dies durch Darunterhalten einer heissen Kachel oder durch

Erhitzen mit einer kleinen Flamme. — Ist auch das Schiffchen einige Zeit mit vollen Flammen erhitzt worden, so ist die Verbrennung als beendet anzusehen. Um die in der Röhre noch vorhandenen letzten Anteile von Kohlensäure und Wasser in die Absorptionsapparate überzutreiben, leitet man noch so lange einen etwas lebhafteren Sauerstoffstrom durch das Rohr, bis ein vor die Öffnung des geraden Chlorcalciumrohres gehaltener glimmender Holzspahn sich entzündet. Während dieser Zeit treibt man auch das sich meistens im vorderen kalten Teil der Röhre kondensierende Wasser, wie soeben beschrieben, in das Chlorcalciumrohr über. Ist dies beendet, so zieht man den vorderen Kautschukpfropfen aus dem Verbrennungsrohr heraus, wobei man beachte, dass das in dem Chlorcalciumrohr befindliche Wasser nicht ausfließt, und saugt nun zur Verdrängung des Sauerstoffes mit Hilfe des Mundes oder der Saugpumpe 1 bis 2 Minuten einen langsamen Luftstrom, den man nicht zu trocken braucht, durch die Absorptionsapparate. Man nimmt dann die Apparate auseinander, verschliesst sie wie oben, lässt sie $\frac{1}{2}$ Stunde im Wägezimmer stehen und wägt sie dann. Aus der Differenz lässt sich der Prozentgehalt an C und H nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$\text{Prozente C} = \frac{\text{gefundene CO}_2 \times 300}{\text{Substanz} \times 11}$$

$$\text{Prozente H} = \frac{\text{gefundenes H}_2\text{O} \times 100}{\text{Substanz} \times 9.}$$

Modifikationen der Methode: Statt im Sauerstoffstrome kann man in vielen Fällen mit gleichem Erfolge das Ausglühen des Kupferoxydes sowie die Verbrennung im Luftstrome ausführen; bei schwer verbrennlichen Substanzen ist es dann jedoch erforderlich, dass man gegen Ende der Verbrennung wenigstens einige Zeit Sauerstoff durch die Röhre leitet. Sobald dieser sich bei seinem Austritt aus dem geraden Chlorcalciumrohre durch die Entflammung eines glimmenden Hölzchens zu erkennen giebt, ist die Verbrennung beendet. Man kann die Verbrennung ferner ohne dass gleich von Beginn an ein Luft- oder Sauerstoffstrom durch das Rohr geleitet wird, bei geschlossenem Glashahne ausführen. Sobald die Substanz in diesem Falle einige Zeit mit vollen Flammen erhitzt ist, leitet man unter Öffnen des Glashahnes zum Schluss noch einige Zeit Luft oder Sauerstoff durch die Röhre. Sehr schwer verbrennliche Substanzen kann man auch

im Kupferschiffchen mit feinem Kupferoxyd mischen (siehe unten) und dann in der gleichen Weise im Sauerstoffstrome verbrennen.

Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen: Da man bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen zur Reduktion der Oxyde des Stickstoffs eine reduzierte Kupferspirale anwenden muss, so wird das Verbrennungsrohr in diesem Falle etwas anders beschickt. Das erste Kupferröllchen schiebt man nicht 5 cm, sondern 15 cm tief in die Röhre hinein, damit vorn Platz für die reduzierte Spirale vorhanden ist. Man füllt infolgedessen auch nicht eine Schicht von 45 cm, sondern nur von 35 cm grobem Kupferoxyd in die Röhre ein. Bezüglich der Kupferoxydspirale tritt keine Veränderung ein. Auch das Ausglühen des Kupferoxydes erfolgt genau wie oben, in diesem Falle jedoch im Luftstrome. Will man durchaus das Ausglühen im Sauerstoffstrome vornehmen, so verdränge man nach Beendigung desselben den Sauerstoff durch Luft. Die ferneren Operationen sind ebenfalls die gleichen wie oben, nur schiebe man, ehe man die Absorptionsapparate mit der Röhre verbindet, die reduzierte Kupferspirale in letztere. Damit das Kupfer sich nicht oxydiert, führt man die eigentliche Verbrennung bei geschlossenem Glashahne aus und leitet erst am Ende Sauerstoff durch die Röhre. Sobald man mit dem Einleiten des Sauerstoffes beginnt, dreht man die Flamme unter der reduzierten Kupferspirale aus. Das Durchleiten erfolgt so lange, bis sich der Sauerstoff, wie vorher beschrieben, am Ende des Apparates zu erkennen giebt. — Bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Substanzen, welche beim Erhitzen schwer verbrennliche stickstoffhaltige Kohle hinterlassen, ist es erforderlich, diese mit feinem Kupferoxyd gemischt zu verbrennen. Da die Porzellanschiffchen meistens nicht die genügende Menge von diesem zu fassen vermögen, so bedient man sich in diesem Falle eines 8 cm langen, aus Kupferblech hergestellten Schiffchens, welches so breit sein muss, dass es eben noch in das Verbrennungsrohr hineinpasst. Dasselbe wird in folgender Weise gefüllt: Nachdem man es zuvor ausgeglüht hat, stellt man es auf ein Stück schwarzes Glanzpapier und füllt es zur Hälfte mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem feinem Kupferoxyd an. Man schüttet dann vorsichtig die wie bei der N-Bestimmung in einem Wägegläschen abgewogene Substanz darauf, überschichtet wieder mit feinem Kupferoxyd, bis das Schiffchen zu drei Vierteln gefüllt ist und mischt nun durch vorsichtiges Rühren mit einem dicken Platindrähte beide gut

durcheinander. Sollte etwas von der Mischung auf das Glanzpapier fallen, so bringt man das Verschüttete mit Hilfe einer Feder oder eines Pinsels in das Schiffchen zurück. Die Verbrennung erfolgt bei geschlossenem Hahn. Erst am Ende leitet man Sauerstoff durch das Rohr.

Verbrennung schwefel- und halogenhaltiger Substanzen: Schwefelhaltige Substanzen kann man nicht in der beschriebenen Weise mit Kupferoxyd verbrennen, da das sich bildende Kupfersulfat bei Glühhitze schweflige Säure abgibt, welche gleichzeitig mit der Kohlensäure in dem Kaliapparat absorbiert werden würde, wodurch dann ein zu hoher C-Gehalt sich ergäbe. Man führt in diesem Falle die Oxydation durch gekörntes Bleichromat aus. Die Füllung der beiderseitig offenen Röhre ist die gleiche wie oben beschrieben: Kupferoxydspirale, leerer Raum für das Schiffchen, lange Schicht von Bleichromat. Auch das Ausglühen im Sauerstoffstrom etc. erfolgt wie oben. Nur zwei Punkte sind hier zu beachten: 1) erhitzte man das Bleichromat nicht so stark wie das Kupferoxyd, da es sonst am Glase anschmilzt, und 2) erhitzte man den vordersten Teil des Bleichromates (etwa eine Schicht von drei Flammen), welcher dem Chlorcalciumrohr benachbart ist, nur sehr schwach, da auch Bleisulfat nicht vollkommen glühbeständig ist. Die Substanz vermische man im Kupferschiffchen mit gepulvertem, ausgeglühtem Bleichromat.

Halogenhaltige Substanzen kann man in normaler Weise mit Kupferoxyd verbrennen; da die Halogenkupferverbindungen jedoch zum Teil flüchtig sind, zum Teil beim Glühen ihr Halogen abgeben, so muss man in diesem Falle eine Silberspirale einschieben, welche die Halogene zurückhält. Das Füllen der Röhre geschieht in der gleichen Weise wie bei der Verbrennung N-haltiger Körper; nur wendet man an Stelle der reduzierten Kupferspirale eine solche von Silber an. Zweckmässiger ist es jedoch, die Verbrennung mit Bleichromat auszuführen, in welchem Falle man keiner Silberspirale bedarf. Da die Halogenbleiverbindungen bei Glühhitze etwas flüchtig sind, so erhitzte man auch hier wie oben den vorderen Teil des Bleichromates nur schwach. Bezüglich des Bleichromates beachte man, dass dieses nicht wie das stets wieder regenerierte CuO beliebig oft von neuem benutzt werden kann, da es nämlich auch beim Glühen im Sauerstoffstrom den abgegebenen Sauerstoff nicht wieder aufnimmt.

Verbrennung von Flüssigkeiten: Handelt es sich um die Ver-

brennung einer Flüssigkeit, so kann man diese, falls sie sehr schwer flüchtig ist, wie einen festen Körper direkt im Porzellanschiffchen abwägen. Mittelschwer flüchtige Substanzen wägt man in einem Glasröhrchen, welches durch einen Glasstöpsel lose verschlossen ist, ab (vergl. Fig. 46). Um dieses in die Röhre einzuführen, legt man es in das Porzellanschiffchen, wobei die Öffnung des Röhrchens nach oben gerichtet sein muss. Man prüfe zuvor, ob das mit dem leeren Röhrchen beschickte Schiffchen in das Verbrennungsrohr hineinpasst. Sehr leicht flüchtige Substanzen werden in kleinen Kugelröhrchen (Fig. 53), welche man nach dem Füllen zuschmilzt, abgewogen. Das Füllen geschieht in der Weise, dass man das zuvor leer gewogene Gefäss über einer Flamme schwach erwärmt und dann mit der offenen Spitze in die zu analysierende Flüssigkeit eintaucht. Beim Abkühlen wird dann Flüssigkeit in die Kugel gezogen. Genügt die beim ersten Male eingetretene Menge nicht, so wiederholt man die Operation noch ein zweites



Fig. 53.

Mal. Ehe man zuschmilzt, achte man darauf, dass in der Kapillare sich keine Flüssigkeit befindet; ist dies der Fall, so entferne man sie durch Erhitzen. Man schmilzt dann zu und wägt Röhrchen + Substanz, wobei wiederum darauf acht zu geben ist, dass nicht infolge zu heftiger Bewegungen Flüssigkeit in die Kapillare tritt. Will man zur Verbrennung schreiten, so schneidet man durch einen Feilstrich das äusserste Ende der Kapillare ab, wobei man das Kugelröhrchen nicht an der Kugel, sondern an der Kapillare anfasst, und legt es dann in ein Schiffchen, wobei das offene Ende wie vorher gegen die Kugel erhöht und nach dem vorderen Teil der Röhre zu gerichtet sein muss. Auch in diesem Falle prüfe man vor dem Füllen, ob das mit dem Kugelrohr beschickte Schiffchen in das Verbrennungsrohr hineingeht; eventuell verkürze man die Kapillare.

Berechnung der atomistischen Formel: Um aus den gefundenen Prozentzahlen eine atomistische Formel zu berechnen, verfährt man in folgender Weise: enthält eine Substanz z. B.

$$\begin{array}{r} 48,98 \% \text{ C,} \\ 2,72 \text{ „ H,} \\ 48,3 \text{ „ Cl,} \end{array}$$

so dividiert man die gefundenen Prozentzahlen durch die entsprechenden Atomgewichte. Man erhält dann:

$$48,98 : 12 = 4,08 \text{ C,}$$

$$2,72 : 1 = 2,72 \text{ H,}$$

$$48,3 : 35,5 = 1,36 \text{ Cl.}$$

Die so gefundenen Zahlen dividiert man dann durch die kleinste derselben, in dem gewählten Beispiele also durch 1,36:

$$4,08 : 1,36 = 3 \text{ C,}$$

$$2,72 : 1,36 = 2 \text{ H,}$$

$$1,36 : 1,36 = 1 \text{ Cl.}$$

Die einfachste atomistische Formel ist demnach $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}$.

Sind die bei der letzten Division erhaltenen Ziffern keine ganzen Zahlen, so multipliziert man sie mit der kleinsten Zahl, welche die Brüche in Ganze verwandelt. Hat man z. B. die folgenden Zahlen gefunden: 1,25, 1,75, 0,5, so multipliziert man mit 4, wodurch man erhält 5 : 7 : 2.

Die aus den analytischen Daten sich ergebende einfachste Formel entspricht nicht immer dem wirklichen Molekulargewichte. Vielmehr muss dieses durch eine der bekannten Methoden ermittelt werden, falls sich nicht schon aus der Natur der Reaktion, nach welcher die analysierte Substanz erhalten wurde, die Molekulargrösse ergibt.

Spezieller Teil.

I. Aliphatische Reihe.

I. Reaktion: Ersatz alkoholischer Hydroxylgruppen durch Halogen.

1. Beispiel: Bromäthyl aus Äthylalkohol.¹

Zu 120 g konzentrierter Schwefelsäure, die sich in einem Kolben von ca. 1 Liter Inhalt befindet, lässt man unter fortwährendem Umschütteln 70 g Alkohol (ca. 95 proz.) allmählich

hinzufließen. Nachdem man die warme Mischung durch Eintauchen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, fügt man 120 g fein pulverisiertes Bromkalium (oder Bromnatrium, welches bei der Darstellung von Acetylen als Nebenprodukt erhalten wird) hinzu und unterwirft das Reaktionsgemisch unter Anwendung eines kleinen Sandbades, welches man durch

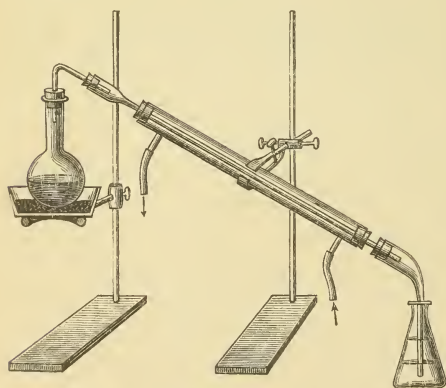


Fig. 54.

eine möglichst grosse Flamme erhitzt, einer nicht zu langsamen Destillation (Fig. 54). Da das Bromäthyl einen sehr niedrigen Siedepunkt besitzt, so wende man hierbei einen möglichst langen Kühler an und lasse einen recht lebhaften Wasserstrom durch denselben laufen. Die Vorlage fülle man vor Beginn der Destillation mit soviel Wasser, in welches man einige Eisstücke wirft, dass das Ende des Vorstosses in dieses eintaucht. Die Reaktion ist beendet, sobald keine in Wasser untersinkenden Öltropfen

¹ J. 1857, 441.

mehr übergehen. Sollte bei der Destillation ein Zurücksteigen des Destillates in den Kühler eintreten, so hilft man diesem Übelstande dadurch ab, dass man die Vorlage so tief stellt, dass das Ende des Vorstosses nur ein wenig in die Flüssigkeit eintaucht, was auch durch seitliches Drehen des Vorstosses erreicht werden kann. Das Destillat, dessen untere Schicht aus Bromäthyl besteht, wird nun in der Vorlage mehrfach mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Sodalösung gewaschen, wobei man den Kolben nicht durch einen Kork verschliesse; dann wird die untere Schicht im Scheidetrichter abgelassen, mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich einer Rektifikation unterworfen, wobei wiederum für gute Kühlung zu sorgen ist. Die Erhitzung nimmt man hierbei nicht mit freier Flamme vor, sondern man taucht die Kugel des Fraktionierkolbens in eine mit Wasser von 60—70° gefüllte Schale ein (vergl. S. 21). Zwischen 35—40° geht das Bromäthyl über, und zwar der Hauptanteil bei 38—39°. — Infolge des niedrigen Siedepunktes muss man bei der Darstellung Sorge tragen, dass das Präparat niemals längere Zeit in einem offenen Gefäss sich befinde; während des Trocknens mit Chlorcalcium z. B. muss das Gefäss durch einen gut schliessenden Kork verschlossen sein. Ferner darf das fertige Präparat vor allem bei Sommertemperatur bis zur weiteren Verarbeitung (vergl. Äthylbenzol) nicht in einem dünnwandigen Kolben, sondern nur in einem dickwandigen Präparatengläse aufbewahrt werden. Ausbeute: 70—80 g.

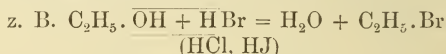
2. Beispiel: Jodäthyl aus Äthylalkohol.¹

In einem Kölbchen von etwa 200 ccm Inhalt übergiesst man 5 g roten Phosphor mit 40 g absolutem Alkohol und fügt dann unter öfterem Umschütteln im Laufe einer Viertelstunde 50 g fein pulverisiertes Jod allmählich hinzu, wobei man von Zeit zu Zeit den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlt. Man setzt dann ein Steigrohr auf den Kolben und überlässt das Reaktionsgemisch, falls man den Versuch am Morgen begonnen hat, bis zum Nachmittag (mindestens vier Stunden), falls man ihn am Nachmittag angestellt, bis zum anderen Tage sich selbst. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man dann noch zwei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und destilliert darauf das Jodäthyl am absteigenden Kühler ab, wobei man zweckmässig den

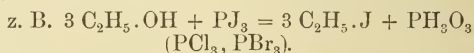
¹ A. 126, 250.

Kolben in das lebhaft siedende Wasser eintaucht und die Destillation durch Anwendung eines Siedefadens erleichtert. Das durch Jod braun gefärbte Destillat wird zur Entfernung des Alkohols mehrfach im Scheidetrichter mit Wasser, dem man schliesslich zur Entfernung des Jods wenige Tropfen Natronlauge hinzufügt, gewaschen; das so farblos erhaltene Öl wird im Scheidetrichter abgelassen, mit wenig gekörntem Chlorcalcium getrocknet und dann rektifiziert. Sollte das Chlorcalcium auf dem Jodäthyl schwimmen, so giesst man letzteres durch einen Trichter, in dessen Spitze sich etwas Asbest oder Glaswolle befindet, in den Fraktionierkolben hinein. Der Siedepunkt des Jodäthyls liegt bei 72°. Ausbeute: ca. 50 g.

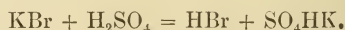
Die beiden Reaktionen sind Spezialfälle einer allgemein gültigen Reaktion, nämlich des Ersatzes einer alkoholischen Hydroxylgruppe durch ein Halogenatom. Ein solcher lässt sich in zweierlei Weise ausführen, indem man, wie bei der Darstellung des Bromäthyls 1) auf Alkohole Halogenwasserstoffsäuren einwirken lässt



oder indem man, wie bei der Gewinnung des Jodäthyls 2) auf Alkohole die Halogenverbindungen des Phosphors einwirken lässt,

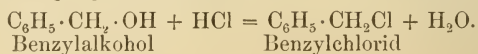


1) Die erste Reaktion gelingt am leichtesten mit Jodwasserstoff, indem in vielen Fällen blosses Sättigen mit der gasförmigen Säure zur Herbeiführung der Reaktion genügt. Bromwasserstoff reagiert schwieriger und ist hier vielfach ein Erhitzen des mit dieser Säure gesättigten Alkoholes im zugeschmolzenen Rohr erforderlich. Die oben ausgeführte Darstellung des Bromäthyls stellt einen sehr leicht verlaufenden Fall dieser Reaktion dar. An Stelle des fertigen Bromwasserstoffes kann man in manchen Fällen, wie oben beim Bromäthyl, eine Mischung von Bromkalium und Schwefelsäure, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff liefert, anwenden:



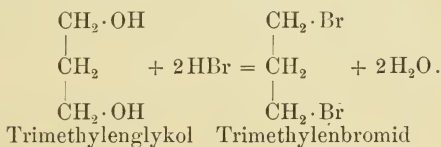
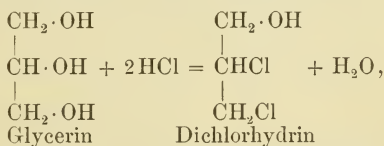
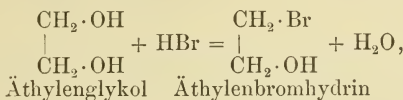
Salzsäure reagiert am schwierigsten und ist es hier erforderlich, wie z. B. bei der Gewinnung des Chlormethyls und Chloräthyls, ein wasserentziehendes Mittel, am besten Chlorzink, anzuwenden oder wie bei den höhermolekularen Alkoholen im geschlossenen Gefäss unter Druck zu erhitzen.

Nicht nur aliphatische, sondern auch aromatische Alkohole sind dieser Reaktion zugänglich; z. B.:

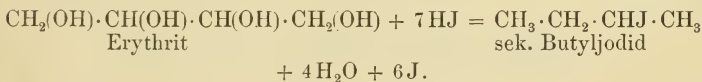
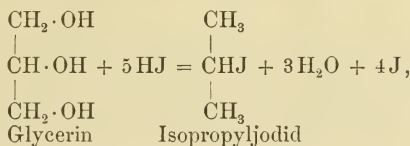


Es gelingt jedoch nicht, Phenolhydroxylgruppen durch Einwirkung von Halogenwasserstoff gegen Halogen auszutauschen.

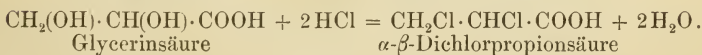
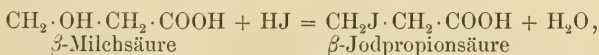
Auch mit zwei- und mehrwertigen Alkoholen lässt sich die Reaktion, wenigstens unter Anwendung von HCl und HBr, ausführen, nur hängt es in diesen Fällen von den Versuchsbedingungen wie Quantität des Halogenwasserstoffes, Temperatur u. s. w. ab, wie viele Hydroxylgruppen durch Halogen ersetzt werden; z. B.:



Jodwasserstoff wirkt infolge seiner reduzierenden Eigenschaften in anderer Weise auf mehratomige Alkohole ein. Es wird nämlich nur eine einzige, und zwar mittelständige Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt, während an Stelle der übrigen Wasserstoffatome treten, z. B.:

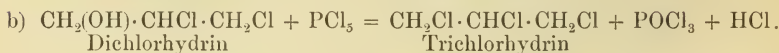
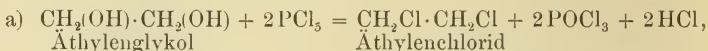


Auch mit Derivaten von Alkoholen, z. B. Alkoholsäuren, lässt sich die erste Reaktion ausführen:

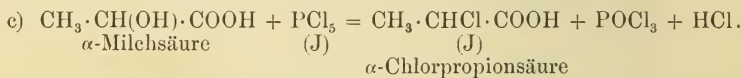


2) Die zweite Reaktion verläuft bei weitem energischer als die erste, besonders wenn man fertigen Halogenphosphor anwendet. Dies ist jedoch, wenigstens beim Ersatz durch Brom und Jod, nicht immer erforderlich; vielmehr verfährt man in vielen Fällen so, dass man jenen erst in der Reaktion erzeugt, indem man zu der Mischung von Alkohol

und rotem Phosphor entweder aus einem Scheidetrichter Brom tropfen lässt oder wie oben fein pulverisiertes Jod hinzufügt. Auch diese Reaktion lässt sich wie die erste auf mehrwertige, sowie substituierte Alkohole anwenden, z. B.:



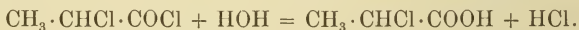
Dieses Beispiel illustriert die energischere Wirkung des Halogenphosphors gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren, indem es so gelingt, auch die dritte Hydroxylgruppe des Glycerins durch Chlor zu ersetzen, was durch Einwirkung von Salzsäure nicht zu ermöglichen ist.



In derartigen Fällen tritt jedoch dadurch, dass der Halogenphosphor auch auf die Carboxylgruppe unter Bildung eines Säurechlorides einwirkt, eine Komplikation ein:

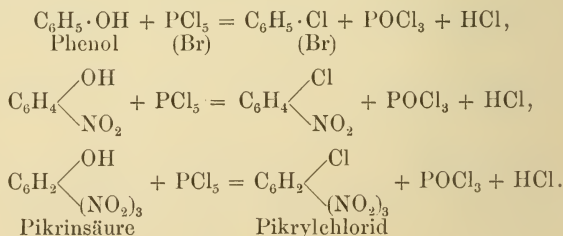


Erst durch Zersetzung des letzteren mit Wasser wird die Säure selbst erhalten:

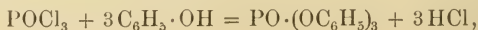


Bezüglich der Einwirkung des Jodphosphors auf mehrwertige Alkohole gilt das gleiche, was oben bei Reaktion I vom Jodwasserstoff gesagt ist.

Die energischere Wirkung des Halogenphosphors giebt sich ferner darin zu erkennen, dass auch die Hydroxylgruppen der Phenole nach dieser Reaktion durch Halogen ersetzt werden können, was, wie oben erwähnt, durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren nicht gelingt, z. B.:



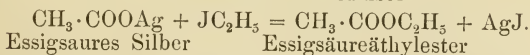
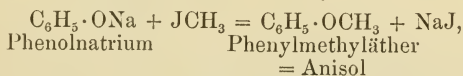
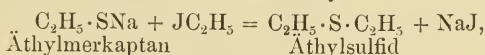
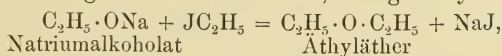
Die Ausbeuten sind in derartigen Fällen jedoch vielfach wenig befriedigende. Es hat dies seinen Grund darin, dass das Phosphoroxychlorid auf das noch nicht umgesetzte Phenol unter Bildung von Phosphorsäureestern einwirkt, z. B.:



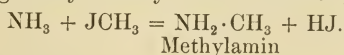
wodurch ein grosser Teil des Phenols der eigentlichen Reaktion entzogen wird.

Die Monohalogenalkyle $C_nH_{(2n+1)}Cl(Br, J)$ sind in den meisten Fällen farblose Flüssigkeiten; Ausnahmen bilden das Chlor- und Brommethyl sowie das Chloräthyl, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, ferner die höchstmolekularen Glieder, wie z. B. das Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$, welche halb feste, salbenähnliche Massen darstellen. Die Jodide sind jedoch nur in frisch bereitetem Zustande farblos; bei längerem Aufbewahren, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, tritt eine geringe Zersetzung unter Abscheidung von Jod ein, wodurch sich dieselben anfangs schwach rötlich, nach längerer Zeit braunrot färben. Diese Zersetzung kann man verhindern, wenn man dem Jodid etwas fein verteiltes sogen. molekulares Silber hinzufügt. Ein gefärbtes Jodid kann durch Schütteln mit etwas Natronlauge wieder farblos erhalten werden. Die Halogenalkyle mischen sich nicht mit Wasser, wohl aber mit den organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. a. Die Chloride sind leichter als Wasser, die Bromide und Jodide schwerer; letztere haben das höchste spez. Gewicht und zwar nimmt dasselbe bei allen dreien mit dem Halogengehalte von den niedrigeren Gliedern nach den höheren zu ab. Die Chloride haben den niedrigsten Siedepunkt; die entsprechenden Bromide sieden um ca. 25^0 , die Jodide um ca. 50^0 höher als die ersteren.

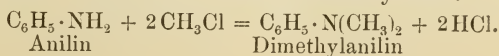
Die Monohalogenalkyle sind äusserst wichtige Reaktive, welche in erster Linie dazu benutzt werden, um Alkylgruppen in andere Moleküle einzuführen, d. h. um Wasserstoffatome durch Alkylgruppen zu ersetzen. Will man z. B. in einem Alkohol, Merkaptan, Phenol oder in einer Säure das Wasserstoffatom der (OH)-, (SH)- oder (COOH)-Gruppe durch einen Alkylrest ersetzen, d. h. einen Äther jener Körper darstellen, so lässt man auf die Natriumverbindungen derselben, bei den Säuren zweckmässiger auf die Silbersalze, Halogenalkyle einwirken; z. B.



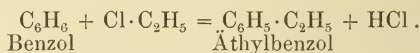
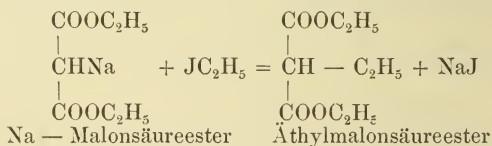
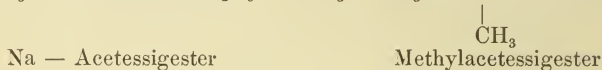
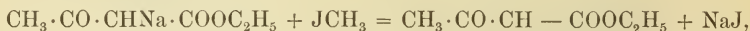
Auch in das Ammoniak sowie in organische Amine kann man mit Hilfe der Halogenalkyle Alkylreste einführen; z. B.



Gleichzeitig bilden sich auch Di- und Trimethylamin.

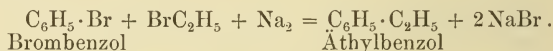


Schliesslich kann man auch mit Hilfe der Halogenalkyle Wasserstoff, welcher mit Kohlenstoff verbunden ist, durch Alkylreste ersetzen. Da hierbei neue Kohlenstoffbindungen gebildet werden, so kann man auf diese Weise von niederen Kohlenstoffreihen zu höheren gelangen. Verschiedene Beispiele dieser Art werden später noch praktisch ausgeführt werden, so dass an dieser Stelle nur einige Gleichungen angeführt sein mögen, z. B.



(bei Gegenwart von AlCl_3)

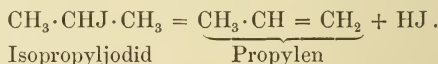
Hierher gehört auch die später noch zu behandelnde FITTIG'sche Synthese, bei welcher allerdings ein Halogenatom durch einen Alkylrest ersetzt wird;



Brombenzol

Äthylbenzol

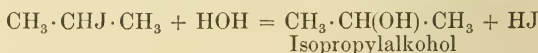
Ferner dienen die Halogenalkyle zur Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Äthylenreihe;



Isopropyljodid

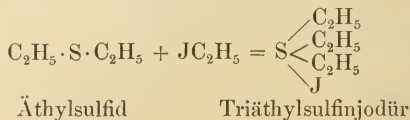
Propylen

In manchen Fällen stellt man auch Alkohole aus den Halogenalkylen dar, z. B.



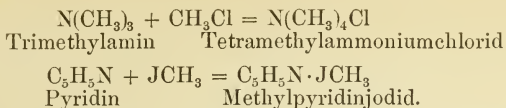
Isopropylalkohol

Diese Reaktion hat natürlich nur da Bedeutung, wo das Halogenalkyl nicht aus dem ihm entsprechenden Alkohol gewonnen wird, wie dies z. B. in dem angeführten Beispiel der Fall ist. Wie oben erwähnt, erhält man ja das Isopropyljodid am einfachsten aus Glycerin und HJ, so dass man auf diese Weise das Glycerin in Isopropylalkohol überführen kann. Halogenalkyle lagern sich schliesslich an andere Körper, wie Sulfide und tertiäre Amine, an:



Äthylsulfid

Triäthylsulfinjodür



Damit sind die vielseitigen Reaktionen der Halogenalkyle jedoch noch nicht erschöpft; es sei nur noch kurz darauf hingewiesen, dass sie auch zur Darstellung der Metallalkyle, z. B. der Zinkalkyle, zur Darstellung der Phosphine und noch vieler anderer Verbindungen angewandt werden.

Schliesslich sei noch auf einen charakteristischen Unterschied der organischen Halogenverbindungen gegenüber den Halogenmetallen der anorganischen Chemie verwiesen. Während z. B. Chlor-, Brom-, resp. Jodkalium mit Silbernitrat momentan derart reagieren, dass ein quantitativer Niederschlag von Chlor-, Brom-, resp. Jodsilber ausfällt, wirkt Silbernitrat in wässriger Lösung auf die meisten organischen Halogenverbindungen nicht ein, so dass man bei diesen das Halogen nicht in der üblichen Weise nachweisen kann.

Versuch: Man versetze wässrige Silbernitratlösung mit einigen Tropfen reinen Bromäthyls. Es findet nicht die mindeste Abscheidung von Bromsilber statt.¹

Man pflegt zu sagen: die Halogenatome haften an einem Kohlenstoffatom fester als an einem Metallatom. Nach den neueren Ansichten erklärt sich dieser Unterschied jedoch in der folgenden Weise: Die Halogenmetalle gehören zu den sogenannten Elektrolyten, d. h. zu den Körpern, welche in wässriger Lösung nicht mehr die ursprünglichen Moleküle, z. B. (KCl) enthalten, sondern welche unter diesen Verhältnissen in ihre Ionen K⁺ und Cl⁻ dissociiert sind. Die organischen Halogenverbindungen, wie z. B. das Bromäthyl sind Nichtelektrolyte, d. h. die Lösungen derselben enthalten noch die ursprünglichen Moleküle. Das Chlorkalium reagiert nach diesen Anschauungen daher mit Silbernitrat, weil keine Trennung des Chlors vom Kalium mehr erforderlich ist, während im Falle des Bromalkyls die Brom-Kohlenstoffbindung erst gelöst werden müsste.

2. Reaktion: Darstellung eines Säurechlorides aus der Säure.

Beispiel: Acetylchlorid aus Essigsäure.²

Zu 100 g Eisessig, welcher sich in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Fraktionierkolben befindet, lässt man unter

¹ Eine merkwürdige Ausnahme bildet das Jodäthyl, welches mit wässrigem Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag beim Umschütteln giebt. Jodmethyl reagiert jedoch nicht mit Silbernitrat.

² A. 87, 63.

Kühlung mit kaltem Wasser aus einem Tropftrichter 80 g Phosphortrichlorid fließen. Man taucht dann die Kugel des Kolbens in eine nicht zu kleine mit Wasser von 40—50° gefüllte Porzellanschale ein und setzt die Erwärmung so lange fort, bis die im Anfang lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung nachgelassen und die vor dem Erwärmen homogene Flüssigkeit sich in zwei Schichten getrennt hat. Um das Acetylchlorid, welches in der oberen, leichteren Schicht enthalten ist, von der schwereren phosphorigen Säure zu trennen, erhitzt man so lange auf einem lebhaft siedenden Wasser-

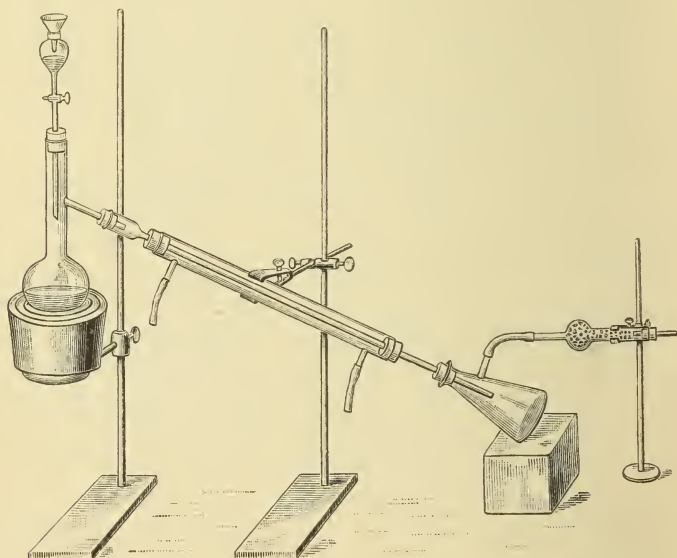


Fig. 55.

bade, bis nichts mehr überdestilliert. Da das Acetylchlorid durch die Feuchtigkeit der Luft sehr leicht zersetzt wird, so darf man in diesem Falle das Destillat nicht in einer offenen Vorlage auffammeln, sondern man muss, wie aus Fig. 55 ersichtlich, das Kühlrohr luftdicht mit einer tubulierten Flasche (Saugflasche) und den Tubus der letzteren mit einem Chlorcalciumrohr verbinden. Zur vollkommenen Reinigung wird das Destillat in dem gleichen Apparate, an dem man nur den jetzt überflüssigen Tropftrichter durch ein Thermometer ersetzt, der Rektifikation unterworfen. (Siedepunkt 55°). Ausbeute 80—90 g.

Um das Hydroxyl einer COOH-Gruppe durch Chlor zu ersetzen, kann man die gleichen Reaktionen benutzen, welche oben für den Ersatz von alkoholischen Hydroxylgruppen durch Halogen angewandt wurden. Lässt man z. B. auf ein Gemisch einer Säure mit Phosphorsäureanhydrid eventuell unter Erwärmen gasförmige Salzsäure einwirken, so bildet sich analog der oben ausgeführten Darstellung des Bromäthyls ein Säurechlorid:

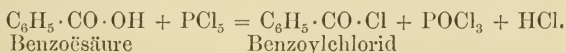
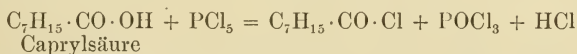


Diese Reaktion ist jedoch ohne praktische Bedeutung, da die an zweiter Stelle zu beschreibende Methode bei weitem glatter und leichter verläuft und deshalb ausschliesslich angewandt wird. Sie ist hier nur erwähnt, da sie auf eine Methode der Esterifizierung Licht wirft, von der unten bei den Eigenschaften der Säurechloride des näheren die Rede sein wird.

Praktisch stellt man Säurechloride fast immer durch Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 , in selteneren Fällen auch wohl von POCl_3 , auf die Säurehydrate, in manchen Fällen auch wohl auf deren Alkalisalze, dar. Die Auswahl des Phosphorchlorides hängt ab 1. von der Leichtigkeit, mit welcher die betreffende Säure reagiert, und 2. von dem Siedepunkte des Säurechlorides. Wirkt z. B. wie bei der Essigsäure und ihren Homologen bereits PCl_3 unter Bildung der Chloride leicht ein, so zieht man dieses Chlorid dem noch energischer wirkenden PCl_5 vor. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

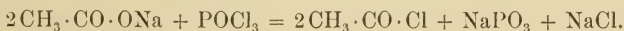


Auch in den Fällen, wo der Siedepunkt des Säurechlorides von dem des Phosphoroxychlorides (110°), welches sich bei Anwendung von PCl_5 stets bildet, nicht sehr verschieden ist, so dass durch fraktionierte Destillation eine Trennung beider schwer auszuführen ist, wendet man PCl_3 an. Reagiert eine Säure, wie dies bei den hochmolekularen Gliedern der Essigsäurereihe der Fall ist, nicht allzu lebhaft mit PCl_5 , so bedient man sich dieses Chlorides. Bei aromatischen Säuren wendet man ebenfalls ausschliesslich das Pentachlorid an, da diese mit PCl_3 und POCl_3 nur sehr schwierig reagieren:



Man beachte, dass aus einem Molekül PCl_5 nur ein Molekül des Säurechlorides erhalten wird.

Des Phosphoroxychlorides bedient man sich meistens nur dann, wenn man die Salze von Karbonsäuren anwendet, auf welche es in folgender Weise reagiert:



Diese Reaktion kann man mit Vorteil verwerten, um das Chlor des PCl_5 vollkommener auszunutzen, als es bei der Einwirkung des letzteren auf die freien Säuren geschieht. Lässt man nämlich das Pentachlorid auf das Natriumsalz der Säure einwirken, so bildet sich auch hier wie oben für einen Moment POCl_3 ; während dieses aber oben in vielen Fällen auf die freien Säuren nicht mehr einwirkte, führt es hier noch zwei weitere Moleküle des Salzes in das Chlorid über:



Es werden also auf diese Weise mit Hilfe eines Moleküles PCl_5 drei Moleküle des Säurechlorides erhalten.

Die Säurechloride sind in den niederen Reihen farblose Flüssigkeiten, in den höheren farblose krystallinische Substanzen. Sie siedend meistens unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung; nur die hochmolekularen werden zweckmässig im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt der Säurechloride liegt niedriger, als der der Säuren, wie denn überhaupt der Ersatz von Hydroxyl durch Chlor eine Siedepunktserniedrigung zur Folge hat:

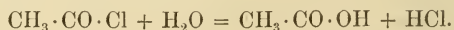
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	Siedepunkt	51°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$	Siedepunkt	199°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$,,	118°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$,,	250°.

Die Säurechloride besitzen einen stechenden Geruch. An der Luft rauchen sie, da sie mit der Feuchtigkeit derselben unter Bildung von Säurehydrat und Salzsäure sich zersetzen. Sie sind schwerer als Wasser und mischen sich mit diesem nicht. In indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol sind sie leicht löslich.

Zur Trennung der Chloride von den aus dem Chlorphosphor sich bildenden Produkten kann man wie oben beim Acetylchlorid so verfahren, dass man das flüchtige Chlorid von der nicht flüchtigen phosphorigen Säure entweder aus dem Wasserbade oder mit freier Flamme abdestilliert. Um ein Chlorid von dem bei Anwendung von PCl_5 sich bildenden flüchtigen POCl_3 zu trennen, kann man, falls das Säurechlorid unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung destilliert, eine fraktionierte Destillation ausführen. Im anderen Falle erhitzt man die Mischung in einem Vakuumapparat in einem lebhaft siedenden Wasserbade, wobei nur das POCl_3 übergeht. Der nichtflüchtige Rückstand kann in vielen Fällen ohne weitere Reinigung zu Reaktionen benutzt werden; vollkommen rein kann man ihn durch Überdestillieren im Vakuum erhalten.

Chemische Reaktionen:

Die Säurechloride werden durch Wasser unter Bildung von Säurehydrat und Salzsäure zersetzt:

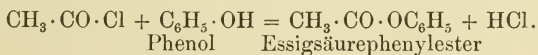
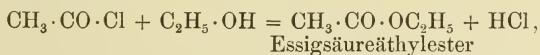


Diese Umsetzung erfolgt vielfach ausserordentlich leicht und haftet das Chloratom an einem Säurerest viel lockerer, als an einem Alkylrest.

Während es zur Umwandlung eines Halogenalkyls in einen Alkohol meistens erforderlich ist, das erstere lange Zeit mit Wasser, oftmals unter Zusatz von Natron, Kali, einem Karbonat oder Acetat, zu kochen, erfolgt die analoge Umsetzung eines Säurechlorides bei weitem leichter. Bei den niederen Gliedern, z. B. dem Acetylchlorid, tritt die Reaktion bereits in der Kälte in äusserst stürmischer Weise fast augenblicklich ein, während es bei den höheren Gliedern, wie z. B. dem später darzustellenden Benzoylchlorid, des Erhitzens bedarf, um die Umsetzung herbeizuführen.

Versuch: Man giesse ca. $\frac{1}{2}$ ccm Acetylchlorid allmählich zu 5 ccm Wasser, die sich in einem Reagenzrohr befinden. Ist das Wasser sehr kalt, so kann man kurze Zeit die im Wasser unter-sinkenden und mit diesem sich nicht mischenden Tropfen des Chlorides beobachten. Schüttelt man das Rohr, so tritt eine leb-hafte Reaktion unter Erwärmung ein, wobei das Chlorid in Lösung geht, was sofort eintritt, wenn das Wasser nicht sehr kalt war.

Mit Alkoholen und Phenolen reagieren die Säurechloride unter Bildung von Säureestern:



Versuch: Zu 1 ccm Alkohol, welcher sich in einem durch Wasser gekühlten Reagenzrohr befindet, füge man tropfenweise das gleiche Volumen Acetylchlorid, versetze dann, ebenfalls unter Kühlung, mit dem gleichen Volumen Wasser und mache vorsichtig mit Natron schwach alkalisch. Hat sich hierbei nicht schon über der wässrigen Flüssigkeit eine leicht bewegliche Schicht des angenehm riechenden Essigesters abgeschieden, so füge man noch so lange fein pulverisiertes Kochsalz hinzu, bis sich dies nicht mehr löst, wodurch die Abscheidung des Essigesters ein-treten wird.

Zur Darstellung eines Säureesters benutzt man jedoch nur selten das fertige Chlorid, vielmehr verfährt man meistens, wie bereits oben angedeutet, so, dass man in eine Mischung des Säurehydrates mit dem Alkohol gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung einleitet.

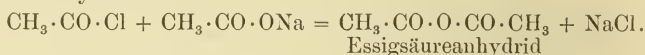
Es bildet sich dann wahrscheinlich in der oben ausgeführten Weise aus der Karbonsäure und der Salzsäure intermediär ein Säurechlorid, welches dann, wie soeben beschrieben, auf den Alkohol einwirkt.

Die Einwirkung eines Säurechlorides benutzt man auch, um zu entscheiden, ob eine vorliegende, noch unbekannte Verbindung eine alkoholische resp. phenolartige Hydroxylgruppe enthält oder nicht.

Reagiert der Körper lebhaft mit einem Säurechlorid, so ist das erstere der Fall, da alle Körper, die den Sauerstoff in anderer Bindungsform, z. B. ätherartig gebunden, enthalten, nicht reagieren.

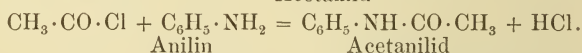
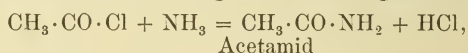
Schliesslich wendet man die Einwirkung eines Säurechlorides auf Alkohole und Phenole noch an, um letztere aus Lösungen abzuscheiden oder um sie zu charakterisieren. Man bedient sich zu diesem Zwecke jedoch meistens des Benzoylchlorides, und wird später bei ihm von dieser wichtigen Reaktion nochmals die Rede sein.

Auf die Salze von Karbonsäuren wirken Säurechloride unter Bildung von Säureanhydriden ein:



Das nächste Präparat wird diese Reaktion behandeln.

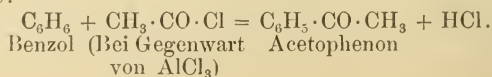
Auch auf Ammoniak, sowie auf primäre und sekundäre organische Basen wirken Säurechloride mit grosser Leichtigkeit ein:



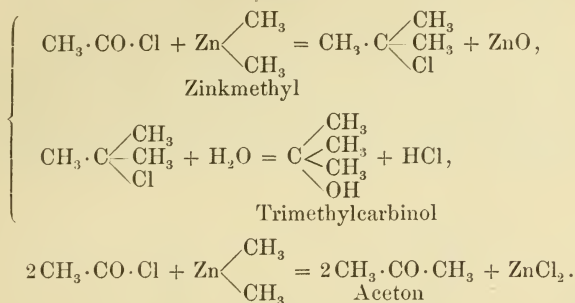
Versuch: Zu 1 ccm Anilin füge man tropfenweise Acetylchlorid, wobei unter lebhaftem Zischen eine heftige Reaktion eintritt, welche jedoch aufhört, sobald etwa das gleiche Volumen des Chlorides hinzugefügt ist. Unter Kühlung mit Wasser versetzt man dann mit dem fünffachen Volumen Wasser, wobei sich ein reichlicher Niederschlag von Acetanilid abscheidet, dessen Menge noch vermehrt werden kann, wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe reibt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert.

Auch diese Reaktion wird benutzt, um die organischen Basen durch Überführung in ihre meist krystallisierten Säurederivate zu charakterisieren und um kleine Mengen, vor allem von flüssigen Basen, durch eine Schmelzpunktsbestimmung zu erkennen. Da tertiäre Basen mit Säurechloriden nicht reagieren, da sie ja kein Ammoniakwasserstoffatom mehr enthalten, so kann man mit Hilfe der Einwirkung eines Säurechlorides auch entscheiden, ob eine Base einerseits primär oder sekundär oder andererseits tertiär ist.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, dass man auch Wasserstoffatome, welche an Kohlenstoff haften, mit Hilfe eines Säurechlorides durch Säurereste substituieren kann. Hier ist vor allem die FRIEDEL-CRAFTS'sche Ketonsynthese zu erwähnen, welche später noch praktisch ausgeführt werden wird, und von der nur die betreffende Gleichung angeführt werden möge:



Auch für die Synthese von tertiären Alkoholen (Synthese von BUTLEROW), sowie von Ketonen sind die Säurechloride von Bedeutung. Es seien hier nur die betreffenden Endgleichungen angegeben; bezüglich des näheren Verlaufes der Reaktionen sei auf die Lehrbücher verwiesen:



3. Reaktion: Darstellung eines Säureanhydrides aus dem Säurechlorid und dem Natriumsalz der Säure.

Beispiel: Essigsäureanhydrid aus Acetylchlorid und Natriumacetat.¹

Zur Darstellung des Essigsäureanhydrides benutzt man den gleichen Apparat wie beim Acetylchlorid, nur ersetzt man den Fraktionierkolben durch eine tubulierte Retorte (Fig. 56 auf der folgenden Seite).

Zu 70 g fein pulverisiertem, wasserfreiem Natriumacetat (dessen Darstellung siehe unten), welches sich in der Retorte befindet, lässt man aus einem Tropftrichter tropfenweise 50 g Acetylchlorid fließen. Sobald etwa die erste Hälfte des Chlorides hinzugefügt ist, unterbricht man die Reaktion auf kurze Zeit, um mit Hilfe eines Glasstabes die breiige Masse durcheinander zu rühren, und lässt erst dann den Rest nachfließen. Sollte infolge zu schnellen Hinzufliessens etwas unzersetztes Acetylchlorid in die Vorlage destilliert sein, so giesst man dies in den Scheidetrichter zurück und lässt es nochmals auf das Natriumacetat einwirken. Man entfernt dann den Scheidetrichter, verschliesst den Tubus durch einen Kork und destilliert mit leuchtender Flamme unter forwährendem Bewegen des Brenners das Anhydrid von dem Salzurückstande ab. Das Destillat wird schliesslich in dem gleichen Apparat, wie er bei der Rektifikation des Acetylchlorides angewandt wurde, einer fraktionierten Destillation unterworfen. Siedepunkt des Essigsäureanhydrides 138°. Ausbeute ca. 50 g.

¹ A. 87, 149.

Darstellung des wasserfreien Natriumacetates: Krystallisiertes Natriumacetat enthält 3 Moleküle Krystallwasser. Um dasselbe zu entwässern, erhitzt man es in einer flachen Schale aus Eisen oder Nickel direkt über einem Brenner (für obigen Versuch 120 g). Das Salz schmilzt hierbei zunächst in seinem Krystallwasser. Erhitzt man weiter, so entweichen reichliche Mengen von Wasserdampf, die Salzmasse erstarrt jedoch wieder, sobald die Hauptmenge des Wassers verdampft ist, vorausgesetzt, dass die Flamme nicht zu gross war. Um die letzten Anteile

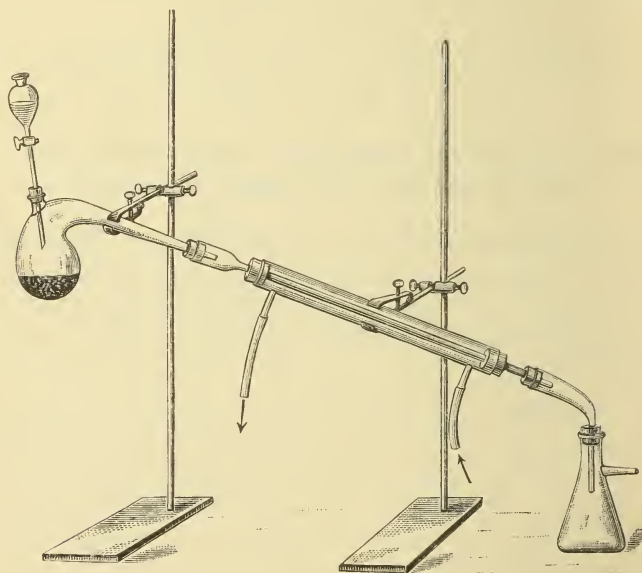
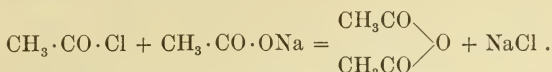


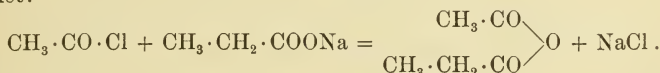
Fig. 56.

des Wassers zu entfernen, erhitzt man nun mit einer grossen Flamme unter fortwährendem Bewegen des Brenners so lange, bis die erstarrte Masse zum zweiten Male geschmolzen ist, wobei darauf zu achten ist, dass keine Überhitzung stattfindet, die sich durch Entwicklung brennbarer Gase sowie durch Verkohlungen der Salzmasse zu erkennen giebt. Nach dem Erkalten entfernt man das Salz mit Hilfe eines Messers aus der Schale. — Hat man käufliches wasserfreies Natriumacetat zur Verfügung, so empfiehlt es sich, auch dieses noch einmal zu schmelzen, da es bei längerem Aufbewahren stets wieder Wasser anzieht.

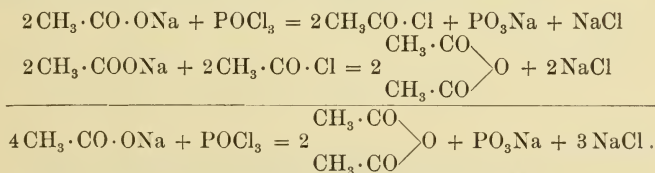
Die Einwirkung des Acetylchlorides auf Natriumacetat vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Man kann auf diese Weise ganz allgemein aus einem beliebigen Säurechloride und dem Natriumsalz der entsprechenden Säure ein Anhydrid darstellen. Auch sogen. gemischte Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradikale enthalten, kann man nach dieser Reaktion erhalten, wenn man Chlorid und Salz zweier verschiedener Säuren anwendet:



Da, wie oben beim Acetylchlorid ausgeführt, aus dem Alkalisalz einer Säure und POCl_3 ein Säurechlorid erhalten werden kann, so ist es für die Darstellung eines Anhydrides nicht erforderlich, das Chlorid zunächst zu isolieren; man kann vielmehr dasselbe sofort auf einen Überschuss des Salzes weiter einwirken lassen, so dass aus POCl_3 und dem Salz direkt ein Anhydrid erhalten werden kann:

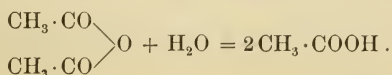


Die Säureanhydride sind in den niederen Reihen farblose Flüssigkeiten, in den höheren krystallisierte feste Substanzen. Sie besitzen einen scharfen Geruch, sind in Wasser unlöslich, lösen sich jedoch in indifferenten organischen Lösungsmitteln auf. Ihr spez. Gewicht ist grösser als das des Wassers. Der Siedepunkt liegt höher als der des entsprechenden Hydrates:

Essigsäure	118°
Essigsäureanhydrid	138°

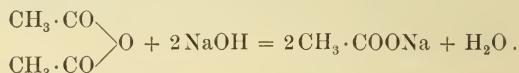
Die niedrigeren Glieder können unter gewöhnlichem Drucke ohne Zersetzung destilliert werden; in den höheren Reihen muss die Destillation im Vakuum vorgenommen werden.

Das chemische Verhalten der Anhydride Wasser, Alkoholen und Phenolen, sowie Basen gegenüber gleicht vollkommen dem der Chloride; nur reagieren die Anhydride schwieriger als die Chloride. So geben die Anhydride mit Wasser die Säurehydrate:



Versuch: Man versetze 5 ccm Wasser mit $\frac{1}{2}$ ccm Essigsäureanhydrid. Dasselbe sinkt zu Boden und löst sich selbst nach längerem Schütteln nicht. Man erinnere sich, dass das entsprechende Chlorid sich unter stürmischer Reaktion mit dem Wasser momentan zersetzt. Erwärmt man die Mischung des Anhydrides mit Wasser einige Zeit, so tritt Lösung ein. —

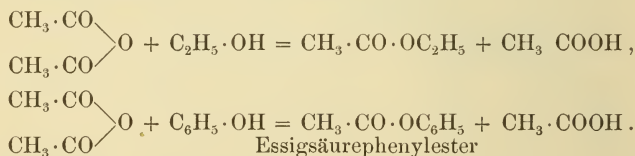
Bei Gegenwart von Alkalien tritt diese Lösung unter Bildung des Alkalisalzes bei weitem leichter ein:



Versuch: Man mische von neuem 5 ccm Wasser mit $\frac{1}{2}$ ccm Essigsäureanhydrid und versetze mit Natronlauge. Beim Umschütteln tritt auch ohne dass man erwärmt Lösung ein.

Die hochmolekularen Anhydride reagieren noch schwieriger mit Wasser und bedarf es hier oft eines langen Erhitzens, um die Hydratisierung herbeizuführen.

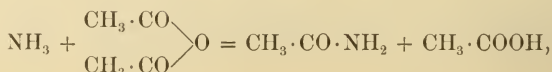
Mit Alkoholen und Phenolen bilden die Anhydride Säureester, nur bedarf es auch hier des Erhitzens, während die Säurechloride schon in der Kälte reagieren:

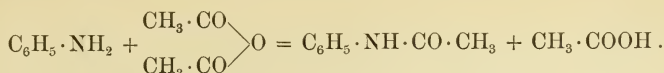


Man beachte, dass bei Anwendung eines Anhydrides der eine der beiden Säurereste, indem er in das Hydrat übergeht, für die eigentliche Acetylierung verloren geht.

Versuch: Man versetze 2 ccm Alkohol mit 1 ccm Essigsäureanhydrid und erwärme einige Minuten gelinde in einem Reagenzrohr. Darauf versetze man mit Wasser und mache vorsichtig schwach alkalisch. Der Essigester giebt sich dann durch seinen charakteristischen angenehmen Geruch zu erkennen. Scheidet er sich aus der Flüssigkeit nicht ab, so kann man ihn wie oben beim Acetylchlorid durch Eintragen von Kochsalz aussalzen.

Mit Ammoniak und primären resp. sekundären organischen Basen reagieren Anhydride wie die Chloride:

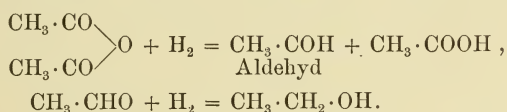




Versuch: Man versetze 1 ccm Anilin mit 1 ccm Essigsäureanhydrid, erwärme bis zum beginnenden Sieden und füge nach dem Erkalten das doppelte Volumen Wasser hinzu. Besonders leicht beim Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstabe scheiden sich Krystalle von Acetaulid ab, die abfiltriert und aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert werden können.

Die Säureanhydride können daher zur Erkennung, Abscheidung, Charakterisierung und Diagnose von Alkoholen, Phenolen und Aminen wie die Chloride benutzt werden und sei hier auf das bei diesen Gesagte verwiesen.

Um die Reaktionen der Säureanhydride zu vervollständigen, sei schliesslich nur noch kurz erwähnt, dass dieselben bei der Reduktion mit Natriumamalgam Alkohole und intermediär Aldehyde liefern:



Man kann deshalb über die Säureanhydride von einer Säure zu ihrem Aldehyd bzw. Alkohol gelangen.

4. Reaktion: Darstellung eines Säureamides aus dem Ammoniumsalz der Säure.

Beispiel: Acetamid aus essigsäurem Ammonium.¹

In 75 g Eisessig, welchen man auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale auf ca. 40—50° erwärmt, trägt man so lange fein pulverisiertes Ammoniumkarbonat ein, bis eine Probe auf einem Uhrglase mit Wasser verdünnt, eben eine alkalische Reaktion zeigt, wozu ca. 80—90 g Ammoniumkarbonat erforderlich sind. Die dickflüssige Masse erwärmt man dann kurze Zeit direkt über einer Flamme und füllt sie, sobald sie leichtflüssig geworden ist, ohne Anwendung eines Trichters in zwei weite Bombenröhren aus schwerschmelzbarem Glase ein, welche man vor dem Einfüllen über einer Flamme vorgewärmt hat. Nachdem man die in dem oberen Teile der Röhren haften gebliebene Substanz durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Flamme heruntergeschmolzen und die letzten Anteile derselben durch Auswischen mit Filtrierpapier entfernt

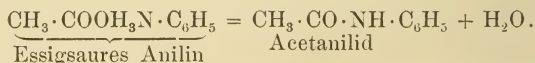
¹ B. 15, 979.

hat, schmilzt man zu und erhitzt fünf Stunden in einem Bombenofen auf 220° . Unterwirft man das flüssige Reaktionsprodukt einer fraktionierten Destillation (Fraktionierkolben mit Verlängerungsrohr vergl. S. 20), so erhält man zunächst eine Fraktion von $100\text{--}130^{\circ}$, welche wesentlich aus Wasser und Essigsäure besteht. Das Thermometer steigt dann schnell bis gegen 180° , wo das Acetamid überzudestillieren beginnt. Die von $180\text{--}230^{\circ}$ übergehende Fraktion, welche in einem Becherglase aufgesammelt wird, kühlt man unter Umrühren mit einem scharfkantigen Glasstabe in Eiswasser ab und presst die sich abscheidenden Krystalle auf einem Thonteller von flüssigen Verunreinigungen ab. Bei einer nochmaligen Destillation der abgepressten Krystalle geht fast nur reines Acetamid vom Siedepunkt 223° über. Das so erhaltene Produkt besitzt einen sehr charakteristischen Geruch nach Mäuseexkrementen, welcher jedoch nicht dem Acetamid selbst zukommt, sondern von einer Verunreinigung herrührt. Um diese zu entfernen, presse man eine Probe des destillierten Amides nochmals auf einem Thonteller ab und krystallisiere sie aus Äther um. Man erhält so farblose, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 82° . Ausbeute ca. 40 g.

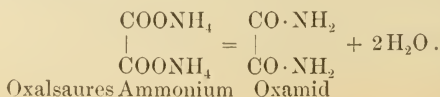
Aus einer Säure kann man ganz allgemein das Amid darstellen, indem man das Ammoniumsalz der ersteren der trockenen Destillation unterwirft oder zweckmässiger noch, indem man dasselbe ca. fünf Stunden unter Druck auf $220\text{--}230^{\circ}$ erhitzt:



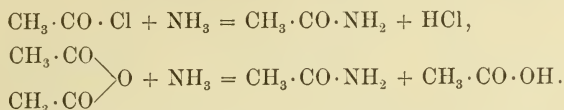
Um das Amid rein zu erhalten, kann man entweder wie beim Acetamid das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation unterwerfen oder man kann, wenn das Amid sich in festem Zustande abscheidet, dasselbe durch Abfiltrieren und Umkrystallisieren reinigen. Auch substituierte Säureamide, besonders leicht aromatisch substituierte, wie z. B. das Acetanilid, lassen sich nach dieser Methode gewinnen, indem man eine Mischung von Säure und Amin längere Zeit im offenen Gefäss erhitzt:



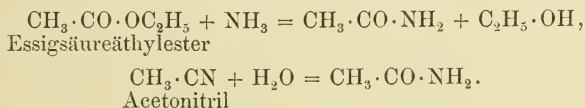
Auch die Ammoniumsalze mehrbasischer Säuren reagieren in der gleichen Weise, z. B.:



Von weiteren Darstellungsmethoden der Säureamide sei nochmals darauf verwiesen, dass Säurechloride resp. Anhydride mit Ammoniak und primären resp. sekundären Basen sehr leicht jene bilden:



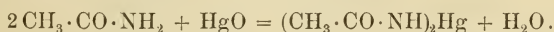
Schliesslich kann man noch Säureamide nach zwei allgemein gültigen Methoden gewinnen, indem man 1) auf Säureester Ammoniak einwirken lässt, oder indem man 2) an die Säurenitrile Wasser anlagert:



Die Säureamide sind mit Ausnahme des niedrigsten Gliedes, des Formamides $\text{HCO} \cdot \text{NH}_2$, welches flüssig ist, farblose, krystallisierte Substanzen, welche in den niederen Reihen in Wasser sehr leicht löslich sind, wie z. B. das Acetamid, deren Wasserlöslichkeit jedoch mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so dass sie schliesslich in Wasser unlöslich werden. Der Siedepunkt der Amide liegt bei weitem höher als der der Säuren:

Essigsäure Siedepunkt	118°	Propionsäure Siedepunkt	141°
Acetamid	„ 223°	Propionamid	„ 213°

Während durch den Eintritt eines Alkylrestes in das Ammoniak der basische Charakter der Verbindung erhalten bleibt, wie unten bei der Besprechung des Methylamins noch näher ausgeführt werden wird, schwächt der Eintritt eines negativen Säurerestes die basischen Reaktionen des Ammoniakrestes derart, dass die Säureamide nur äusserst schwach basischen Charakter besitzen. Man kann zwar aus dem Acetamid durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure ein dem Salmiak entsprechendes Salz, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, HCl darstellen, allein dies reagiert stark sauer, ist unbeständig und zerfällt leicht in seine Komponenten. Wenn man den Säureamiden einen bestimmten Charakter zuschreiben will, so kann man sie viel eher als Säuren, denn als Basen ansprechen. Das eine der beiden Amidwasserstoffatome hat nämlich durch den acidifizierenden Einfluss des Säurerestes die Fähigkeit erlangt, durch Metallatome vertreten werden zu können. Besonders leicht bilden sich Quecksilbersalze der Säureamide, welche durch Kochen von Amidlösungen mit Quecksilberoxyd erhalten werden können:

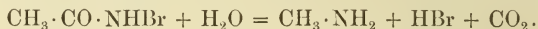


Versuch: Man löse etwas Acetamid in Wasser auf, versetze mit wenig gelbem Quecksilberoxyd und erwärme. Das letztere geht hierbei in Lösung, indem sich das oben formulierte Salz bildet.

Wie durch positive Metallatome, so können die Amidwasserstoffatome auch durch das negative Chlor und Brom substituiert werden. Man erhält diese Verbindungen, indem man auf die Amide bei Gegenwart von Alkali Chlor oder Brom einwirken lässt:

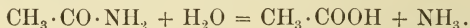


Die einfach halogensubstituierten Amide sind von besonderer Wichtigkeit, da sie beim Erwärmen mit Alkalien primäre Alkylamine geben:



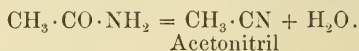
Auf diese bemerkenswerte Reaktion wird später bei der Darstellung des Methylamins aus Acetamid ausführlich zurückgekommen werden.

Der Säurerest ist mit dem Ammoniakrest in den Säureamiden nur locker verbunden, was sich darin zu erkennen giebt, dass diese beim Kochen mit Wasser, schneller beim Erwärmen mit Alkalien verseift, d. h. in die Säure und Ammoniak zerlegt werden:

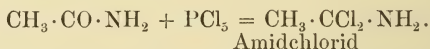


Versuch: In einem Reagenzrohr erwärme man etwas Acetamid mit Natronlauge. Es tritt ein intensiver Ammoniakgeruch auf, während die Lösung essigsäures Natrium enthält.

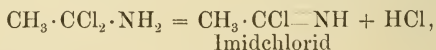
Behandelt man ein Säureamid mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. mit P_2O_5 , so geht es in ein Säurenitril über:



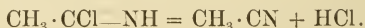
Zu demselben Endresultat führt auch die Einwirkung von PCl_5 auf Säureamide, nur bilden sich in diesem Falle als Zwischenprodukte die Amidchloride resp. Imidchloride:



Die sehr unbeständigen Amidchloride gehen dann zunächst unter Verlust von einem Molekül HCl in die beständigeren Imidchloride über:



und diese schliesslich in die Nitrile:



5. Reaktion: Darstellung eines Säurenitriles aus einem Säureamid.

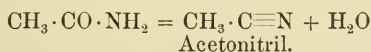
Beispiel: Acetonitril aus Acetamid.¹

In einen kleinen, trockenen Kolben füllt man 15 g Phosphorsäureanhydrid ein, fügt darauf 10 g trocknes Acetamid

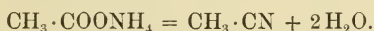
¹ A. 64, 332.

hinzu, schüttelt beide gut durcheinander, verbindet den Kolben mit einem absteigenden Kühler und erhitzt dann die Mischung vorsichtig mit einer nicht zu grossen leuchtenden Flamme unter fortwährendem Bewegen derselben, wobei unter Schäumen und Aufblähen Reaktion eintritt. Hat man einige Minuten erhitzt, so destilliert man mit einer grossen leuchtenden Flamme ebenfalls unter fortwährendem Bewegen das Acetonitril in die Vorlage über. Das Destillat wird mit seinem halben Volumen Wasser versetzt, worauf man dann soviel feste Pottasche hinzufügt, bis diese in der unteren Schicht sich nicht mehr auflöst. Man hebt dann die obere Schicht mit einer Kapillarpipette ab und rektifiziert sie, wobei man zur vollkommenen Entwässerung in den Fraktionierkolben ein wenig Phosphorsäureanhydrid einfüllt. Siedepunkt 82° . Ausbeute ca. 5 g.

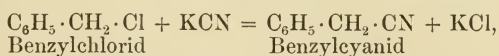
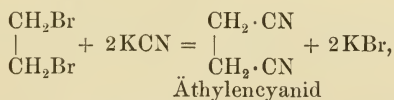
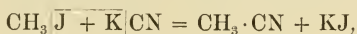
Erhitzt man ein Säureamid mit einem wasserentziehenden Mittel (P_2O_5 , P_2S_5 , PCl_5), so verliert dasselbe Wasser und geht in ein Nitril über, z. B.:



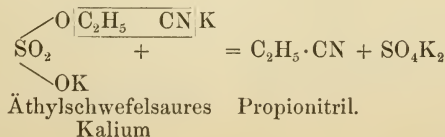
Da, wie soeben praktisch ausgeführt, ein Säureamid durch Entziehung von Wasser aus dem Ammoniumsalz einer Säure gewonnen werden kann, so kann man auch in einer einzigen Operation aus dem Ammoniumsalz direkt ein Nitril erhalten, indem man jenes mit kräftig wasserentziehenden Agentien, z. B. essigsäures Ammonium mit P_2O_5 , erhitzt:



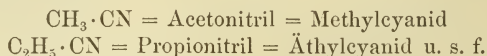
Säurenitrile können ferner noch gewonnen werden, indem man Alkyljodide (oder Bromide, Chloride) mit alkoholischem Cyankalium erhitzt:



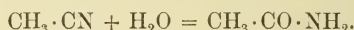
oder indem man ätherschwefelsaure Salze mit Cyankalium trocken destilliert:



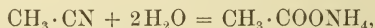
Diese zwei Reaktionen unterscheiden sich von den zuerst aufgeführten dadurch, dass bei ihnen eine neue Kohlenstoffbindung zustande kommt. Sie lassen ferner die Nitrile als Cyanderivate der Alkyle erscheinen, nach welcher Auffassung man diese Körper auch wohl in der folgenden Weise benennt:



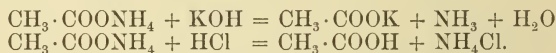
Die Nitrile sind in den niederen Reihen farblose Flüssigkeiten, in den höheren krystallisierte Körper, deren Wasserlöslichkeit mit steigendem Molekulargewicht immer mehr abnimmt. Erhitzt man dieselben unter Druck mit Wasser auf 180° , so nehmen sie ein Molekül von diesem auf, indem sie in Säureamide übergehen:



Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren nehmen sie zwei Moleküle Wasser auf, wobei sich intermediär ein Ammoniumsalz bildet:

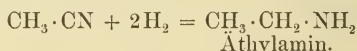


welches mit dem Alkali oder der Säure jedoch sofort nach folgenden Gleichungen reagiert:

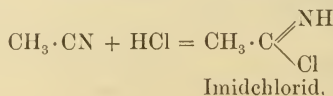
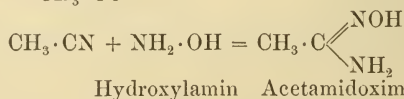
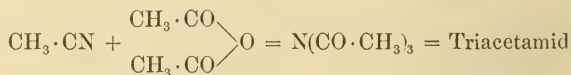
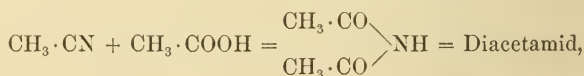
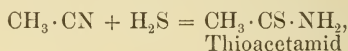


Man bezeichnet diesen Prozess als „Verseifung“.

Lässt man naszierenden Wasserstoff (z. B. aus Zink und Schwefelsäure) auf Nitrile einwirken, so bilden sich primäre Amine (Reaktion von MENDIUS)¹:



Weitere, weniger wichtige, jedoch allgemeine Reaktionen seien nur durch die folgenden Gleichungen angedeutet:

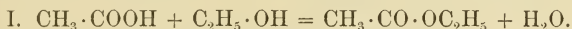


¹ A. 121, 129.

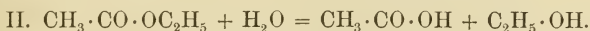
6. Reaktion: Darstellung eines Säureesters aus Säure und Alkohol.**Beispiel: Essigsäureäthylester aus Essigsäure und Äthylalkohol.¹**

Ein Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt wird mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während durch die zweite ein Verbindungsrohr führt, welches andererseits mit einem langen absteigenden Kühler verbunden ist. Man füllt in den Kolben eine Mischung von 50 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt im Ölbad auf 140° (Thermometer in das Öl eintauchend) und lässt, sobald diese Temperatur erreicht ist, durch den Tropftrichter allmählich eine Mischung von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Eisessig hinzuströmen, und zwar in derselben Masse, wie der sich bildende Essigester überdestilliert. Das Destillat wird zur Entfernung der mit übergerissenen Essigsäure in einem offenen Kolben so lange mit nicht zu verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis die obere Schicht blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Man trennt dann in einem Scheidetrichter die beiden Schichten, filtriert die obere durch ein trockenes Faltenfilter und schüttelt sie zur Entfernung des Alkohols mit einer Lösung von 100 g Chlorcalcium in 100 g Wasser durch. Es werden dann wiederum beide Schichten im Scheidetrichter getrennt, die obere mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet und dann auf dem Wasserbade rektifiziert (vergl. S. 17). Siedepunkt 78° . Ausbeute ca. 80—90% der Theorie.

Säureester können durch direkte Einwirkung von Säuren auf Alkohole erhalten werden:



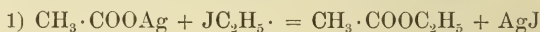
Eine derartige Reaktion verläuft jedoch niemals auch nur annähernd quantitativ, da, wenn eine gewisse Menge Ester und daneben eine entsprechende Menge Wasser gebildet ist, das letztere auf den Ester wieder im umgekehrten Sinne verseifend einwirkt:



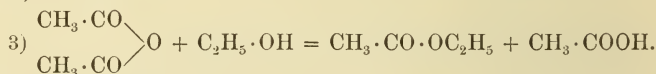
In allen solchen Fällen tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand (Grenzzustand) ein, welcher dann erreicht ist, wenn im obigen Falle sich in der gleichen Zeit gleich viel Estermoleküle nach Gleichung I bilden, wie nach Gleichung II wieder zerlegt werden. Es liegt auf der Hand, wie man den Mangel einer derartigen Methode beseitigen kann. Das verseifend wirkende Wasser muss unschädlich gemacht

¹ Bl. 33, 350.

werden; man muss demnach ein wasserentziehendes Mittel hinzufügen, als welches für die Darstellung von Säureestern vielfach Schwefelsäure verwandt wird. — In manchen Fällen, wo die Salze von organischen Säuren leichter erhältlich als die freien Säuren sind, kann man auch die ersteren zur Darstellung der Ester direkt mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzen. Andere Darstellungsmethoden für Säureester sind bei den vorstehenden Präparaten bereits mehrfach erwähnt und zum Teil im kleinen praktisch ausgeführt, so dass hier nur die betreffenden Gleichungen wiederholt werden mögen:



Bei dieser Gleichung sei daran erinnert, dass man nicht das fertige Chlorid anzuwenden braucht, sondern dass man vielfach in eine Mischung von Säurehydrat und Alkohol Salzsäure einleitet (vgl. Acetylchlorid).



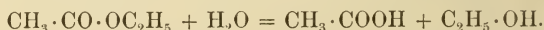
Bezüglich der Reinigung von Säureestern sei erwähnt, dass man das Rohprodukt der Reaktion zur Entfernung der freien Säure mit Sodalösung schüttelt, bis der Ester nicht mehr sauer reagiert. Den Alkohol kann man bei in Wasser schwer löslichen Estern durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser entfernen, während man, wie im Falle des Essigesters, der in Wasser verhältnismässig löslich ist, zweckmässiger durch Chlorcalciumlösung den Alkohol bindet.

Die Säureester sind in den niederen Reihen farblose, angenehm fruchtähnlich riechende Flüssigkeiten, in den höheren Reihen sowie bei aromatischen Säuren vielfach krystallisierte Substanzen. Der Siedepunkt der Ester mit niedrigmolekularen Alkylresten (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7) liegt niedriger, als der der Säurehydrate, während der Eintritt schwerer Alkylreste den Siedepunkt erhöht:

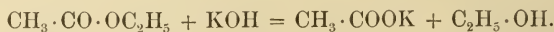
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$	Siedepunkt	57°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	„	78°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	„	118°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_{13}$	„	169°

Essigsäurehexylester.

Von Reaktionen der Säureester ist soeben bereits erwähnt, dass dieselben durch Erhitzen mit Wasser verseift werden:

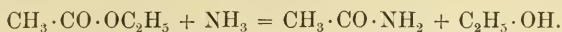


Leichter als durch Wasser erfolgt die Verseifung durch Erwärmen mit Alkalien:



Von anderen Verseifungsmethoden wird weiter unten die Rede sein, wenn ein praktisches Beispiel dieser Art ausgeführt werden wird.

Dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Säureester Säureamide gebildet werden, ist bereits oben beim Acetamid angeführt:



7. Reaktion: Substitution von Wasserstoff durch Chlor.

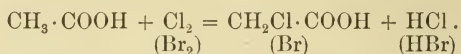
Beispiel: Monochloressigsäure aus Essigsäure und Chlor.¹

In eine Mischung von 150 g Eisessig und 12 g rotem Phosphor, welche sich in einem mit Einleitungsrohr und Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet und auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt wird, leitet man an einem möglichst hellen Orte, am besten im direkten Sonnenlichte, trockenes Chlor ein. Der Verlauf der Chlorierung hängt wesentlich von der Belichtung ab. Die Reaktion ist beendet, sobald eine kleine Probe beim Abkühlen durch Eiswasser und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Im Sommer genügt hierfür eintägiges Einleiten von Chlor, während an trüben Wintertagen dieses noch einen zweiten Tag fortgesetzt werden muss. Zur Abscheidung der Monochloressigsäure wird das Reaktionsprodukt aus einem Fraktionierkolben, welcher mit einem Verlängerungsrohr verbunden ist, der fraktionierten Destillation unterworfen und die von 150—200° übergehende Fraktion in einem Becherglase gesondert aufgefangen. Diese kühlt man dann unter Reiben mit einem Glasstabe in Eiswasser ab und filtriert den erstarrenden Anteil, welcher aus reiner Monochloressigsäure besteht, schnell an der Saugpumpe ab, wobei man die lockeren Krystalle mit einem Spatel oder Mörserpistill fest zusammenpresst. Das Absaugen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst die Chloressigsäure durch die warme Luft allmählich verflüssigt wird. Das Filtrat unterwirft man nochmals der Destillation, wobei man den zwischen 170 und 200° übergehenden Teil gesondert auffängt. Verfährt man mit diesem nochmals so wie soeben (Abkühlen und Filtrieren), so erhält man noch eine zweite Portion von Monochloressigsäure, welche mit der Hauptmenge vereinigt und durch nochmalige Destillation vollkommen rein erhalten wird. Siedepunkt 186°. Ausbeute wechselnd; 80—125 g.

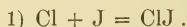
Da die Monochloressigsäure vor allem in warmem Zustande die Haut aufs äusserste angreift, so hüte man sich, bei obigen Operationen mit derselben in Berührung zu kommen.

¹ R. 23, 222; A. 102, 1.

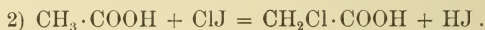
Chlor- resp. Brom-substituierte aliphatische Karbonsäuren können durch direkte Einwirkung der Halogene auf die Säurehydrate gewonnen werden:



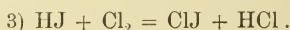
Lässt man die Reaktion längere Zeit fort dauern, so können auch mehrfach substituierte Derivate erhalten werden. Allein die Einwirkung des Chlors bzw. Broms auf die Säuren verläuft sehr träge. Durch verschiedene Umstände lässt dieselbe sich jedoch wesentlich erleichtern. Führt man z. B. die Substitution im hellen Sonnenlichte aus, so verläuft dieselbe bei weitem schneller als an einem dunklen Orte. Noch wirksamer lässt sich die Reaktion unterstützen, wenn man einen sogen. „Überträger“ hinzufügt. Als solchen kann man sowohl für die Einführung von Chlor wie von Brom Jod anwenden. Dieses in kleiner Menge der zu substituierenden Substanz hinzugefügt bewirkt, dass die Substitution bei weitem schneller und vollständiger eintritt. Die kontinuierliche Wirkung dieses Überträgers beruht darauf, dass sich in der ersten Phase Chlorjod bildet:



Dieses wirkt dann in einer zweiten Phase nach der folgenden Gleichung chlorierend, z. B.



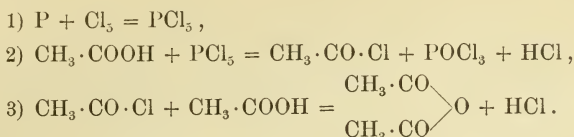
Auf die Jodwasserstoffsäure wirkt dann das Chlor nach folgender Gleichung:



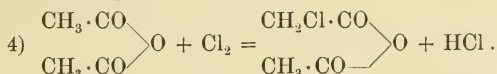
Es wird demnach das Molekül Chlorjod der Gleichung 1) wieder von neuem gebildet, so dass jetzt wieder nach Gleichung 2) ein weiteres Molekül Essigsäure chloriert werden kann u. s. w. Die Wirkung des Jodes beruht in letzter Linie darauf, dass das Molekül ClJ leichter in seine Atome zerfällt als das Molekül Cl₂. Die Anwendung des Jodes als Überträger bringt einen Übelstand mit sich; es werden nämlich die Reaktionsprodukte leicht durch allerdings nur geringe Mengen von Joderivaten verunreinigt.

In einer ganz anderen Weise wirkt ein Zusatz von rotem Phosphor erleichternd auf die Chlorierung ein. Es bildet sich in diesem Falle zunächst aus dem Phosphor und Chlor Fünffachchlorphosphor, welcher auf die Essigsäure einwirkend Acetylchlorid erzeugt, welches letzteres mit der überschüssigen Essigsäure deren Anhydrid bildet. Wie nun direkte Versuche ergeben haben, werden sowohl Säurechloride wie Anhydride viel leichter durch Chlor substituiert als die Hydrate, so dass hiermit die Wirkung des roten Phosphors ihre Erklärung gefunden hat. Da eine kleine Menge Phosphor genügt, um grosse Quantitäten von Essigsäure zu chlorieren, so ist noch die Frage zu beantworten, in welcher Weise der Prozess zu einem kontinuierlichen sich

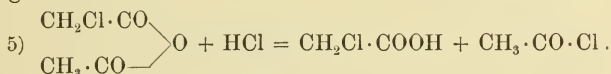
gestaltet. Nach dem oben Gesagten treten zunächst die folgenden Reaktionen ein:



Wirkt nun das Chlor auf Essigsäureanhydrid ein, so bildet sich zunächst Monochloressigsäureanhydrid:



Dieses reagiert aber sofort mit der Salzsäure nach der folgenden Gleichung:



Es bildet sich also neben einem Molekül Chloressigsäure das Molekül Acetylchlorid, welches anfänglich nach Gleichung 2) entstanden war, wieder zurück, so dass die Gleichungen 3), 4) und 5) sich nun immer von neuem wiederholen können.

An Stelle des roten Phosphors hat man auch einen Zusatz von Schwefel bei der Chlorierung aliphatischer Säuren empfohlen. Dieser wirkt in vollkommen gleicher Weise, indem sich zunächst Chlorschwefel bildet, welcher das Säurehydrat wie der Chlorphosphor in ein Chlorid verwandelt. Der weitere Verlauf ist der gleiche wie oben.

Auch die Bromierung aliphatischer Karbonsäuren, welche nicht nur von präparativer Bedeutung, sondern von grosser Wichtigkeit für die Konstitutionsermittlung ist, pflegt man unter Zusatz von rotem Phosphor auszuführen (HELL-VOLHARD-ZELINSKY'sche Methode).¹

Bezüglich des Eintrittes der Halogenatome hat sich ergeben, dass dieser stets in α -Stellung zur Karboxylgruppe, niemals an anderer Stelle erfolgt. So liefern z. B. Propionsäure und Buttersäure bei der Bromierung:

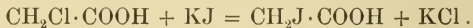


Ist kein α -Wasserstoffatom, wie z. B. in der Trimethyllessigsäure $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$, vorhanden, so findet auch unter obigen Verhältnissen ^(a) keine Bromierung statt. Man kann demnach die Bromierbarkeit einer Säure als Prüfstein für das Vorhandensein von α -Wasserstoffatomen benutzen.

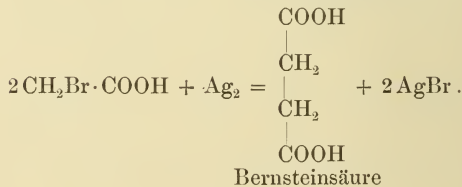
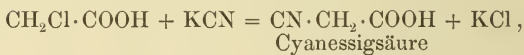
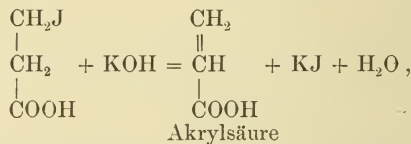
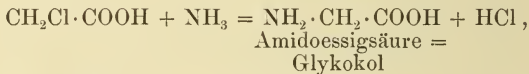
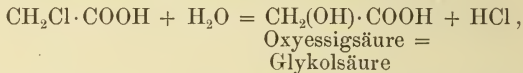
Jod kann nicht direkt wie Chlor und Brom in aliphatische Säuren eingeführt werden. Um jodsubstituierte Säuren zu erhalten, lässt man

¹ B. 14, 891; 21, 1726; A. 242, 141; B. 21, 1904; B. 20, 2026; B. 24, 2216.

auf die entsprechenden Chlor- resp. Bromverbindungen Jodkalium einwirken:



Die halogensubstituierten Fettsäuren sind zum Teil Flüssigkeiten, zum Teil feste Körper. In ihren Reaktionen verhalten sie sich einerseits wie Säuren, indem sie Salze, Chloride, Anhydride, Ester u. s. w. bilden, andererseits wie die Halogenalkyle. Sie sind in synthetischer Richtung für die Darstellung von Oxy- und Amidosäuren, von ungesättigten Säuren, für die Synthese von mehrbasischen Säuren u. s. w. von grosser Bedeutung und seien hier nur einige diesbezügliche Gleichungen von allgemeiner Gültigkeit angeführt:



8. Reaktion: Oxydation eines primären Alkohols zu einem Aldehyd.

Beispiel: Acetaldehyd aus Äthylalkohol.¹

Ein Kolben von $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt ist mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem langen, absteigenden Kühler verbunden. Das untere Ende des Kühlrohres steht durch einen Kork mit einem abwärts gebogenen Vorstoss in Verbindung, dessen verengter Teil durch einen Kork in den Hals eines dickwandigen Saugkolbens von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt eingesetzt ist (vergl. Fig. 56). Nachdem man letzteren in einem leeren Wasserbade mit einer Kältemischung aus zerschlagenem Eis und Kochsalz

¹ A. 14, 133; J. 1853, 329.

umgeben hat, erhitzt man in dem grossen Kolben über einem Drahtnetze eine Mischung von 110 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Wasser so lange, bis das Wasser eben zu sieden beginnt, und lässt dann in dünnem Strahle eine Lösung von 200 g bichromsaurem Natrium in 200 g Wasser, welche man mit 100 g Alkohol versetzt hat, aus dem Scheidetrichter, dessen Ausflussöffnung sich etwa 3 cm über der Oberfläche der verdünnten Schwefelsäure befindet, hinzufliessen. Ohne dass man während des Zufliessens mit der Flamme weiter erhitzt, bleibt die Flüssigkeit infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme im Sieden und es destilliert in die Vorlage der entstandene Aldehyd neben Alkohol, Wasser und Acetalen über. Sollten hierbei aus der Vorlage unkondensierte Dämpfe von Aldehyd entweichen, so lässt man die Mischung in langsamerem Tempo ausfliessen. Gerät andererseits die Flüssigkeit beim Zufliessen des Alkohol-Chromat-Gemisches nicht ins Sieden, so kann man die Reaktion durch Erwärmen mit einer kleinen Flamme unterstützen. Nachdem die gesamte Mischung hinzugeflossen ist, erhitzt man noch kurze Zeit durch eine Flamme bis zum beginnenden Sieden.

Da man aus dem Reaktionsprodukt den Aldehyd durch fraktionierte Destillation nicht wohl abscheiden kann, so führt man denselben zunächst in Aldehydammoniak über, aus dem sich leicht reiner Aldehyd wieder gewinnen lässt.

Man richtet sich hierfür zunächst den folgenden Apparat her: Ein kleiner Kolben, welcher sich auf einem Drahtnetze befindet und den rohen Aldehyd enthält, wird mit einem mittelgrossen Rückflusskühler verbunden. In das obere Ende des Kühlrohres setzt man mit einem Korke ein Γ -förmig gebogenes Glasrohr ein, welches mit zwei Waschflaschen, die je 50 ccm trockenen Äther enthalten, verbunden wird (vergl. Fig. 59 a, S. 155). Nachdem man den Kühler mit Wasser von 30° gefüllt und die untere Einleitungsröhre desselben durch einen Schlauch und Quetschhahn verschlossen hat, erhitzt man den rohen Aldehyd 5—10 Minuten zum gelinden Sieden, wobei der

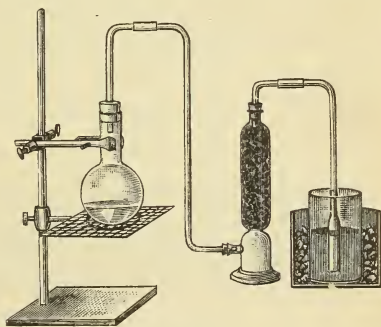
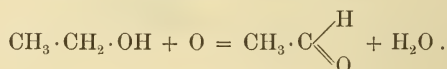


Fig. 57.

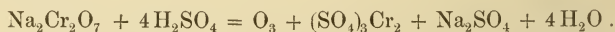
Aldehyd, da er im Kühler nicht kondensiert wird, übergeht und sich im Äther auflöst. Sollte hierbei der Äther in dem Verbindungsrohr zurück zu steigen beginnen, so muss man sofort die Flamme etwas vergrössern. Zur Gewinnung des Aldehydammoniaks leitet man in die ätherische Lösung des Aldehydes, welche sich in einem durch Eis und Kochsalz abgekühlten Becherglase befindet, mit Hilfe eines weiten Vorstosses oder Trichters (Fig. 57) so lange trocknes Ammoniakgas (vergl. anorganischer Teil) ein, bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht. Nach Verlauf einer Stunde filtriert man das abgeschiedene Aldehydammoniak, welches man mit Hilfe eines Spatels oder Messers von den Wandungen des Gefässes und Einleitungsrohres abkratzt, an der Saugpumpe ab, wäscht mit wenig Äther nach, und lässt dasselbe auf Filtrierpapier im Exsiccator trocknen. Ausbeute ca. 30 g.

Um reinen Aldehyd zu gewinnen, werden 10 g Aldehydammoniak in 10 g Wasser gelöst, mit einer erkalteten Mischung von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Wasser versetzt und auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler erhitzt. Da der Aldehyd bei 21° siedet, so muss die Vorlage, welche mit dem Kühlrohr durch einen Kork verbunden ist, durch Eis und Kochsalz gut abgekühlt werden.

Aldehyde können nach einer allgemein gültigen Reaktion, welche in vielen Fällen als Darstellungsmethode angewandt wird, erhalten werden, indem man einem primären Alkohol mit Hilfe eines Oxydationsmittels zwei Atome Wasserstoff entzieht:

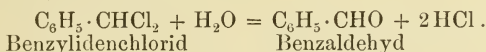
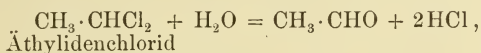


Es leitet sich daher auch der Name dieser Körperklasse ab: Aldehyd = Al(kohol)dehyd(rogenatum). Als Oxydationsmittel wendet man in obigem Falle am zweckmässigsten die Chromsäure an, und zwar in Form von Kalium- oder Natrium-Bichromat bei Gegenwart von Schwefelsäure:



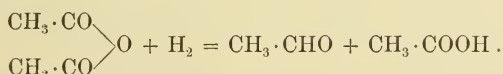
Früher wandte man für Oxydationen meistens das in Wasser verhältnismässig schwer lösliche (1:10) Kaliumbichromat an; heute bedient man sich vorteilhafter des leichter löslichen (1:3) und billigeren Natriumsalzes. Nur bei der Darstellung des einfachsten Aldehydes aus einem Alkohole, beim Formaldehyd, wendet man ein anderes Oxydationsmittel an, nämlich den Sauerstoff der Luft, indem man über eine erhitzte Kupferspirale eine Mischung von Methylalkoholdampf und Luft leidet.

Während man bei dieser ersten Reaktion von Körpern ausgeht, die im Vergleich mit den Aldehyden auf einer niedrigeren Oxydationsstufe stehen, kann man diese auch noch nach einer zweiten Methode gewinnen, wobei man von Körpern der gleichen Substitutionsreihe, nämlich von den Dihalogenderivaten der Kohlenwasserstoffe, welche die Gruppe —CHCl₂ oder C₆H₅Br₂ enthalten, ausgeht. Kocht man diese mit Wasser, zweckmässig unter Zusatz von Soda, Pottasche, Bleioxyd, Calciumkarbonat u. a., so werden die zwei Halogenatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt:

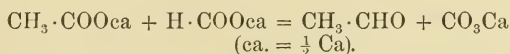


Besonders für die Darstellung des technisch wichtigen Benzaldehyds wird diese Reaktion im Grossen ausgeführt und wird später bei diesem auf sie noch einmal zurückgegriffen werden.

Aldehyde können schliesslich aus ihren Oxydationsprodukten, den Carbonsäuren, noch nach zwei Methoden gewonnen werden, von denen die eine bereits oben beim Essigsäureanhydrid erwähnt ist. Lässt man auf Säureanhydride Natriumamalgam einwirken, so entsteht in erster Linie ein Aldehyd:



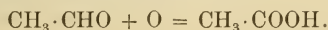
Diese Reaktion wird jedoch praktisch zur Darstellung eines Aldehydes kaum verwandt. Die zweite Methode, welche eine wirkliche Darstellungsmethode ist, besteht darin, dass man das Calcium- oder Bariumsalz einer Säure mit ameisensaurem Calcium oder Barium gemeinsam der trockenen Destillation unterwirft:



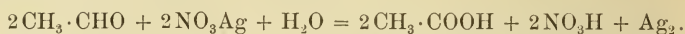
Die niederen Glieder der Aldehyde sind farblose, stechend riechende Flüssigkeiten, die sich mit Wasser mischen; die mittleren ebenfalls flüssig, in Wasser jedoch nicht mehr löslich; die hochmolekularen feste, krystallisierte Körper. Die Siedepunkte der Aldehyde liegen niedriger als die der entsprechenden Alkohole.

{	CH ₃ ·CHO	Siedepunkt 21°
{	CH ₃ ·CH ₂ ·OH	,, 78°
{	CH ₃ ·CH ₂ ·CHO	,, 50°
{	CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ ·OH	,, 97°

Aldehyde werden sowohl durch freien Sauerstoff (vergl. Benzaldehyd), wie durch gebundenen zu Säuren oxydiert:



Hierauf beruht es, dass Aldehyde aus gewissen Metallsalzen, z. B. Silbernitrat, die Metalle abscheiden:



Versuch: Man versetze einige Kubikcentimeter einer verdünnten Silbernitratlösung mit wenigen Tropfen Ammoniak und 5 Tropfen Aldehyd. Es überziehen sich, manchmal in der Kälte, manchmal erst beim gelinden Erwärmen, die Wandungen des Gefässes mit einem glänzenden Silberspiegel, der besonders schön ausfällt, wenn man vor Anstellung des Versuches das Innere des Gefässes durch Erwärmen mit etwas Natronlauge von Fett befreit hat. Man benutzt diese Reaktion zur Erkennung eines Aldehydes.

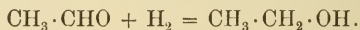
Eine weitere Reaktion, welche ebenfalls zur Erkennung der Aldehyde angewandt werden kann, besteht darin, dass sie farblose fuchsin-schweflige Säure rot färben (Reaktion von CARO).

Versuch: Zur Darstellung der fuchsin-schwefligen Säure, löst man etwas Fuchsin in soviel Wasser auf, dass eine nicht zu intensiv gefärbte Lösung entsteht. In diese leitet man so lange gasförmige schweflige Säure ein, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Versetzt man einige Kubikcentimeter dieser Lösung mit einigen Tropfen Aldehyd, so tritt beim Schütteln eine rotviolette Färbung auf.

Schliesslich können Aldehyde noch daran erkannt werden, dass sie mit Diazobenzolsulfosäure unter Zusatz von Natriumamalgam eine violette Färbung geben.

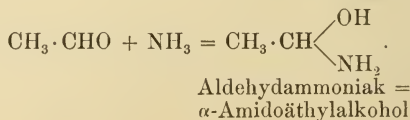
Versuch: Man versetze eine Messerspitze Diazobenzolsulfosäure mit 5 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, füge dann wenige Tropfen Aldehyd und schliesslich ein erbsengrosses Stück festes Natriumamalgam hinzu. Nach einiger Zeit tritt eine rotviolette Färbung ein.

Dass Aldehyde bei der Reduktion mit Natriumamalgam in primäre Alkohole übergehen, ist bereits beim Essigsäureanhydrid erwähnt:



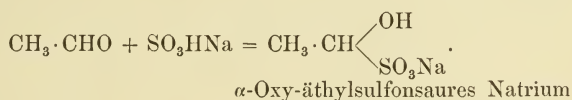
Ganz besonders charakteristisch ist es für die Aldehyde, dass sie 1) Ammoniak, 2) Natriumbisulfid und 3) Blausäure addieren.

Die Anlagerung von Ammoniak vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Diese Reaktion ist jedoch nicht so allgemein wie die zweite und dritte. So verhalten sich z. B. Formaldehyd und die meisten aromatischen Aldehyde dem Ammoniak gegenüber in einer anderen Weise. Da wo die obige Reaktion eintritt, kann sie wie beim Acetaldehyd mit Vorteil zur Reinigung der Aldehyde verwandt werden, indem man die sich krystallisiert abscheidenden Doppelverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wobei der Aldehyd wieder in freiem Zustande abgeschieden wird.

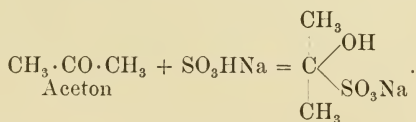
Die Anlagerung von Natriumbisulfit verläuft nach der folgenden Gleichung:



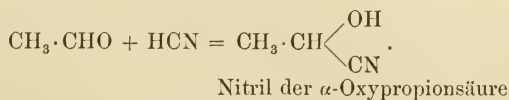
Da bei Verwendung von konzentrierter Bisulfitlösung die Doppelverbindungen sich meistens in krystallisiertem Zustande abscheiden, so kann man auch diese Reaktion zur Reinigung der Aldehyde benutzen. Die freien Aldehyde kann man aus den Bisulfitverbindungen durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder kohlensauren Alkalien abscheiden (vergl. Benzaldehyd).

Versuch: Man versetze 5 ccm einer abgekühlten konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit mit 1 ccm Aldehyd und schüttele um. Es scheidet sich die Doppelverbindung beider in krystallisiertem Zustande ab.

Zum Unterschied von der Ammoniakaddition ist diese Reaktion eine ganz allgemeine, welche auch in der aromatischen Reihe vielfach verwertet wird. Es sei hier darauf hingewiesen, dass auch die den Aldehyden nahe verwandten Ketone die gleiche Reaktion zeigen:



Auch die Anlagerung von Blausäure vollzieht sich sowohl bei Aldehyden, wie bei Ketonen ganz allgemein:

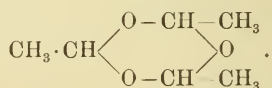


Diese Reaktion ist von besonderem Interesse, da hierbei eine neue Kohlenstoffbindung zustande kommt. Über die Bedeutung dieser Reaktion für die Synthese von α -Oxysäuren vergl. unten Mandelsäurenitril.

Aldehyde besitzen ferner eine grosse Neigung, sich mit ihresgleichen zu kondensieren.

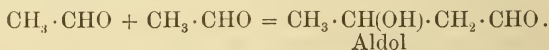
Versuch: Man versetze einen Kubikcentimeter Aldehyd mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Unter lebhafter Erwärmung, die sich durch Aufsieden des Aldehydes zu erkennen giebt, findet Kondensation statt.

Der so erhaltene Körper führt den Namen Paraldehyd. Er siedet viel höher als der einfache Aldehyd (bei 124°) und die Dampfdichtebestimmung ergiebt, dass er aus drei Aldehydmolekülen sich zusammensetzt. Der Paraldehyd zeigt nicht mehr die Aldehydreaktionen, lässt sich jedoch durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure wieder in einfachen Aldehyd zurückverwandeln. Aus diesem Grunde nimmt man an, dass bei der Kondensation nicht neue Kohlenstoffbindungen zustande gekommen sind, sondern dass durch Vermittelung der Sauerstoffatome die drei Moleküle vereinigt sind:

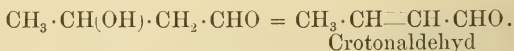


Versetzt man Aldehyd unter Kühlung mit Schwefelsäure, oder leitet man in der Kälte in denselben gasförmige HCl , SO_2 u. a., so entsteht ein festes Polymerisationsprodukt, der Metaldehyd, welcher ebenfalls wieder in gewöhnlichen Aldehyd verwandelt werden kann.

Eine ganz andersartige Polymerisation erleiden Aldehyde unter gewissen Bedingungen, bezüglich derer auf die Litteratur und Lehrbücher verwiesen werden muss. So können sich z. B. zwei Moleküle Acetaldehyd unter Bildung einer neuen Kohlenstoffbindung in der folgenden Weise vereinigen:



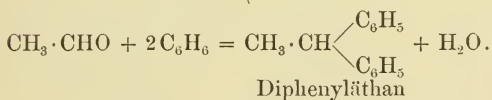
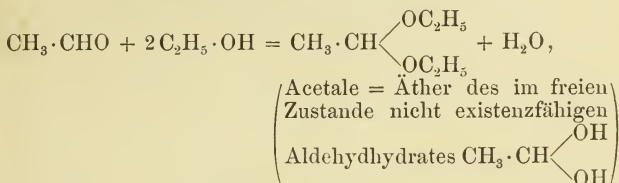
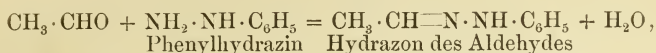
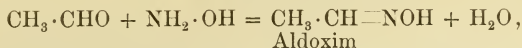
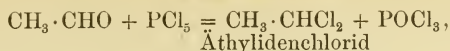
Dieser Körper ist zum Unterschied vom Paraldehyd und Metaldehyd ein wahrer Aldehyd, der sich nicht wieder in Acetaldehyd zurückverwandeln lässt. Aldol verliert leicht Wasser und geht in einen ungesättigten Aldehyd über:



Im Anschluss an diese Kondensationen sei erwähnt, dass manche Aldehyde beim Erwärmen mit Alkalien zu harzähnlichen, hochmolekularen Produkten (Aldehydharz) kondensiert werden.

Versuch: Man versetze einige Kubikcentimeter Kalilauge mit einigen Tropfen Aldehyd und erwärme. Unter Gelbfärbung scheidet sich eine harzartige Masse ab.

Um schliesslich noch ein Bild von der grossen Reaktionsfähigkeit der Aldehyde zu geben, seien die folgenden Gleichungen angeführt:



9. Reaktion: Darstellung eines primären Amins aus dem Säureamid der nächst höheren Reihe.

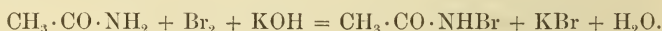
Beispiel: Methylamin aus Acetamid.¹

In einem Kolben von ca. $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt versetzt man 25 g auf einem Thonteller gut abgepresstes Acetamid mit 70 g = 23 ccm Brom und fügt hierzu unter guter Kühlung mit Wasser so lange von einer Lösung von 40 g Kali in 350 ccm Wasser, bis die anfangs braunrote Farbe in hellgelb umgeschlagen ist, wozu der grösste Teil der Kalilösung erforderlich ist. Diese Lösung lässt man dann im Laufe weniger Minuten aus einem Tropftrichter in ununterbrochenem Strahle in eine Lösung von 80 g Kali in 150 ccm Wasser, die in einem Literkolben auf 70—75° erwärmt wird, hinzufließen, wobei man, falls die Temperatur höher als 75° steigen sollte, durch kurzes Eintauchen in kaltes Wasser die Temperatur wieder etwas herabdrückt. Man erhält die Flüssigkeit auf dieser Temperatur, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist, was $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde Zeit in Anspruch nimmt, und destilliert dann das Methylamin durch Einleiten von Wasserdampf über, wobei man die Vorlage mit einer Mischung von 60 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Wasser beschickt. Damit das Methylamin vollständig von der Säure absorbiert wird, verbindet man das Kühlrohr mit einem abwärts gebogenen Vorstosse und lässt das Ende desselben 1 cm tief in die Flüssigkeit der Vorlage ein-

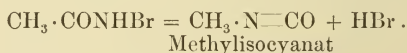
¹ B. 15, 762; B. 17, 1406 u. 1920.

tauchen. Sobald die im Kühler kondensierte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, hört man mit der Destillation auf. Das salzsaure Methylamin wird zunächst über freier Flamme in einer Porzellanschale eingeengt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich kurze Zeit in einem Trockenschranke bei 100° bis zur Staubtrockne erhitzt. Um das salzsaure Methylamin von beigemengtem Salmiak zu trennen, krystallisiert man die feingepulverte Substanz aus absolutem Alkohol um und trocknet die abgeschiedenen Krystalle im Exsiccator. Ausbeute wechselnd.

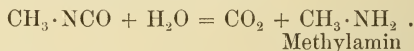
Bei der Besprechung der Säureamide ist bereits erwähnt worden, dass in diesen der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe durch Brom substituiert werden kann. Lässt man auf eine Mischung von einem Molekül eines Amides und einem Molekül Brom 10proz. Kalilauge einwirken, bis die braunrote Farbe des Broms verschwunden ist, so erhält man ein Monobromamid, z. B. im obigen Falle Acetmonobromamid nach folgender Gleichung:



Das Monobromamid lässt sich in reinem Zustande isolieren und bildet farblose, krystallwasserhaltige Krystalle. Entzieht man diesem bei Abwesenheit von Wasser Bromwasserstoff, so bildet sich unter Verschiebung der CO-Gruppe ein Isocyansäureester:

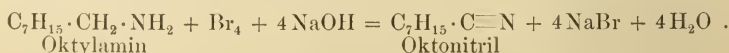


Führt man die Abspaltung bei Gegenwart von Wasser, etwa durch Kalilauge, aus, so tritt auch hier für einen Moment obige Reaktion ein; allein Isocyansäureester sind bei Gegenwart von Alkalien nicht beständig, sondern zerfallen sofort unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und ein primäres Amin:



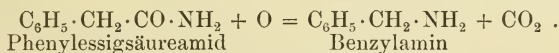
Die soeben ausgeführte Reaktion, welche A. W. HOFMANN aufgefunden hat, ist daher in ihrer letzten Phase identisch mit der historischen Reaktion, welche WURTZ im Jahre 1848 zur Entdeckung der primären Amine führte.

Die HOFMANN'sche Reaktion ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Man erhält nach ihr aus jedem Säureamid das primäre Amin der nächst niedrigen Reihe, da ja eine Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. In den höheren Reihen geht die Reaktion zum Teil noch weiter, indem das Brom auf das primäre Amin unter Bildung eines Nitriles einwirkt:

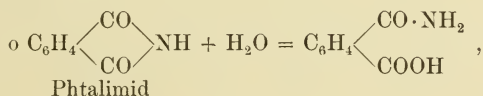


Man erhält demnach in den höheren Reihen (von C_5 aufwärts) aus einem Amid erstens das primäre Amin und zweitens das Säurenitril der nächst niedrigen Reihe.

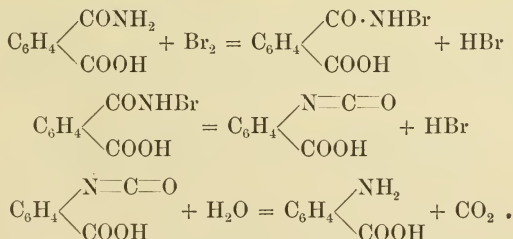
In der aromatischen Reihe hat die Reaktion zur Darstellung primärer Amine, welche die Amidogruppe am Benzolkern enthalten, keine allgemeine Bedeutung, da diese ja aus den leicht zugänglichen Nitrokörpern erhalten werden können, und da andererseits bei obiger Reaktion leicht Bromsubstitutionsprodukte der Amine entstehen. Allein für die Fälle, in denen die den Amidverbindungen entsprechenden Nitrokörper nicht bekannt resp. nur schwer darstellbar sind, hat sie auch in der aromatischen Reihe Bedeutung. Zwei Fälle dieser Art seien hier erwähnt. Unterwirft man Phenyllessigsäureamid der HOFMANN'schen Reaktion, so entsteht daraus in normaler Weise Benzylamin:



Ferner hat die Reaktion praktischen Wert für die Darstellung von o-Amidobenzoësäure. Lässt man nämlich wie oben auf Phtalimid Brom und Kali einwirken, so bildet sich zunächst unter Aufnahme von Wasser eine Amidsäure:



welche dann nach folgenden Reaktionen Amidosäure liefert:



Da die der o-Amidobenzoësäure entsprechende Nitrosäure schwer zugänglich, das Phtalimid hingegen leicht erhältlich ist, so ist die HOFMANN'sche Reaktion in diesem Falle eine sehr zweckmässige Darstellungsmethode für jene Amidosäure.

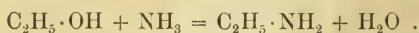
Primäre aliphatische Amine können fernerhin noch nach folgenden Reaktionen erhalten werden:

1) Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf alkoholisches Ammoniak:

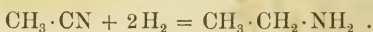


In diesem Falle bilden sich jedoch nebenher auch sekundäre und tertiäre Basen, resp. Ammoniumverbindungen.

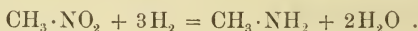
2) Aus Alkoholen und Chlorzinkammoniak:



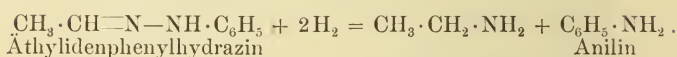
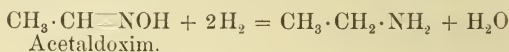
3) Bei der Reduktion von Nitrilen (MENDIUS'sche Reaktion):



4) Bei der Reduktion von Nitrokörpern;



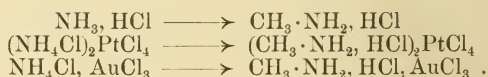
5) Bei der Reduktion von Oximen und Hydrazonen:



Die freien Amine sind in den niedrigsten Reihen ammoniakalisch riechende, in kaltem Wasser lösliche Gase, welche sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden.

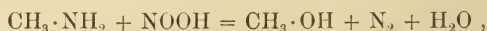
Versuch: Man versetze in einem kleinen Reagenzrohr etwas festes salzsaures Methylamin mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge und erwärme schwach. Es entwickelt sich ein ammoniakalisch riechendes Gas, welches mit fahler Flamme verbrennt.

Die höheren Glieder sind Flüssigkeiten, resp. in Wasser unlösliche feste Körper. Sie besitzen als Derivate des Ammoniaks basischen Charakter und vereinigen sich wie dieses mit Säuren zu Salzen, die den entsprechenden Ammoniakverbindungen analog zusammengesetzt sind:



Die Chlorhydrate der organischen Basen unterscheiden sich vom Salmiak durch ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol, von welchem Verhalten auch oben Gebrauch gemacht wurde.

Die zahlreichen Reaktionen der primären Amine seien an dieser Stelle nicht erwähnt; in der aromatischen Reihe wird von ihnen noch häufig die Rede sein. Nur auf einen Unterschied der aliphatischen gegenüber den aromatischen Aminen sei hier verwiesen: Lässt man auf ein aliphatisches primäres Amin salpetrige Säure einwirken, so bildet sich unter Abspaltung von Stickstoff ein Alkohol:



während unter diesen Umständen in der aromatischen Reihe Diazoverbindungen (siehe diese) entstehen.

10. Reaktion: Synthese von Ketonsäureestern resp. Polyketonen mit Hilfe von Natrium resp. Natriumalkoholat.

Beispiel: Acetessigester aus Essigester und Natrium.¹

Für das sichere Gelingen dieses Präparates ist die Natur des angewandten Essigesters von grosser Bedeutung, da vollkommen alkoholfreier Essigester selbst beim Erwärmen nur langsam vom Natrium angegriffen wird, während andererseits stark alkoholhaltiger zwar leicht mit dem Natrium reagiert, jedoch wechselnde und zum Teil geringe Ausbeuten an Acetessigester liefert. Nach den Versuchen des Verfassers liefert das folgende Verfahren eine gute Ausbeute und führt sicher zum Ziele:

Reinigung des Essigesters: Der nach Reaktion 6 dargestellte, durch Schütteln mit Soda, resp. Chlorcalcium von der Essigsäure, resp. vom Alkohol befreite, dann über Chlorcalcium getrocknete und schliesslich rektifizierte Essigester ist zur Darstellung von Acetessigester nicht geeignet, da er mit dem Natrium noch zu heftig reagiert. Lässt man denselben jedoch nach dem Destillieren zum mindesten über Nacht in einer verschlossenen Flasche über etwa einem Fünftel seines Volumens gekörntem Chlorcalcium stehen, so liefert er nach dem Filtrieren eine gute Ausbeute an Acetessigester.

Wendet man käuflichen Essigester an, so schüttele man denselben wie auf Seite 123 beschrieben, mit Sodalösung, behandle ihn dann mit Chlorcalciumlösung u. s. f., kurz, man verfare mit ihm wie mit dem Rohprodukt, welches man bei der Essigesterdarstellung erhält. Selbstverständlich lasse man ihn auch nach dem Destillieren über Nacht über Chlorcalcium stehen.

Darstellung des Acetessigesters: 25 g von Krusten befreites Natrium werden mit Hilfe des Natriummessers in möglichst dünne Scheiben zerschnitten und in einen trockenen Kolben von einem Liter Inhalt eingefüllt. Nachdem man diesen mit einem langen, schräg aufsteigenden Kühler verbunden hat, giesst man mit Hilfe eines Trichters, welcher nicht an dem Kühlrohr fest anliegen darf, sondern den man mit der Hand so hält, dass zwischen Kühlrohr und Trichter die verdrängte Luft entweichen kann, 250 g trockenen Essigester auf das Natrium. Ist der Essigester richtig behandelt, so darf derselbe hierbei nicht

¹ A. 186, 214.

sofort stürmisch aufsieden, vielmehr tritt erst allmählich ein gelindes Sieden ein. Nach 10 Minuten setzt man den Kolben auf ein schon zuvor angeheiztes Wasserbad, dessen Temperatur man so reguliert, dass der Essigester nur schwach siedet, und erhitzt das Reaktionsgemisch so lange, bis alles Natrium gelöst ist, was etwa 3—4 Stunden Zeit erfordert. Die warme Flüssigkeit versetzt man darauf so lange mit einer Mischung von 80 g Eisessig mit 80 g Wasser, bis dieselbe eben sauer reagiert. Sollte sich hierbei eine dicke, breiartige Masse abscheiden, so bewirkt man durch lebhaftes Schütteln oder durch vorsichtiges Zerdrücken mit einem Glasstabe, dass dieselbe sich wieder löst. Man fügt dann zu der Flüssigkeit das gleiche Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung und trennt die untere wässerige Schicht von der oberen aus Essigester und Acetessigester bestehenden durch Ablassen im Scheidetrichter. Sollte sich beim Hinzufügen der Kochsalzlösung ein Niederschlag abscheiden, so bringt man diesen durch Zusatz von etwas Wasser zuvor wieder in Lösung. Um den Acetessigester von der Hauptmenge des überschüssig angewandten Essigesters zu trennen, unterwirft man die Mischung aus einem mit Thermometer und absteigendem Kühler verbundenen Kolben der Destillation, wobei man entweder mit freier Flamme über einem Drahtnetz oder zweckmässiger mit russender Flamme ohne Anwendung eines Drahtnetzes erhitzt. Sobald das Thermometer 95° anzeigt, hört man mit Erhitzen auf und unterwirft nun den Rückstand wie auf Seite 25 beschrieben, der Destillation im Vakuum, wobei man über das Kondensationsrohr des Fraktionierkolbens den Mantel eines LIEBIG'schen Kühlers, durch den man Wasser laufen lässt, schiebt. Die Erhitzung erfolgt im Luftbade. Nachdem geringe Mengen von Essigester, Wasser und Essigsäure übergegangen sind, wird die Temperatur bald konstant und die Hauptmenge des Acetessigesters geht innerhalb eines Grades über. Damit man einen ungefähren Anhaltspunkt habe, wann man mit dem Aufsammeln des Präparates beginnen kann, so seien hier für verschiedene Drucke die Siedepunkte angeben:

Siedepunkt 71° bei 12,5 mm Druck,

„	74°	„	14	„	„
„	79°	„	18	„	„
„	88°	„	29	„	„
„	94°	„	45	„	„

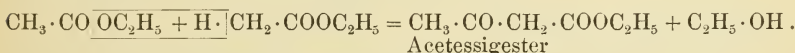
Siedepunkt 97° bei 59 mm Druck,

„ 100° „ 80 „ „

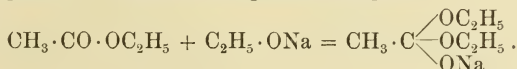
Die Ausbeute beträgt 55—60 g Acetessigester.

Bei der Darstellung dieses Präparates ist es durchaus erforderlich, den Versuch im Laufe eines Tages zu Ende zu führen. Man beginne am Vormittag mit der Reaktion, erhitze über Mittag den Essigester mit dem Natrium, und beende nachmittags den Versuch vollkommen. Lässt man das unfertige Präparat in irgend einer Phase über Nacht stehen, so wird die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt. —

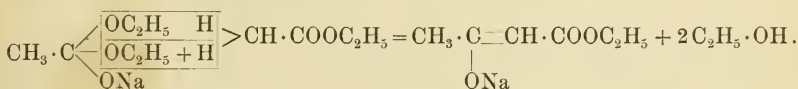
Die Entstehung des 1863 von GEUTHER entdeckten Acetessigesters aus Essigester entspricht folgender Gleichung:



Allein der Mechanismus der Reaktion ist ein viel komplizierterer und mögen hier die diesbezüglichen CLAISEN'schen Ansichten mitgeteilt werden. Dieser Forscher nimmt an, dass sich zunächst aus Natrium und Alkohol, welcher, wie oben erwähnt, in geringer Menge bei der Reaktion zugegen sein muss, Natriumalkoholat bildet und dass sich dieses in folgender Weise an Essigester anlagert:



Indem zwischen diesem Additionsprodukt und einem zweiten Molekül Essigester Abspaltung von zwei Molekülen Alkohol stattfindet, bildet sich das Natriumsalz des Acetessigesters:

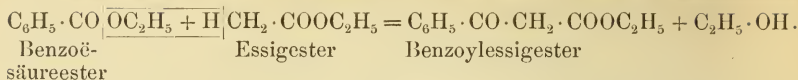


Beim Ansäuern mit Essigsäure wird das Natriumsalz zerlegt, wobei sich der freie Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{---} \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{OH} \end{matrix}$ bildet, welcher sich

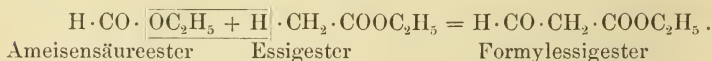


in die desmotrope Form $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ umlagert.

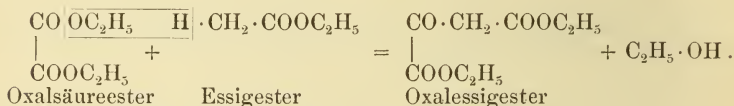
In der oben ausgeführten Form ist die Reaktion keiner allgemeinen Anwendbarkeit fähig; eine ihr jedoch nahe verwandte Reaktion, welche von CLAISEN und W. WISLICENUS aufgefunden ist, ist allgemein anwendbar und von grosser Bedeutung in synthetischer Richtung, weshalb sie an dieser Stelle kurz erwähnt sei. Lässt man Natriumalkoholat auf eine Mischung zweier Ester einbasischer Säuren einwirken, so bilden sich, indem sich wie oben das Alkoholat an den einen der Ester anlagert und darauf Abspaltung von Alkohol stattfindet, Ketonsäureester, welche dem Acetessigester analog konstituiert sind, z. B.:



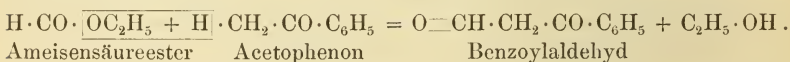
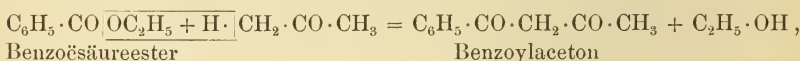
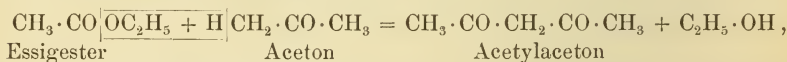
Ist der eine der Ester Ameisensäureester, so können auch Ester von Aldehydsäuren erhalten werden, z. B.:



Wendet man ein Molekül des Esters einer zweibasischen Säure an, so entstehen Ketondicarbonsäureester, z. B.:

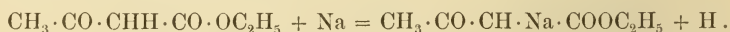


Die Reaktion, welche in der soeben erwähnten Richtung bereits zahlreiche Kombinationen zulässt, wird dadurch noch vielseitiger, dass man an Stelle des einen Moleküles Säureester auch ein Keton anwenden kann, wobei dann allerdings keine Ketonsäureester, sondern Polyketone resp. Ketonaldehyde entstehen:



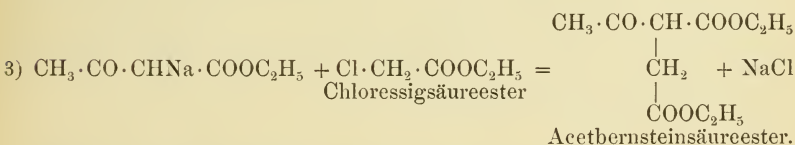
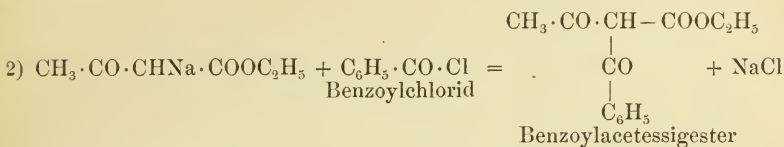
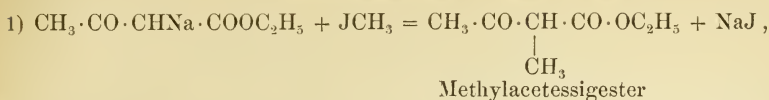
Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um die vielseitige Anwendbarkeit obiger Reaktion zu beweisen.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Acetessigesters ist die Vertretbarkeit eines seiner Wasserstoffatome durch Metalle. Lässt man auf denselben Natrium einwirken, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung das Natriumsalz:

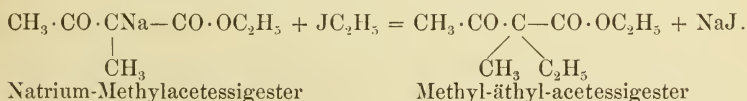


Das gleiche Salz bildet sich auch bereits beim Schütteln mit wässriger Natronlauge. Der Grund dieser Erscheinung ist in dem acidifizierenden Einflusse der zwei benachbarten CO-Gruppen zu suchen.

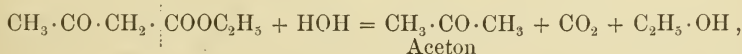
Die synthetische Bedeutung des Acetessigesters beruht nun darauf, dass bei der Einwirkung der verschiedensten organischen Halogensubstitutionsprodukte auf den Natracetessigester das Halogen mit dem Natrium sich unter Kondensation der organischen Reste vereinigt, wodurch zahlreiche Substanzen aus ihren Bruchstücken aufgebaut werden können. Einige typische Beispiele mögen dies erläutern:



In den so erhaltenen Körpern ist nun auch noch das zweite Methylenwasserstoffatom des Acetessigesters durch Natrium ersetzbar und dieses Salz ist wiederum der gleichen Reaktionen fähig, wodurch die Zahl der darzustellenden Körper noch vermehrt wird, z. B.:



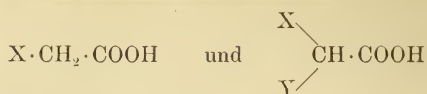
Aus all' diesen Körpern lassen sich nun einfachere gewinnen, indem man sie einer Verseifung unterwirft. Je nach der Art der Verseifung lässt sich Acetessigester in zweierlei Weise spalten:



Die erste Art der Spaltung nennt man „Ketonspaltung“, die zweite „Säurespaltung“. Da nun, wie oben gezeigt, im Acetessigester entweder eins der beiden Methylenwasserstoffatome oder beide durch die verschiedensten Reste X oder Y ersetzt werden können, so lassen sich durch Verseifung dieser Körper sowohl mono- wie disubstituierte Acetone:



sowie mono- und disubstituierte Essigsäuren



gewinnen.

Die Mannigfaltigkeit der Acetessigestersynthesen wird dadurch noch vergrößert, dass zwei Moleküle des Esters auch durch Einwirkung von Aldehyden oder Alkylenbromiden durch die verschiedensten zweiwertigen Reste miteinander verknüpft werden können.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Bedeutung des Acetessigesters und analoger Körper für die organische Synthese zu beweisen. Aber nicht nur zu Kohlenstoffsynthesen ist der Acetessigester verwendbar; auch mit stickstoffhaltigen Körpern wie Aldehydammoniak, Phenylhydrazin, Anilin u. a. reagiert derselbe und wird später von diesen Synthesen die Rede sein.

II. Reaktion: Synthese der homologen Essigsäuren mit Hilfe von Malonsäureester.

Beispiel: Buttersäure aus Essigsäure.

a) Darstellung des Malonsäureesters.¹

50 g Chloressigsäure werden in 100 g Wasser gelöst und unter gelindem Erwärmen mit festem kohlen-sauren Kali neutralisiert, wozu ca. 38—40 g dieses Salzes erforderlich sind. Die in einer geräumigen Schale auf dem Sandbade (unter dem Abzuge) erhitzte Lösung wird dann mit 40 g fein pulverisiertem reinem Cyankalium versetzt, worauf nach kurzer Zeit unter lebhaftem Aufsieden Umsetzung eintritt. Alsdann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die zähflüssige bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer 135° zeigt. Da die Flüssigkeit während des Eindampfens stösst und spritzt, so rührt man sie fort-dauernd mit einem Thermometer um, wobei man die rechte Hand durch einen Handschuh oder durch Umwickeln mit einem Tuche schützt. Man lässt dann erkalten, rührt jedoch auch während des Abkühlens noch um, da das Produkt sonst zu einer harten, kaum pulverisierbaren Masse zusammenbackt. Dasselbe wird dann möglichst gut zerkleinert, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit $\frac{2}{3}$ seines Gewichtes Alkohol zusammengebracht und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure gesättigt, was ca. 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ Tag Zeit in Anspruch nimmt; zum Einleiten der Salzsäure muss man ein weites

¹ A. 204, 121.

Rohr anwenden, da sich enge Röhren durch das auskrystallisierende Salz meistens verstopfen. Man bedient sich hierzu zweckmässig eines Vorstosses oder eines ausgezogenen weiten Glasrohres, welches man mit Hilfe eines kurzen Schlauches mit dem engen Teile des Einleitungsrohres verbindet. Unterbricht man über Mittag oder über Nacht das Einleiten der Salzsäure, so entferne man zuvor den die Waschflasche mit dem Erhitzungskolben verbindenden Schlauch, da sonst die alkoholische Lösung in die Waschflasche zurückgesaugt wird. Nach dem Erkalten giesst man den Kolbeninhalt in sein gleiches Volumen Eiswasser, filtriert an der Saugpumpe von dem ungelösten Salz ab, wäscht dieses häufig mit Äther nach und schüttelt mit diesem das wässrige Filtrat durch. Die ätherische Schicht wird dann mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand rektifiziert. Siedepunkt 195° . Ausbeute ca. 40 g.

b) Einführung einer Äthylgruppe.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen kleinen Kolben löst man 2,3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol auf, versetzt mit 16 g Malonsäureester und fügt durch das Kühlrohr nicht zu schnell 20 g Jodäthyl hinzu. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, was nach ein bis zweistündigem Erhitzen erreicht ist, destilliert dann den Alkohol im lebhaft siedenden Wasserbade ohne Kühler ab (Siedefaden), versetzt den Rückstand mit Wasser und nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf. Nach dem Verdampfen des Äthers unterwirft man den Rückstand der Destillation. Siedepunkt $206\text{--}208^{\circ}$. Ausbeute ca. 15 g.

c) Verseifung des Äthylmalonsäureesters.

Zur Verseifung des Esters stellt man sich zunächst eine konzentrierte wässrige Kalilösung her und zwar wendet man auf je 1 g des Äthylmalonsäureesters eine Lösung von 1,25 g Kali in 2 g Wasser an. Fügt man zu dieser, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben sich befindenden Lösung durch das Kühlrohr allmählich den Äthylmalonsäureester, so bildet sich anfangs eine Emulsion, welche bald zu einer weissen festen Masse, wahrscheinlich Kaliumäthylmalonsäureester erstarrt. Beim Um-

schütteln erwärmt sich das Gemisch so stark, dass der freiwerdende Alkohol in lebhaftes Kochen gerät. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Verseifung beendet, was sich an dem Verschwinden der Ölschicht zu erkennen giebt. Es kommt zuweilen vor, dass auch nach längerem Erhitzen die Verseifung nicht eintreten will. In einem solchen Falle fügt man dem Gemische ca. 5 Tropfen Alkohol hinzu, worauf die Reaktion bald eintritt.

Nachweis des Alkohols: Um den bei der Verseifung entstandenen Äthylalkohol nachzuweisen, versetzt man den Kolbeninhalt mit 40 ccm Wasser und destilliert von dieser Mischung am absteigenden Kühler unter Erhitzen auf einem Drahtnetz genau wieder 40 ccm ab. Das Destillat enthält neben viel Wasser den Alkohol. Der Rückstand wird, wie unten beschrieben, auf Äthylmalonsäure weiter verarbeitet. Um den Alkohol anzureichern, destilliert man von den 40 Kubikcentimetern am absteigenden Kühler 10 ccm ab. Diese enthalten jetzt, da der Alkohol leichter flüchtig ist als Wasser, den gesamten Alkohol neben wenig Wasser. Um ersteren abzuschneiden, trägt man in das in einem Reagenzrohr sich befindende Destillat so lange feste Pottasche ein, bis diese sich in der unteren wässerigen Schicht nicht mehr auflöst. Man hebt dann den leichteren Alkohol mit einer Kapillarpipette ab und destilliert ihn aus einem kleinen Fraktionierkolben über Siedepunkt 78° .

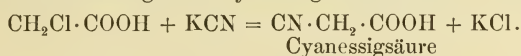
Zur Gewinnung der Äthylmalonsäure verdünnt man den oben verbliebenen Rückstand mit wenig Wasser, neutralisiert ihn vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure und fällt die Äthylmalonsäure durch Hinzufügen einer kalt gesättigten, höchst konzentrierten Chlorcalciumlösung in Form ihres Calciumsalzes aus. Dieses wird abfiltriert, auf Thon abgepresst und daraus mit konzentrierter Salzsäure die Äthylmalonsäure frei gemacht. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit alkoholfreiem Äther erhält man die freie Säure, welche nach dem Verdunsten des Äthers zunächst als Öl zurückbleibt, jedoch beim Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe bald erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser kann das Rohprodukt gereinigt werden. Schmelzpunkt $111,5^{\circ}$. Ausbeute 6—7 g.

d) Abspaltung von CO_2 aus Äthylmalonsäure.

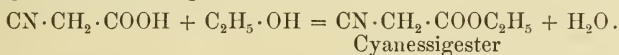
Die Äthylmalonsäure wird in einem kleinen Fraktionierkolben, dessen Kondensationsrohr schräg nach oben gerichtet ist, während

das Thermometerrohr verkorkt ist, in einem Ölbade so lange auf 180° erhitzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, was nach 1/2 Stunde erreicht ist. Den Rückstand unterwirft man dann aus dem gleichen Kolben in üblicher Weise der Destillation, wobei die Buttersäure zwischen 162—163° übergeht. Ausbeute ca. 80—90% der Theorie.

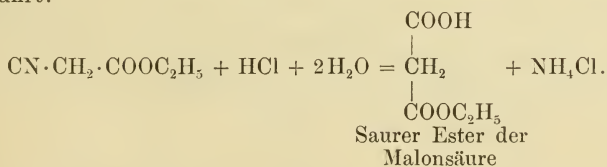
a) In der ersten Phase der Reaktionen, welche zum Malonsäureester führen, wirkt das Cyankalium auf die Chloressigsäure resp. auf deren Kaliumsalz unter Bildung von Cyanessigsäure ein:



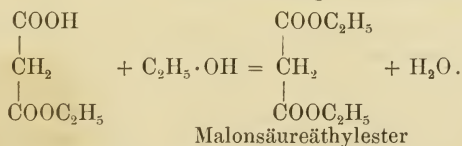
Wie bereits bei der Darstellung des Acetonitrils erwähnt, lässt sich allgemein aliphatisch gebundenes Halogen beim Erwärmen mit Cyankalium resp. Cyansilber durch die Cyangruppe ersetzen. Lässt man nun auf die Cyanessigsäure Alkohol und Salzsäure einwirken, so vollziehen sich drei Reaktionen. Zunächst findet eine Esterifizierung nach folgender Gleichung statt:



Bei der Besprechung des Acetylchlorides, sowie des Essigesters, ist bereits hervorgehoben, dass man allgemein Säureester durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Alkohol und Säure erhalten kann. In zweiter Linie wirkt dann die Salzsäure auf den Cyanessigester verseifend ein, d. h. die Cyangruppe wird in eine COOH-Gruppe übergeführt:

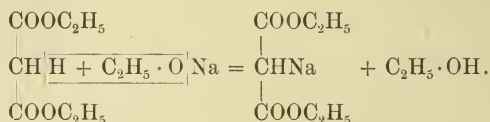


Die hierbei gebildete Carboxylgruppe wird dann schliesslich wie zu Beginn die COOH-Gruppe der Cyanessigsäure ebenfalls esterifiziert:

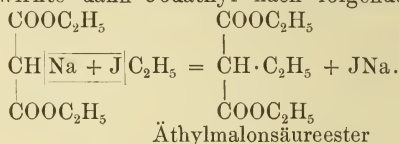


b) Die Ester der Malonsäure besitzen wie der Acetessigester die Eigenschaft, dass eines der beiden Methylenwasserstoffatome infolge des acidifizierenden Einflusses der zwei benachbarten CO-Gruppen durch Natrium ersetzt werden kann, und dass man durch Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen, wie Halogenalkylen, halogensubstituierten Säureestern, Säurechloriden etc., das Natriumatom durch Alkyl-

reste, Säurereste u. s. w. ersetzen kann, wie dies des näheren beim Acetessigester ausgeführt ist. Im oben ausgeführten Beispiele bildete sich so zunächst aus Natriumalkoholat und Malonsäureester das Natriumsalz des letzteren:



Auf dieses wirkte dann Jodäthyl nach folgender Gleichung ein.

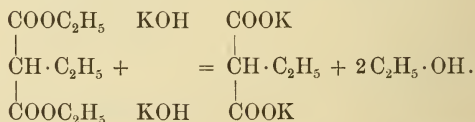


Wie im Acetessigester ist nun auch das zweite Methylenwasserstoffatom des Malonesters noch durch Natrium vertretbar und dadurch der Malonester noch ein zweites Mal der Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen fähig, so dass man auch zweifach substituierte Malonsäureester herstellen kann.

c) Die so erhaltenen Verbindungen von den allgemeinen Formeln:



unterscheiden sich von den entsprechenden Derivaten des Acetessigesters dadurch, dass sie bei der Verseifung nicht zerfallen, sondern die freien substituierten Malonsäuren liefern. So reagierte oben der Äthylmalonsäureester mit der Kalilauge in folgender Weise:

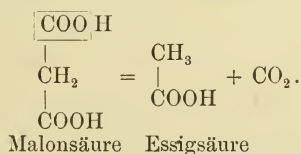


Bezüglich des Nachweises des Alkoholes sei folgendes bemerkt: Beim Kapitel „Aussalzen“, S. 40, ist bereits hervorgehoben, dass man Substanzen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, wie z. B. Alkohol, Aceton u. a. durch Ausschütteln mit Äther nicht gewinnen kann. Will man dieselben vom Wasser trennen, so wendet man die Methode des Aussalzens an, und zwar bedient man sich hierbei am zweckmässigsten der Pottasche. Ist die Menge des im Wasser gelösten Körpers einigermaßen beträchtlich, so kann man die Lösung direkt mit fester Pottasche sättigen, wobei sich über der schweren Pottaschelösung der zuvor gelöste Körper abscheidet. Ist die Menge des gelösten Körpers jedoch nur gering, wie im obigen Falle, so destilliert man zunächst einen

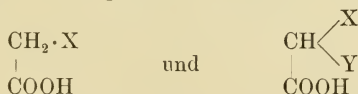
Teil der Flüssigkeit ab, wobei vorausgesetzt wird, dass der gelöste Körper wie Aceton oder Alkohol leicht flüchtig ist. Mit den ersten Anteilen des Wassers geht dann die Hauptmenge des gelösten Körpers über und man erhält eine konzentriertere Lösung als zuvor. Wiederholt man eventuell mit dem Destillat diese Operation nochmals, so reichert sich der gelöste Körper immer mehr an, so dass er schliesslich durch Aussalzen gewonnen werden kann. In dem vorliegenden Falle hat natürlich der Nachweis des Alkoholes keinen praktischen Wert, da bei der Darstellung des Malonsäureesters ja Äthylalkohol verwandt wurde und dieser auch wieder zurückgewonnen werden muss. Die Abscheidung und Isolierung wurde nur ausgeführt, um die Methode des Aussalzens mit Pottasche kennen zu lernen.

Da die freie Äthylmalonsäure in Wasser sehr leicht löslich ist, so kann man sie nicht aus der oben erhaltenen verdünnten Lösung durch Ausäthern gewinnen, vielmehr muss man sie in Form ihres schwer löslichen Kalksalzes abscheiden und dies darauf mit wenig Salzsäure zersetzen.

d) Aus den so erhaltenen substituierten Malonsäuren kann man nun Derivate der Essigsäure erhalten, indem man jene auf höhere Temperatur erhitzt. Es ist nämlich ein allgemein gültiges Gesetz, dass zwei Carboxylgruppen bei höherer Temperatur an einem Kohlenstoffatom nicht haften können, das eine derselben vielmehr CO_2 abgibt, wodurch aus der Dicarbonsäure eine Monocarbonsäure entsteht, z. B.:



Aus den mono- resp. disubstituierten Malonsäuren lassen sich demnach die substituierten Essigsäuren von den Formeln:



erhalten. So entstand oben aus der Äthylmalonsäure die Äthylelessigsäure = Buttersäure. Wäre statt Jodäthyl Jodmethyl resp. Jodpropyl angewandt, so hätte man die Propionsäure resp. Valeriansäure erhalten. Wäre zweimal Methyl in den Malonsäureester eingeführt, so wäre die Dimethylelessigsäure oder Isobuttersäure entstanden.

Wie oben ausgeführt, lassen sich die gleichen Säuren auch aus dem Acetessigesten darstellen. Da die Spaltung der Acetessigestenderivate jedoch in zwei Richtungen verlaufen kann (Säure- und Ketonspaltung) und häufig beide nebeneinander eintreten, während die Malonsäurederivate sich nur in einem Sinne zersetzen, so ist es in den meisten Fällen zweckmässiger, für die Synthese der homologen Fettsäuren sich des Malonsäureesters zu bedienen.

12. Reaktion: Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Äthylenreihe durch Abspaltung von Wasser aus einem Alkohol. Vereinigung mit Brom.

Beispiel: Äthylen aus Äthylalkohol. Äthylbromid.¹

Eine Mischung von 25 g Alkohol und 150 g konzentrierter Schwefelsäure wird in einem Rundkolben von etwa 1 $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt über einem Drahtnetz und dünnem Asbestpapier nicht zu stark erhitzt (Fig. 58). Sobald eine lebhafte Entwicklung von Äthylen eingetreten ist, lässt man aus einem Tropftrichter langsam eine Mischung von 1 Teil Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure zufließen (man mische unter fortwährendem Umrühren 300 g Alkohol mit 600 g Schwefelsäure), so dass ein regelmässiger Gasstrom sich entwickelt. Tritt hierbei unter Abscheidung von Kohle ein lebhaftes Schäumen ein, so hat man zu stark erhitzt und thut man in diesem Falle gut, den Kolben zu entleeren, sich nochmals die erste Mischung herzustellen und die Äthylenentwicklung von neuem zu beginnen. Das sich entwickelnde Gas wird zur Entfernung von Alkohol und Äther durch eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche und zur Entfernung von schwefliger Säure durch eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte dreifach tubulierte Sicherheitswaschflasche geleitet. Es tritt dann in zwei Waschflaschen ein, welche je 50 ccm Brom enthalten, welches mit einer 1 cm hohen Wasserschicht bedeckt ist. Da bei der Vereinigung des Broms und Äthylens Wärme entwickelt wird, so stellt man die Bromflaschen in dickwandige, mit kaltem Wasser gefüllte Gefässe. Um die Bromdämpfe, welche aus der letzten Flasche entweichen, unschädlich zu machen, verbindet man diese entweder mit dem Abzuge oder man leitet die Dämpfe in einen mit Natronlauge gefüllten Kolben, wobei man, um ein Zurücksteigen zu vermeiden, die Gase nicht in, sondern auf die Lauge leitet. Verfügt man nicht über Waschflaschen, welche einen Durchmesser von mindestens 6 cm besitzen, so wendet man an Stelle derselben zweifach tubulierte Flaschen oder Glaskolben an, welche man sich nach Art einer Waschflasche einrichtet. Die üblichen engen Waschflaschen sind ungeeignet, da die Höhe der Bromschicht in denselben so gross ist, dass das Äthylen den Druck derselben nicht zu überwinden vermag. Sobald das Brom entfärbt ist, unterbricht man die Ent-

¹ A. 168, 64. A. 192, 144.

wickelung, wobei man darauf zu achten hat, dass die Verbindungen sämtlicher Waschflaschen sofort voneinander gelöst werden, da sonst infolge der Abkühlung eine allgemeine Mischung eintritt. Das Äthylenbromid wird dann in einem Scheidetrichter mehrfach mit Wasser und schliesslich mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch Rektifikation vollkommen rein erhalten. Siedepunkt 130° . Ausbeute 250—300 g.

Beim Hinzufliessen des Alkohol-Schwefelsäuregemisches stellt sich oft die Schwierigkeit ein, dass das Gas den Weg nicht durch

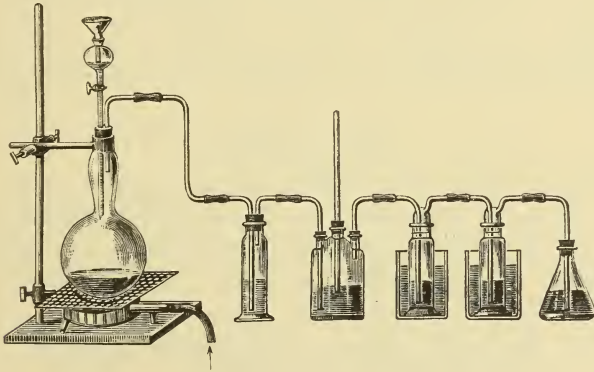


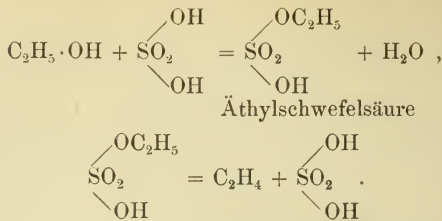
Fig. 58.

die Waschflaschen nimmt, sondern dass es aus dem Tropftrichter entweicht, wenn es hier einen geringeren Druck zu überwinden hat. Dieser Übelstand tritt nicht ein, wenn man dafür Sorge trägt, dass das Abflussrohr des Tropftrichters ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist. Ehe man deshalb mit dem Erhitzen beginnt, füllt man etwas von der zweiten Mischung in eine Porzellanschale, taucht das Abflussrohr des Trichters in die Flüssigkeit und saugt bei geöffnetem Hahne mit dem Munde, bis die Mischung über den Hahn gestiegen ist, worauf man diesen sofort schliesst. Man verbindet nun mit dem Entwicklungskolben und kann jetzt mit dem Erhitzen beginnen.

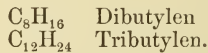
Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, C_nH_{2n} , lassen sich allgemein darstellen, indem man den Alkoholen Wasser entzieht, z. B.:



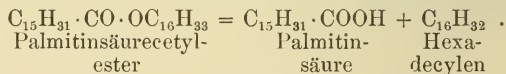
Wendet man hierbei als wasserabspaltendes Mittel konz. Schwefelsäure an, so verläuft die Reaktion nicht nach obiger Gleichung, vielmehr bildet sich zunächst eine Ätherschwefelsäure, welche beim Erhitzen wieder Schwefelsäure abgibt:



In manchen Fällen findet die Wasserabspaltung so leicht statt, dass man nicht konzentrierte Schwefelsäure, sondern verdünnte anwendet. In den höheren Reihen wird die Reaktion dadurch kompliziert, dass die einfachen Alkylene sich unter dem Einflusse der Schwefelsäure polymerisieren. So entstehen z. B. neben Butylen, C_4H_8 , Kohlenwasserstoffe von doppeltem, bezw. dreifachem Molekulargewicht:



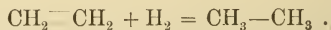
In diesen Fällen ist es vielfach zweckmässiger, aus dem Alkohol zunächst durch die Einwirkung des Chlorides einer höheren Fettsäure einen Ester darzustellen und diesen der Destillation zu unterwerfen, wobei derselbe in einen Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe und in die freie Fettsäure zerfällt, z. B.:



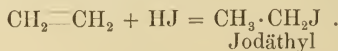
Die Alkylene sind bis in die vierte Reihe bei gewöhnlicher Temperatur Gase, welche mit russender, stark leuchtender Flamme brennen. In den mittleren Reihen sind sie farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillieren, während sie in den höheren Reihen feste Körper sind, die nur im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden können.

In chemischer Beziehung sind sie in erster Linie dadurch charakterisiert, dass sie zwei einwertige Atome oder ein einwertiges Atom und eine einwertige Atomgruppe zu addieren vermögen, wobei die doppelte Bindung in eine einfache übergeht.

So lagern sie, besonders leicht bei Gegenwart von Platinschwarz, zwei Atome Wasserstoff an, wobei sie in Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe übergehen:

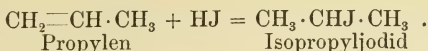


Auch Halogenwasserstoffsäuren vermögen sie zu addieren, und zwar am leichtesten Jodwasserstoff, etwas schwieriger Bromwasserstoff, oftmals nur schwer Chlorwasserstoff:

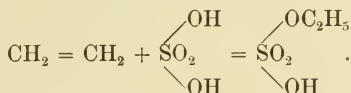


Bei den Homologen des Äthylens erfolgt die Anlagerung derart,

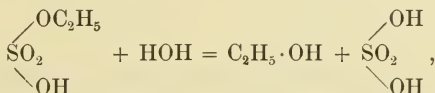
dass das Halogenatom dasjenige Kohlenstoffatom aufsucht, welches mit der geringsten Anzahl von Wasserstoffatomen verbunden ist, z. B.:



Auch die Bestandteile des Wassers (H und OH) lassen sich auf einem Umwege an Äthylenkohlenwasserstoffe anlagern. Lässt man auf dieselben konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so lösen sie sich in dieser auf, indem sich Ätherschwefelsäuren bilden:



Kocht man diese mit Wasser, so zerfallen sie in Alkohol und Schwefelsäure:

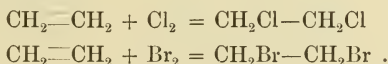


so dass man in letzter Linie die folgende Addition ausgeführt hat:

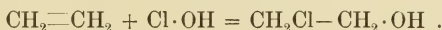


Wie bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff das Halogenatom, so tritt auch hier bei den Homologen die OH-Gruppe an dasjenige C-Atom, welches mit der kleinsten Anzahl von H-Atomen verbunden ist.

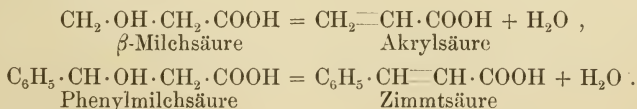
Mit ganz besonderer Leichtigkeit addieren die Alkylene zwei Chlor-, resp. Bromatome:



Schliesslich vermögen sie auch unterchlorige Säure unter Bildung von Glykolchlorhydrinen anzulagern:

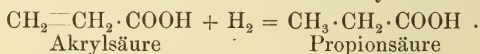
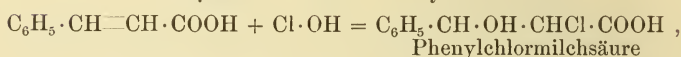
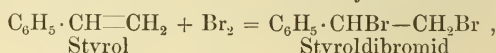
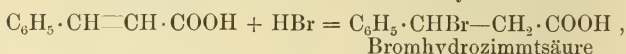
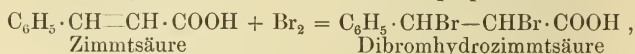
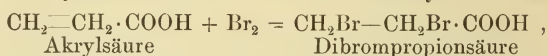


Sowohl die zur Bildung der Alkylene angewandte Reaktion, wie die Additionserscheinungen haben nicht nur für die Kohlenwasserstoffe selbst, sondern auch für Substitutionsderivate derselben Gültigkeit. So lassen sich häufig z. B. ungesättigte Säuren aus Oxysäuren durch Wasserabspaltung gewinnen:



Die Additionserscheinungen zeigen alle Körper, welche eine Äthylen-

bindung enthalten, wie die folgenden Gleichungen für einige Fälle zeigen mögen:



13. Reaktion: Darstellung eines Acetylen-Kohlenwasserstoffs aus einem Alkylenbromid. Anlagerung von Brom.¹

Beispiel: Acetylen aus Äthylenbromid (Fig. 59a und b).

In einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler (sehr zweckmässig wendet man einen SOXHLET'schen Kugelhühler [b] an) versehenen Kolben von 1 Liter Inhalt löst man in 500 g absolutem Alkohol 50 g Natrium auf, welches man in Scheiben von der Dicke eines Zehnpfennigstückes zerschnitten hat. Man fügt von diesen immer nur 4—5 Stück auf einmal hinzu und fährt mit dem weiteren Eintragen erst dann fort, wenn die vorhergehende Portion zum grössten Teil gelöst ist. Der Alkohol gerät hierbei in lebhaftes Sieden, was die weitere Lösung begünstigt. Gegen Ende löst sich das Natrium bedeutend schwieriger auf und erwärmt man während des Eintragens des letzten Viertels Natrium auf dem Wasserbade. Sobald alles Natrium verschwunden ist, füllt man in den Tropftrichter 100 g Äthylenbromid ein, wobei man dafür Sorge trägt, dass auch das Abflussrohr des Trichters, welches zu einer dünnen Spitze ausgezogen ist, ganz mit dem Bromid gefüllt ist (vergl. Äthylenbromid S. 151), und erhitzt den Kolben in einem lebhaft siedenden Wasserbade, in welches man zur Erhöhung der Temperatur einige Hände voll Kochsalz hineinwirft. Man lässt dann das Äthylenbromid tropfenweise in das Alkoholat fließen und zwar in so langsamem Tempo, dass die Reaktion in

¹ A. 178, 111.

etwa 2 Stunden beendet ist. Das aus dem Kühler austretende Gas leitet man durch zwei Waschflaschen, welche je 25 ccm gewöhnlichen Alkohol enthalten und durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt werden. Zu Beginn der Reaktion fängt man Proben des aus den Waschflaschen entweichenden Gases in mit Wasser gefüllten Reagenzröhren auf. Sobald dieses beim Anzünden ohne Verpuffung verbrennt, sammelt man das Gas in einem Gasometer, welcher mit Kochsalzlösung gefüllt ist, auf. Die letztere stellt man sich her, indem man in einem geräumigen

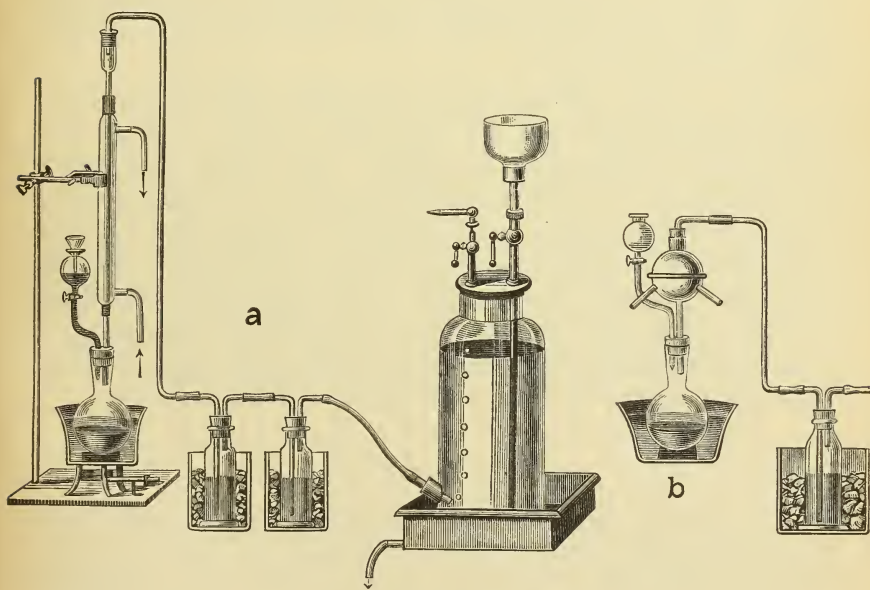


Fig. 59.

Gefäße eine grössere Menge Kochsalz mit Wasser einige Zeit schüttelt, die Flüssigkeit dann vom ungelösten Kochsalz abgiesst und dieses wieder mit einer neuen Menge Wasser behandelt. Der Gasometer steht in einem tubulierten Blechuntersatz, aus dem die durch das Gas vertriebene Kochsalzlösung, welche später wieder zum Überleiten des Acetylen erforderlich ist, in ein untergestelltes Gefäss fliesst. Ist die Reaktion richtig geleitet, so müssen etwa 8—10 Liter Gas erhalten werden.

Reaktionen des Acetylen: 1) Man löst etwas festes Kupferchlorür (vergl. die Erläuterungen zu dem Präparat „Tolu-

nitril⁴⁾ in verdünntem Ammoniak auf und leitet in diese Lösung Acetylen ein. Es bildet sich ein roter Niederschlag von Acetylenkupfer.

2) Man versetzt 10 Tropfen einer verdünnten Silbernitratlösung mit Ammoniak und leitet in diese Lösung Acetylen ein. Es entsteht ein weisser Niederschlag von Acetylen Silber, welcher abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wird. Eine Spur des feuchten Niederschlages bringt man mit Hilfe eines Spatels auf ein Stückchen eines Thontellers und reibt mit dem Spatel, wobei eine lebhaftere Verpuffung eintritt. Auch beim Erhitzen über einer kleinen Flamme tritt die gleiche Erscheinung ein.

Das aus dem Alkohol sich abscheidende Bromnatrium kann man umkrystallisieren und für präparative Zwecke, z. B. für die Darstellung von Bromäthyl, benutzen. Man filtriert dasselbe an der Saugpumpe ab, löst es unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser auf und versetzt es so lange mit wässriger Bromwasserstoffsäure (Nebenprodukt der Darstellung von Brombenzol), bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagiert. Es wird dann mit etwas Tierkohle einige Zeit erwärmt, von dieser abfiltriert und in einer flachen Krystallisierschale entweder an der Luft oder in einem Schwefelsäureexsiccator zur Krystallisation stehen gelassen.

Vinylbromid.¹

Als Nebenprodukt bei der Acetylen darstellung bildet sich stets Vinylbromid, welches in dem abgekühlten Alkohol der Waschflaschen gelöst bleibt. Um dieses in reinem Zustande zu gewinnen, giesst man die alkoholische Lösung in ca. 500 ccm Wasser, welches sich in einem Scheidetrichter befindet und durch hineingeworfene Eisstücke abgekühlt ist. Das sich hierbei abscheidende schwere Öl lässt man mit Hilfe einer Trichterröhre in eine bereits verengte Einschmelzröhre, die von einer Kältemischung umgeben ist, fließen und schmilzt es dann ein (vergl. S. 54).

¹ Will man hauptsächlich Vinylbromid und nicht Acetylen darstellen, so wendet man den gleichen Apparat an, nur lässt man das Äthylenbromid zu einer Lösung von 150 g Ätznatron in 150 g Wasser, welche mit 450 g gewöhnlichem Alkohol versetzt wird, fließen. Aus 100 g Äthylenbromid wurden so 40 g Vinylbromid = 70% der Theorie erhalten. Unter diesen Umständen entweicht nur wenig Gas.

Acetylentetrabromid.

Um das Acetylen mit Brom zu vereinigen, leitet man das Gas durch zwei Waschflaschen, welche mit Brom beschickt sind. Die Menge desselben ergibt sich aus dem erhaltenen Gasvolumen, welches durch Messen der verdrängten Kochsalzlösung bestimmt werden kann. Auf 1 Liter Gas sind 15 g = 5 ccm Brom anzuwenden, welches man gleichmässig auf die beiden Waschflaschen verteilt und mit der Hälfte seines Volumens Wasser überschichtet. Ehe das Gas in das Brom eintritt, hat es zwei kleine Waschflaschen, die man sich aus dickwandigen Präparatenröhrchen herstellt, zu passieren. Die erste ist mit ca. 10 ccm Alkohol beschickt, von aussen mit einer Kältemischung umgeben und hat den Zweck, die letzten Spuren von Vinylbromid zu kondensieren. Die zweite enthält etwas Wasser und dient dazu, die Stärke des Gasstromes beobachten zu können. Damit das Acetylen sich vollkommen mit dem Brom vereinigt, darf man das Gas nur Blase für Blase in das Brom eintreten lassen; so lange die erste Flasche noch Brom enthält, darf nur von Zeit zu Zeit eine Blase in die zweite Flasche übergehen. Zum Überleiten des Gases füllt man in das Bassin des Gasometers die gleiche Kochsalzlösung, welche bei der Darstellung des Acetylens aus dem Gasometer verdrängt wurde.

Der Inhalt der beiden Waschflaschen wird zur Gewinnung des Tetra-bromides in einen mit viel Wasser gefüllten Scheidetrichter gegossen und dann allmählich so lange mit Natronlauge versetzt, bis beim Umschütteln die rote Farbe des Broms verschwindet. Man giesst dann die alkalische Flüssigkeit von dem schweren Öl ab, wäscht dieses noch einige Male mit Wasser, trocknet es durch Chlorcalcium und reinigt es vollkommen durch Destillation im Vakuum unter Anwendung des BRÜHL'schen Apparates:

Siedepunkt 137° bei 36 mm Druck,
 „ 114° „ 12 „ „ .

Um sich von der Reinheit des Acetylentetrabromides zu überzeugen, bestimmt man das spezifische Gewicht desselben mit Hilfe eines kleinen Pyknometers (Fig. 60a). Nachdem man dieses durch vorsichtiges Erhitzen über einem Bunsenbrenner und Absaugen der Feuchtigkeit mit Hilfe einer kapillar ausgezogenen Glasröhre getrocknet hat, bestimmt man das Gewicht des leeren Gefässes.

Man füllt dasselbe dann mit Hilfe einer Kapillarpipette (Fig. 60b) mit destilliertem Wasser, taucht es in der in Fig. 61 dargestellten Weise in ein mit Wasser von bekannter Temperatur gefülltes Becherglas bis zur Marke ein und saugt entweder mit der Kapillarpipette so viel Wasser ab, oder fügt so viel Wasser nach, bis das Pyknometer bis zur Marke gefüllt ist. Die oberhalb der Marke an den Gefäßwandungen haftende Feuchtigkeit entfernt man durch Auswischen mit einem Stückchen zusammengerollten Filtrierpapiers, nimmt dann das Pyknometer aus dem Wasser

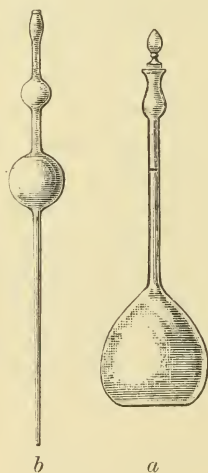


Fig. 60.

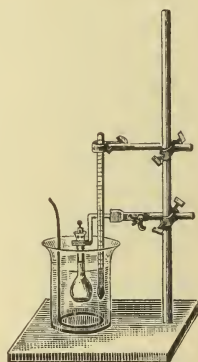


Fig. 61.

heraus, trocknet es ab und wägt es wiederum. Man saugt darauf das Wasser aus demselben heraus, trocknet, füllt mit Acetylen-tetrabromid, wobei wiederum mit Wasser von der gleichen Temperatur gekühlt wird, und wägt zum dritten Male.

Ist a das Gewicht des Pyknometers, b das Gewicht des mit Wasser und c das Gewicht des mit Acetylen-tetrabromid gefüllten Pyknometers, so ist das spezifische Gewicht s , bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur:

$$s = \frac{c - a}{b - a}.$$

Sind die Temperaturen, bei denen mit Wasser bzw. Tetra-bromid gefüllt wurde, nicht gleich oder will man das spezifische Gewicht auf Wasser von 4° beziehen, so sehe man in den physikalischen Lehrbüchern die diesbezüglichen Formeln nach.

Das spezifische Gewicht des reinen Tetrabromides ist = 2,971 bei $17,5^{\circ}/4^{\circ}$ und 2,963 bei $21,5^{\circ}/4^{\circ}$.

Lässt man auf Äthylenbromid Natriumalkoholat, welches in absolutem Alkohol gelöst ist, einwirken, so wird jenem zunächst ein Molekül Bromwasserstoff entzogen:

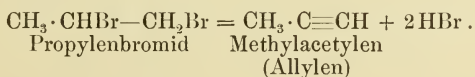


Indem dies noch ein zweites Mal erfolgt, bildet sich in der zweiten Phase der Reaktion Acetylen:



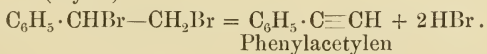
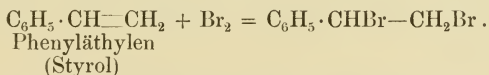
Da ein Teil des leichtflüchtigen Vinylbromides sich der letzten Reaktion entzieht, so erhält man ein Gemisch von Vinylbromid und Acetylen. Um letzteres in reinem Zustande zu gewinnen, leitet man das Gemisch durch Alkohol, welcher durch eine Kältemischung stark abgekühlt ist. Das bei $+16^{\circ}$ siedende Vinylbromid wird hierbei kondensiert und bleibt im Alkohol gelöst, während das Acetylen entweicht.

Auch Homologe des Acetylens lassen sich nach der gleichen Reaktion gewinnen, indem man den Homologen des Äthylenbromides zwei Moleküle HBr entzieht:

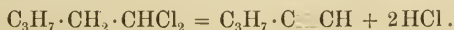
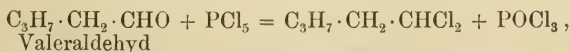


Da das Äthylenbromid und seine Homologen durch Anlagerung von Brom an die Äthylenkohlenwasserstoffe dargestellt werden, so liegt hier eine allgemein gültige Reaktion vor, welche den Übergang aus der Äthylenreihe in die Acetylenreihe ermöglicht.

Auch in der aromatischen Reihe ist die Reaktion durchführbar, wie die folgenden Gleichungen zeigen:



Sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe kann man fernerhin Acetylenkohlenwasserstoffe darstellen, indem man dihalogenierten Kohlenwasserstoffen, welche beide Halogenatome an einem Kohlenstoffatom enthalten, zwei Moleküle Halogenwasserstoff entzieht. So liefern z. B. die durch Einwirkung von Chlor- resp. Bromphosphor auf Aldehyde erhaltenen Dichloride resp. Dibromide bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Acetylderivate:



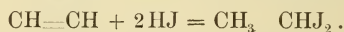
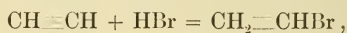
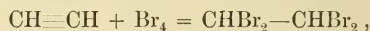
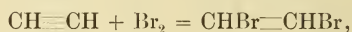
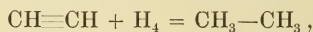
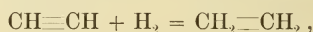
Auch die Chloride von Ketonen, welche der CO-Gruppe benachbart eine CH_3 -Gruppe enthalten, reagieren in der gleichen Weise:



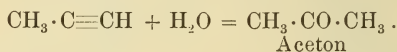
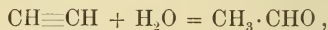
Acetophenonchlorid

Die niedrigsten Glieder der Acetylenreihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase, welche mit stark russender Flamme verbrennen; die mittleren farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, die höheren feste Körper.

Acetylen und seine Homologen können entweder zwei oder vier einwertige Atome anlagern.



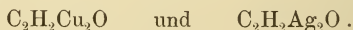
Auch Wasser vermögen sie zu addieren, wobei aus dem Acetylen selbst Aldehyd entsteht, während die Homologen Ketone bilden:



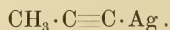
Aceton

Diese Anlagerung von Wasser erfolgt nicht bei der blossen Berührung mit diesem; man stellt sich vielmehr zunächst krystallinische Verbindungen der Acetylene mit Quecksilbersalzen, wie Quecksilberchlorid oder Quecksilberbromid, dar und kocht diese mit Wasser, wobei sich obige Reaktion vollzieht.

Das Acetylen besitzt ferner die bemerkenswerte Eigenschaft, mit Kupfer und Silber explosive Salze zu bilden, welchen die folgenden Formeln zukommen:

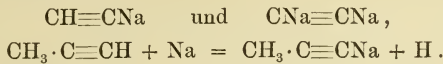


Vor allem das Kupferoxydulsalz kann man zur Abscheidung des Acetylens aus Gasgemischen verwenden. Durch Erwärmen mit Salzsäure oder Cyankalium kann man daraus wieder das freie Acetylen regenerieren. Auch die Homologen des Acetylens vermögen derartige Salze zu bilden, falls sie noch ein wahres Acetylenwasserstoffatom enthalten; so bildet z. B. das Allylen ein Silbersalz von der Formel:

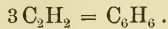


Sind jedoch beide Wasserstoffatome des Acetylens durch Alkylreste substituiert, wie z. B. im Dimethylacetylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$, so ist ein derartiger Kohlenwasserstoff der Salzbildung nicht fähig. Auch mit

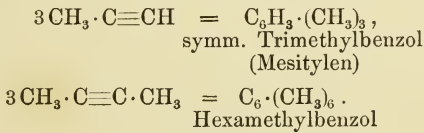
Natrium vermögen das Acetylen und seine einfach substituierten Homologen Salze zu bilden, z. B.:



Schliesslich sei noch die Polymerisation der Acetylene zu Derivaten des Benzols erwähnt. Erhitzt man Acetylen auf dunkle Rotglut, so geht es zum Teil in das ihm polymere Benzol über:



Methylacetylen und Dimethylacetylen werden bereits durch Schwefelsäure zu Tri- resp. Hexamethylbenzol kondensiert:



II. Aromatische Reihe.

I. Reaktion: Nitrierung eines Kohlenwasserstoffs.

Beispiele: Nitrobenzol und Dinitrobenzol.¹

Nitrobenzol.

Zu 150 g konzentrierter Schwefelsäure, die sich in einem Kolben von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt befindet, giesst man allmählich unter öfterem Umschütteln 100 g konzentrierte Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,4). Nachdem man die warme Mischung durch Eintauchen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, fügt man unter häufigem Umschütteln zu derselben allmählich 50 g Benzol. Sollte hierbei die Temperatur über 50—60° steigen, so taucht man vor dem weiteren Eintragen des Benzols das Gefäss auf kurze Zeit in Wasser ein. Man versieht den Kolben dann mit einem Steigrohre und erhitzt ihn unter öfterem Umschütteln auf einem nicht zu lebhaft siedenden Wasserbade während einer Stunde. Nach dem Abkühlen trennt man die untere Schicht, welche aus Schwefelsäure und Salpetersäure besteht, im Scheidetrichter von der oberen, die das Nitrobenzol enthält. Letztere schüttelt man im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser durch, wobei man beachte, dass das Nitrobenzol jetzt

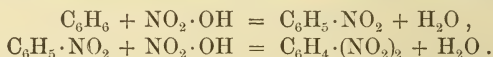
¹ A. 9, 47; 12, 305.

die untere Schicht bildet. Nach dem Waschen lässt man das Nitrobenzol in einen trockenen Kolben ab und erwärmt es auf dem Wasserbade so lange mit Chlorcalcium, bis die anfangs milchige Flüssigkeit klar geworden ist. Man reinigt es schliesslich durch Destillation aus einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Verlängerungsrohr. Siedepunkt 206—207°. Ausbeute 60—70 g.

Dinitrobenzol.

Eine Mischung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 15 g rauchender Salpetersäure wird allmählich mit 10 g Nitrobenzol versetzt (Abzug) und unter häufigem Umschütteln in einem offenen Kolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das etwas erkaltete Reaktionsgemisch wird unter Umrühren in kaltes Wasser gegossen, worauf man das erstarrte Dinitrobenzol abfiltriert, mit Wasser auswäscht, auf einem Thonteller abpresst und aus Alkohol umkrystallisiert. F. P. 90°. Ausbeute 10—12 g.

Die Eigenschaft, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitroderivate zu liefern, ist ein Charakteristikum der aromatischen Substanzen, welches den Körpern der Fettreihe nicht zukommt. Je nach den Bedingungen, unter denen die Nitrierung ausgeführt wird, kann man eine oder mehrere Nitrogruppen gleichzeitig einführen. Die oben ausgeführten Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Sind in einem aromatischen Körper gesättigte aliphatische Seitenketten vorhanden, so erfolgt die Nitrierung unter den obigen Bedingungen stets am Benzolkern und nicht in der Seitenkette. Da die Benzolkohlenstoffatome nur mit einem Wasserstoffatom verbunden sind, so sind die durch Nitrierung erhaltenen Nitroverbindungen tertiäre; sie sind demnach nicht imstande, wie die primären und sekundären Nitrokörper Salze, Nitrosäuren bezw. Pseudonitrole zu bilden.

Nicht nur die aromatischen Stammsubstanzen, die Kohlenwasserstoffe, lassen sich nitrieren; auch alle Derivate derselben, wie Phenole, Amine, Aldehyde, Säuren u. s. w. sind der gleichen Reaktion zugänglich. Die Nitrierung erfolgt jedoch nicht überall mit der gleichen Leichtigkeit. Man muss daher für jeden Fall die günstigsten Versuchsbedingungen ermitteln. Wird ein Körper sehr leicht nitriert, so kann man entweder die Nitrierung mit je nach Bedürfnis durch Wasser verdünnter Salpetersäure ausführen oder man löst die zu nitrierende Substanz in einem Lösungsmittel auf, welches durch Salpetersäure nicht angegriffen wird, wobei man sich häufig des Eisessigs bedient, und versetzt dann mit Salpetersäure. Auch kann man umgekehrt verfahren und die Substanz in die Mischung von Salpetersäure und Wasser bezw.

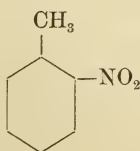
Eisessig eintragen. Wird ein Körper mittelschwer nitriert, so trägt man ihn in konzentrierte oder rauchende Salpetersäure ein. Tritt die Nitrierung schwer ein, so erleichtert man die Wasserabspaltung durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zu der gewöhnlichen oder rauchenden Salpetersäure. Bei der Nitrierung kann man entweder den zu nitrierenden Körper in das Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure eintragen, oder man lässt die Salpetersäure zu dem in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Körper hinzuströmen. Beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung wendet man bisweilen statt der Salpetersäure salpetersaures Kalium oder Natrium an. Die drei beschriebenen Arten der Nitrierung lassen sich nun noch in zweierlei Weise modifizieren, indem man 1) die Temperaturen und 2) die Menge der Salpetersäure variiert. So kann man die Nitrierung unter Abkühlung in einer Kältemischung, oder in Eis, oder in Wasser, unter gelindem Erwärmen bis schliesslich bei Siedehitze ausführen. Ferner kann man einen Überschuss von Salpetersäure oder die theoretisch berechnete Menge derselben anwenden. Welche von diesen zahlreichen Modifikationen die besten Resultate liefert, muss durch Vorversuche im kleinen zuvor ermittelt werden. Da die Nitrokörper meistens in Wasser unlöslich oder schwer löslich sind, so kann man sie aus dem Nitrierungsgemisch durch Verdünnen mit Wasser, in manchen Fällen besser mit Kochsalzlösung, abscheiden.

Durch den Eintritt einer Nitrogruppe wird der chemische Charakter einer Substanz qualitativ nicht geändert. So sind die Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe indifferente Körper, wie die Kohlenwasserstoffe selbst. Wohl aber quantitativ. Tritt eine Nitrogruppe z. B. in einen Körper von saurer Natur ein, so wird letztere dadurch verstärkt; die Nitrophenole z. B. sind stärker sauer als das Phenol. Das umgekehrte tritt bei der Nitrierung basischer Substanzen ein; Nitroanilin z. B. ist weniger basisch als Anilin.

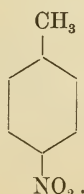
Die grosse Bedeutung der Nitrokörper beruht auf ihrem Verhalten bei der Reduktion, wovon bei den nächsten Präparaten die Rede sein wird.

Bezüglich des Eintrittes von Nitrogruppen haben sich die folgenden Gesetzmässigkeiten ergeben:

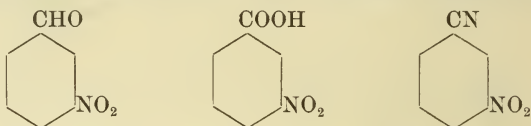
Bei der Einführung einer Nitrogruppe in das Benzol kann natürlich nur ein einziges Mononitrobenzol entstehen. Ist ein Alkylrest im Benzol vorhanden, so tritt die Nitrogruppe in die Ortho- und Parastellung zu diesem, nicht aber in Metastellung. Beim Nitrieren des Toluols z. B. entstehen:



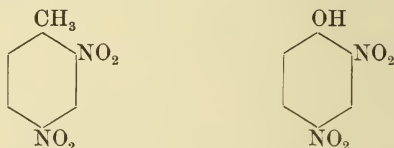
und



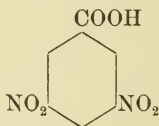
Die gleichen Stellungen sucht die Nitrogruppe auf, wenn ein Benzolwasserstoffatom durch Hydroxyl substituiert ist. So liefert z. B. Phenol bei der Nitrierung eine Mischung von o- und p-Nitrophenol. Nitriert man dagegen Körper, welche eine Aldehyd-, Carboxyl- oder Cyangruppe enthalten, so tritt die Nitrogruppe in die Metastellung zu diesen. Benzaldehyd, Benzoësäure bezw. Benzonitril liefern beim Nitrieren:



Enthält ein Körper bereits eine Nitrogruppe, so tritt die zweite in die Metastellung zu diesem. So wurde oben beim Dinitrieren von Benzol m-Dinitrobenzol erhalten. o-Nitrotoluol resp. o-Nitrophenol liefern beim Nitrieren:



Aus m-Nitrobenzoësäure entsteht die folgende Dinitrobenzoësäure:



Die Nitrokörper sind zum Teil Flüssigkeiten, zum Teil feste Körper, welche, falls sie ohne Zersetzung destillieren, einen höheren Siedepunkt als die Muttersubstanz besitzen.

2. Reaktion: Reduktion eines Nitrokörpers zu einem Amin.

Beispiel: 1) Anilin aus Nitrobenzol.¹

2) Nitroanilin aus Dinitrobenzol.

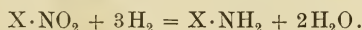
1) In einem Rundkolben ($1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt) versetzt man 90 g granuliertes Zinn mit 50 g Nitrobenzol und fügt hierzu allmählich 200 g konzentrierte Salzsäure in der folgenden Weise: Man setzt zunächst nur etwa den zehnten Teil der Salzsäure hinzu, verbindet dann den Kolben mit einem nicht zu engen Steigrohr und schüttelt um. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und gerät schliesslich in lebhaftes Aufsieden. Sobald dies eintritt, taucht man den Kolben so lange in kaltes Wasser ein, bis

¹ A. 44, 283.

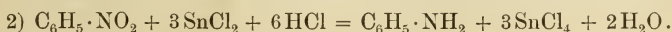
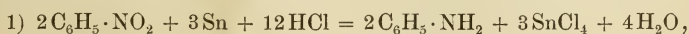
die heftige Reaktion nachgelassen hat. Man fügt dann das zweite Zehntel der Salzsäure hinzu und verfährt wie soeben u. s. f. Hat man in dieser Weise etwa die Hälfte der Salzsäure verbraucht, so verläuft die Reaktion milder und man kann die zweite Hälfte der Säure in grösseren Portionen zusetzen. Um die Reduktion des Nitrobenzols zu vervollständigen, erhitzt man schliesslich noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Zur Abscheidung des freien Anilins versetzt man die warme Lösung mit 100 ccm Wasser und fügt darauf allmählich eine Lösung von 150 g Natron in 200 ccm Wasser hinzu. Sollte hierbei die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen, so taucht man den Kolben vor dem weiteren Zusatz des Natrons für kurze Zeit in kaltes Wasser ein. Man leitet dann bei vorgelegtem langen Kühler Wasserdampf in die heisse Flüssigkeit ein, wobei das Anilin mit dem Wasser als farbloses Öl, welches sich unter dem Wasser ansammelt, übergeht. Sobald das Destillat nicht mehr milchig, sondern wasserhell ist, wechselt man die Vorlage und lässt noch etwa 300 ccm Flüssigkeit überdestillieren. Man vereinigt dann die Destillate, versetzt mit je 20 g fein pulverisiertem Kochsalz auf je 100 ccm Flüssigkeit, schüttelt um, bis Lösung des Salzes eingetreten ist und nimmt das Anilin mit Äther auf. Nachdem man die ätherische Lösung mit einigen Stückchen festen Kalis getrocknet hat, verdampft man den Äther und unterwirft das Anilin der Destillation. Siedepunkt 182° . — Ausbeute 90—100% der Theorie.

Ist man nicht in der Lage, den Versuch ohne Unterbrechung zu Ende zu führen, so richte man sich so ein, dass die Neutralisation mit Natronlauge und die darauffolgende Wasserdampfdestillation kurz nacheinander durchgeführt werden können, damit man die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärme ausnutzt.

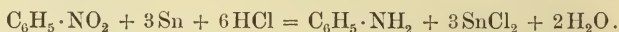
Die Eigenschaft, bei einer energischen Reduktion in primäre Amine überzugehen, kommt sowohl den Nitrokörpern der aliphatischen wie der aromatischen Reihe zu. Zur Reduktion jeder Nitrogruppe sind 6 Atome Wasserstoff erforderlich und der hierbei verlaufende Prozess lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:



Um im Laboratorium im kleinen einen Nitrokörper zu einem Amin zu reduzieren, wendet man am häufigsten als Reduktionsmittel 1) Zinn (granuliert) und Salzsäure oder 2) Zinnchlorür und Salzsäure an:



Auf 1 Molekül eines Mononitrokörpers sind demnach $1\frac{1}{2}$ Atome Zinn resp. 3 Moleküle Zinnchlorür zu verwenden. Bei der Berechnung der Zinnchlorürmenge beachte man, dass dieses Salz mit 2 Molekülen Wasser ($\text{SnCl}_2 + 2 \text{aq.}$) krystallisiert. Bei der Reduktion mit metallischem Zinn wendet man auch oft die doppelte Menge von diesem an, d. h. auf eine Nitrogruppe drei Atome Zinn an. In diesem Falle wird dasselbe nicht wie oben zum Chlorid, sondern nur bis zum Chlorür chloriert:

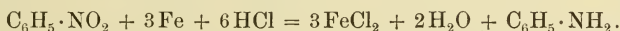


Da in den beschriebenen Fällen stets Salzsäure im Überschuss vorhanden ist und die Amine sich mit dieser zu wasserlöslichen Salzen vereinigen, so kann man das Ende der Reduktion daran erkennen, dass kein wasserunlöslicher Nitrokörper mehr vorhanden ist, dass sich vielmehr das Reduktionsgemisch in Wasser klar auflöst. Um aus der sauren Lösung das freie Amin zu gewinnen, kann man in verschiedener Weise verfahren. Ist wie im obigen Beispiel das Amin mit Wasserdämpfen flüchtig und in Alkali unlöslich, so versetzt man die saure Lösung so lange mit Kali oder Natron, bis die im Anfang sich abscheidenden Oxyde des Zinns sich im Überschusse des Alkalis wieder gelöst haben, und treibt das in Freiheit gesetzte Amin mit Wasserdämpfen über. Man kann ferner sowohl flüchtige wie nichtflüchtige Amine aus der alkalischen Flüssigkeit mit einem geeigneten Lösungsmittel, etwa Äther, ausschütteln. Dies Verfahren ist jedoch häufig misslich, da die alkalischen Zinnlösungen mit Äther Emulsionen bilden, die sich nur schwer absetzen. Ist das freie Amin fest, so kann man es durch Filtrieren der alkalischen Flüssigkeit gewinnen. In vielen Fällen, wo es sich um nichtflüchtige Amine handelt, ist es zweckmässig, das Zinn zuvor auszufällen, ehe man das Amin in Freiheit setzt. Dies geschieht in der Weise, dass man die saure Lösung mit viel Wasser verdünnt, sie dann im Wasserbade erhitzt und sobald die Flüssigkeit Wasserbadtemperatur angenommen hat, Schwefelwasserstoff einleitet. Das Zinn scheidet sich dann als Zinnsulfür resp. Zinnsulfid ab, welche durch Abfiltrieren von der das salzsaure Amin enthaltenden Flüssigkeit getrennt werden. Da das Zinn bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nur schwer gefällt wird, so ist man manchmal gezwungen, zur Entfernung der Salzsäure die saure Flüssigkeit vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade bis zur Trockne einzudampfen.

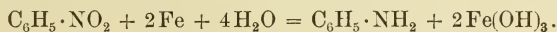
Nachdem man vom Schwefelzinn abfiltriert hat, prüfe man eine Probe des Filtrates, ob sie noch mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag liefert. Ist dies der Fall, so dampfe man das gesamte Filtrat zur Entfernung der Salzsäure zuletzt auf dem Wasserbade so weit wie möglich ein, verdünne mit Wasser und leite nochmals Schwefelwasserstoff ein. — Bisweilen bildet das Amin mit der Salzsäure ein schwer lösliches Salz oder das salzsaure Amin vereinigt sich mit Chlorzinn zu einem schwerlöslichen

Doppelsalz. In diesem Falle kann man sich die Isolierung des Amines dadurch erleichtern, dass man jene zuvor abfiltriert, mit Salzsäure auswäscht und eventuell auf Thon abpresst. — Hat man es mit Aminen zu thun, welche wie Amidosäuren auch einen sauren Charakter besitzen, so kann man diese natürlich nicht wie oben durch Alkali abscheiden. In derartigen Fällen entfernt man stets zunächst das Zinn, dampft die saure Lösung zur Trockne ein und macht nun die Amidosäure durch Zusatz von essigsäurem Natrium frei. Bei Amidophenolen benutzt man auch wohl Natriumbikarbonat, Soda oder schwefligsaures Natrium zur Zersetzung des salzsauren Salzes.

Viel seltener als Zinn resp. Zinnchlorür wendet man im Laboratorium andere Metalle wie Eisen, Zink u. a. im Verein mit einer Säure zur Reduktion von Nitrokörpern an. Im grossen bedient man sich jedoch des billigen Eisens, um Basen wie Anilin, die Toluidine, α -Naphthylamin u. a. aus den entsprechenden Nitrokörpern darzustellen. Bei Anwendung von Eisen und Salzsäure sollte die Reduktion theoretisch nach folgender Gleichung verlaufen:

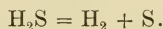


Thatsächlich wendet man im grossen jedoch viel weniger Salzsäure an (etwa nur $\frac{1}{40}$), als obiger Gleichung entspricht. Bei Gegenwart von Eisenchlorür vermag nämlich das Eisen den Nitrokörper, ohne dass Salzsäure zugegen ist, nach folgender Gleichung zu reduzieren:



Zur Neutralisation der immerhin angewandten geringen Salzsäuremenge bedient man sich im grossen nicht der teuren Alkalien, sondern des billigeren, gelöschten Kalkes.

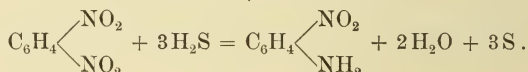
Die vollständige Reduktion von Nitrokörpern, welche mehrere Nitrogruppen enthalten, wird in der gleichen Weise ausgeführt wie die von Mononitrokörpern. Will man jedoch nur einen Teil der Nitrogruppen reduzieren, so genügt es nicht etwa, nur die hierfür theoretisch berechnete Menge eines Reduktionsmittels anzuwenden; es sind vielmehr für diesen Fall besondere Methoden erforderlich: So bedient man sich zu diesem Zwecke häufig des Schwefelwasserstoffs bei Gegenwart von Ammoniak bezw. des Schwefelammoniums zur Reduktion:



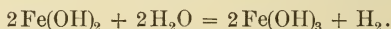
Man löst den zu reduzierenden Körper je nach Umständen in Wasser oder Alkohol auf, versetzt mit Ammoniak und leitet unter Erwärmen Schwefelwasserstoff ein. Oder man erwärmt denselben in wässriger bezw. alkoholischer Lösung mit bereits fertigem, wässrigem oder alkoholischem Schwefelammonium. Auf diese Weise gelingt es z. B. Dinitrokohlenwasserstoffe in Nitroamine überzuführen. Eine zweite Methode, welche allgemein zur schrittweisen Reduktion von mehrfach nitrierten Körpern verwandt werden kann, besteht darin, dass man zu der alkoholischen Lösung des zu reduzierenden Körpers unter guter

Kühlung und fortwährendem Schütteln eine mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung der theoretisch erforderlichen Menge von Zinnchlorür allmählich hinzufliessen lässt. (B 19, 2161.)

Versuch:¹ Das umkrystallisierte Dinitrobenzol wird in einem Kolben in Alkohol gelöst (auf 1 g Dinitrobenzol 4 g Alkohol) und die Lösung mit konzentriertem Ammoniak (nicht das als Reagenz auf den Arbeitsplätzen befindliche, mit Wasser verdünnte Ammoniak, sondern konzentriertes aus dem Ballon) versetzt (auf 1 g Dinitrobenzol 0,8 g Ammoniak). Nachdem man den Kolben samt Inhalt tariert hat, sättigt man bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff und erhitzt dann, während man nicht weiter H₂S durchleitet, etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das Einleiten von H₂S in der Kälte und darauffolgende Erhitzen wiederholt man so oft, bis auf je 1 g angewandtes Dinitrobenzol eine Gewichtszunahme von 0,6 g eingetreten ist. Man verdünnt dann mit Wasser, filtriert ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und zieht ihn mehrmals unter Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus. Aus den sauren Filtraten wird das Nitroanilin durch Neutralisieren mit Ammoniak in Freiheit gesetzt, worauf man es aus Wasser umkrystallisiert. F. P. 114°. Ausbeute 70—80% der Theorie.



Besondere Methoden erfordert ferner die Reduktion solcher Nitrokörper, welche Gruppen enthalten, die durch Wasserstoff verändert werden können, wie z. B. eine Aldehydgruppe, eine ungesättigte Seitenkette u. a. In diesen Fällen wendet man häufig Eisenoxydulhydrat als Reduktionsmittel an:



Die Reduktion wird in der Weise ausgeführt, dass man bei Gegenwart von Alkali (Kali, Natron, Baryt) auf den zu reduzierenden Körper eine abgewogene Menge von Eisenvitriol einwirken lässt. Auf diese Weise gelingt es z. B. o-Nitrobenzaldehyd zu Amidobenzaldehyd, o-Nitrozimmtsäure zur Amidozimmtsäure zu reduzieren.

Ausser den erwähnten Reduktionsmitteln giebt es noch eine grosse Anzahl anderer, die zur Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen jedoch nur selten Anwendung finden. Bei verschiedenen Präparaten wird von ihnen noch die Rede sein.

Die primären Monamine sind zum Teil farblose Flüssigkeiten, wie z. B. das Anilin, o-Toluidin, Xylidin, oder farblose, feste Körper, wie das p-Toluidin, Pseudocumidin, die Naphtylamine u. a. Sie sind ohne

¹ A. 176, 44.

Zersetzung destillierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser sind sie schwer löslich. Die Di- und Polyamine sind meistens fest, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und in Wasser viel leichter löslich als die Monamine. Die Amine besitzen basischen Charakter; die Basizität derselben ist jedoch infolge der negativen Natur der Phenylgruppe schwächer als die der aliphatischen Amine.

Salze: $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ salzsaures Anilin,
 $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ salpetersaures Anilin,
 $(C_6H_5 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ schwefelsaures „ .

Wie das Ammoniak, so vereinigen sich auch die Amine mit Chlorcalcium zu Doppelverbindungen, weshalb man sie mit diesem Trockenmittel nicht trocknen darf (vergl. S. 44).

Die primären Monoamine finden infolge ihrer grossen Reaktionsfähigkeit zahlreiche Anwendungen im Laboratorium sowie im grossen und wird noch zu wiederholten Malen von ihnen die Rede sein.

Mit dem oben dargestellten Anilin führe man die folgenden Versuche aus:

1) Man bringe in ein Reagenzrohr 3 Tropfen Anilin, versetze mit 10 ccm Wasser und schüttle um. Das Anilin geht hierbei in Lösung. — Bei mittlerer Temperatur löst sich 1 Teil Anilin in etwa 30 Teilen Wasser.

2) Man verdünne 1 ccm des so erhaltenen Anilinwassers mit 10 ccm Wasser und füge ein wenig einer filtrierten wässrigen Chlorkalklösung hinzu. Es tritt hierbei eine violette Färbung auf, die die minimalsten Mengen von freiem Anilin zu erkennen gestattet (RUNGE'sche Reaktion). Sollte bei diesem Versuche die Lösung nicht klar bleiben, sondern einen schmutzig violetten Niederschlag abscheiden, so hat man in zu konzentrierter Lösung gearbeitet und verdünne man in diesem Falle das Anilinwasser noch stärker. Hat man ein Salz auf Anilin zu prüfen, so löst man es in Wasser, versetzt mit Alkali, schüttelt das freie Anilin mit Äther aus, verdampft diesen, löst den Rückstand in Wasser und verfährt dann wie soeben.

Man kann diese Reaktion auch benutzen, um kleine Quantitäten von Benzol oder Nitrobenzol zu erkennen: Man mische in einem Reagenzrohr 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure mit 5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure, füge 1 Tropfen Benzol hinzu, schüttle um und erwärme die Mischung schwach, indem man sie einige Male durch eine Flamme zieht. Man versetzt dann mit 5 ccm Wasser, nimmt mit wenig Äther das Nitrobenzol auf, hebt mit der Kapillarpipette ab und verdampft den Äther. Der Rückstand wird mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt,

worauf man zum Zwecke der Reduktion ein Stückchen Zink von der Grösse einer Linse hinzufügt. Ist dieses gelöst, so verdünnt man mit Wasser, macht stark alkalisch, bis das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist und schüttelt das Anilin mit wenig Äther aus. Im übrigen verfährt man wie soeben beschrieben.

Will man eine Substanz als Nitrobenzol erkennen, so reduziert man sie sogleich mit Zink und Salzsäure.

3) In eine kleine Porzellanschale bringt man 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure und dazu mit Hilfe eines Glasstabes 1 Tropfen Anilin. Da sich hierbei das schwefelsaure Anilin gewöhnlich zum grössten Teile am Glasstabe festsetzt, so entfernt man dieses durch Reiben des Stabes an den Wandungen der Schale. Man versetzt dann mit 4 Tropfen einer wässrigen Lösung von Kaliumbichromat und mischt die Flüssigkeiten durch Umschwenken der Schale. Nach kurzer Zeit färbt sich das Gemisch prachtvoll blau. Sollte die Reaktion nicht eintreten, so füge man noch 2 Tropfen Bichromat hinzu oder halte auch die Schale für einen Moment über eine kleine Flamme.

4) Isonitrilreaktion. In einem Reagenzrohre erwärmt man ein bohnergrosses Stück Kali mit 5 ccm Alkohol, giesst vom ungelösten in ein anderes Reagenzrohr ab und versetzt die noch warme Lösung mit einem Tropfen Anilin und 4 Tropfen Chloroform. Es tritt hierbei entweder sofort oder beim gelinden Erwärmen eine Reaktion ein, die sich durch die Abscheidung von KCl sowie durch das Auftreten eines höchst charakteristischen unangenehmen Geruches zu erkennen giebt. Dieser tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Flüssigkeit aus dem Reagenzrohr ausgiesst und in letzteres etwas kaltes Wasser giebt. Atmet man die Dämpfe der riechenden Substanz mit dem Munde ein, so macht sich im Halse ein eigenartiger süsslicher Geschmack bemerkbar.

Die Reaktion ist unter einem gut wirkenden Abzuge auszuführen.

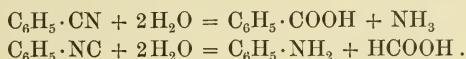
Während die zwei Farbenreaktionen mit Chlorkalk und Chromsäure speziell zur Erkennung des Anilins benutzt werden können, zeigen die Isonitrilreaktion alle primären Amine sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Abspaltung der Salzsäure fügt man das Kali hinzu. Da alle Isonitrile oder Carbylamine einen sehr charakteristischen Geruch besitzen,

so kann man einerseits die geringsten Mengen einer primären Base mit Hilfe dieser Reaktion nachweisen und andererseits eine Base als primäre erkennen. Sekundäre und tertiäre Basen zeigen die Reaktion nicht.

In den Isonitrilen ist höchst wahrscheinlich das am Stickstoff haftende Kohlenstoffatom nur zweiwertig: $C_6H_5 \cdot N=C$. Die Isonitrile sind isomer mit den Säurenitrilen, z. B.: $C_6H_5 \cdot C \equiv N =$ Benzotrinitril. Während jedoch die letzteren bei der Verseifung eine Säure liefern, zerfallen die ersteren hierbei in ein primäres Amin und Ameisensäure:



3. Reaktion: Reduktion eines Nitrokörpers zu einem Azoxy-, Azo- bzw. Hydrazo-Körper.

Beispiele: Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol.

1) Azoxybenzol:¹ In 200 g Methylalkohol, welcher sich in einem mit weitem Rückflüsskühler verbundenen Kolben von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt befindet, trägt man, ohne den bei der Reaktion sich erwärmenden Alkohol von aussen abzukühlen, allmählich 20 g Natrium in bohngrossen Stücken ein. Da der Methylalkohol häufig stark wasserhaltig ist, so trage man die ersten Anteile des Natriums in nicht zu schneller Folge ein. Ist das Metall gelöst, so fügt man 30 g Nitrobenzol hinzu und kocht die Mischung drei Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflüsskühler. Man destilliert darauf den grössten Teil des Methylalkohols am absteigenden Kühler ab (Siedefaden; Kolben im Wasserbade), versetzt den Rückstand mit Wasser und giesst den Kolbeninhalt in ein Becherglas um. Nach längerem Stehen, besonders leicht an einem kühlen Orte, erstarrt das am Boden befindliche Öl zu einer hellgelben Krystallmasse, welche man durch Dekantieren von der wässrigen Flüssigkeit trennt, mehrmals mit Wasser nachwäscht und schliesslich auf einem Thonteller abpresst. Aus Ligroin krystallisiert das Azoxybenzol in Form hellgelber Nadeln, welche bei 36° schmelzen. Ausbeute 20—22 g.

2) Azobenzol:² 5 g krystallisiertes und durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vollkommen getrocknetes Azoxybenzol werden in einer Reibschale mit 15 g groben Eisenspänen, welche ebenfalls vollkommen trocken sein müssen, innig verrieben und aus einer kleinen, nicht tubulierten Retorte der Destillation unterworfen. Man wärmt die Mischung hierbei zunächst mit einer

¹ J. pr. 36, 93; B. 15, 865.

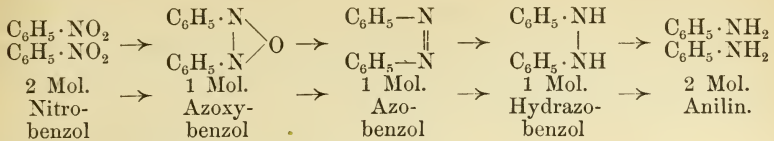
² A. 12, 311; 207, 329.

kleinen leuchtenden Flamme, welche man fortwährend bewegt, vor, vergrössert letztere nach einiger Zeit und destilliert schliesslich mit entleuchteter Flamme die letzten Anteile über. Sollte beim Erhitzen plötzlich eine übrigens gefahrlose Verpuffung eintreten, so waren die Materialien feucht und der Versuch ist misslungen. Das rotgefärbte Destillat fängt man in einem kleinen Becherglase auf, wäscht es nach dem Erstarren zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser nach und presst es auf einem Thonteller gut ab. Man wiederhole dann den Versuch mit neuen Mengen Azoxybenzol noch zwei Male, wobei man bei vorsichtigem Arbeiten dieselbe Retorte wieder benutzen kann, und vereinige die abgepressten Rohprodukte. Aus Ligroin krystallisiert das Azobenzol nach dem teilweisen Verdunsten des Lösungsmittels in Form derber roter Krystalle vom Schmelzpunkt 68° .

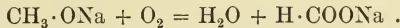
3) Hydrazobenzol:¹ 5 g Azobenzol werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in 50 g Alkohol (ca. 95 proz.) gelöst und mit einer Lösung von 2 g Natron in 4 g Wasser versetzt. Zu der siedenden Lösung fügt man dann so lange allmählich Zinkstaub in kleinen Portionen, was am besten unter zeitweiligem Lüften des Korkes geschieht, bis schliesslich die anfangs orangerote Lösung farblos geworden ist, wozu ca. 8 g Zinkstaub erforderlich sind. Die heisse Lösung filtriert man dann an der Saugpumpe (BÜCHNER'scher Trichter) von dem überschüssigen Zink ab, nachdem man zuvor, um das Hydrazobenzol vor Oxydation zu schützen, in den Saugkolben 5 ccm einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure eingefüllt hat. Das Filtrat erhitzt man nochmals in einem Becherglase bis zum Sieden und fügt so lange eine verdünnte wässrige Lösung von schwefliger Säure hinzu, bis die im Anfang eintretende Trübung nicht mehr verschwindet. Die beim Erkalten sich abscheidenden farblosen Krystalle werden an der Saugpumpe abfiltriert, mit schweflige Säure haltigem Alkohol nachgewaschen und am besten im Vakuumexsiccator getrocknet. F. P. 131° . Ausbeute 80—90%₀ der Theorie.

Während bei der Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung das letzte Reduktionsproduct derselben, ein primäres Amin, entsteht, kann man unter Anwendung eines milder wirkenden Reduktionsgemisches die zwischen dem Nitrokörper und dem Amin liegenden Zwischenprodukte gewinnen. Man erhält so zunächst die Azoxy-, dann die Azo- und schliesslich die Hydrazokörper:

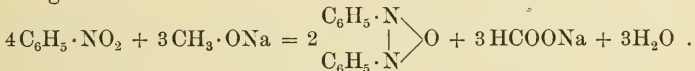
¹ Z. 1868, 437.



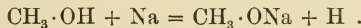
Um einen Nitrokörper zum Azoxykörper zu reduzieren, bedient man sich entweder des Natriumamalgams oder des alkoholischen Kalis oder Natrons. Speziell beim Nitrobenzol verläuft die Reaktion am sichersten, wenn man wie oben Natrium in Methylalkohol löst. Die reduzierende Wirkung des Natriummethylates beruht darauf, dass dasselbe unter Ersatz von 2 Wasserstoffatomen der Methylgruppe durch 1 Sauerstoffatom zu ameisen-saurem Natron oxydiert wird:



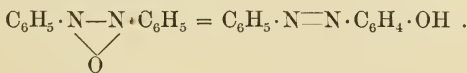
Der oben ausgeführte Prozess lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:



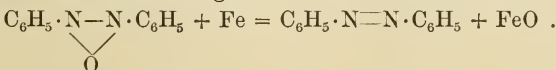
Es sei an dieser Stelle auf das verhältnismässig schwache Reduktionsvermögen des fertigen Alkoholates gegenüber der äusserst energischen Wirkung einer in Reaktion begriffenen Mischung von noch ungelöstem Natrium und Alkohol verwiesen. Während das fertige Alkoholat meistens nur sauerstoffentziehend wirken kann, gehört die letztere Mischung zu den sehr kräftig wirkenden Reduktionsmitteln. Ist es doch mit Hilfe derselben gelungen, die doppelten, bzw. centrischen Bindungen des Benzolringes zu sprengen und so hydrierte Benzolderivate darzustellen. In diesem Falle wirkt nicht wie oben das Alkoholat reduzierend, sondern der Wasserstoff, welcher nach folgender Gleichung sich bildet:



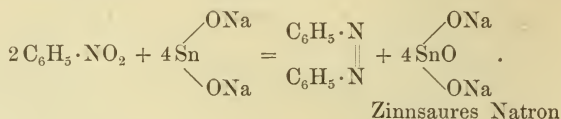
Die Azoxykörper sind gelbe bis orangerote, krystallisierende Substanzen, welche wie die Nitrokörper indifferenten Natur, jedoch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung destillierbar sind. Bei der Reduktion entstehen daraus zunächst Azokörper, dann Hydrazokörper und schliesslich zwei Moleküle eines primären Amins. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure lagert sich das Azoxybenzol in das ihm isomere Oxyazobenzol um:



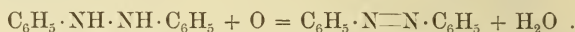
Destilliert man einen Azoxykörper vorsichtig über Eisenspäne, so wird ihm das Sauerstoffatom entzogen und es bildet sich ein Azokörper:



Azokörper lassen sich auch direkt aus Nitrokörpern erhalten, indem man diese mit Natriumamalgam oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (Zinnoxidulnatron) reduziert. Das letztere Reduktionsmittel wirkt nach folgender Gleichung:



Auch durch Oxydation von Hydrazoverbindungen lassen sich Azokörper erhalten:



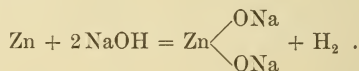
Die Azokohlenwasserstoffe sind orangefarbene bis rote, krystallisierte Substanzen, welche zum Unterschied von den Azoxykörpern ohne Zersetzung destilliert werden können.

Versuch: Man erhitzte einige Krystalle von Azobenzol in einem Reagenzrohre über freier Flamme zum Sieden. Es entwickelt sich ein roter Dampf, welcher sich beim Abkühlen wieder zu Krystallen kondensiert.

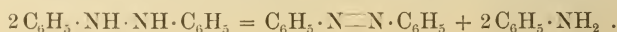
Die Azokörper unterscheiden sich dadurch von den sehr leicht zersetzlichen Diazokörpern, welche ebenfalls die Gruppe $\text{N}=\text{N}$ enthalten, jedoch in Verbindung mit nur einem Kohlenwasserstoffrest und einem Säurerest, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N} \cdot \text{Cl}$.

Bei der Reduktion eines Azokörpers entsteht zunächst ein Hydrazokörper und schliesslich ein Amin.

Hydrazoverbindungen entstehen bei der Reduktion von Azoverbindungen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Alkali. Das letztere Reduktionsmittel wirkt nach folgender Gleichung:

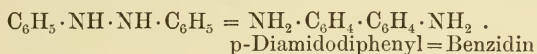


Die Hydrazoverbindungen sind im Gegensatz zu den Azoxy- und vor allem den intensiv gefärbten Azoverbindungen farblos. Sie leiten sich vom Hydrazin NH_2-NH_2 dadurch ab, dass in diesem je ein Wasserstoffatom der beiden NH_2 -Gruppen durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist. Der basische Charakter des Hydrazins ist durch die negativen Kohlenwasserstoffreste jedoch so geschwächt, dass die Hydrazokörper keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Bei der Oxydation gehen die Hydrazoverbindungen in Azokörper über; eine Reaktion, die bereits unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes sich, wenn auch nur langsam, vollzieht. Beim Erhitzen zerfallen die Hydrazokörper in Azokörper und primäres Amin:



Versuch: Man erhitze einige Krystalle von Hydrazobenzol in einem kleinen Reagenzrohr zum Sieden. Der farblose Körper färbt sich hierbei rot, indem sich Azobenzol bildet. Um das Anilin nachzuweisen, schüttle man nach dem Erkalten mit etwas Wasser und führe die Chlorkalkreaktion aus.

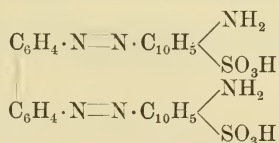
Lässt man konzentrierte Säuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, auf Hydrazokörper einwirken, so lagern sich letztere in Derivate des Diphenyls um:¹



Die Umlagerung findet der Hauptsache nach an der p-Stellung zu den NH-Gruppen statt.

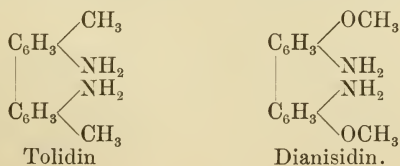
Versuch: Hydrazobenzol wird mit konzentrierter Salzsäure übergossen und ca. 5 Minuten sich selbst überlassen. Man versetzt dann mit Wasser, macht die eine Hälfte der Lösung mit Natron alkalisch, schüttelt das freie Benzidin einige Male mit Äther aus und krystallisiert es nach dem Verdunsten des letzteren aus heissem Wasser um. Man erhält so silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 122°. Die andere Hälfte wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich schwerlösliches Benzidinsulfat abscheidet.

Das Benzidin unterscheidet sich vom Hydrazobenzol dadurch, dass es eine starke zweisäurige primäre Base ist. Man stellt es technisch dar, da die von ihm sich ableitenden Azofarbstoffe die wichtige Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle direkt zu färben, während bei den meisten Azofarbstoffen die Baumwolle vor dem Färben gebeizt werden muss. Nach dem ersten Vertreter dieser Farbstoffe, dem aus der Bisdiazoverbindung des Benzidins und Naphionsäure dargestellten Congorot



bezeichnet man die Farbstoffe als „Congoreihe“.

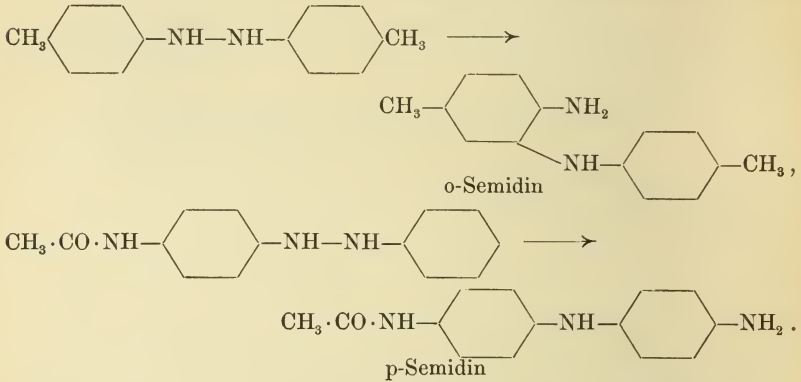
In ganz analoger Weise stellt man in letzter Linie aus dem o-Nitrotoluol bzw. o-Nitroanisol das o-Tolidin bzw. Dianisidin dar:



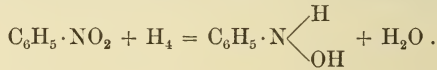
¹ J. pr. 36, 93; J. 1863, 424.

Sind im Hydrazokörper die p-Stellungen zu den NH-Gruppen besetzt, wie z. B. im p-Hydrazotoluol, so kann keine Benzidinumlagerung eintreten.

In solchen Fällen bilden sich häufig durch die sogen. „Semidinumlagerung“¹ Derivate des o- oder p-Amidodiphenylamins, wie z. B.:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass es in jüngster Zeit gelungen ist, ein weiteres Zwischenprodukt zwischen Nitrokörpern und Aminen darzustellen. Erhitzt man Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser bei Gegenwart von gewissen Metallsalzen wie Chlorcalcium, reduziert man dasselbe also in ganz neutraler Lösung, so geht es in Phenylhydroxylamin über:



4. Reaktion: Darstellung eines Thioharnstoffs bzw. eines Senföles aus Schwefelkohlenstoff und einem primären Amin.

Beispiel: Thiocarbanilid bzw. Phenylsenföl aus Schwefelkohlenstoff und Anilin.

Thiocarbanilid: In einem mit langem Rückflusskühler verbundenem Kolben erwärmt man eine Mischung von 40 g Anilin, 50 g Schwefelkohlenstoff, 50 g Alkohol und 10 g fein pulverisiertem Kali 3 Stunden lang auf dem Wasserbade bis zum gelinden Sieden. Man destilliert dann den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und Alkohol am absteigenden Kühler ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, filtriert die sich abscheidenden Krystalle ab und wäscht sie zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich wieder mit Wasser aus. Für die Darstellung von Phenylsenföl verwendet man direkt das Rohprodukt,

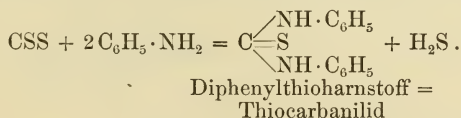
¹ B. 26, 681, 688, 699.

nachdem man es auf dem Wasserbade zuvor getrocknet hat. Um reines Thiocarbanilid zu gewinnen, krystallisiere man 2 g des getrockneten Rohproduktes aus Alkohol um. Man erhält so grosse farblose Tafeln, welche bei 154° schmelzen. — Ausbeute 30—35 g. — In besserer, fast quantitativer Ausbeute, jedoch nicht so schnell wie bei Zusatz von Kali, erhält man Thiocarbanilid, wenn man eine Mischung gleicher Gewichtsteile von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol (je 40 g) 10—12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum gelinden Sieden erhitzt und sonst wie oben verfährt.

Phenylsenföl:¹ 30 g des rohen Thiocarbanilids werden in einem Kolben von ca. 400 ccm Inhalt mit 120 g konzentrierter Salzsäure übergossen und unter dem Abzuge am absteigenden Kühler auf einem Sandbade mit grosser Flamme bis zum Sieden der Salzsäure erhitzt. Sobald im Kolben nur noch ca. 20 ccm Flüssigkeit zurückgeblieben sind, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, das Senföl im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Siedepunkt 222°. Ausbeute fast quantitativ.

Triphenylguanidin: Der bei der Destillation mit Salzsäure im Kolben verbleibende Rückstand wird mit 100 ccm Wasser versetzt und dann mehrere Stunden sich selbst überlassen, wobei sich aus demselben farblose Krystalle von salzsaurem Triphenylguanidin abscheiden. Man filtriert dieselben ab und erwärmt sie mit etwas verdünnter Natronlauge. Das Salz wird hierdurch zerlegt und man erhält die freie Base, welche aus Alkohol umkrystallisiert farblose Nadeln vom F. P. 143° bildet.

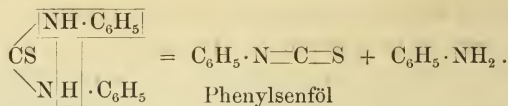
Schwefelkohlenstoff wirkt auf primäre Amine derart ein, dass sich symmetrisch disubstituierte Thioharnstoffe bilden, z. B.



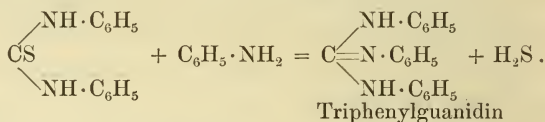
Durch Zusatz von Kali wird die Abspaltung von Schwefelwasserstoff erleichtert, so dass die Reaktion in kürzerer Zeit verläuft als ohne das Alkali.

Aus den so gewonnenen Thioharnstoffen lassen sich allgemein Senföle darstellen, indem man sie mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhitzt. Die hierbei eintretende Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

¹ B. 15, 986; Z. 1869, 589.



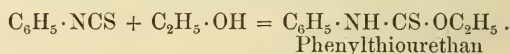
Das neben dem Senföl sich bildende primäre Amin verbindet sich mit der Säure. Neben dieser Reaktion tritt noch eine zweite ein, indem nämlich das abgespaltene Amin auf noch unzersetzten Thioharnstoff unter Bildung eines Guanidinderivates einwirkt:



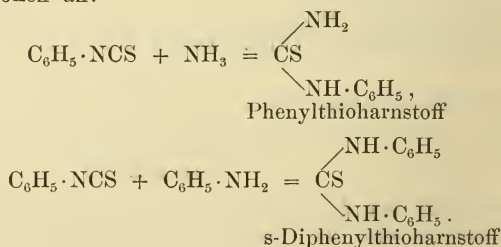
Da das Guanidin $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ selbst eine äusserst starke Base ist, die

wie Kali und Natron aus der Luft Kohlensäure anzieht, so haben die drei negativen Phenylgruppen den basischen Charakter des oben erhaltenen Guanidinderivates nicht so weit abzuschwächen vermocht, als dass dasselbe nicht noch der Salzbildung fähig wäre.

Die aromatischen Senföle sind zum Teil farblose Flüssigkeiten, zum Teil krystallisierte Körper, welche in den niederen Reihen leicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind und einen charakteristischen Geruch besitzen. In chemischer Beziehung sind sie sehr reaktionsfähig. Erwärmt man sie z. B. längere Zeit mit einem Alkohol, so lagert sich dieser an und man erhält ein Thiourethan:

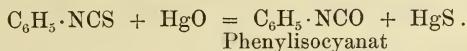


Ebenso lagern sich Ammoniak und primäre Basen unter Bildung von Thioharnstoffen an:



Versuch: Auf einem Uhrglase versetze man 2 Tropfen Phenylsenföl mit 2 Tropfen Anilin und erwärme gelinde über einer kleinen Flamme. Reibt man das Reaktionsprodukt nach dem Abkühlen mit einem Glasstabe, so erstarrt es zu Krystallen von Thiocarbanilid, aus dem ja oben in umgekehrter Reaktion das Senföl selbst dargestellt wurde.

Beim Erhitzen mit gelbem Quecksilberoxyd wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt und man erhält Isocyanate, welche leicht an ihrem äusserst stechenden Geruche erkannt werden können:



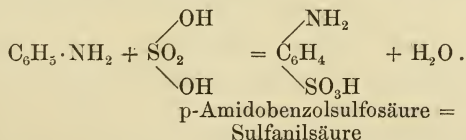
Versuch: Man erhitze in einem Reagenzglase $\frac{1}{2}$ ccm Phenylsenföl mit dem gleichen Volumen gelben Quecksilberoxydes einige Zeit bis zum Sieden des Senföles. Das gelbe Oxyd geht hierbei in schwarzes Schwefelquecksilber über; gleichzeitig tritt der äusserst stechende Geruch des Phenylisocyanates auf, dessen Dämpfe die Augen zum Thränen reizen.

5. Reaktion: Sulfurierung eines Amins.

Beispiel: Sulfanilsäure aus Anilin und Schwefelsäure.¹

In einem trockenen Kolben versetzt man 100 g reine konzentrierte Schwefelsäure unter Umschütteln allmählich mit 30 g frisch destilliertem Anilin und erhitzt die Mischung in einem Ölbad so lange auf 180—190°, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natronlauge kein Anilin mehr abscheidet, wozu ca. 4—5ständiges Erhitzen erforderlich ist. Das erkaltete Reaktionsgemisch giesst man dann unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei sich die Sulfanilsäure in Krystallen abscheidet. Man filtriert dieselben ab, wäscht sie mit Wasser nach und krystallisiert sie aus Wasser, eventuell unter Zusatz von Tierkohle um. Ausbeute 30—35 g.

Wie unten bei der Darstellung der Benzolsulfosäure noch des näheren betont werden wird, besitzen die aromatischen Substanzen zum Unterschied von den aliphatischen Körpern die Eigenschaft, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure Benzolwasserstoffatome durch Sulfogruppen ersetzt werden können, z. B.:



Im obigen Beispiel tritt wie in vielen Fällen die Sulfogruppe in die Parastellung zur NH_2 -Gruppe. Die Amidosulfosäuren sind farblose, krystallisierte, nicht unzersetzt schmelzende Verbindungen, welche den Cha-

¹ A. 60, 312; 100, 163; 120, 132.

rakter von Säuren besitzen, d. h. sich in Alkalien auflösen. Der basische Charakter der Amine ist durch den Eintritt der negativen Sulfogruppe jedoch so sehr geschwächt, dass die Amidosulfosäuren mit Säuren keine Salze zu bilden vermögen. Sie unterscheiden sich hierdurch von den ihnen analogen

Amidocarbonsäuren (z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$), welche sowohl in Alkalien

Amidobenzoësäuren

wie in Säuren löslich sind. Die Amidosulfosäuren, sofern dieselben sich von einem primären Amin ableiten, lassen sich wie diese unter der Einwirkung der salpetrigen Säure diazotieren und darauf beruht ihre grosse technische Wichtigkeit. Indem man die so erhaltenen Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen kombiniert, erhält man Azofarbstoffe, welche Sulfogruppen enthalten und in Form ihrer Alkalisalze in Wasser löslich sind. Es sind vor allem die Sulfanilsäure, die ihr gleich zusammengesetzte Metanilsäure, welche durch Reduktion der *m*-Nitrobenzolsulfosäure gewonnen wird, sowie die zahlreichen Mono- bis Polysulfosäuren des α - und β -Naphthylamins, welche ausgedehnte technische Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen finden.

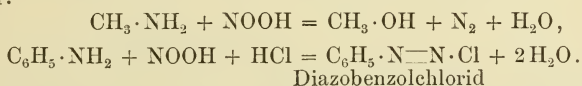
6. Reaktion: Ersatz der Amido- bzw. Diazogruppe durch Wasserstoff.

Beispiel: Benzol aus Anilin.

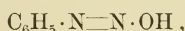
5 g Anilin werden in einer Mischung von 15 g konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung so lange mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Das so erhaltene Diazobenzolchlorid lässt man dann vorsichtig in eine Lösung von 10 g festem Ätznatron in 30 ccm Wasser, welche von aussen gut mit Eis gekühlt wird und sich in einem Kolben von ca. 400 ccm Inhalt befindet, fliessen. — Man löst ferner 20 g Zinnchlorür in 50 ccm Wasser auf und versetzt diese Lösung so lange mit konzentrierter Natronlauge (2 Teile festes Natron auf 3 Teile Wasser), bis der im Anfang entstandene Niederschlag von Zinnoxidul sich in dem Überschusse des Alkalis wieder gelöst hat. — Die alkalische Diazobenzollösung versetzt man dann, unter Kühlung mit Eiswasser, allmählich mit kleinen Portionen des Zinnoxidulnatrions, wobei man mit dem erneuten Hinzufügen so lange wartet, bis die lebhafte Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Ist alle Reduktionsflüssigkeit hinzugefügt, so verbindet man den Kolben mit einem absteigenden Kühler und erhitzt die Flüssigkeit zum

Sieden. Das entstandene Benzol geht zuerst über und wird in einem Reagenzrohre aufgesammelt. Durch vorsichtige Destillation aus einem kleinen Fraktionierkolben (ohne Kühler) erhält man es vollkommen rein. Siedepunkt 81° . Ausbeute 3—4 g.

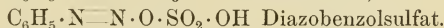
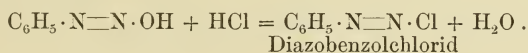
Wie bereits bei der Darstellung des Methylamins erwähnt, ist das Verhalten der aliphatischen primären Amine gegenüber der salpetrigen Säure ein durchaus anderes als das der aromatischen. Während die ersteren sofort unter Abspaltung von Stickstoff einen Alkohol liefern, bilden sich aus letzteren die von PETER GREISS¹ entdeckten Diazoverbindungen:



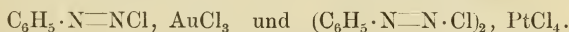
Die Diazoverbindungen enthalten wie die Azokörper die zweiwertige Gruppe $\text{N}=\text{N}$. Während diese jedoch bei den letzteren im einfachsten Falle mit zwei einwertigen Kohlenwasserstoffresten verknüpft ist, steht sie in den ersteren nur mit einem Kohlenwasserstoffrest und dafür auf der anderen Seite mit einem einwertigen Säurerest, wie Cl , Br , NO_3 , SO_4H in Verbindung. Das Verhalten beider Körperklassen ist ein durchaus verschiedenes. Während die Azoverbindungen sehr beständig sind und, wie oben gezeigt wurde, die Azokohlenwasserstoffe sogar ohne Zersetzung destilliert werden können, sind die Diazokörper selbst in Lösung äusserst zersetzlich, weshalb man bei ihrer Darstellung stets vorsichtig verfahren muss. Sie leiten sich im einfachsten Falle von dem freien Diazobenzol:



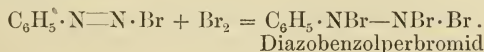
ab, welches sowohl basischen wie schwach sauren Charakter besitzt. Bei Gegenwart von Säuren bildet dasselbe Salze, welchen die nachfolgenden Formeln zukommen:



Auch Doppelsalze vermögen die Diazoverbindungen zu bilden, z. B.:



Diazobromide vermögen sich auch mit 2 Atomen Brom zu Perbromiden zu vereinigen:

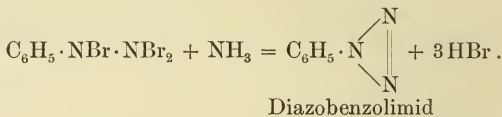


Versuch: Man löse 1 ccm Anilin in einem Überschuss von Salzsäure auf, diazotiere wie oben und füge 1 ccm Brom, welches

¹ A. 137, 39.

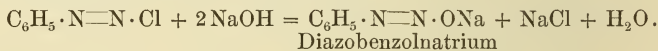
man in wässriger Bromwasserstoffsäure oder in einer konzentrierten Bromkaliumlösung auflöst, hinzu. Es scheidet sich dann ein dunkles Öl ab, von welchem man die wässrige Flüssigkeit abgiesse. Wäscht man mehrfach mit Wasser nach, so erstarrt das Öl beim Abkühlen zu Krystallen.

Lässt man auf Perbromide Ammoniak einwirken, so erhält man Diazoimide:



Versuch: Das soeben erhaltene Perbromid übergiesse man mit etwas Wasser und füge konzentriertes Ammoniak hinzu. Unter lebhafter Reaktion bildet sich ein stark riechendes Öl (Diazobenzolimid).

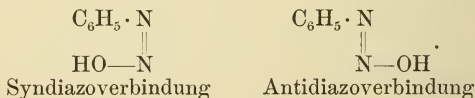
Bei Gegenwart von starken Basen wie Kali oder Natron verhalten sich die Diazoverbindungen wie schwache Säuren, indem sie mit dem Alkali in folgender Weise Salze bilden:



In neuerer Zeit ist es gelungen, die Diazoverbindungen in isomere Formen umzulagern, die man als Nitrosamine auffasst:

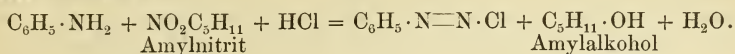


Von anderer Seite wird dagegen behauptet, dass die Verschiedenheit nicht auf Strukturisomerie beruht, sondern dass sie eine stereochemische Ursache habe. Man formuliert nach dieser Ansicht die beiden Arten der Diazoverbindungen durch die folgenden Strukturformeln:



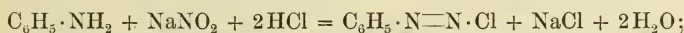
Die Salze der Diazoverbindungen mit Säuren sind in den meisten Fällen farblose, kristallisierte Körper, welche in Wasser leicht löslich, in Äther jedoch unlöslich sind. Um sie in festem Zustande darzustellen, kann man verschiedene Methoden anwenden. So erhält man z. B. das in farblosen Nadeln kristallisierende, sehr explosive Diazobenzolnitrat, indem man in einen Brei aus Anilinnitrat und Wasser gasförmige salpetrige Säure unter guter Kühlung einleitet und dann die Diazolösung mit Alkohol und Äther versetzt. Allgemein kann man feste Diazosalze herstellen, indem man eine alkoholische Lösung des

Amins mit der betreffenden Säure und darauf unter Kühlung mit Amylnitrit versetzt:¹



Scheidet sich hierbei die feste Diazoverbindung nicht direkt ab, so füge man Äther hinzu. Beim Erhitzen zersetzen sich die trockenen Diazosalze entweder wie das Diazobenzolnitrat unter Explosion, oder es treten nur schwache Verpuffungen ohne Knall ein. Einige Diazoverbindungen sind so beständig, dass man sie aus Wasser umkrystallisieren kann.

Nur in seltenen Fällen ist es jedoch erforderlich, beim Arbeiten mit Diazoverbindungen diese in reinem Zustande zu isolieren; vielmehr wendet man meistens die äusserst leicht darzustellenden wässrigen Lösungen derselben an. Diese gewann man früher in der Weise, dass man in eine wässrige Lösung des Salzes eines Amins unter Kühlung so lange gasförmige salpetrige Säure einleitete, bis das Amin diazotiert war. Heute wendet man diese Methode nur noch in seltenen Fällen an; vielmehr bedient man sich an Stelle der freien salpetrigen Säure des Natriumnitrits zum Diazotieren. Um ein Amin zu diazotieren, stellt man sich zunächst eine Lösung des Amins in einer verdünnten Säure, am häufigsten in Salzsäure oder Schwefelsäure her. Theoretisch sind zum Diazotieren eines Moleküles eines Monoamins zwei Moleküle einer einbasischen Säure erforderlich:



man nimmt jedoch stets einen Überschuss derselben, und zwar mindestens drei Moleküle Salzsäure bzw. zwei Moleküle Schwefelsäure auf ein Molekül eines Monamins. In manchen Fällen ist das Chlorhydrat bzw. Sulfat eines Amins in Wasser schwer löslich; es ist unter diesen Umständen nicht erforderlich, so viel Wasser anzuwenden, bis das Salz gelöst ist; man kann vielmehr zu dem Krystallbrei das Nitrit fließen lassen, wobei auch das ungelöste Salz unter Diazotierung in Lösung geht. — Zur Diazotierung eines Moleküles eines Monoamins ist theoretisch ein Molekül Natriumnitrit erforderlich; da dieses Salz jedoch nie vollkommen rein ist, so ist es zweckmässig, ca. 5—10 Proz. mehr als theoretisch berechnet davon abzuwägen und in der gleich zu beschreibenden Weise zu prüfen, wann die genügende Menge von diesem hinzugefügt ist. Das Nitrit wird in Wasser aufgelöst, und zwar wendet man im allgemeinen auf einen Teil desselben 10—20 Teile Wasser an. Das Hinzufügen des Natriumnitrits zu der Aminlösung muss allmählich erfolgen, ohne dass die Flüssigkeit sich erwärmt. Vielfach wendet man hierbei zu weit gehende Cautelen an, indem man die Lösung des Amins durch eine Kältemischung abkühlt und aus einem Tropftrichter tropfenweise das Nitrit hinzufliessen lässt. In vielen Fällen genügt es,

¹ B. 23, 2994.

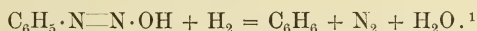
die Lösung des Amins in ein mit kaltem Wasser gefülltes Wasserbad zu stellen; will man ein übriges thun, so werfe man Eis in das Kühlwasser oder kühle höchstens die Aminlösung von aussen mit Eis. Sehr zweckmässig ist es, das Gefäss von aussen gar nicht zu kühlen, sondern in die Aminlösung von Zeit zu Zeit einige Stückchen Eis zu werfen. Die Nitritlösung kann man direkt aus einem Kolben ausgiessen. Entwickeln sich beim Hinzufügen derselben Gasblasen oder Dämpfe von salpetriger Säure, so kühle man besser und trage das Nitrit langsamer ein. Um den Verlauf der Diazotierung, sowie das Ende derselben zu erkennen, bedient man sich des Jodkaliumstärkepapiers, welches in der folgenden Weise hergestellt wird:

Ein Stückchen Stärke von der Grösse einer Erbse wird fein pulverisiert in 100 ccm siedendes Wasser eingetragen und unter Umrühren mit diesem kurze Zeit aufgekocht. Nach dem Erkalten fügt man eine Lösung eines linsengrossen Stückchens Jodkalium in wenig Wasser hinzu und tränkt mit der Mischung lange, ca. 3 cm breite Streifen von Filtrierpapier, welche man über einer ausgespannten Schnur an einem säurefreien Orte trocknet. Nach dem Trocknen zerschneidet man die langen Streifen und bewahrt sie in einem verschlossenen Gefässe auf.

Um nun ein Amin zu diazotieren, versetzt man die abgekühlte Lösung zunächst mit einem kleinen Teile der Nitritlösung, rührt gut um und bringt einen Tropfen der Flüssigkeit mit Hilfe eines Glasstabes auf ein Jodkaliumstärkepapier. Ist die salpetrige Säure bereits zum Diazotieren verbraucht, so entsteht kein dunkler Fleck und man kann von neuem Natriumnitrit hinzufügen u. s. f. Entsteht jedoch sofort ein dunkler Fleck, so ist die salpetrige Säure noch nicht vollkommen in Reaktion getreten, und man wartet in diesem Falle mit dem erneuten Zusatz so lange, bis die erste Menge in Reaktion getreten ist u. s. f. Beim Zusatz der ersten drei Viertel der Nitritlösung kann man grössere Quantitäten auf einmal hinzufügen; gegen Ende der Reaktion verfähre man jedoch etwas langsamer. Die Diazotierung ist beendet, sobald die Reaktion auf salpetrige Säure auch nach einigem Stehen nicht mehr verschwindet. Da die Diazotierung der letzten Anteile des Amins oft einige Zeit erfordert, so höre man nicht schon mit dem Nitritzusatz auf, wenn etwa nach einer Minute die Reaktion auf salpetrige Säure noch eintritt; vielmehr lasse man die Lösung 5—10 Minuten stehen und prüfe jetzt nochmals. — Bisweilen kommt es vor, dass die abgewogene Menge Natriumnitrit nicht zu genügen scheint, um das Amin zu diazotieren und dass selbst nach Zusatz einer neuen Menge die Reaktion auf salpetrige Säure nicht eintritt. Diese Erscheinung hat meistens ihre Ursache darin, dass es an Säure fehlt, und dass das Nitrit daher nicht in Reaktion treten kann. Falls also einmal die abgewogene Menge von Nitrit nicht genügen sollte, so füge man zunächst zu einer Probe der Flüssigkeit etwas Säure und prüfe, ob jetzt nicht die gewünschte Reaktion eintritt. — Ferner trübt sich manchmal

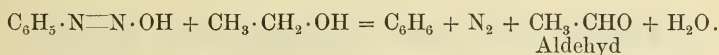
die Diazolösung gegen Ende der Reaktion bezw. es scheidet sich ein Niederschlag aus derselben ab. Dieser besteht aus einer Diazoamidoverbindung und seine Bildung ist auch durch Mangel an freier Säure veranlasst. Fügt man Säure hinzu, so verschwindet derselbe beim Zusatz von Nitrit.

Der oben ausgeführte Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff verläuft nach folgender Gleichung:



Auf diese Weise ist es in vielen Fällen möglich, eine primäre Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Eine solche Reaktion hat natürlich da keinen Zweck, wo, wie im oben ausgeführten Beispiel, ein Amin durch Nitrierung eines Kohlenwasserstoffs und darauffolgende Reduktion erhalten ist. Es giebt jedoch Fälle, in denen ein Amin nicht auf so unzweideutige Weise erhalten ist und wo es von Bedeutung ist, den amidfreien Körper darzustellen (siehe unten).

Der Ersatz einer Diazogruppe durch Wasserstoff lässt sich auch mit Hilfe anderer Reduktionsmittel bewerkstelligen. Kocht man z. B. eine Diazoverbindung mit Alkohol, so giebt dieser, indem er in Aldehyd übergeht, zwei Atome Wasserstoff ab, durch welche die Diazogruppe wie oben reduziert wird:



Die Reaktion führt man in der Weise aus, dass man entweder in die siedende alkoholische Lösung desamins gasförmige salpetrige Säure einleitet oder dass man das Amin mit Alkohol, welcher mit Äthylnitrit gesättigt ist, erhitzt. Auch kann man die mit Schwefelsäure angesäuerte siedende alkoholische Lösung einesamins mit Natriumnitrit versetzen.

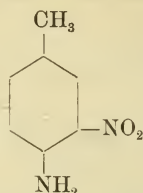
An dieser Stelle seien zwei Beispiele erwähnt, welche die Bedeutung der Reaktion in theoretischer wie präparativer Richtung illustrieren: Durch Oxydation einer Mischung von Anilin und p-Toluidin entsteht ein komplizierter Farbstoff, das Parafuchsin, von dem man lange Zeit die Konstitution nicht kannte. Diese wurde erst dadurch aufgeklärt, dass E. und O. FISCHER die Diazoverbindung der Leukobase des Farbstoffes, des Paraleukanilins, mit Alkohol erhitzten, wobei der zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, nämlich Triphenylmethan, erhalten wurde. (A. 194, 270.)

Als Beispiel für die präparative Bedeutung der Reaktion sei das folgende erwähnt:

Es gelingt auf keine Weise, durch Nitrieren des Toluols m-Nitrotoluol darzustellen; nur die o- und p-Verbindung entstehen hierbei. Um nun m-Nitrotoluol zu gewinnen, geht man vom p-Toluidin aus

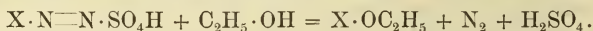
¹ B. 22, 587.

und nitriert dieses, wobei man ein Nitrotoluidin von der folgenden Konstitution erhält:



Ersetzt man in diesem in der zuletzt beschriebenen Weise die Amidogruppe durch Wasserstoff, so erhält man das gewünschte m-Nitrotoluol.

Beim Kochen einer Diazoverbindung mit Alkohol ist jedoch zu beachten, dass die Reaktion zuweilen in einem anderen Sinne verläuft, indem nicht die Amidogruppe durch Wasserstoff, sondern durch die Äthoxylgruppe ersetzt wird, so dass Phenoläther entstehen:



Zum Schlusse sei hervorgehoben, dass nicht nur das Anilin und seine Homologen, sondern alle Derivate derselben wie Nitroamine, halogensubstituierte Amine, Amidoaldehyde, Amidocarbonsäuren u. s. f. sich diazotieren lassen.

7. Reaktion: Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl.

Beispiel: Phenol aus Anilin.

Man versetzt 50 g Wasser unter Umrühren möglichst schnell mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure und fügt zu der noch heißen Flüssigkeit ebenfalls unter Umrühren 10 g frisch destilliertes Anilin, welches man an der Wand des Becherglases herabfließen lässt. Nachdem man die heiße Flüssigkeit durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt hat, versetzt man dieselbe so lange mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser, bis sie auf Jodkaliumstärkepapier einen blauen Fleck erzeugt. Die so erhaltene Diazobenzolsulfatlösung erhitzt man dann eine halbe Stunde lang in einem Kolben schwach auf dem Wasserbade und schüttelt sie nach dem Erkalten mehrmals mit Äther aus. Nachdem man die ätherische Lösung kurze Zeit über einigen bohngrossen Stücken ungelöschten Kalkes hat stehen lassen, verdampft man den Äther und unterwirft das zurückbleibende Phenol der Destillation. Siedepunkt 183°. Ausbeute 7—8 g.

Erhitzt man eine Diazoverbindung mit Wasser, so geht sie unter Entwicklung von Stickstoff in ein Phenol über, z. B.:



Zu dieser Reaktion wendet man am zweckmässigsten die Diazosulfate an. Unter Umständen kann man auch die Diazochloride benutzen. Jedoch vermeide man hierbei die Diazonitrate, da in diesem Falle die bei der Reaktion sich bildende Salpetersäure das Phenol leicht nitrieren kann. In manchen Fällen ist es zweckmässiger, nicht zunächst die fertige Diazoverbindung herzustellen, vielmehr kann man zu einer siedenden Lösung des Amins in verdünnter Schwefelsäure eine wässrige Lösung der theoretisch erforderlichen Menge von Nitrit fliessen lassen. Es findet dann in einer Reaktion Diazotierung und sofortige Zersetzung der Diazoverbindung statt.

Auch substituierte Amine, wie Amidocarbonsäuren, Amidosulfosäuren, halogensubstituierte Amine u. a., sind der gleichen Reaktion zugänglich.

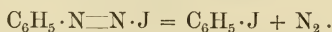
8. Reaktion: Ersatz einer Diazogruppe durch Jod.

Beispiel: Jodbenzol aus Anilin.

(Phenyljodidchlorid, Jodoso- und Jodbenzol.)

Eine Lösung von 10 g Anilin in einer Mischung von 50 g konzentrierter Salzsäure und 150 g Wasser wird unter Kühlung mit Eiswasser so lange allmählich mit einer Lösung von 9 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird. Die Diazolösung wird dann in einem nicht zu kleinen Kolben mit einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Das abgeschiedene dunkle Öl wird darauf mit Äther aufgenommen, mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Natronlauge gewaschen und endlich mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird fraktioniert. Siedepunkt 189—190°. Ausbeute ca. 20 g.

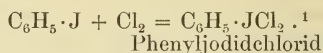
Erwärmt man ein Diazojodid, so wird in meistens glatt verlaufender Reaktion die Diazogruppe durch Jod ersetzt:



Die Reaktion führt man in der Weise aus, dass man das Amin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung diazotiert und dann mit Jodkalium versetzt. Aus dem Diazochlorid bzw. Diazosulfat bildet sich dann ein Diazojodid, welches in manchen Fällen bereits in der Kälte, in anderen beim Erwärmen wie oben reagiert. Da die Reaktion sehr glatt verläuft, so wird sie für viele Jodide als wirkliche Darstellungsmethode benutzt.

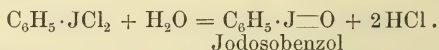
Die aromatischen Jodide besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft,

zwei Atome Chlor addieren zu können, indem das zuvor einwertige Jod dreiwertig wird:



Versuch: Das erhaltene Jodbenzol wird in seinem fünf-fachen Volumen Chloroform aufgelöst und in diese Lösung unter Kühlung mit Eiswasser so lange trocknes Chlor eingeleitet, bis letzteres nicht mehr absorbiert wird. Man filtriert dann die abge-schiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit neuem Chloroform nach, breitet sie in dünner Schicht auf einem Bausch von Filtrierpapier aus und lässt sie an der Luft trocknen.

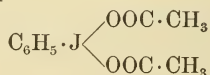
Lässt man auf ein Jodidchlorid Natronlauge einwirken, so werden die zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzt und man erhält eine Jodosoverbindung:



Versuch: Man verreise das Jodidchlorid in einer Reib-schale innig mit verdünnter Natronlauge (auf 1 g Jodidchlorid eine Lösung von 0,5 g Natron in 4 g Wasser) und lasse über Nacht stehen. Das Jodosobenzol wird dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf einem Thonteller abgepresst.

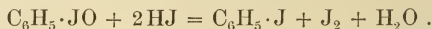
Die Jodosoverbindungen vermögen mit Säuren Salze zu bilden, wobei sie sich wie zweisäurige Basen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{J} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{—} \\ \text{OH} \end{matrix}$ verhalten.

Versuch: Man löse einige Gramme des Jodosobenzols unter Erwärmen in möglichst wenig Eisessig auf und verdampfe die Lösung in einer flachen Schale oder auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade zur Trockne. Den festen Rückstand pulverisiere man und krystallisiere ihn aus wenig Benzol um. Man erhält so das essigsäure Jodosobenzol



in Form farbloser Prismen vom Schmelzpunkt 157°.

Die Jodosoverbindungen scheiden aus Jodwasserstoff Jod ab, wobei sie zu Jodverbindungen reduziert werden:

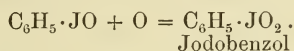


Man benutzt diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Jodososauerstoffs.

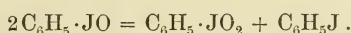
¹ J. pr. 33, 154. B. 25, 3494; 26, 357; 25, 2632.

Versuch: Man löse etwas Jodkalium in Wasser auf, säuere mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure an und füge einige Körnchen Jodosobenzol hinzu. Es scheidet sich braunes Jod ab.

Erwärmt man einen Jodoskörper an der Luft vorsichtig auf etwa 100° , so nimmt er ein Atom Sauerstoff auf und geht in eine Jodo-
verbindung über:

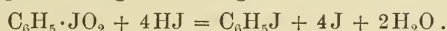


Die gleichen Körper kann man erhalten, wenn man Jodosoverbindungen mit Wasserdämpfen behandelt. Es oxydiert dann ein Molekül der Jodosoverbindung ein zweites zu Jodo, wobei das erstere zur Jod-
verbindung reduziert wird:



Versuch: Jodosobenzol wird in einem Kolben mit so viel Wasser versetzt, dass ein dünner Brei entsteht. In diesen leitet man nun so lange Wasserdampf ein (Apparat für Dampfdestillation), bis kein Jodbenzol mehr mit den Wasserdämpfen übergeht und alles Jodosobenzol in Lösung gegangen ist. Man dampft dann diese Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen ein und lässt erkalten, wobei sich das Jodobenzol in farblosen Krystallen abscheidet.

Die Jodoverbindungen verpuffen wie die Jodosoverbindungen beim Erhitzen (Versuch). Aus Jodwasserstoff scheiden sie ebenfalls Jod ab, jedoch die doppelte Menge im Vergleich zu den Jodosoverbindungen:



Mit Säuren vermögen sie keine Salze zu bilden.

9. Reaktion: Ersatz einer Diazogruppe durch Chlor, Brom oder Cyan.

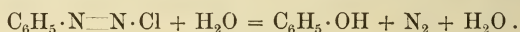
Beispiel: p-Tolunitril aus p-Toluidin.

In einem Kolben von 2 Liter Inhalt löst man unter Erhitzen auf dem Wasserbade 50 g Kupfervitriol in 200 ccm Wasser auf und fügt unter fortwährendem Erwärmen allmählich eine Lösung von 55 g Cyankalium in 100 ccm Wasser hinzu. Da sich hierbei Cyan entwickelt, so führe man diese Reaktion unter dem Abzuge aus und hüte sich die Dämpfe einzuathmen.

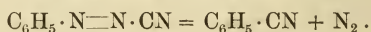
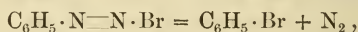
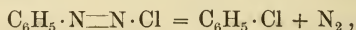
Während diese Kupfercyanürlösung auf dem Wasserbade weiter erhitzt wird, stellt man sich eine Diazotoluolchloridlösung in der folgenden Weise her: 20 g p-Toluidin werden mit einer Mischung von 50 g konzentrierter Salzsäure und 150 ccm Wasser

bis zur Lösung erhitzt, die Flüssigkeit dann schnell in kaltes Wasser eingetaucht und mit einem Glasstabe lebhaft umgerührt, damit sich das salzsaure Toluidin möglichst feinkristallinisch abscheidet. Man fügt dann zu dem salzsauren Amin unter Kühlung mit Eiswasser so lange eine Lösung von 16 g Natriumnitrit in 80 ccm Wasser, bis man eine bleibende Reaktion auf salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier erhält. Das so erhaltene Diazotoluolchlorid fügt man dann aus einem Kolben etwa im Laufe von 10 Minuten zu der Kupfercyanürlösung, wobei man letztere häufig umschüttelt. Nachdem man nach beendetem Eintragen das Reaktionsgemisch noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde schwach auf dem Wasserbade erwärmt hat, treibt man das Tolunitril mit Wasserdämpfen über, was man der mit übergelassenen Blausäure wegen wiederum unter einem Abzuge ausführt. Das Nitril geht hierbei als gelbliches Öl über, welches in der Vorlage nach einiger Zeit erstarrt. Man trennt es durch Dekantieren vom Wasser, presst es auf einem Thonteller ab und reinigt es durch Destillation. Will das Öl nicht erstarren, so kann man das gesamte Destillat mit Äther aufnehmen, die ätherische Lösung zur Entfernung von Kresol mit etwas Natronlauge durchschütteln und dann nach dem Verdampfen des Äthers entweder den flüssig bleibenden Rückstand direkt destillieren oder denselben, falls er fest wird, vor der Destillation wie oben abpressen. Siedepunkt 218° . Ausbeute ca. 15 g.

Die Diazogruppe lässt sich **nicht** in analoger Weise wie durch Jod so auch durch Chlor, Brom oder Cyan ersetzen. Erhitzt man die wässrige Lösung eines Diazo-Chlorides, -Bromides oder -Cyanides, so bildet sich wie beim Erhitzen eines Diazosulfates ein Phenol:



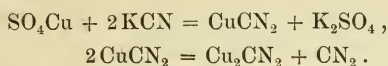
SANDMEYER¹ verdankt man nun die wichtige Entdeckung, dass, wenn man das Erhitzen bei Gegenwart von Kupferchlorür, Kupferbromür bzw. Kupfercyanür ausführt, die Reaktion analog der Bildung des Jodbenzols verläuft:



In welcher Weise hierbei die Kupferoxydulsalze mitwirken, ist noch nicht aufgeklärt; jedenfalls vereinigen sie sich zunächst mit der Diazoverbindung zu einem Doppelsalz, welches bei der Reaktion eine Rolle spielt.

¹ B. 17, 1633 u. 2650; 18, 1492 u. 1496.

Die oben angeführte Darstellung des Kupfercyanürs verläuft nach folgenden Gleichungen:



Um die Diazogruppe durch Chlor oder Brom zu ersetzen, kann man genau wie oben verfahren. Man stellt sich eine Diazolösung her und trägt diese allmählich in eine erhitzte Kupferchlorür- bzw. Kupferbromür-Lösung ein. Bei leichtflüchtigen Chlor- resp. Bromverbindungen verbindet man den Kolben zweckmässig mit einem Rückflusskühler und lässt die Diazolösung aus einem Tropftrichter hinzufließen. In manchen Fällen ist es vorteilhafter, nicht zuvor eine fertige Diazolösung herzustellen, sondern in folgender Weise zu verfahren: Man löst das Amin in der sauren Kupferlösung auf und lässt aus einem Tropftrichter zu der erhitzten Lösung das Nitrit fließen. Es findet dann in einer Reaktion Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe statt. — Ist das Reaktionsprodukt nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, so kann man dasselbe durch Abfiltrieren bzw. Ausäthern des Reaktionsgemisches gewinnen.

Die SANDMEYER'sche Reaktion ist einer allgemeinen Anwendbarkeit fähig. Da die Ausbeuten meistens sehr gute sind, so wird sie für viele Substanzen als wirkliche Darstellungsmethode benutzt. Es sei schliesslich darauf verwiesen, dass bei dem Ersatz der Diazogruppe durch Cyan eine neue Kohlenstoffbindung zustande kommt.

10. Reaktion: a) Reduktion einer Diazoverbindung zu einem Hydrazin. b) Ersatz des Hydrazinrestes durch Wasserstoff.

Beispiel: a) Phenylhydrazin aus Anilin. b) Benzol aus Phenylhydrazin.

a) In einem Becherglase versetzt man 100 ccm konzentrierte Salzsäure unter Umrühren mit 10 g frisch destilliertem Anilin, wobei sich das salzsaure Anilin zum Teil in Krystallen abscheidet. Zu der von aussen durch Eis gekühlten Mischung lässt man dann langsam aus einem Tropftrichter so lange eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser hinzufließen, bis mit Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. In diesem Falle kann man nicht die stark saure Lösung direkt auf das Jodkaliumstärkepapier bringen; man muss vielmehr eine Probe der Flüssigkeit zuvor auf einem Uhrglase mit etwas Wasser verdünnen und dann die Probe ausführen. Die Diazolösung versetzt man dann unter Umrühren mit einer durch Eis abgekühlten Lösung von 60 g Zinnchlorür in 50 ccm konzentrierter Salzsäure, wobei sich ein dicker Krystallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin

abscheidet. Nach einstündigem Stehen filtriert man diesen an der Saugpumpe (BÜCHNER'scher Trichter mit Filtrierleinen) ab, presst den Niederschlag auf dem Filter mit Hilfe eines Mörserpistilles fest zusammen und übergiesst ihn dann in einem Kölbchen mit überschüssiger Natronlauge. Das sich hierbei ölig abscheidende freie Phenylhydrazin nimmt man mit Äther auf; die ätherische Lösung trocknet man mit geglühter Pottasche und verdampft hierauf den Äther. Für die späteren Versuche kann das so erhaltene Phenylhydrazin direkt benutzt werden. Will man dasselbe reinigen, so kann man es am besten im Vakuum destillieren

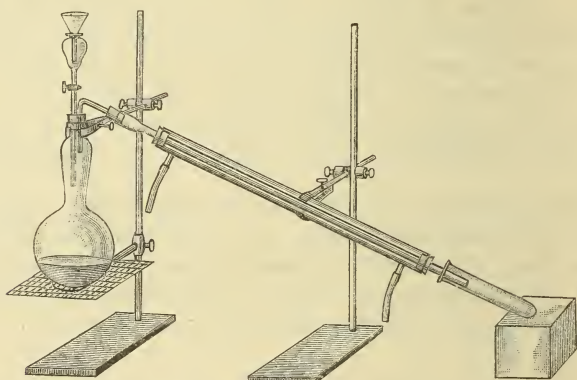


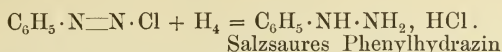
Fig. 62.

oder es in einer Kältemischung abkühlen und die flüssig bleibenden Anteile von dem Erstarrten abgiessen. Ausbeute ca. 10 g.

b) In einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler verbundenen Kolben von 1 Liter Inhalt (Fig. 62) erhitzt man 150 g Wasser und 50 g Kupfervitriol bis zum Sieden des ersteren und lässt dann aus dem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 10 g freiem Phenylhydrazin in einer Mischung von 8 g Eisessig und 75 ccm Wasser hinzufließen. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung geht die Oxydation des Phenylhydrazins zu Benzol vor sich, welches letzteres mit den Wasserdämpfen sofort überdestilliert und in einem Reagenzrohr aufgefangen wird. Durch einmalige vorsichtige Rektifikation aus einem Fraktionierkölbchen (ohne Kühler) erhält man Benzol vom Siedepunkt 81°. Ausbeute ca. 5 g.

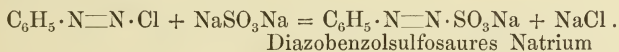
Einfach substituierte Hydrazine vom Typus des Phenylhydrazins $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ lassen sich nach der Methode von V. MEYER und LECCO

gewinnen,¹ indem man Diazoverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert:

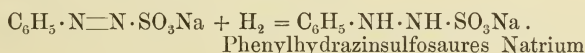


Die Reaktion wird stets wie oben ausgeführt: Man diazotiert das Amin in stark salzsaurer Lösung und fügt dann eine Lösung von Zinnchlorür in starker Salzsäure hinzu. Da die salzsauren Salze der Hydrazine in konzentrierter Salzsäure schwer löslich sind, so scheiden sich dieselben beim Hinzufügen des Zinnchlorürs direkt ab und können wie oben durch Abfiltrieren leicht rein gewonnen werden.

Die Reduktion von Diazoverbindungen zu Hydrazinen lässt sich nach der Methode von EML FISCHER,² welche zur Entdeckung dieser Körperklasse geführt hat, auch noch in anderer Weise bewerkstelligen. Lässt man auf ein Diazosalz neutrales schwefligsaures Natrium einwirken, so wird der Säurerest der Diazoverbindung durch den Rest der schwefligen Säure ersetzt, z. B.:



Reduziert man dieses Salz nun mit schwefliger Säure oder mit Zinkstaub und Essigsäure, so nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und geht in ein hydrazinsulfosaures Salz über:

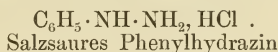


Erhitzt man dieses mit Salzsäure, so wird die Sulfogruppe abgespalten und man erhält salzsaures Phenylhydrazin, welches beim Eindampfen auskristallisiert:

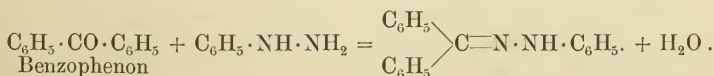
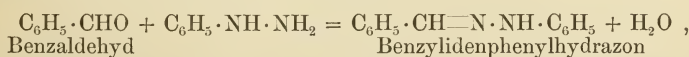


Nach dieser Methode, welche billiger als die erste ist, jedoch nicht so schnell zum Ziele führt, stellt man im grossen Phenylhydrazin dar.

Die einfach substituierten Hydrazine besitzen basischen Charakter; trotzdem sie zwei Ammoniakreste enthalten, verbinden sie sich jedoch nur mit einem Molekül einer einbasischen Säure, z. B.:



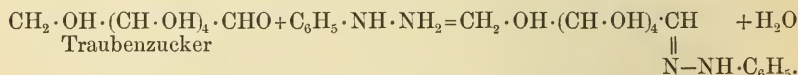
Phenylhydrazin reagiert mit Aldehyden und Ketonen, indem die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe mit dem Sauerstoffatom der CHO- bez. CO-Gruppe als Wasser austreten:¹

¹ B. 16, 2976.² A. 190, 67.

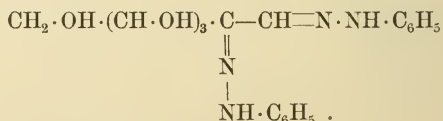
Diese Reaktion kann zur Erkennung und zum Nachweise von Aldehyden und Ketonen benutzt werden. Um ein Hydrazon darzustellen, wandte man früher eine Lösung von 1 Teil salzsaurem Phenylhydrazin und $1\frac{1}{2}$ Teilen krystallisiertem Natriumacetat in 10 Teilen Wasser als Reagenz an. Fügt man zu dieser den Aldehyd oder das Keton, so bildet sich in manchen Fällen bereits in der Kälte, in anderen erst beim Erwärmen das Hydrazon. Da gegenwärtig vollkommen reines, freies Phenylhydrazin käuflich zu haben ist, so wendet man jetzt häufig eine Mischung gleicher Volumenteile von Phenylhydrazin und 50proc. Essigsäure, welches Gemisch man noch mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, als Reagenz an.

Versuch: Zu einer Mischung von 4 Tropfen Phenylhydrazin und 5 ccm Wasser, füge man 3 Tropfen Eisessig. Darauf versetze man mit 2 Tropfen Benzaldehyd (am Glasstabe) und schüttele um. Es bildet sich zunächst eine milchige Trübung, sehr bald jedoch ein flockiger Niederschlag von Benzylidenphenylhydrazon. Die kleinsten Mengen von Benzaldehyd lassen sich auf diese Weise noch erkennen.

Von hervorragender Bedeutung ist das Phenylhydrazin in der Chemie des Zuckers zur Abscheidung, Erkennung und Umwandlung der verschiedenen Zuckerarten gewesen. Ohne dieses Reagenz hätten die fundamentalen Aufklärungen der letzten Jahre auf diesem Gebiete kaum erzielt werden können. Lässt man auf ein Molekül einer Zuckerart ein Molekül Phenylhydrazin einwirken, so entsteht ein normales Hydrazon, z. B.:



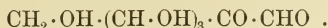
Wendet man jedoch Phenylhydrazin im Überschuss an, so wirkt dieses oxydierend auf den Zucker ein, indem z. B. im obigen Beispiele die der Aldehydgruppe benachbarte CH·OH-Gruppe zu einer Ketongruppe oxydiert wird, welche wiederum mit dem Hydrazin reagiert. Die so erhaltenen Körper nennt man Osazone. Im obigen Beispiele erhält man so:



Erhitzt man diese Körper mit Salzsäure, so spalten sie wie alle Hydrazone Phenylhydrazin ab. Man erhält daneben jedoch nicht wieder den ursprünglich angewandten Zucker unverändert zurück, sondern ein

¹ B. 17, 572.

Oxydationsprodukt desselben, ein sogen. Oson, und zwar in dem gewählten Beispiel:



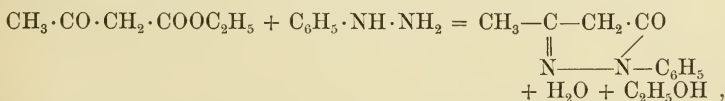
Reduziert man dieses, so wird nicht etwa die Ketongruppe reduziert und somit der ursprünglich angewandte Zucker zurückgebildet; es wird vielmehr die Aldehydgruppe reduziert und man erhält:



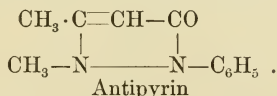
Die Aldose ist in eine Ketose, Traubenzucker in Fruchtzucker verwandelt. Die allgemeine Bedeutung dieser Reaktion für die Zuckergruppe dürfte aus diesen kurzen Andeutungen ersichtlich sein.

Versuch: Eine erkaltete Lösung von 2 g salzsaurem Phenylhydrazin und 3 g krystallisiertem Natriumacetat in 15 ccm Wasser, versetze man mit einer Lösung von 1 g reinem Traubenzucker in 5 ccm Wasser und erwärme auf dem Wasserbade. Nach etwa 10 Minuten beginnen sich feine gelbe Nadeln des Osazons abzuscheiden, deren Menge sich nach längerem Erhitzen noch vermehrt. Man filtriere sie nach einstündigem Erhitzen ab, wasche mit Wasser nach und lasse die Krystalle an der Luft trocknen. Schmelzpunkt 205°.

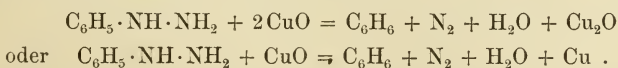
Phenylhydrazin kondensiert sich ferner unter Bildung stickstoffhaltiger Ringe mit β -Diketonen und β -Ketonsäureestern zu den sogen. Pyrazolen, bezw. Pyrazolonen. Von Wichtigkeit ist das aus Acetessigester und Phenylhydrazin entstehende Phenylmethylpyrazolon:



aus dem durch Einwirkung von Jodmethyl das wichtige Fiebermittel „Antipyrin“ = Dimethylphenylpyrazolon gewonnen wird:



Kocht man die primären Hydrazine mit Kupfervitriol¹ oder Eisenchlorid², so wird der Hydraxinrest durch Wasserstoff ersetzt und man erhält z. B. aus Phenylhydrazin Benzol:

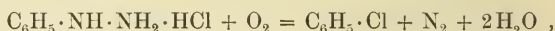


Von dieser Reaktion gilt das Gleiche, was oben von dem Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff gesagt ist. Will man den einer Amidoverbindung zu Grunde liegenden amidfreien Körper darstellen und hat sich hierbei die direkte Reduktion der Diazoverbindung durch

¹ B. 18, 90.

² B. 18, 786.

Zinnoxidnatron oder Alkohol (s. S. 185) als unbrauchbar erwiesen, so stelle man wie oben das salzsaure Salz des entsprechenden Hydrazins dar und oxydiere das mit Natron hieraus abgeschiedene freie Hydrazin. Nicht immer ist wie im ausgeführten Beispiel der amidfreie Körper leicht flüchtig. In einem derartigen Falle kann man die Oxydation in einem offenen Gefässe ausführen; das Reaktionsprodukt gewinnt man entweder durch Abfiltrieren oder durch Ausäthern. Es sei darauf verwiesen, dass es zweckmässiger ist, aus dem salzsauren Salz das freie Hydrazin abzuscheiden und dieses der Oxydation zu unterwerfen. Oxydiert man nämlich ein salzsaures Salz eines Hydrazins, so kann es vorkommen, dass hierbei der Hydrazinrest durch Chlor ersetzt wird:



was zu Irrtümern Veranlassung geben kann.

II. Reaktion: a) Darstellung eines Azofarbstoffes aus einer Diazoverbindung und einem Amin. b) Reduktion desselben.

Beispiel: a) Helianthin aus diazotierter Sulfanilsäure und Dimethylanilin. b) Reduktion des Helianthins.

a) 10 g auf dem Wasserbade getrocknete Sulfanilsäure werden in einer Lösung von 3,5 g entwässerter Soda in 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 4,2 g reinem Natriumnitrit in 20 ccm Wasser versetzt. Hierzu fügt man dann unter Kühlung mit Wasser so viel verdünnte Salzsäure als 2,5 g reinem HCl entspricht. Zu diesem Zwecke verdünne man konzentrierte Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, bestimme das spezifische Gewicht der verdünnten Säure mit Hilfe eines Aräometers und sehe in einer Tabelle nach, wie viel wasserfreie HCl diese enthält (vgl. GRAHAM-OTTO, Bd. II₁, S. 318).¹

Ehe man die Diazotierung der Sulfanilsäure ausführt, stelle man sich in der folgenden Weise eine Lösung von 7 g Dimethylanilin in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure her: Aromatische Basen kann man nicht in der gleichen Weise wie Kali, Natron oder Ammoniak mit Salzsäure neutralisieren, indem

¹ Hat man das spec. Gewicht einer Salzsäure bestimmt, so kann man den Prozentgehalt an wasserfreiem HCl auch ohne Tabelle in der folgenden Weise berechnen: Man multipliziere die hinter dem Komma befindliche Zahl mit 2 und setze hinter die ersten zwei Ziffern der so erhaltenen Zahl ein Komma: z. B. Spec. Gewicht = 1,134. $2 \times 134 = 268$. Prozentgehalt = 26,8. Ist das spec. Gewicht grösser als 1,18, so sehe man in einer Tabelle nach.

man dieselben allmählich mit der Säure versetzt und mit Lakmuspapier prüft, wann die Flüssigkeit gerade eben sauer wird. Infolge des schwach basischen Charakters jener Amine reagieren nämlich deren Chlorhydrate noch so sauer, dass sie blaues Lakmuspapier röten und man demnach gleich von Beginn des Neutralisierens an eine saure Reaktion erhält. Mit Hilfe von Fuchsinpapier kann man jedoch entscheiden, wann die Neutralisation beendet ist. Das rote Fuchsinpapier besitzt nämlich die Eigenschaft, durch freie Salzsäure entfärbt zu werden, indem das ein-säurige rote Fuchsin in ein farbloses mehrsäuriges Salz übergeht. Die salzsauren Salze der Basen rufen hingegen diese Entfärbung nicht hervor. Um nun die obigen 7 g Dimethylanilin zu neutralisieren, versetze man dieselben mit 25 ccm Wasser, füge allmählich unter Umrühren kleine Quantitäten von konzentrierter Salzsäure hinzu und prüfe nach jedesmaligem Zusatze, ob Fuchsinpapier noch nicht entfärbt wird.

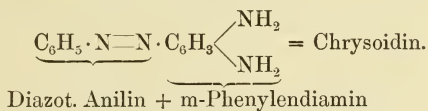
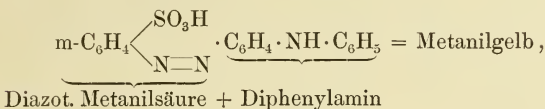
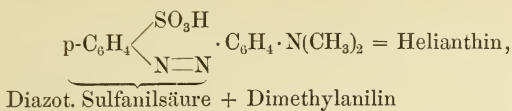
Das so erhaltene salzsaure Dimethylanilin fügt man dann zu der Diazolösung und macht darauf die Mischung durch nicht zu viel Natronlauge deutlich alkalisch. Der Farbstoff scheidet sich hierbei direkt ab. Die Menge desselben kann man noch vermehren, wenn man ca. 25 g fein pulverisiertes Kochsalz in die Lösung einträgt. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Thon, krystallisiere man den Farbstoff aus wenig Wasser um.

Darstellung des Fuchsinpapieres: Ein Fuchsinkrystall von der Grösse einer Linse wird pulverisiert, in 100 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und die Lösung filtriert. In diese taucht man dann 2 cm breite Streifen von Filtrierpapier, welche man über einer Schnur an einem säurefreien Orte oder auf dem Wasserbade trocknet. Das Papier darf nicht intensiv rot, sondern nur matt rosa gefärbt sein. Ist es zu intensiv gefärbt, so verdünne man die Fuchsinlösung entsprechend mit Wasser.

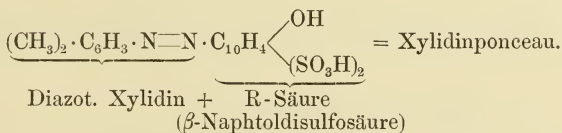
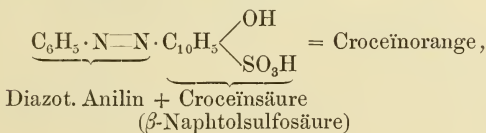
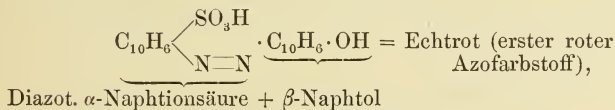
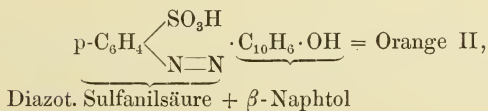
Statt des Fuchsinpapieres kann man sich auch des käuflichen Congopapieres bedienen, dessen rote Farbe durch freie Säure in Blau umschlägt.

b) 2 g des Farbstoffes werden unter Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst und heiss so lange mit einer Lösung von 8 g Zinnchlorür in 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt bis Entfärbung eingetreten ist. Die farblose Lösung kühlt man dann gut ab, wobei sich, besonders wenn man die Gefässwandungen mit einem Glasstabe reibt, Sulfanilsäure abscheidet, welche man

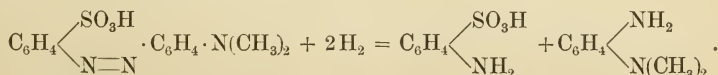
I. Amidoazofarbstoffe.



II. Oxyazofarbstoffe.



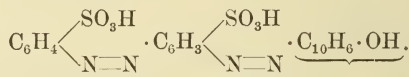
b) Was die Konstitution der Azofarbstoffe anbelangt, so ist, vorausgesetzt, dass die der Komponenten bekannt ist, nur die Frage zu lösen: Welches Wasserstoffatom des nicht diazotierten Komponenten ist mit dem Säurerest des Diazokörpers gemeinsam ausgetreten? Diese Frage lässt sich beantworten, indem man das Reduktionsprodukt des Azofarbstoffes untersucht. Bei der energischen Reduktion, am besten in saurer Lösung mit Zinnchlorür, wird nämlich die doppelte N=N-Bindung gelöst und, indem sich 4 H-Atome anlagern, werden zwei Moleküle eines primären Amins gebildet, z. B.:



Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass man bei der Reduktion einerseits das Amin, welches diazotiert wurde, im obigen Falle Sulfanilsäure, zurückgewinnt, dass aber andererseits in die zweite Komponente eine Amidogruppe eingeführt ist. Untersucht man nun, welche Konstitution dieses zweite Spaltungsprodukt besitzt, so ist damit auch die Konstitution des Azofarbstoffes aufgeklärt. Es hat sich als allgemeine Regel ergeben, dass bei der Kombination einer Diazoverbindung mit einem Amin oder Phenol stets das zur Amido- bzw. Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom substituiert wird. Dementsprechend wurde im obigen Falle p -Amidodimethylanilin bei der Reduktion erhalten. Ist die Parastellung besetzt, so tritt das Ortho-Wasserstoffatom mit dem Säurereste aus.

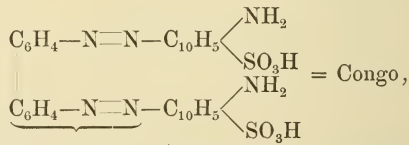
In manchen Fällen kann man die Bildung und darauffolgende Reduktion eines Azofarbstoffes zur Einführung einer Amidogruppe in ein Phenol oder ein Amin wirklich praktisch verwerten.

Man kann auch Azofarbstoffe herstellen, welche die „chromophore Gruppe“ $N=N$ zweimal enthalten und welche man Dis- bzw. Tetrazofarbstoffe nennt. Diese lassen sich nach zwei Methoden darstellen. Man kann 1) von Amidoazokörpern ausgehen, also von Verbindungen, welche bereits eine Azogruppe enthalten, diese diazotieren und mit einem Amin oder Phenol kombinieren. So erhält man z. B. den „Biebricher Scharlach“, indem man die Disulfosäure des Amidoazobenzols diazotiert und mit β -Naphthol kombiniert:

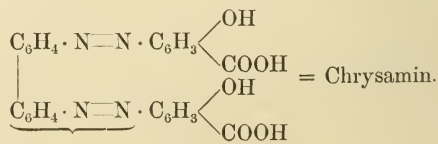


Diazot. Amidoazobenzoldisulfosäure + β -Naphthol

Oder man geht 2) von Diaminen aus, diazotiert diese und kombiniert die Bis-Diazoverbindung mit zwei Molekülen eines Amins oder Phenoles. Hierher gehören die wichtigen Farbstoffe der Congogruppe, welche aus den Benzidinbasen (s. S. 175) dargestellt werden, z. B.:



Diazot. Benzidin + 2 Mol. α -Naphthionsäure

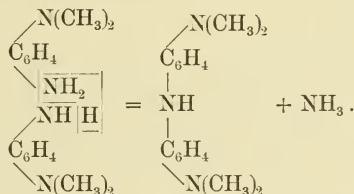


Diazot. Benzidin + 2 Mol. Salicylsäure

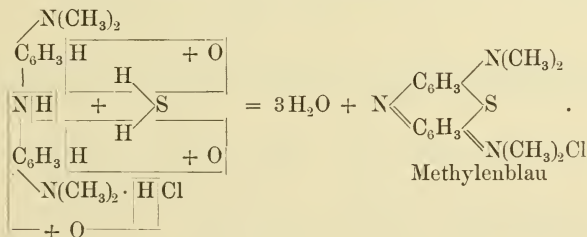
Diese Congofarbstoffe besitzen die bemerkenswerte Eigenschaft, die

pflanzliche Faser (Baumwolle) direkt zu färben, während bei allen übrigen Azofarbstoffen die Baumwolle vor dem Färben gebeizt werden muss.

Was schliesslich die oben ausgeführte Farbstoffreaktion, welche die kleinsten Mengen von Schwefelwasserstoff zu erkennen gestattet, anbetrifft, so wird diese im grossen Masstabe technisch ausgeführt, da der oben erzeugte Farbstoff das wichtige „Methylenblau“ ist. Die Reaktion verläuft in der folgenden Weise: Aus zwei Molekülen des Diamins spaltet sich bei der Oxydation mit Eisenchlorid ein Molekül Ammoniak ab, indem ein Derivat des Diphenylamins gebildet wird:



Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff und Salzsäure wird dann aus diesem durch die oxydierende Wirkung des Eisenchlorides ein Derivat des Thiodiphenylamins in folgender Weise erzeugt:



12. Reaktion: Darstellung eines Diazoamidokörpers.

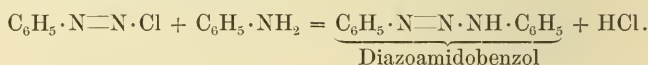
Beispiel: Diazoamidobenzol aus Diazobenzolchlorid und Anilin.¹

10 g frisch destilliertes Anilin werden in einer Mischung von 100 ccm Wasser und so viel konzentrierter Salzsäure als 12 g wasserfreiem HCl entspricht (spezifisches Gewicht mit Aräometer bestimmen) gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert. Schon vorher hat man sich in der auf Seite 197 beschriebenen Weise eine Lösung von 10 g Anilin in 50 g Wasser und der gerade theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure hergestellt, welche man, nachdem sie durch Eiswasser gut abgekühlt ist, unter Umrühren zu der

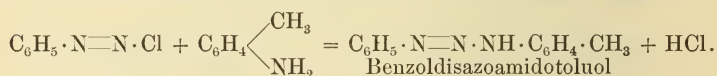
¹ A. 121, 257.

Diazolösung hinzufügt. Man löst ferner 50 g krystallisiertes Natriumacetat in möglichst wenig Wasser auf und fügt die abgekühlte Lösung unter Umrühren zu der oben erhaltenen Mischung der Diazoverbindung mit dem salzsauren Anilin. Nach halbstündigem Stehen filtriert man das abgeschiedene Diazoamidobenzol an der Saugpumpe ab, wäscht es mehrmals mit Wasser nach, presst es auf einem Thonteller gut ab und krystallisiert es aus Ligroin, Benzol oder Alkohol um. Schmelzpunkt 98°. Ausbeute fast theoretisch.

Lässt man ein Molekül einer Diazoverbindung auf ein Molekül eines primärenamins einwirken, so tritt, wie bei der Bildung der Azofarbstoffe der Säurerest der ersteren mit einem Wasserstoffatom des letzteren aus, worauf sich die organischen Reste miteinander verketten. In diesem Falle tritt jedoch nicht wie bei der Bildung eines Azokörpers ein Benzolwasserstoffatom des Amins, sondern ein Amidwasserstoffatom aus, so dass ein Körper, welcher eine Kette von drei Stickstoffatomen enthält, sich bildet:

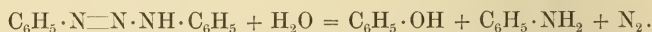


Auch gemischte Diazoamidokörper lassen sich herstellen, indem man das Diazoderivat eines Amins mit einem anderen Amin kombiniert:

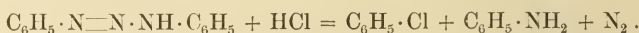


Diazoverbindungen kombinieren sich nur mit den freien Aminen zu Diazoamidokörpern und hatte der Zusatz von Natriumacetat am Schlusse der oben ausgeführten Reaktion den Zweck, aus dem salzsauren Anilin die Base in Freiheit zu setzen.

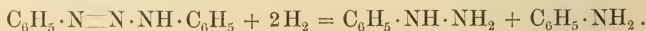
Die Diazoamidverbindungen sind gelb gefärbte Körper, welche sich in Säuren nicht lösen. Sie sind weit beständiger als die Diazoverbindungen und lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisieren. Erhitzt man sie jedoch schnell, so verpuffen sie. In ihren Reaktionen verhalten sie sich wie eine Mischung von Diazoverbindung und Amin: Kocht man sie z. B. mit Salzsäure, so zerfallen sie unter Stickstoffentwicklung in ein Phenol und Amin:



Beim Erhitzen mit Kupferchlorür und Salzsäure geben sie die SANDMEYER'sche Reaktion:

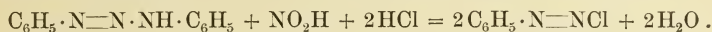


Bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub bildet sich daraus ein Hydrazin:

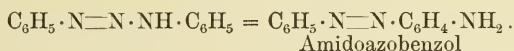


Stets erhält man jedoch neben dem Reaktionsprodukt des Diazo-
restes ein Molekül einesamins.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure zerfallen sie, indem der
Aminrest diazotiert wird, in zwei Moleküle einer Diazoverbindung:

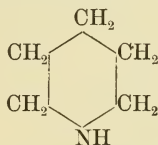


Erwärmt man eine Diazoamidoverbindung mit einem Amin bei
Gegenwart von etwas salzsaurem Amin, so findet Umlagerung zu dem
isomeren Amidoazokörper statt:

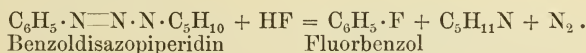


Das nächste Präparat wird diese Reaktion betreffen.

Auch mit sekundären Aminen vermögen sich Diazoverbindungen
zu Diazoamidokörpern zu kombinieren und sind hier besonders die
Kombinationen mit einer alkaloidartigen Base, dem Piperidin $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$



von präparativer Bedeutung. Erwärmt man diese nämlich mit Fluor-
wasserstoffsäure, so zerfallen dieselben unter Stickstoffentwicklung in
Piperidin und ein Fluorid:¹



Auf diese Weise ist es gelungen, aromatische Fluoride darzustellen,
welche sich analog den Chloriden, Bromiden und Jodiden aus den
Diazoverbindungen selbst nicht darstellen lassen.

13. Reaktion: Umlagerung eines Diazoamidokörpers in einen Amidoazokörper.

Beispiel: Amidoazobenzol aus Diazoamidobenzol.

Zu einer Mischung von 10 g kristallisiertem und fein gepul-
vertem Diazoamidobenzol mit 5 g pulverisiertem salzsaurem Anilin,
die sich in einem kleinen Bechergläse befindet, fügt man 25 g
frisch destilliertes Anilin und erhitzt das Ganze unter öfterem
Umrühren 1 Stunde auf einem Wasserbade auf ca. 45°. Man
versetzt dann in einem grösseren Gefässe das Reaktionsgemisch
mit Wasser und fügt demselben so lange verdünnte Essigsäure
hinzu, bis alles Anilin in Lösung gegangen und der ungelöst ge-

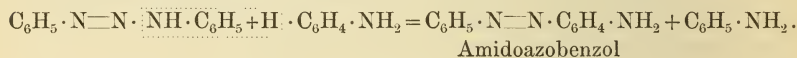
¹ A. 243, 239.

bliebene Niederschlag vollkommen fest geworden ist. Derselbe wird darauf abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in einer grossen Schale mit viel Wasser erhitzt und so lange allmählich mit immer mehr Salzsäure versetzt, bis der grösste Teil des Niederschlages in Lösung gegangen ist. Die filtrierte Lösung scheidet beim längeren Stehen stahlblaue Krystalle von salzsaurem Amidoazobenzol ab, welche abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure, nicht aber mit Wasser nachgewaschen werden.

Ist man nicht im Besitze von salzsaurem Anilin, so versetzt man unter Umrühren konzentrierte Salzsäure mit Anilin und filtriert den abgeschiedenen Krystallbrei nach dem Erkalten über Glaswolle ab, presst ihn auf dem Filter mit Hilfe eines Mörserpistilles fest zusammen und streicht ihn auf einen Thonteller.

Zur Gewinnung des freien Amidoazobenzols erwärmt man das salzsaure Salz mit verdünntem Ammoniak, filtriert die freie Base ab, löst sie in Alkohol unter Erwärmen auf und fügt heisses Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Schmelzpunkt 127—128°. Ausbeute 6—8 g.

Erwärmt man einen Diazoamidokörper mit einem Amin und etwas salzsaurem Amin, so geht jener in einen Amidoazokörper über. Die Reaktion verläuft höchst wahrscheinlich in der Weise, dass der Aminrest des Diazoamidokörpers mit einem Benzolwasserstoffatom des salzsauren Amins austritt, worauf sich der Diazorest mit dem Rest des als Salz angewandten Amins zum Amidoazokörper vereinigt:



Indem sich nicht das Amidoazobenzol, sondern das bei der Reaktion entstandene neue Molekül Amin mit der Salzsäure vereinigt, ist wiederum ein Molekül salzsaures Amin vorhanden, welches von neuem die Umwandlung veranlasst, so dass eine kleine Menge Chlorhydrat beliebig grosse Mengen des Diazoamidokörpers umwandeln kann.

Reduziert man Amidoazobenzol, so erhält man daraus p-Phenylen-diamin und Anilin. Die Umsetzung ist demnach in der Parastellung zur NH₂-Gruppe eingetreten, was bei freier Parastellung stets der Fall ist. Die Amidoazokörper besitzen schwach basische Eigenschaften; versetzt man die Salze jedoch mit viel Wasser, so werden sie zum Theil disoziiert.

Das salzsaure Amidoazobenzol kam früher als gelber Farbstoff unter dem Namen „Anilingelb“ in den Handel. Heute wendet man es selbst kaum noch an; man stellt aus ihm jedoch durch Erhitzen mit Schwefelsäure eine Mono- bzw. Disulfosäure dar, welche in Form ihrer Alkalisalze unter dem Namen „Säuregelb oder Echtgelb“ als Farbstoffe Verwendung finden. Dass man aus der Diazoverbindung

dieses Farbstoffes durch Kombination mit β -Naphthol den „Biebricher Scharlach“ gewinnt, ist bereits bei den Dis-Azofarbstoffen erwähnt. Schliesslich wendet man Amidoazobenzol auch noch zur Darstellung der Indulinfarbstoffe an.

14. Reaktion: Oxydation eines Amins zu einem Chinon.

Beispiel: Chinon aus Anilin.¹

Zu einer Lösung von 25 g Anilin in einer Mischung von 200 g reiner konzentrierter Schwefelsäure und 600 ccm Wasser, die sich in einem dickwandigen Becherglase (Filtrierstutzen) befindet und von aussen durch zerstoßenes Eis auf 5° abgekühlt ist, lässt man unter fortdauerndem Umrühren mit der Turbine allmählich aus einem Tropftrichter eine Lösung von 25 g Natriumbichromat in 100 g Wasser hinzufliessen (Fig. 63). Sollte hierbei

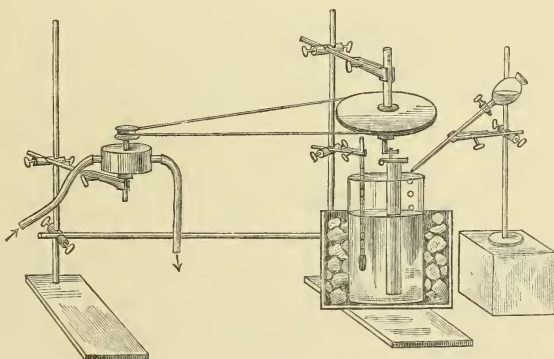


Fig. 63.

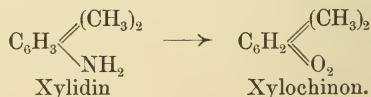
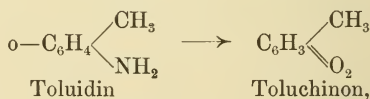
die Temperatur über 10° steigen, so unterbricht man den Zusatz des Chromates auf kurze Zeit und wirft einige Eisstückchen in das Becherglas. Man lässt das Reaktionsgemisch dann an einem kühlen Orte über Nacht stehen und lässt am nächsten Morgen wiederum unter Rühren und Kühlung zu demselben eine Lösung von 50 g Natriumbichromat in 200 g Wasser fliessen. Nachdem man das Gemisch bis zum Nachmittag sich nochmals selbst überlassen hat, teilt man dasselbe in zwei gleiche Teile, von denen man den einen in der folgenden Weise auf Chinon verarbeitet: In einem geräumigen Scheidetrichter übergiesst man denselben mit $\frac{2}{3}$ seines Volumens Äther und schüttelt die beiden Schichten

¹ A. 27, 268; 45, 354; 215, 125; B. 19, 1467; 20, 2283.

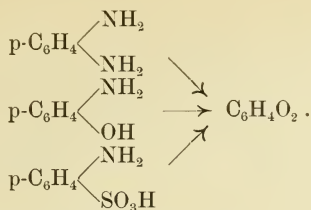
vorsichtig durcheinander. Schüttelt man zu lebhaft, so trennen sich die zwei Schichten nicht gut voneinander. Nachdem man längere Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) hat stehen lassen, lässt man die untere wässrige Schicht ab (vergl. S. 39, Trennung gefärbter Flüssigkeiten), filtriert die ätherische Lösung durch ein Faltenfilter und verdampft den Äther am absteigenden Kühler (Wasserbad mit warmem Wasser). Mit dem kondensierten Äther schüttelt man dann die wässrige Schicht nochmals wie soeben aus und verdampft wiederum den Äther aus dem gleichen Kolben wie zuvor. Um vollkommen reines Chinon zu gewinnen, leitet man über das Rohprodukt, ohne dasselbe mit Wasser zu versetzen, einen lebhaften Strom von Wasserdampf, wobei das reine Chinon sich im Kühler in Form goldgelber Krystalle abscheidet, welche man abfiltriert und im Exsiccator trocknet. Schmelzpunkt 116° . Ausbeute 10—12 g.

Ist man nicht im Besitze von bichromsaurem Natrium, so kann man Kaliumbichromat zur Oxydation verwenden. In diesem Falle löst man 25 g Anilin in einer Mischung von 200 g Schwefelsäure und 800 ccm Wasser auf und trägt wie oben unter Rühren und guter Kühlung zunächst 25 g äusserst fein pulverisiertes Kaliumbichromat, und am anderen Tage nochmals 50 g dieses Salzes ein. Im übrigen verfährt man wie oben.

Viele primäre aromatische Amine liefern bei der Oxydation mit Chromsäure Chinone. Die Reaktion lässt sich nicht durch eine glatte Reaktionsgleichung ausdrücken; sie kommt jedoch stets darauf hinaus, dass die Amidogruppe und gleichzeitig das zu dieser in der p-Stellung befindliche Wasserstoffatom je durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden, z. B.:

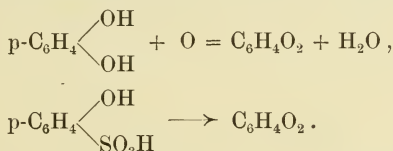


Ist die p-Stellung zur Amidogruppe durch einen Alkylrest, ein Halogenatom, eine COOH-Gruppe u. a. besetzt, so findet keine Chinonbildung statt. p-Toluidin z. B. vermag zum Unterschied von der isomeren o- und m-Verbindung kein Chinon zu bilden. Ist jedoch die p-Stellung durch eine Amido-, Oxy- oder Sulfo-Gruppe besetzt, so werden diese eliminiert und es bilden sich Chinone:

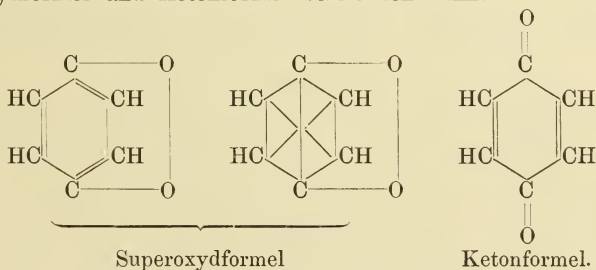


Aus diesen Bildungsweisen folgt, dass die zwei Chinonsauerstoffatome in p-Stellung zu einander stehen. Man kann diese Reaktion benutzen, um in zweifelhaften Fällen ein Diamin oder Amidophenol als der p-Reihe angehörig zu erkennen.

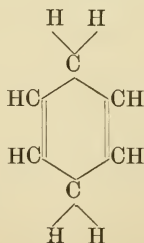
Sehr leicht lassen sich Chinone auch aus p-Dioxyverbindungen sowie p-Sulfosäuren eines einwertigen Phenols erhalten:



Für die Chinone sind zwei Formeln aufgestellt, welche man als Superoxyformel und Ketonformel bezeichnen kann:

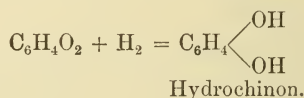


Nach der ersteren enthalten die Chinone noch den wahren Benzolring mit entweder drei doppelten oder sechs centrischen Bindungen. Die zwei Sauerstoffatome sind nur einfach mit den Benzolkohlenstoffatomen und unter sich superoxydartig verbunden. Nach der zweiten Formel ist in den Chinonen kein wahrer Benzolring mehr enthalten. Dieselben leiten sich vielmehr von einem Dihydrobenzol



ab und sind als Diketoderivate desselben anzusprechen. Nach dieser Annahme sind die Sauerstoffatome wie in den Ketonen durch zwei Valenzen mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkernes verknüpft. Für die erste Formel wird ins Feld geführt, dass bei vielen Reaktionen die beiden Sauerstoffatome durch zwei einwertige Atome oder Reste ersetzt werden. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chinon p-Dichlorbenzol, während die zweite Formel ein Tetrachlorid erwarten liesse. Für die zweite Formel spricht, dass Hydroxylamin auf Chinone gerade wie auf Ketone unter Bildung eines Monoxims bezw. Dioxims einwirkt.

Die Chinone sind gelb gefärbte Körper, welche einen sehr charakteristischen Geruch besitzen und mit Wasserdämpfen; allerdings unter geringer Zersetzung, leicht flüchtig sind. Selbst mit Ätherdämpfen sind sie etwas flüchtig, wie man bei der Gewinnung des Chinons beobachtet haben wird. Bei der Reduktion nehmen sie zwei Wasserstoffatome auf und gehen in Hydrochinone über (vgl. das nächste Präparat), z. B.:



15. Reaktion: Reduktion eines Chinons zu einem Hydrochinon.

Beispiel: Hydrochinon aus Chinon.

In die zweite Hälfte der oben erhaltenen Chinonlösung leitet man so lange gasförmige schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit intensiv danach riecht, und lässt darauf 1—2 Stunden stehen. Sollte der Geruch nach schwefliger Säure verschwinden; so leitet man nochmals ein und lässt wiederum einige Zeit stehen. Man äthert dann mit dem oben vom Chinon abdestillierten Äther die Flüssigkeit mehrmals aus, verdampft den Äther und krystallisiert das zuvor auf einem Thonteller abgepresste Hydrochinon unter Zusatz von etwas Tierkohle aus wenig Wasser um. Schmelzpunkt 169° . Ausbeute 8—10 g.

Da Hydrochinonlösungen sich bei weitem leichter ausäthern lassen als Chinonlösungen, und da Hydrochinon sich glatt zu Chinon oxydieren lässt, so kann man zur Darstellung von Chinon auch in der Weise verfahren, dass man das gesamte Oxydationsprodukt mit schwefliger Säure sättigt und wie soeben beschrieben, das Hydrochinon durch mehrfaches Ausäthern gewinnt. Um dasselbe in Chinon zu verwandeln, löst man es in möglichst wenig Wasser auf, fügt auf 1 Teil Hydrochinon etwa 2 Teile konzentrierte

Schwefelsäure hinzu und versetzt die Flüssigkeit unter guter Kühlung so lange mit einer wässrigen Lösung von Natriumbichromat, bis die sich im Anfang abscheidenden grünen Krystalle von Chinhydron — ein Zwischenprodukt zwischen Chinon und Hydrochinon — sich in rein gelbes Chinon verwandelt haben.

Die Gleichung für die Bildung des Hydrochinons aus Chinon ist bereits oben gegeben. Alle homologen Chinone reagieren in der gleichen Weise. Die Hydrochinone sind zweiwertige Phenole, welche sich in Alkalien lösen und alle Eigenschaften der Phenole zeigen. Mit Wasserdämpfen sind sie nicht flüchtig.

16. Reaktion: Bromierung eines aromatischen Körpers.

Beispiel: Mono- und Dibrombenzol aus Brom und Benzol.

Einen weithalsigen Kolben von ca. 250 ccm Inhalt verbindet man durch einen Kork mit einem Steigrohr von 50 cm Länge und $1\frac{1}{2}$ cm Weite. In das obere Ende des letzteren setzt man ein zweimal rechtwinklig gebogenes, nicht zu enges Rohr ein, welches auf der anderen Seite durch einen Kork, der überdies einen seitlichen Einschnitt besitzt, mit einem Kolben, der 250 ccm Wasser enthält, in Verbindung steht (Fig. 64). Das Rohr tauche nicht in die Flüssigkeit ein, sondern ende 1 cm oberhalb des Niveaus derselben. Nachdem man in den Kolben 50 g Benzol und als Bromüberträger 1 g grobe Eisenspäne eingefüllt hat, kühlt man ihn in einem grossen mit Eiswasser gefüllten Gefässe (Filtrierstutzen) ab, versetzt die Mischung durch das Steigrohr mit 40 ccm = 120 g Brom und verbindet sofort wieder das Steigrohr mit dem engen Rohr. Nach einiger Zeit tritt meistens von selbst eine äusserst lebhafteste Reaktion ein, wobei Ströme von Bromwasserstoff sich entwickeln, die jedoch vollkommen von dem Wasser aufgenommen werden. Sollte die Reaktion nicht von selbst eintreten, so entferne man das Kühlwasser für kurze Zeit und tauche eventuell den Kolben einige Augenblicke in schwach erwärmtes Wasser ein. Sobald jedoch eine wenn auch nur

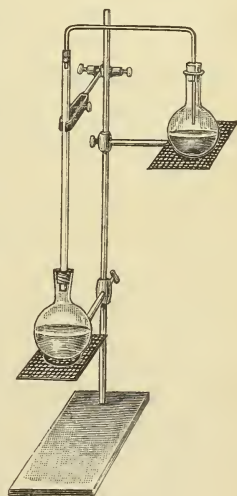


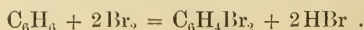
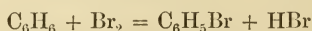
Fig. 64.

schwache Gasentwicklung eintritt, kühle man sofort wieder, da sonst die Reaktion leicht zu heftig wird. Ist die Hauptreaktion vorüber, so entfernt man das Eiswasser, trocknet den Kolben ab und erhitzt ihn so lange über einer kleinen Flamme, bis über der dunkel gefärbten Flüssigkeit keine roten Bromdämpfe mehr sichtbar sind. Man wäscht das Reaktionsprodukt dann mehrere Male mit Wasser und unterwirft es der Destillation mit Wasserdampf. Sobald sich im Kühler Krystalle von Dibrombenzol abscheiden, wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation noch so lange fort, bis alles Dibrombenzol übergegangen ist. Das flüssige Monobrombenzol trennt man vom Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und unterwirft es einer fraktionierten Destillation, wobei man den von 140—170° übergehenden Anteil gesondert auffängt. Derselbe wird nochmals destilliert und hierbei das von 150—160° Übergehende aufgefangen. Der Siedepunkt des reinen Brombenzols liegt bei 155°. Ausbeute 60—70 g.

Die bei der zweimaligen Destillation im Kolben zurückbleibenden über 170° siedenden Anteile giesst man noch warm auf ein Uhrglas und presst sie nach dem Erstarren gemeinsam mit dem bereits gesondert aufgefangenen Dibrombenzol auf einem Thonteller ab. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man derbe farblose Krystalle von p-Dibrombenzol, welche bei 89° schmelzen.

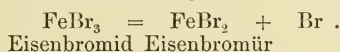
Die bei der Reaktion als Nebenprodukt erhaltene wässrige Bromwasserstoffsäure wird, wie im anorganischen Teile beschrieben, gereinigt.

Brom wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe vor allem bei Gegenwart von Überträgern schon bei niederen Temperaturen sehr leicht substituierend ein. Während in der aliphatischen Reihe die direkte Substitution nicht als Darstellungsmethode für Alkylbromide verwandt wurde, stellt man die aromatischen Bromide vielfach nach dieser Reaktion dar. Je nach der Menge des angewandten Broms kann man gleichzeitig ein bis mehrere Wasserstoffatome substituieren, und gelingt es z. B. speziell beim Benzol durch energische Bromierung, schliesslich sämtliche Wasserstoffatome durch Brom zu ersetzen. Selbst bei Anwendung der theoretischen Menge Brom entsteht jedoch nie nur ein einziges Bromid; vielmehr wird, indem sich ein Teil des Kohlenwasserstoffs der Bromierung entzieht, dafür ein anderer höher bromiert. So entstand in der oben ausgeführten Reaktion neben wesentlich Monobrombenzol eine kleinere Menge von Dibrombenzol:



In den meisten Fällen gelingt es jedoch ohne Schwierigkeit, das Hauptprodukt durch Destillation oder Krystallisation von den Nebenprodukten zu trennen. Da die durch Brom substituierten Wasserstoffatome sich mit Brom zu Bromwasserstoff verbinden, so muss man zur Einführung von je einem Bromatom ein Molekül = zwei Atome Brom anwenden.

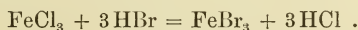
Die Einführung von Brom kann durch Zusatz eines sogenannten „Bromüberträgers“ wesentlich erleichtert werden. Als solche verwendet man Bromide von Metalloiden oder Metallen, welche 1) entweder in fertigem Zustande angewandt werden oder die man 2) in der Reaktion aus ihren Elementen erst erzeugt. Zu der ersteren Klasse gehören das Eisenbromid und Aluminiumbromid. Die Wirkung des Eisenbromids beruht darauf, dass dasselbe unter Reduktion zu Eisenbromür Brom in statu nascendi abgibt:



Indem das Eisenbromür sich mit Brom wieder zum Bromid vereinigt, vermag eine kleine Menge von diesem beliebig grosse Mengen von Brom zu übertragen:

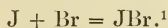


Statt des Eisenbromides kann man auch Eisenbromür oder wasserfreies Eisenchlorid verwenden. Letzteres setzt sich nämlich mit der Bromwasserstoffsäure zu Eisenbromid und Salzsäure um:



Die Wirksamkeit des Aluminiumbromides soll darauf zurückzuführen sein, dass es sich mit dem Kohlenwasserstoff zu einer Doppelverbindung vereinigt, welche reaktionsfähiger als der Kohlenwasserstoff allein ist.

Zu der zweiten Klasse gehören Jod, Schwefel, Phosphor, Eisen, Aluminium u. a. Fügt man diese Elemente zu dem Bromierungsgemisch, so bilden sich Bromide derselben, z. B.:

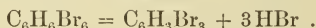


Indem diese ihr gesamtes Brom oder, wie das Eisenbromid, einen Teil desselben in atomistischem Zustande abgeben und der Rest sich wiederum mit Brom vereinigt, vermag wie oben eine kleine Menge des Überträgers grosse Mengen von Brom atomistisch zu übertragen.

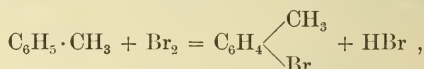
Brom kann noch in einer zweiten Weise auf aromatische Kohlenwasserstoffe einwirken, indem sich nämlich ein, zwei oder drei Moleküle desselben unter Lösung von Doppel-, bezw. centrischen Bindungen anlagern. So erhält man z. B. aus Brom und Benzol im Sonnenlichte das Hexabromadditionsprodukt $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$. Da diese Additionsprodukte die Reinigung der Substitutionsprodukte vor allem durch Destillation — sie zersetzen sich hierbei — wesentlich erschweren, so ist man manchmal gezwungen, dieselben zuvor zu entfernen, was durch

¹ Vergl. S. 126.

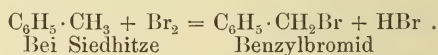
längeres Kochen mit alkoholischem Kali oder Natron geschieht. Unter diesen Umständen wird ihnen nämlich die Hälfte des addierten Broms in Gemeinschaft mit der gleichen Anzahl von Wasserstoffatomen entzogen, wobei sie in Substitutionsderivate, die bei der weiteren Reinigung nicht störend wirken, übergehen, z. B.:



Während es bei der Bromierung des Benzols gleichgültig ist, ob man bei niedriger oder höherer Temperatur bromiert, hängt bei den Homologen des Benzols die Natur des erhaltenen Bromides wesentlich von der Temperatur ab. Wie später bei der Chlorierung des Toluols noch näher erläutert werden wird, gilt hier das Gesetz, dass das Brom bei niedriger Temperatur in den Kern, bei höherer in die Seitenkette eintritt, z. B.:



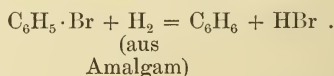
In der Kälte Bromtoluol



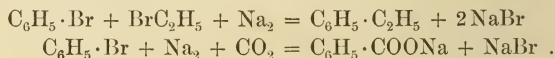
Bei Siedhitze Benzylbromid

Die aromatischen Bromide, welche das Brom am Benzolkern enthalten, sind entweder farblose Flüssigkeiten oder Krystalle, die im Gegensatz zu den in der Seitenkette substituierten Isomeren zum Teil einen aromatischen Geruch besitzen und deren Dämpfe Augen und Nase nicht angreifen. Das Brom ist in ihnen sehr fest gebunden und kann nicht durch Silbernitrat nachgewiesen werden. Es haftet in ihnen noch fester als in den aliphatischen Bromiden. Während diese z. B., wie beim Bromäthyl erwähnt, mit Ammoniak sich zu Aminen umsetzen, mit Alkoholaten Äther, mit Alkalien Alkohole bildeten u. s. w., wirken diese Reagentien auf aromatische Bromide nicht ein. Die in der Seitenkette substituierten Bromide zeigen jedoch das Verhalten der aliphatischen Analogen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam kann man das Brom wieder durch Wasserstoff ersetzen, z. B.:



Die aromatischen Bromide sind in synthetischer Richtung vor allem zum Aufbau der homologen Kohlenwasserstoffe sowie zur Darstellung von Carbonsäuren von Bedeutung, z. B.:



Das nächste Präparat wird die erste dieser Reaktionen noch näher behandeln. Wie die Kohlenwasserstoffe, so lassen sich auch die meisten Derivate derselben, wie Nitro-, Amidokörper, Aldehyde, Säuren u. a., mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit bromieren, und mögen hier noch die verschiedenen Modifikationen, unter denen man eine Bromierung ausführen

kann, erwähnt werden. Wird eine Substanz sehr leicht bromiert, so kann man Brom in verdünntem Zustande anwenden. Zu diesem Zwecke benutzt man entweder Bromwasser oder Mischungen von Brom mit Schwefelkohlenstoff oder Eisessig. In manchen Fällen gelingt eine Bromierung sehr gut durch Einwirkung von gasförmigem Brom. Man bringt zu diesem Zwecke die in dünner Schicht auf einem Uhrglase ausgebreitete Substanz unter eine Glasglocke, unter der sich überdies ein Schälchen mit Brom befindet. Will man das Brom allmählich einwirken lassen, so lässt man es entweder in unverdünntem Zustande oder in Lösung aus einem Tropftrichter zu dem zu bromierenden Körper tropfen. Ist ein äusserst langsames und vorsichtiges Bromieren erwünscht, so kann man das Brom tropfenweise aus einem heberförmig gebogenen Kapillarröhrchen ausfliessen lassen. Verläuft eine Bromierung schwierig, so erhitzt man das Bromierungsgemisch entweder im offenen Gefäss oder in einem zugeschmolzenen Rohr. Im ersteren Falle kann man die Kühlvorrichtung nicht wie üblich mit dem Erhitzungskolben durch einen Kork verbinden, da dieser bald durch das Brom zerfressen wird. Man bedient sich vielmehr hierbei einer Asbestschnur, welche man in mehrfachen Windungen um den Kühler legt und mit einem Messer in den konischen Hals eines Kolbens hineinpresst. Auch kann man einen Kühler von der in Fig. 65 dargestellten Art verwenden. In ein langes, am einen Ende zugeschmolzenes Rohr *c* führen durch einen Kork zwei Röhren, von denen die eine *a* bis auf den Boden reicht, während die andere dicht unter dem Korke endet. Man leitet nun durch die erstere das Wasser ein, während es aus dem zweiten wieder austritt. Diese Kühlvorrichtung hängt man in den Erhitzungskolben, welchen man möglichst langhalsig auswähle.

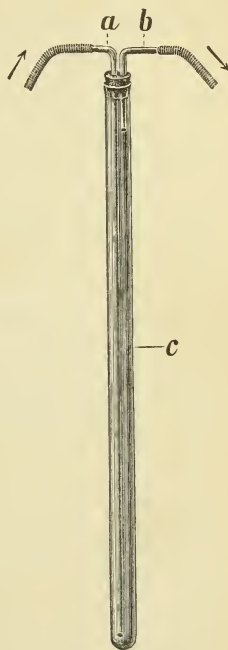


Fig. 65.

17. Reaktion: Fittig's Synthese eines Kohlenwasserstoffs.

Beispiel: Äthylbenzol aus Brombenzol und Bromäthyl.¹

In einem trocknen Rundkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, welcher mit einem langen Rückflusskühler verbunden ist und sich auf einem Korbuntersatz (Strohkrantz) in einem leeren Wasserbade befindet, übergiesst man 27 g Natrium, welches mit dem Natrium-

¹ A. 131, 303.

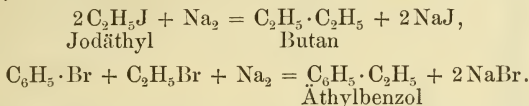
messer in möglichst dünne Scheiben zerschnitten ist, mit 100 ccm alkoholfreiem, trockenem Äther, der wie unten beschrieben hergestellt ist. Sobald dieser durch das Natrium vollkommen getrocknet ist, was man daran erkennt, dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit keine wellenförmigen Bewegungen mehr auftreten (nach einigen Stunden Stehens), giesst man durch das Kühlrohr eine Mischung von 60 g Brombenzol und 60 g Bromäthyl und überlässt das ganze bis zum anderen Tage sich selbst. Sollte, was besonders im Sommer bei hoher Aussentemperatur leicht eintritt, die Flüssigkeit nach einiger Zeit in ein gelindes Sieden geraten, so giesst man kaltes Wasser in das Wasserbad. Über Nacht lasse man kein Wasser durch den Kühler laufen. Am nächsten Tage findet man das blanke Natrium zu einem blauen Pulver zerfallen vor, über dem sich die ätherische Lösung des Äthylbenzols befindet. Man destilliert dann den Äther auf dem Wasserbade am absteigenden Kühler ab, entfernt den Kühler und verbindet den Kolben dafür durch einen durchbohrten Kork mit einem kurz umgebogenen 1 cm weiten und 40—50 cm langen Kühlrohr. Nachdem man dann den Kolben in schräger Stellung an dem äussersten Teile seines Halses frei schwebend in eine Klammer eingespannt hat, destilliert man unter fortwährendem Bewegen mit einer grossen leuchtenden Flamme das Äthylbenzol vom Bromnatrium und überschüssigen Natrium ab. Unter Anwendung eines LINNEMANN'schen Aufsatzes unterwirft man schliesslich das Rohprodukt einer zweimaligen fraktionierten Destillation. Der Siedepunkt des reinen Äthylbenzols liegt bei 135°. Ausbeute ca. 25 g. - 617

Mit dem im Kolben zurückbleibenden Gemisch von Bromnatrium und Natrium sei man äusserst vorsichtig. Man füge nicht etwa Wasser zu demselben, oder werfe es in die Ausgüsse oder lasse es längere Zeit stehen. Vielmehr opfere man den doch nicht mehr brauchbaren Kolben, indem man ihn samt Inhalt an einem freien Orte von sich wirft. Die Natriumreste mache man unschädlich, indem man aus grösserer Entfernung Wasser auf dieselben schüttet.

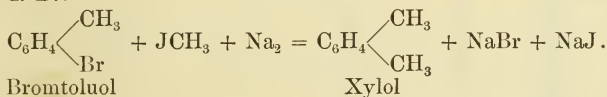
Darstellung von wasser- und alkoholfreiem Äther: 200 ccm käuflichen Äther schüttele man in einem Scheidetrichter mit dem halben Volumen Wasser durch, lasse letzteres ab und wiederhole diese Operation mit neuen Mengen Wasser noch zweimal, wodurch der Alkohol entfernt wird. Man lasse den jetzt feuchten Äther 2 Stunden über nicht zu wenig Chlorcalcium

stehen, filtriere ihn dann durch ein Faltenfilter, worauf man ihn zu obigem Versuche benutzen kann.

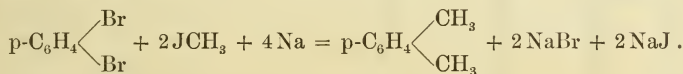
Die FITTIG'sche Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe ist das Analogon der WURTZ'schen Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, z. B.:



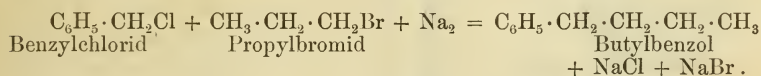
In gleicher Weise reagieren auch die Bromide der Homologen des Benzols, z. B.:



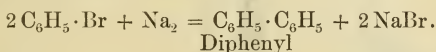
Die drei isomeren Bromtoluole reagieren jedoch nicht mit gleicher Leichtigkeit. Während p-Bromtoluol mit guter Ausbeute p-Xylol liefert, reagiert die o-Verbindung weit schlechter und liefert das m-Derivat überhaupt kein Xylol. Auch zwei Alkylreste kann man in manchen Fällen gleichzeitig in einen Kohlenwasserstoff einführen:



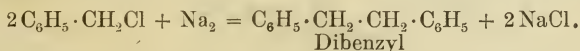
Aus den obigen Beispielen dürfte ersichtlich sein, wie gross die Anzahl der nach der FITTIG'schen Reaktion darstellbaren Kohlenwasserstoffe ist. Die Bedeutung der Reaktion wird noch dadurch erhöht, dass auch in der Seitenkette eines aromatischen Kohlenwasserstoffs befindliches Halogen in der gleichen Weise reagiert. Wenngleich es nicht gelungen ist, dieses durch Methyl oder Äthyl zu ersetzen, so ist die Reaktion jedoch zur Einführung höherer Alkylreste wohl brauchbar, z. B.:



Noch vielseitiger wird die Reaktion dadurch, dass man auch zwei aromatische Reste miteinander verknüpfen und so zu Kohlenwasserstoffen der Diphenylreihe gelangen kann, z. B.:



Schliesslich kann man auch Kohlenwasserstoffe der Dibenzylreihe in der folgenden Weise darstellen:



Bei der Ausführung einer FITTIG'schen Synthese kann man sich je nach der Leichtigkeit, mit welcher die Reaktion eintritt, verschie-

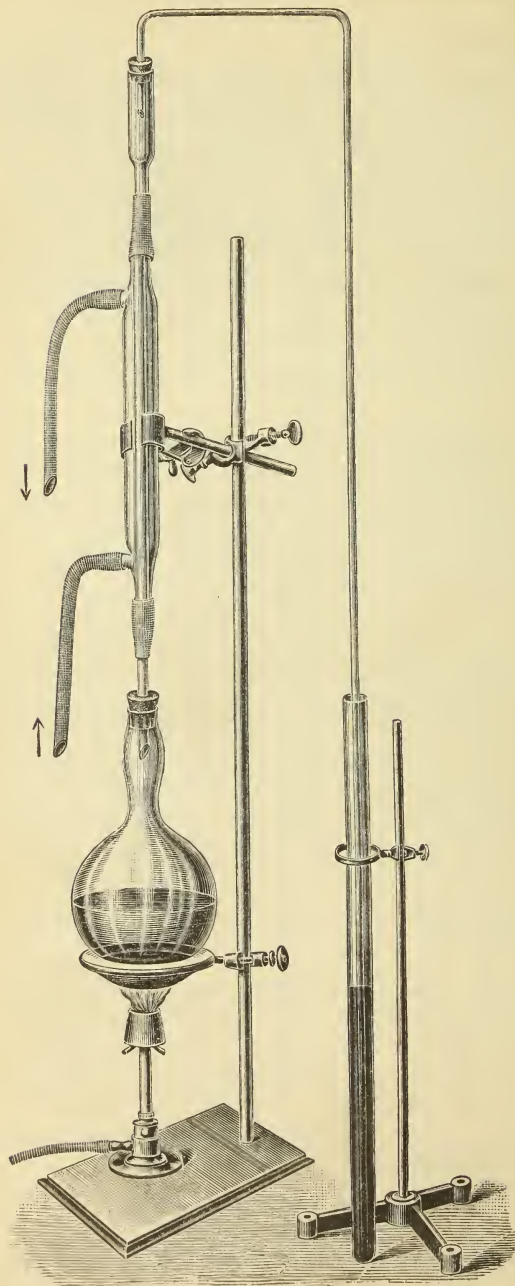


Fig. 66.

dener Modifikationen bedienen. Verläuft dieselbe bereits in der Kälte leicht, so wendet man ein indifferentes Verdünnungsmittel, wie Äther, Ligroin,

Schwefelkohlenstoff oder Benzol an. Diese sind in ihrer Wirksamkeit nicht einander gleich, indem Ligroin und Benzol die Reaktion meistens verlangsamten und deshalb bei sehr energischem Verlauf einer Synthese zu verwenden sind, während Äther nicht verzögernd wirkt, sondern nur einen gleichmässigeren Verlauf der Reaktion veranlasst. Zuweilen will die Reaktion selbst nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches nicht eintreten. In diesem Falle kann man sie oft durch kurzes Erhitzen oder durch Zusatz weniger Tropfen Essigester einleiten. Da bei Anwendung dieser Hilfsmittel die Reaktion jedoch zuweilen sehr stürmisch verläuft, so ist es zweckmässiger, jene nicht zu benutzen und dafür abzuwarten, bis die Reaktion, wenn auch erst nach längerer Zeit, von selbst eintritt. Bei mittelschwer verlaufenden Synthesen kann man das Reak-

tionsgemisch unter Anwendung eines Verdünnungsmittels auf dem Wasserbade oder im Ölbad erhitzt, während wenn die Reaktion sehr schwer eintritt, man ohne Verdünnungsmittel meistens im Ölbad erhitzen muss. In letzterem Falle kann man die Reaktion noch dadurch erleichtern, dass man das Erhitzen unter dem Drucke einer Quecksilbersäule vornimmt, wodurch es ermöglicht wird, die Reaktive im offenen Gefässe über ihren Siedepunkt zu erhitzen (Fig. 66).

18. Reaktion: Sulfurierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (I).

Beispiel: a) Benzolmonosulfosäure aus Benzol und Schwefelsäure.¹

b) Sulfobenzid. Benzolsulfochlorid. Benzolsulfamid.

a) In einem mit Steigrohr versehenen Kolben von 200 ccm Inhalt werden 150 g flüssige rauchende Schwefelsäure von 5—8% Anhydridgehalt unter gutem Umschütteln allmählich mit 40 g Benzol versetzt, wobei man mit dem Zusatz einer neuen Menge immer so lange wartet, bis die letzte Portion, welche anfangs auf der Schwefelsäure schwimmt, sich beim Umschütteln gelöst hat. Sollte die Temperatur hierbei über 50° steigen, so taucht man den Kolben für kurze Zeit in kaltes Wasser ein. Die Sulfurierung erfordert ca. 10—15 Minuten Zeit. Das erkaltete Reaktionsgemisch lässt man dann aus einem Tropftrichter tropfenweise unter Umrühren in das drei- bis vierfache Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung, die sich in einem Becherglase befindet, fließen. Damit die Flüssigkeit sich nicht über Zimmertemperatur erwärmt, stellt man das Becherglas in ein geräumiges mit kaltem Wasser gefülltes Wasserbad. Nach einiger Zeit, besonders leicht, wenn man die Wandungen des Glases mit einem scharfkantigen Glasstabe reibt, scheidet sich das benzolsulfosaure Natrium in Form fettglänzender Blättchen ab, deren Menge nach längerem Stehen sich derart vermehrt, dass man das Becherglas ohne Gefahr des Auslaufens umkehren kann. Sollte die Krystallabscheidung nicht eintreten, so schüttele man in einem verkorkten Reagenzrohré etwa 10 ccm der Flüssigkeit unter Kühlung an der Wasserleitung tüchtig um und füge den erstarrten Röhreninhalt zu der Hauptmenge. Im Sommer bedarf es zuweilen mehrstündigen Stehens, bis die Krystallabscheidung beendet ist. Man filtriert dann den Krystallbrei an der Saugpumpe auf einem BÜCHNER'schen Trichter

¹ P. 31, 283 u. 631; A. 140, 284; B. 24, 2121.

ab, drückt ihn mit einem Mörserpistill fest zusammen, wäscht mit etwas gesättigter Kochsalzlösung nach und presst schliesslich auf einem Thonteller ab.

Um reines benzolsulfosaures Natrium zu gewinnen, krystallisiere man 5 g des Rohproduktes aus absolutem Alkohol um, wobei zu beachten ist, dass das jenem Salze beigemengte Kochsalz in Alkohol unlöslich ist.

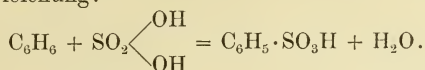
b) 30 g des gut abgepressten Rohproduktes werden auf einem Uhrglase im Trockenschranke so lange auf 110° erhitzt, bis sie vollkommen getrocknet sind. Um das als Nebenprodukt entstandene Sulfobenzid zu gewinnen, erwärmt man das pulverisierte Salz mit 50 ccm Äther, saugt heiss an der Saugpumpe ab und wäscht mit Äther nach. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man eine kleine Menge eines krystallinischen Rückstandes, welchen man in einem Reagenzrohr aus wenig Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 129° .

Um aus dem benzolsulfosauren Natrium Benzolsulfochlorid darzustellen, erwärmt man das soeben extrahierte Salz zur Vertreibung des Äthers einige Zeit auf dem Wasserbade, versetzt es dann in einem trocknen Kolben unter dem Abzuge mit 50 g fein zerriebenem Phosphorpentachlorid und erwärmt die Mischung $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde auf einem lebhaften siedenden Wasserbade. Das erkaltete Reaktionsprodukt giesst man dann allmählich in 300 ccm kaltes Wasser, welches sich in einem Kolben befindet, schüttelt von Zeit zu Zeit um, nimmt nach zwei- bis dreistündigem Stehen das Benzolsulfochlorid mit Äther auf und verdampft, nachdem man die meistens trübe ätherische Lösung filtriert hat, den Äther.

In einer Porzellanschale versetzt man 10 g fein pulverisiertes Ammoniumcarbonat mit ca. 1 ccm Benzolsulfochlorid, verreibt beide mit einander und erwärmt unter gutem Umrühren die Mischung so lange über einer kleinen Flamme, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, filtriert an der Saugpumpe ab, wäscht mehrfach mit Wasser nach und krystallisiert das Benzolsulfamid aus Alkohol, dem man bis zur Trübung heisses Wasser hinzufügt, um. Schmelzpunkt 156° .

Bei der Sulfurierung des Anilins ist bereits darauf hingewiesen, dass die aromatischen Verbindungen sich von den Fettkörpern dadurch unterscheiden, dass sie bei der Einwirkung von Schwefelsäure sulfuriert

werden, d. h. dass Benzolwasserstoffatome durch die Sulfo­gruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ substituirt werden. So verlief die oben ausgeführte Reaktion nach der folgenden Gleichung:

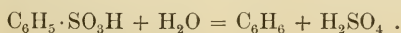


Da man bei der Sulfurierung stets einen Überschuss von Schwefel­säure anwendet, so gilt es nach beendeter Reaktion, die Sulfosäure von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen. Viele Sulfosäuren, ins­besondere die der Kohlenwasserstoffe, sind nun in Wasser äusserst leicht löslich, so man nicht wie bei der Sulfanilsäure durch blosses Verdünnen mit Wasser die reine Säure abscheiden kann.

Man benutzt wesentlich drei Methoden, um wasserlösliche Sulfo­säuren zu isolieren. Am leichtesten sind diejenigen Säuren zu gewinnen, welche in kalter Schwefelsäure schwer löslich sind. Man hat in diesem Falle nur das Sulfurierungsgemisch abzukühlen und die abgeschiedene Sulfosäure an der Saugpumpe über Asbest oder Glaswolle abzufiltrieren. Eine zweite Methode besteht darin, dass man die schwefelsaure Lösung in eine gesättigte Kochsalzlösung fliessen lässt, wobei sich in vielen Fällen die in Kochsalzlösung schwer löslichen Natriumsalze der Sulfo­säuren abscheiden. In manchen Fällen ist es zweckmässiger, an Stelle des Kochsalzes andere Salze wie Natriumacetat, Chlorkalium oder Chlor­ammonium zu verwenden. Fast alle wasserlöslichen Sulfosäuren lassen sich nach dieser Methode in kürzester Zeit in Form ihrer Alkalisalze abscheiden. In einem neuen Falle untersuche man zunächst mit kleinen Proben, welches jener Salze sich am besten eignet. Die dritte, all­gemein anwendbare Methode beruht auf der Eigenschaft der Sulfo­säuren, im Gegensatz zu der Schwefelsäure wasserlösliche Kalk-, Barium- und Bleisalze zu bilden. Neutralisiert man die mit Wasser verdünnte schwefelsaure Lösung mit den Carbonaten dieser Metalle und filtriert man darauf ab, so enthält das Filtrat ausschliesslich die betreffenden Salze der Sulfosäure, während die Schwefelsäure in Form von Calcium-, Barium- oder Bleisulfat auf dem Filter zurückbleibt. Will man die Alkalisalze der Sulfosäuren gewinnen, so versetzt man die wässrige Lösung obiger Salze so lange mit Natrium- bzw. Kaliumcarbonat, als noch ein Niederschlag der Carbonate jener Metalle entsteht. Filtriert man von diesem ab, so hat man die reinen sulfosauren Alkalien, die man durch Eindampfen zur Trockne in fester Form gewinnen kann.

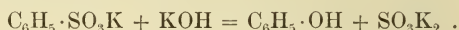
Zur Gewinnung der freien Sulfosäuren pflegt man meistens das Bleisalz darzustellen und dieses durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen.

Die Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe sind meistens in Wasser leicht lösliche, farblose, krystallisierte Substanzen, die sich wie starke Säuren verhalten. Durch Erhitzen mit Salzsäure, event. unter Druck, oder durch Einwirkung von Wasserdämpfen lässt sich die Sulfo­gruppe wieder abspalten, z. B.:

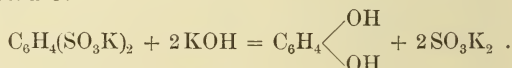


Diese Reaktion ist in manchen Fällen zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen von Bedeutung. Wird nämlich ein Kohlenwasserstoff unter gewissen Verhältnissen sulfuriert, ein anderer nicht, so kann man zunächst den letzteren durch Abheben von der schwefelsauren Lösung der Sulfosäure des ersteren trennen und aus dieser nach einer der erwähnten Methoden den ursprünglichen Kohlenwasserstoff regenerieren.

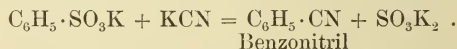
Von besonderer Wichtigkeit ist das Verhalten der Sulfosäuren in der Kali-, bezw. Natronschmelze, wobei unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe Phenole gebildet werden:



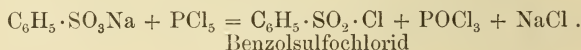
Da diese wichtige Reaktion gerade mit der Benzolsulfosäure nicht glatt verläuft, so wird sie später in einem anderen Falle (vgl. β -Naphtol) praktisch ausgeführt werden. Auch mehrwertige Phenole lassen sich nach dieser Reaktion aus Polysulfosäuren gewinnen. Von praktischer Bedeutung ist die Bildung des m-Dioxybenzols oder Resorcins aus Benzoldisulfosäure:



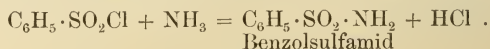
Unterwirft man ein Alkalisalz einer Sulfosäure gemeinsam mit Cyankalium oder Ferrocyankalium der trockenen Destillation, so erhält man, indem eine Kohlenstoffsynthese sich vollzieht, ein Säurenitril, z. B.:



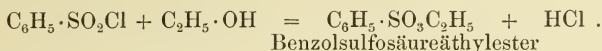
Wie die Carbonsäuren so vermögen auch die Sulfosäuren bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid Chloride zu bilden:



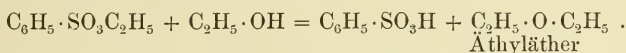
Die Sulfochloride unterscheiden sich von den Carbonsäurechloriden dadurch, dass sie durch kaltes Wasser nicht zersetzt werden. Um jene von dem Phosphoroxychlorid zu trennen, verfährt man deshalb meistens derart, dass man die Mischung beider in kaltes Wasser einträgt, wobei sich das Phosphoroxychlorid nach längerem Stehen mit dem Wasser zu Phosphorsäure umsetzt, während das in Wasser unlösliche Sulfochlorid durch Abheben oder Ausäthern oder, falls dasselbe fest ist, durch Abfiltrieren gewonnen werden kann. Die Sulfochloride sind häufig durch einen sehr eigenartigen Geruch ausgezeichnet. Sie können nur im Vakuum ohne Zersetzung destilliert werden. Mit Ammoniak entstehen aus ihnen Sulfamide, die gut krystallisieren und zur Charakterisierung der Sulfosäuren benutzt werden:



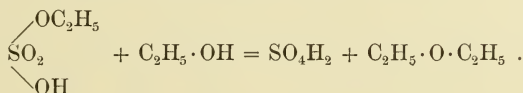
In den Sulfamiden ist infolge der stark negativen Natur der $X \cdot SO_2$ -Gruppe der Wasserstoff der NH_2 -Gruppe so leicht durch Metalle vertretbar, dass dieselben sich bereits in wässrigen Alkalien zu Salzen der Amide auflösen (Versuch). Lässt man ein Sulfochlorid längere Zeit mit einem aliphatischen Alkohol stehen, so bilden sich Sulfosäureester, z. B.:



Erwärmt man diese mit einem Alkohol, so bildet sich unter Regenerierung der Sulfosäure ein aliphatischer Äther, z. B.:

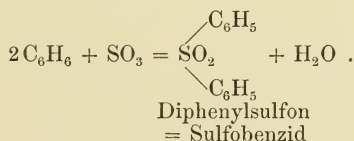


Diese Ätherbildung verläuft analog der Bildung des Äthyläthers beim Erhitzen von Äthylschwefelsäure mit Alkohol:



Da sie wie diese kontinuierlich verläuft und da die bei der Reaktion entstehende Benzolsulfosäure als schwächere Säure auf den Alkohol nicht wie die Schwefelsäure zersetzend (verkohlend) einwirkt, so dass der Prozess längere Zeit ununterbrochen fortgeführt werden kann, so hat man die aromatischen Sulfosäuren in jüngster Zeit zur technischen Darstellung des Äthyläthers zu verwenden versucht.

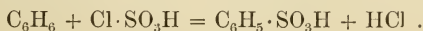
Sulfuriert man wie oben mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich in vielen Fällen neben der Sulfosäure in geringer Menge ein Sulfon, z. B.:



Zu Sulfurierungen wendet man je nach Bedürfnis entweder gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure oder das sogenannte Monohydrat oder rauchende Schwefelsäure von verschiedenem Prozentgehalt an. Die Reaktion führt man entweder unter Kühlung oder bei Zimmertemperatur oder unter Erhitzen aus.

Zur Erleichterung der Wasserabspaltung kann man dem Sulfurierungsgemisch Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumsulfat hinzufügen.

In manchen Fällen ist es von Vorteil, statt der Schwefelsäure Chlorsulfonsäure, $Cl \cdot SO_2 \cdot OH$, anzuwenden, welche nach folgender Gleichung reagiert, z. B.:



19. Reaktion: Reduktion eines Sulfochlorids zu einer Sulfinsäure bzw. zu einem Thiophenol.**Beispiel: a) Benzolsulfinsäure.¹ b) Thiophenol.²**

a) In einem mit kurzem Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt erhitzt man 40 ccm Wasser zum Sieden, fügt 10 g Zinkstaub hinzu und lässt, ohne durch eine Flamme weiter zu erhitzen, allmählich unter häufigem Umschütteln 15 g Benzolsulfochlorid in kleinen Portionen hinzutropfen, wobei man mit dem erneuten Zusatz immer so lange wartet, bis die unter Zischen verlaufende lebhaftere Reaktion sich gemässigt hat. Man erwärmt dann noch einige Minuten über einer kleinen Flamme, filtriert nach dem Erkalten den aus benzolsulfinsaurem Zink und überschüssigem Zinkstaub bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn mehrfach mit Wasser nach. Man beachte wohl, dass der unscheinbar aussehende graue Niederschlag das Reaktionsprodukt ist und nicht etwa das wässrige Filtrat, welches man weggiessen kann. Der Niederschlag wird dann in zwei annähernd gleiche Teile geteilt, die eine Hälfte mit einer Lösung von 10 g entwässerter Soda in 50 ccm Wasser ca. 10 Minuten nicht ganz bis zum Sieden erhitzt und darauf an der Saugpumpe abfiltriert. Jetzt ist der auf dem Filter befindliche Niederschlag wertlos, während das Filtrat das benzolsulfinsäure Natrium gelöst enthält. Man dampft dasselbe auf etwa die Hälfte seines Volumens ein und säuert es nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei sich die freie Benzolsulfinsäure, besonders leicht beim Reiben mit einem Glasstabe, in farblosen Krystallen abscheidet, die man nach dem Filtrieren aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 83—84°.

Die bei der Abscheidung der freien Säure sowie beim Umkrystallisieren erhaltenen Mutterlaugen bewahre man auf und verarbeite sie mit auf Thiophenol. Sollte sich beim Ansäuern des Natriumsalzes die freie Säure nicht ausscheiden, so schüttle man mehrmals mit Äther aus, verdampfe diesen, reibe den Rückstand, falls derselbe nicht von selbst erstarrt, mit einem Glasstabe und krystallisiere ihn dann um.

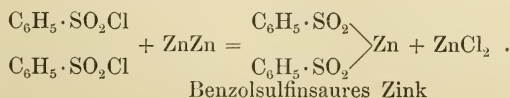
b) In einem geräumigen Kolben von mindestens 1 $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt kühle man eine Mischung von 90 g konzentrierter Salzsäure und dem 1 $\frac{1}{2}$ Volumen Wasser durch Eiswasser gut ab.

¹ B. 9, 1585.² A. 119, 142; B. 10, 940.

versetze mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung und 20 g granuliertem Zink und trage allmählich unter fortdauernder Kühlung in das lebhaft Wasserstoff entwickelnde Gemisch die zweite Hälfte des benzolsulfinsauren Zinks sowie schliesslich die oben gewonnenen zwei Mutterlaugen ein. Sobald die Wasserstoffentwicklung nur noch eine mässige ist, füge man 20 g Zinkstaub hinzu, lasse noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Kühlung stehen, versetze nochmals mit 20 g Zinkstaub und erhitze nun so lange auf einem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nur noch schwach oder nicht mehr sauer reagiert. Man kann dies leicht daran erkennen, dass der durch den Wasserstoff in der sauren Flüssigkeit nach oben gehobene Zinkstaub vollkommen zu Boden sinkt. Sobald dies der Fall, lässt man etwas abkühlen, macht dann vorsichtig mit viel konzentrierter Salzsäure stark sauer und destilliert das freie Thiophenol mit Wasserdämpfen über. Sollte beim Einleiten des Wasserdampfes plötzlich ein lebhaftes Schäumen unter Entwicklung von Wasserstoff eintreten, so unterbricht man das Einleiten von Dampf so lange, bis das Schäumen nachgelassen hat. Sobald kein Öl mehr übergeht, hört man mit der Dampfdestillation auf. Man prüfe jedoch, ehe man den nichtflüchtigen Rückstand fortgiesst, ob derselbe sauer reagiert. Ist dies nicht der Fall, so füge man nochmals reichlich konzentrierte Salzsäure hinzu und destilliere wiederum mit Wasserdampf. Das Thiophenol wird mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren rektifiziert. Siedepunkt 173° .

Bei der Darstellung des Thiophenols beachte man, dass in der Nähe des Kolbens, in dem man die Reaktion ausführt, sich keine Flamme befinde, da sonst eine Knallgasexplosion eintreten könnte. Da das Thiophenol einen äusserst unangenehmen Geruch besitzt und dessen Dämpfe die Augen zum Thränen reizen, so führe man den Versuch nicht im allgemeinen Arbeitsraume, sondern im Stinkraume, oder im Freien oder im Keller, zum mindesten aber unter einem Abzuge aus. Ferner hüte man sich davor, das Thiophenol auf die Haut zu bringen, da es ein lebhaftes Brennen hervorruft.

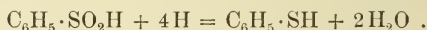
Lässt man auf ein Sulfochlorid Zinkstaub einwirken, so bildet sich ein Zinksalz einer Sulfinsäure:



Die so erhaltenen Zinksalze sind in Wasser unlöslich und können durch Abfiltrieren leicht gewonnen werden. Um daraus die freien Sulfinssäuren darzustellen, verwandelt man dieselben durch Kochen mit Sodalösung in die in Wasser löslichen Natriumsalze, aus denen man nach dem Einengen die freien Säuren durch verdünnte Schwefelsäure ausfällt. Die Sulfinssäuren sind zum Unterschied von den Sulfonsäuren in kaltem Wasser schwer löslich und können demnach hieraus umkrystallisiert werden. Bei der Kalischmelze gehen die Sulfinssäuren in Kohlenwasserstoffe über:



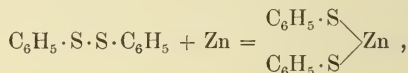
Reduziert man dieselben, so erhält man schliesslich wie oben ein Thiophenol:



Anstatt hierbei die reine Säure zu verwenden, kann man zweckmässiger wie oben das rohe sulfinsaure Zink benutzen. Die Reduktion scheint jedoch nicht in der soeben angeführten einfachen Weise zu verlaufen, vielmehr bildet sich zunächst in der sauren Lösung Phenyldisulfid:

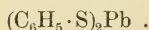


Wird dieses mit Zinkstaub erwärmt, so bildet sich das Zinksalz des Thiophenols:



aus dem dann durch Salzsäure das freie Thiophenol abgeschieden wird. Die Thiophenole sind unangenehm riechende Flüssigkeiten, in den höheren Reihen feste Körper. Wie die Merkaptane der Fettreihe bilden sie mit Blei und Quecksilber schwer lösliche Salze.

Versuch: Man löse etwas festes Quecksilberchlorid bzw. Bleiacetat in Reagenzgläsern unter Erwärmen in Alkohol auf, kühle ab und filtriere. Versetzt man die alkoholischen Lösungen mit einigen Tropfen Thiophenol, so erhält man Niederschläge der schwer löslichen Salze. Das Bleisalz ist gelb gefärbt und besitzt die Zusammensetzung:



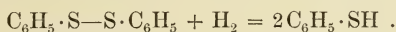
An der Luft sowie bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chromsäure u. a., werden die Thiophenole zu Disulfiden oxydiert:



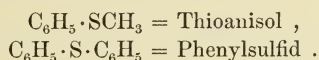
Versuch: Man löse einige Tropfen Phenylmercaptan in Alkohol auf, versetze mit etwas Ammoniak und dampfe auf einem

Uhrglase auf dem Wasserbade zur Trockne ein (unter dem Abzuge). Es bleiben hierbei farblose Nadeln des Disulfides zurück. F. P. 61°.

Bei der Reduktion gehen die Disulfide leicht wieder in Thiophenole über:



Wie die Phenole vermögen die Thiophenole auch Äther zu bilden, z. B.:



20. Reaktion: Sulfurierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (II).

Beispiel: β -Naphthalinsulfosäure.

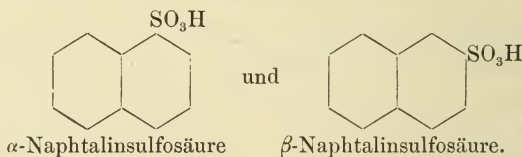
Eine Mischung von 50 g fein pulverisiertem Naphtalin und 60 g reiner konzentrierter Schwefelsäure wird in einem offenen Kolben 4 Stunden im Ölbad auf 170—180° erhitzt. Die erkaltete Lösung giesst man dann unter Umrühren in 1 Liter Wasser, filtriert von nicht sulfuriertem Naphtalin ab und neutralisiert bei Siedhitze in einer geräumigen Schale mit nicht zu dünnem Kalkbrei, welchen man sich durch Verreiben von ca. 70 g trockenem gelöschten Kalk mit Wasser herstellt. Man filtriert dann möglichst heiss durch ein Koliertuch ab, welches man zuvor gut durchfeuchte (vergl. Seite 51), und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Darauf faltet man das Koliertuch zusammen, drückt es über einer anderen Schale tüchtig aus und vereinigt die ausgepresste, meistens etwas trübe Flüssigkeit nach dem Filtrieren mit der Hauptmenge. Man dampft die Lösung dann in einer Schale über freier Flamme so weit ein, bis eine herausgenommene Probe beim Reiben mit einem Glasstabe zu einem Krystallbrei erstarrt. Nachdem man die Lösung über Nacht hat stehen lassen, filtriert man an der Saugpumpe das abgeschiedene β -naphthalinsulfosaure Calcium ab, wäscht es einmal mit wenig Wasser nach, presst es mit einem Mörserpistill fest zusammen und streicht es auf einen Thonteller. Um daraus das Natriumsalz zu gewinnen, löst man es in heissem Wasser auf und versetzt die Lösung so lange allmählich mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 50 g Krystallsoda, bis eine abfiltrierte Probe mit Soda keinen Niederschlag mehr giebt. Man filtriert dann nach dem Erkalten das abgeschiedene Calcium-

carbonat an der Saugpumpe ab, wäscht es mit Wasser nach und dampft das Filtrat in einer Schale über freier Flamme so weit ein, bis sich aus der heissen Flüssigkeit Krystalle abzuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte filtriert man diese ab, engt die Mutterlauge noch weiter ein, filtriert nach längerem Stehen auch die zweite Krystallisation ab und trocknet die Mischung beider auf dem Wasserbade. Ausbeute 60—70 g.

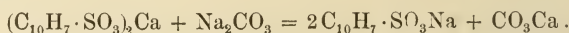
Naphtalin wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung sulfuriert:



Es entsteht jedoch nicht wie beim Benzol, dessen sechs Wasserstoffatome einander gleichwertig sind, eine einzige Sulfosäure, sondern eine Mischung der beiden Isomeren:



Je nach der Temperatur, bei welcher man die Sulfurierung ausführt, entsteht mehr von der einen oder anderen Säure, und zwar bei niedrigerer Temperatur mehr α -Säure, bei höherer mehr β -Säure. Er hitzt man z. B. auf 100° , so erhält man eine Mischung von ca. 4 Teilen α -Säure mit 1 Teil β -Säure, während bei 170° eine Mischung von 3 Teilen β -Säure mit 1 Teil α -Säure entsteht. Um die Sulfosäuren von der überschüssigen Schwefelsäure zu trennen, benutzt man das bereits bei der Benzolsulfosäure erwähnte Verhalten der Sulfosäuren, im Gegensatz zu der Schwefelsäure wasserlösliche Calcium-, Barium- und Bleisalze zu bilden. Wie in der Technik, so wurde auch oben im kleinen durch Neutralisieren mit dem billigen Kalk das Calciumsalz behufs Trennung von der Schwefelsäure dargestellt. Da die Kalksalze der beiden isomeren Sulfosäuren eine sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser besitzen, indem sich bei 10° 1 Teil α -Salz in 16,5 Teilen Wasser, 1 Teil β -Salz dagegen erst in 76 Teilen Wasser auflöst, so kann man das schwerer lösliche und sich demnach zunächst abscheidende β -Salz durch fraktionierte Krystallisation von dem in Lösung bleibenden α -Salz trennen. Für die Verarbeitung auf Naphtol kann man die Kalksalze nicht direkt benutzen, vielmehr muss man dieselben durch Soda in die Natriumsalze verwandeln:



Um die letzten Teile von α -Salz zu entfernen, empfiehlt es sich, die Lösung des Natriumsalzes nicht direkt zur Trockne zu dampfen,

sondern das ebenfalls schwerer lösliche β -Salz auskristallisieren zu lassen, wobei das α -Salz in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Bezüglich der Reaktionen der Naphtalinsulfosäuren gilt das Gleiche, was oben bei der Benzolsulfosäure angeführt ist. Zu erwähnen ist nur noch, dass sich die α -Säure beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf ca. 200° in die β -Säure umlagert; eine Reaktion, die so zu erklären ist, dass die Sulfosäure mit ja stets in geringer Menge vorhandenem Wasser sich in Naphtalin und Schwefelsäure umsetzt, und dass ersteres dann von neuem und zwar jetzt bei der höheren Temperatur zur β -Säure sulfuriert wird. Die Sulfurierung des Naphtalins zur α - und β -Säure wird im grossen Massstabe technisch ausgeführt, da, wie das nächste Präparat behandeln wird, die für die Farbentechnik so überaus wichtigen Naphtole daraus durch Schmelzen mit Natron gewonnen werden.

21. Reaktion: Überführung einer Sulfosäure in ein Phenol.

Beispiel: β -Naphtol aus β -naphtalinsulfosaurem Natrium und Natron.¹

Um das β -naphtalinsulfosaure Natrium in β -Naphtol zu verwandeln, kommen die folgenden Mengenverhältnisse der erforderlichen Reagentien in Anwendung:

- 10 Teile β -naphtalinsulfosaures Natrium,
- 30 Teile festes, möglichst reines Natron,
- 1 Teil Wasser.

Das in centimeterlange bzw. in bohngrosse Stücke zerkleinerte Natron wird in einem Nickeltiegel² mit dem Wasser versetzt und unter Umrühren auf 280° erhitzt (Fig. 67). Sowohl zum Rühren wie zum Schutze des Thermometers bedient man sich einer ca. 16 cm langen und 8 mm weiten Hülse aus Kupfer oder Nickel, in der man mit Hilfe eines durchbohrten Korkes, der überdies noch einen seitlichen Einschnitt besitzt, das Thermometer befestigt. Um die Temperatur möglichst genau bestimmen zu können, füllt man in die Hülse eine 1 cm hohe Schicht von Öl ein und taucht in dieses die Thermometerkugel. Führt man das Umrühren der Schmelze mit der Hülse aus, so umwickelt man den oberen Teil derselben mit einer mehrfachen Lage von Asbestpappe, welche man durch Draht befestigt, oder man schiebt einen durchbohrten Kork über die

¹ E. FISCHER, Anleitung u. s. w. S. 48. Z. 1867, 299.

² Für grössere Kali- bzw. Natronschmelzen hat die Firma C. DESAGA, Heidelberg, auf Veranlassung des Verfassers hohe Nickeltiegel (oberer Durchmesser 8 cm, Höhe 11 cm) herstellen lassen, die sich vorzüglich bewährt haben.

Hülse (Fig. 67). Da beim Schmelzen des Natrons häufig ein lästiges Spritzen eintritt, so schützt man die Hand durch einen Handschuh, die Augen durch eine Schutzbrille. Sobald die Temperatur von 280° erreicht ist, trägt man unter fortwährendem Erwärmen mit einer etwas kleineren Flamme das naphthalinsulfosaure Natrium unter Umrühren allmählich ein, wobei man mit dem erneuten

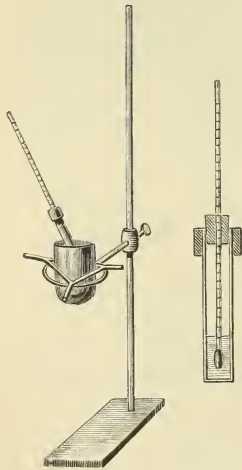
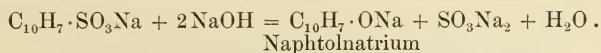


Fig. 67.

Zusatz immer so lange wartet, bis die Temperatur, welche beim jedesmaligen Eintragen etwas sinkt, wieder auf 280° gestiegen ist. Nachdem alles Salz eingetragen ist, vergrößert man die Flamme etwas, wodurch die Schmelze unter Entwicklung von Wasserdämpfen und Aufblähen schleimiger wird, bis schliesslich bei ca. 310° die eigentliche Reaktion eintritt. Nachdem man die Temperatur ca. 5 Minuten bei $310\text{--}320^{\circ}$ gehalten, ist die Schmelze dünnflüssig geworden und die Reaktion beendet. Man lässt nun ohne weiter zu rühren etwas erkalten und nimmt die obere Schicht, welche wesentlich aus Naphtholnatrium besteht, sobald dieselbe eine breiige Beschaffenheit angenommen hat, noch heiss mit einem Spatel

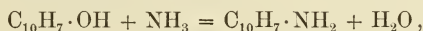
aus dem Tiegel heraus, wobei man jedesmal das am Spatel haften bleibende durch Eintauchen in kaltes Wasser in Lösung bringt. Sollten sich die zwei Schichten nicht gut getrennt haben, so kann man auch in der beschriebenen Weise die gesamte Schmelze in Wasser auflösen. Die auf etwa 1 Liter verdünnte wässrige Lösung wird dann heiss mit einer Mischung gleicher Volumenteile von konzentrierter Salzsäure und Wasser angesäuert (unter dem Abzuge) und nach dem Erkalten das abgeschiedene β -Naphthol abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mit einem Mörserpistill fest zusammengepresst. Um es zu reinigen, kann man es entweder destillieren oder aus viel heissem Wasser umkrystallisieren. Im ersteren Falle schmilzt man das feuchte Präparat zuvor in einer Porzellanschale und entfernt nach dem Erstarren das Wasser durch Abgiessen bzw. Abpressen mit Filtrierpapier. F. P. 123° . S. P. 286° . Ausbeute = der Hälfte des Gewichtes des angewandten sulfosauren Salzes.

Wie schon oben hervorgehoben, entsteht bei der Natron- bzw. Kalis- schmelze einer Sulfosäure ein Phenol neben schwefligsaurem Alkalisalz, z. B.:



Man erhält demnach bei der Schmelze nicht direkt das freie Phenol, sondern dessen Alkalisalz, aus dem nach dem Lösen der Schmelze in Wasser durch Ansäuern mit Salzsäure erst das freie Phenol abgetrennt werden muss.

Die soeben ausgeführte Reaktion wird im grössten Massstabe in eisernen Kesseln, welche mit einem Rührwerk versehen sind, technisch ausgeführt, da das β -Naphtol sowie die aus ihm durch Einwirkung von Schwefelsäure zu erhaltenden zahlreichen Mono- bis Polysulfosäuren zur Darstellung von Azofarbstoffen ausgedehnte Anwendung finden. Aus dem β -Naphtol stellt man ferner durch Einwirkung von Ammoniak unter Druck das β -Naphtylamin dar:

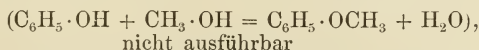


welches sowohl selbst als in Form seiner Sulfosäuren ebenfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen technische Verwendung findet. Auch α -Naphtol stellt man in der gleichen Weise durch die Natronschmelze des α -Naphthalinsulfosauren Natriums her, wengleich nicht in so grossen Mengen wie das β -Naphtol.

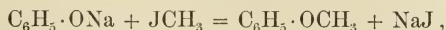
Die Phenole sind infolge des negativen Charakters des aromatischen Kohlenwasserstoffrestes schwache Säuren, welche sich in wässrigen Alkalien zu Salzen auflösen. Die saure Natur derselben ist jedoch so schwach, dass die Salze durch Kohlensäure bereits wieder zerlegt werden, wovon man zur Reinigung und Trennung von Phenolen häufig Gebrauch macht.

Versuch: Man löse eine Mischung von etwas β -Naphtol und Benzoësäure in verdünnter Natronlauge auf und leite längere Zeit Kohlensäure in die Mischung der Natriumsalze. Es scheidet sich hierbei nur das β -Naphtol ab, welches abfiltriert wird. Das Filtrat säure man mit konz. Salzsäure an, wodurch die Benzoësäure ausgefällt wird.

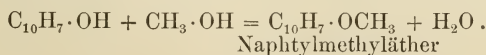
Die Naphtole unterscheiden sich von den Phenolen der Benzolreihe dadurch, dass ihre Hydroxylgruppe reaktionsfähiger ist als die des Phenols, Kresols u. a. Während man z. B. die Äther des Phenols nicht aus dem Phenol und einem Alkohol durch Wasserentziehung darstellen kann, z. B.:



sondern diese nur durch Einwirkung der Halogenalkyle auf Phenolsalze gewinnen kann,



gelingt es leicht, durch Erhitzen der Naphtole mit einem aliphatischen Alkohol und Schwefelsäure deren Äther darzustellen:



22. Reaktion: Nitrierung eines Phenols.

Beispiel: o- und p-Nitrophenol.

80 g Natronsalpeter werden unter Erwärmen in 200 g Wasser gelöst und die abgekühlte Lösung unter Umrühren mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Zu der auf 25° abgekühlten Mischung, welche sich in einem Bechergläse befindet, lässt man dann aus einem Tropftrichter unter häufigem Umrühren mit einem Thermometer eine durch Erwärmen verflüssigte Mischung von 50 g kristallisiertem Phenol und 5 g Alkohol tropfenweise hinzufließen, wobei man die Temperatur durch kürzeres oder längeres Eintauchen des Becherglases in kaltes Wasser stets zwischen 25—30° hält. Sollte das Phenol im Tropftrichter erstarren, so kann man es durch kurzes Erwärmen mit einer grossen Flamme leicht wieder verflüssigen. Nachdem man das Reaktionsgemisch unter öfterem Umrühren 2 Stunden hat stehen lassen, versetzt man es mit seinem doppelten Volumen Wasser, wobei das Reaktionsprodukt als dunkles Öl sich am Boden des Gefässes ansammelt. Man giesst dann die Hauptmenge der wässrigen Flüssigkeit von dem Öl ab, wäscht dieses nochmals mit etwas Wasser nach, und unterwirft es nach Zusatz von $\frac{1}{2}$ Liter Wasser so lange der Destillation mit Wasserdampf, bis kein o-Nitrophenol mehr übergeht. Bezüglich der Entfernung des im Kühlrohre erstarrenden o-Nitrophenols vergl. Seite 35 (zeitweiliges Ablassen des Kühlwassers).

Nach dem Erkalten filtriert man das Destillat, wäscht das o-Nitrophenol mit Wasser nach, presst es auf einem Thonteller ab und trocknet es im Exsiccator. Da es vollkommen rein ist, so bedarf es einer weiteren Reinigung nicht. Um das im Destillierkolben zurückgebliebene nicht flüchtige p-Nitrophenol zu gewinnen, kühlt man den Inhalt des Kolbens durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, filtriert die wässrige Lösung von dem ungelösten ab und kocht das Filtrat unter Erneuerung des verdampfenden Wassers $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit 20 g Tierkohle. Man filtriert darauf von der Tierkohle ab und lässt das Filtrat an einem kühlen Orte über Nacht stehen, wobei sich das p-Nitrophenol in langen, fast farblosen Nadeln abscheidet. Das im Destillierkolben noch vorhandene Öl kocht man mit einer Mischung von 1 Vol.-Teil konzentrierter Salzsäure und 2 Vol.-Teilen Wasser ebenfalls

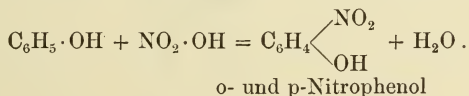
unter Zusatz von Tierkohle auf, filtriert nach dem teilweisen Erkalten und lässt das Filtrat über Nacht stehen. Man erhält so eine zweite Krystallisation. Sind die abgeschiedenen Krystalle noch durch Öl verunreinigt, so krystallisiert man sie nochmals aus verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle um.

F. P. des o-Nitrophenols 45°;

F. P. des p-Nitrophenols 114°.

Ausbeute 30 g bezw. 5—10 g.

Die einwertigen Phenole der Benzolreihe werden im Gegensatz zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen sehr leicht nitriert. Während man z. B. bei der Nitrierung des Benzols zur Erleichterung der Wasserabspaltung konzentrierte Schwefelsäure anwenden musste, verläuft schon die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure allein auf das Phenol so lebhaft, dass man in diesem Falle mit Wasser verdünnen muss. Bei der Nitrierung des Phenols bilden sich gleichzeitig das o- und p-Nitrophenol, von denen das erstere mit Wasserdämpfen flüchtig ist:



Auch bei der Nitrierung der Homologen des Phenols tritt stets die Nitrogruppe in die o- und p-Stellung zur Hydroxylgruppe, nie jedoch in die m-Stellung. Um m-Nitrophenol darzustellen, muss man vom m-Nitranilin ausgehen, dieses diazotieren und die Diazolösung verkochen.

Die Nitrophenole zeigen ganz das Verhalten der Phenole. Durch den Eintritt der negativen Nitrogruppe ist jedoch der negative Charakter des Phenols so verstärkt, dass die Nitrophenole sich nicht nur in Alkalien, sondern auch in den Alkalicarbonaten auflösen.

Versuch: Man löse etwas o-Nitrophenol unter Erwärmen in Sodalösung, wobei sich das scharlachrot gefärbte Natriumsalz bildet.

Aus ihren alkalischen Lösungen kann man infolgedessen die Nitrophenole durch Kohlensäure nicht ausfällen.

Ausserdem zeigen die Nitrophenole das Verhalten von Nitrokörpern, indem sie z. B. bei energischer Reduktion in Amidophenole übergehen u. s. f.

23. Reaktion: a) Chlorierung eines Kohlenwasserstoffs in der Seitenkette. b) Überführung eines Dichlorids in einen Aldehyd.

Beispiel: a) Benzalchlorid aus Toluol. b) Benzaldehyd aus Benzalchlorid.

a) In 50 g siedendes Toluol, welches sich in einem möglichst weithalsigen Rundkolben von ca. 100 ccm Inhalt befindet (Fig. 68), leitet man an einem hellen Platze, am besten im Sonnenlichte, so lange trocknes Chlor ein, bis eine Gewichtszunahme von 40 g

eingetreten ist. Um sich über den Verlauf der Chlorierung zu orientieren, hat man vor Beginn des Versuches das mit Toluol gefüllte Kölbchen gewogen. Indem man von Zeit zu Zeit das Einleiten des Chlors unterbricht und den erkalteten Kolben wägt, sieht man aus der Gewichtszunahme, wie weit die Chlorierung fortgeschritten ist. Die Dauer des Prozesses ist eine sehr verschiedene. Im Sommer ist dieselbe manchmal nach we-

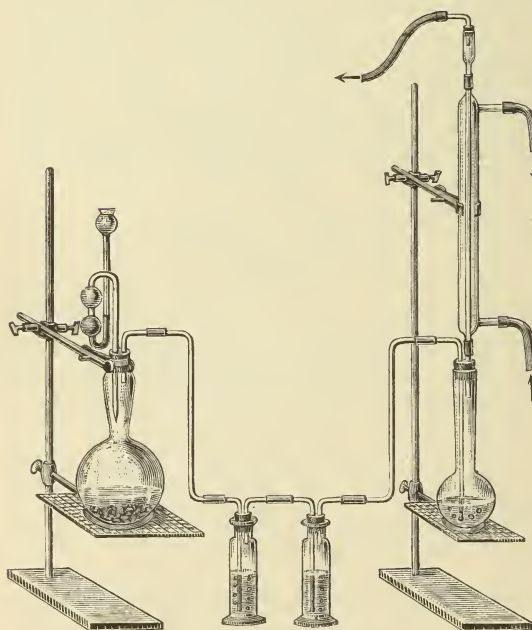


Fig. 68.

nigen Stunden, an trübem Wintertagen oft erst nach Verlauf eines halben bis ganzen Tages beendet.

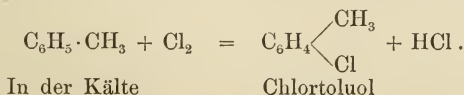
b) Um das Benzalchlorid in Benzaldehyd zu verwandeln, versetzt man das erhaltene Rohprodukt in einem mit gut wirkendem Rückflusskühler verbundenen Rundkolben mit 500 ccm Wasser und 150 g gefällttem Calciumcarbonat (oder Schlemmkreide, oder fein pulverisiertem Marmor) und erwärmt die Mischung 4 Stunden

lang in einem halbkugeligen Ölbade auf 130° (Thermometer im Öl). Durch den heissen Kolbeninhalt leitet man dann, ohne den Kolben selbst hierbei weiter im Ölbade oder durch eine Flamme zu erhitzen, so lange Wasserdämpfe, als noch Öl mit diesen übergeht. Man hat sich zu diesem Zwecke bereits vor dem Erhitzen im Ölbade die für die Dampfdestillation nötigen Vorrichtungen (Kork mit Glasröhren) hergestellt.

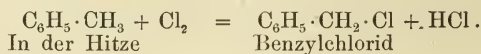
Ehe man den rohen Benzaldehyd einer Reinigung unterwirft, filtriert man die im Destillierkolben zurückgebliebene Flüssigkeit heiss durch ein Faltenfilter ab und säuert das Filtrat mit viel konzentrierter Salzsäure an. Beim Abkühlen scheidet sich dann Benzoësäure, welche als Nebenprodukt bei der Benzaldehyddarstellung gewonnen wird, in glänzenden Blättern ab. Man filtriert sie nach dem Erkalten ab und krystallisiert sie aus heissem Wasser um, wobei man jedoch nicht zu lange erhitze, da dieselbe mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das mit den Wasserdämpfen übergegogene Öl versetzt man samt der wässrigen Flüssigkeit mit so viel einer konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, bis nach längerem Schütteln der grösste Teil des Öles in Lösung gegangen ist. Sollten sich hierbei Krystalle der Doppelverbindung von Benzaldehyd mit Natriumbisulfit abscheiden, so füge man so lange Wasser hinzu, bis dieselben in Lösung gegangen sind. Man filtriert darauf durch ein Faltenfilter die wässrige Lösung von dem ungelöst gebliebenen Öl ab, und versetzt das Filtrat so lange mit entwässerter Soda, bis dasselbe stark alkalisch reagiert. Unterwirft man die alkalische Flüssigkeit nun nochmals der Wasserdampfdestillation, so geht vollkommen reiner Benzaldehyd über, welcher mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert wird. S. P. 179°.

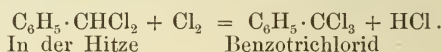
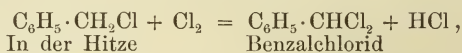
Bei der Darstellung des Brombenzols ist bereits erwähnt worden, dass bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe, welche eine aliphatische Seitenkette enthalten, verschiedene Produkte entstehen, je nachdem man das Halogen in der Kälte oder bei Siedhitze auf den Kohlenwasserstoff einwirken lässt. Wirkt z. B. Chlor bei niedriger Temperatur auf Toluol ein, so entsteht Chlortoluol, welches das Chloratom im Benzolkern enthält:



Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol ein, so tritt das Chloratom in die Seitenkette ein:



Setzt man das Einleiten des Chlors in der Hitze längere Zeit fort, so wird zunächst ein zweites und schliesslich auch das dritte Wasserstoffatom der Methylgruppe substituiert:



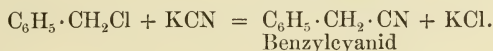
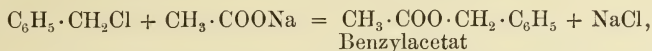
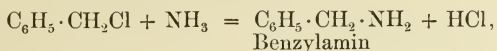
Damit hat die Einwirkung in der Hitze ihr Ende erreicht, indem selbst bei längerem Einleiten von Chlor das Trichlorid nicht weiter verändert wird.

Die Einführung von Chlor bietet die Schwierigkeit, dass, da man nicht wie bei dem flüssigen Brom von abgewogenen Quantitäten ausgehen kann, man gerade den richtigen Zeitpunkt abpassen muss, in welchem die Chlorierung bis zu der gewünschten Stufe fortgeschritten ist. Es lässt sich dies dadurch ermöglichen, dass man von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme des zu chlorierenden Körpers bestimmt. Da dem Übergang von 1 Mol.-Gewicht Toluol in Benzylchlorid eine Gewichtszunahme von $\text{Cl}-\text{H} = 34,5$ entspricht, so müssen bei der Darstellung von Benzylchlorid 100 Gewichtsteile Toluol um 37,5 Gewichtsteile an Gewicht zunehmen, und dementsprechend bei der Darstellung von Benzalchlorid bezw. Benzotrichlorid um $2 \times 37,5 = 75$ bezw. $3 \times 37,5 = 112,5$ Gewichtsteile.

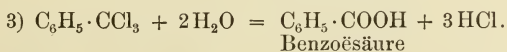
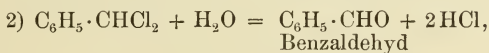
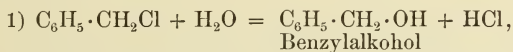
Wie bei den meisten organisch-chemischen Reaktionen treten auch bei der Chlorierung neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen ein, die im obigen Beispiele darin bestehen, dass ein Teil des Toluols über das Benzalchlorid hinaus zu Trichlorid chloriert wird, wofür ein anderer Teil nur bis zum Benzylchlorid substituiert wird. Das oben erhaltene Reaktionsprodukt besteht demnach im wesentlichen aus Benzalchlorid, dem geringe Mengen von Benzylchlorid und Benzotrichlorid beigemengt sind. Handelte es sich um die Darstellung von reinem Benzalchlorid, so würde man durch fraktionierte Destillation dieses von den Beimengungen trennen.

Die Halogenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, sind zum Teil Flüssigkeiten, zum Teil farblose, krystallisierte Substanzen, die sich von den Isomeren, welche das Halogen am Benzolkern enthalten, zunächst dadurch unterscheiden, dass ihre Dämpfe die Schleimhäute der Augen und der Nase aufs heftigste angreifen. Man hüte sich demnach bei obigem Präparate wohl, etwas von dem Chlorierungsprodukte zu verschütten oder dasselbe mit den Händen in Berührung zu bringen.

In chemischer Beziehung unterscheiden sich die beiden isomeren Reihen dadurch, dass das in der Seitenkette befindliche Halogen bei weitem reaktionsfähiger ist als aromatisch gebundenes, wie aus den folgenden Reaktionsgleichungen ersichtlich ist:



Die aliphatisch substituierten Chloride besitzen präparative Bedeutung für die Darstellung aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren. Kocht man dieselben nämlich mit Wasser, so setzen sie sich nach folgenden Gleichungen um:



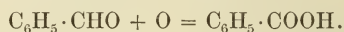
Da jedoch in den Fällen 1) und 2) die bei der Reaktion entstehende Salzsäure wieder im umgekehrten Sinne aus dem Alkohol resp. Aldehyd das ursprüngliche Chlorid regenerieren kann, so muss man dafür Sorge tragen, dass die freie Säure unschädlich gemacht wird, was man gewöhnlich durch Zusatz von Carbonaten, mit denen die Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure sich umsetzt, erreicht. In der Praxis wendet man zu diesem Zwecke den billigen kohlen-sauren Kalk (Marmorpulver) an und ist die oben ausgeführte Darstellung von Benzaldehyd nach Möglichkeit dem technischen Prozesse, welchen man zur Gewinnung dieses Körpers ausführt, nachgebildet. Auch aus Benzylchlorid lässt sich Benzaldehyd direkt darstellen, indem man dieses bei Gegenwart von Bleinitrat oder Kupferniträt mit Wasser kocht. Aus dem Benzylchlorid bildet sich hierbei zunächst Benzylalkohol, welcher durch die Niträte zu Benzaldehyd oxydiert wird.

Wie oben erwähnt, besteht das erhaltene Chlorierungsprodukt wesentlich aus Benzalchlorid, dem geringe Mengen von Benzylchlorid und Benzotrichlorid beigemischt sind. Kocht man die Mischung mit Wasser unter Zusatz von kohlen-saurem Kalk, so erhält man wesentlich Benzaldehyd neben Benzylalkohol und Benzoësäure, welche letztere sich mit dem Calciumcarbonat zu benzoësauerm Calcium umsetzt. Destilliert man das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, so gehen Benzaldehyd, Benzylalkohol und geringe Mengen von Chloriden, welche sich der Reaktion entzogen haben, mit dem Wasser über, während das benzoë-

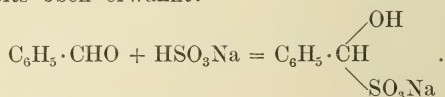
saure Calcium im Destillierkolben zurückbleibt. Durch Ansäuern kann man aus dem Rückstande wie oben die freie Benzoësäure gewinnen. Ein grosser Teil der sogen. „Benzoësäure e toluolo“ wird auf diese Weise als Nebenprodukt bei der technischen Darstellung des Benzaldehyds erhalten. Um den Benzaldehyd von Benzylalkohol, von Chloriden und anderen Verunreinigungen zu trennen, macht man von der allgemeinen Eigenschaft der Aldehyde, sich mit saurem schwefligsaurem Natrium zu wasserlöslichen Doppelverbindungen zu vereinigen, Gebrauch. Schüttelt man das Destillat mit Bisulfitlösung, so wird der Aldehyd gelöst, während die Verunreinigungen ungelöst bleiben. Filtriert man von diesen ab und zersetzt die Bisulfitverbindung des Aldehyds durch Soda, so geht bei erneuter Wasserdampfdestillation reiner Aldehyd über.

Die aromatischen Aldehyde sind zum Teil Flüssigkeiten, zum Teil feste Körper, welche einen angenehmen, aromatischen Geruch besitzen. Sie zeigen die allgemeinen Aldehydreaktionen, indem sie z. B. bei der Reduktion primäre Alkohole, bei der Oxydation Carbonsäuren liefern.

Versuch: Man lasse einige Tropfen Benzaldehyd auf einem Uhrglase an der Luft stehen. Nach längerer Zeit sind dieselben in Krystalle von Benzoësäure übergegangen:

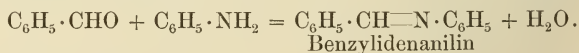


Dass sie sich mit Bisulfit zu krystallisierenden Verbindungen vereinigen ist bereits oben erwähnt:



Versuch: Man übergiesse $\frac{1}{2}$ ccm Benzaldehyd mit einer konzentrierten Lösung von Natriumbisulfit und schüttle um. Die Mischung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Ferner reagieren die Aldehyde, wie bereits beim Acetaldehyd erwähnt, mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Bildung von Oximen und Hydrazonen. Sehr leicht kondensieren sich Aldehyde auch mit primären, aromatischen Basen unter Austritt von Wasser:



Versuch: Man vermische in einem Reagenzrohre 1 ccm Benzaldehyd mit dem gleichen Volumen reinen Anilins und erwärme schwach. Unter Abscheidung von Wassertropfen erstarrt die Mischung beim Abkühlen zu Krystallen von Benzylidenanilin.

Eine weitere Anzahl von charakteristischen Aldehydreaktionen wird später noch praktisch ausgeführt werden und sei hier auf das dort Gesagte verwiesen.

Benzaldehyd wird im grossen Massstabe technisch dargestellt. Die hauptsächlichste Anwendung findet derselbe zur Darstellung der Farbstoffe der Malachitgrünreihe, sowie von Zimmtsäure (vergl. diese Präparate).

24. Reaktion: Gleichzeitige Oxydation und Reduktion eines Aldehyds unter dem Einflusse von konzentriertem Kali.

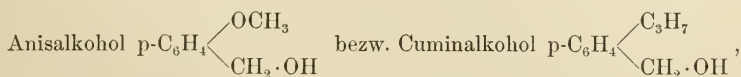
Beispiel: Benzoësäure und Benzylalkohol aus Benzaldehyd.¹

20 g Benzaldehyd werden in einem Stöpselcylinder oder dickwandigem Glase mit einer erkalteten Lösung von 18 g festem Kali in 12 g Wasser versetzt und bis zur bleibenden Emulsion geschüttelt, worauf man die Mischung über Nacht sich selbst überlässt. Man verschliesse hierbei das Gefäss durch einen Kork und nicht durch einen Glasstöpsel, da dieser sich zuweilen so fest am Halse des Gefässes ansetzt, dass man ihn nur mit Mühe lockern kann. Zu dem abgeschiedenen Krystallbrei (benzoësaures Kalium) fügt man dann so lange Wasser, bis man eine klare Lösung erhält, der man durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther den Benzylalkohol entzieht. Nach dem Verdampfen des Äthers unterwirft man den Benzylalkohol der Destillation, wobei derselbe bei 206° übergeht. Die wässrige alkalische Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, wodurch die Benzoësäure ausgefällt wird. Ausbeute: ca. 8 g Benzylalkohol.

Während viele aliphatische Aldehyde (vergl. Acetaldehyd) durch Alkalien unter Bildung komplizierter hochmolekularer Körper, der sogen. Aldehydharze, zersetzt werden, reagieren aromatische Aldehyde unter den gleichen Verhältnissen in sehr glatter Weise, indem zwei Moleküle derselben mit einem Moleküle Kaliumhydroxyd in Reaktion treten, wobei das eine Aldehydmolekül zu der entsprechenden Säure oxydiert, das andere zu einem primären Alkohol reduziert wird:



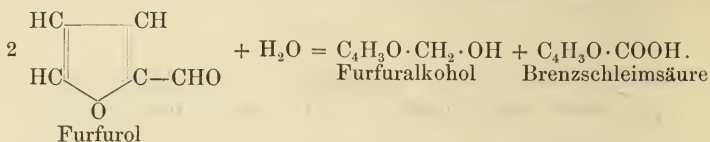
Da die Aldehyde zum Teil leicht zugängliche Substanzen sind, so stellt man verschiedene primäre Alkohole nach dieser Reaktion sehr zweckmässig dar. So gewinnt man z. B. den



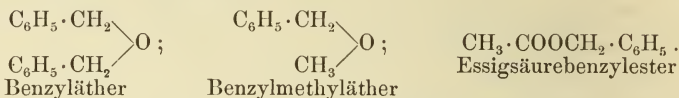
indem man die entsprechenden Aldehyde, den Anisaldehyd bzw. das Cuminol, mit alkoholischem Kali in der Kälte stehen lässt bzw. sie hiermit erhitzt. Auch m-Nitrobenzylalkohol lässt sich aus m-Nitrobenzaldehyd und wässrigem Kali leicht gewinnen.

¹ B. 14, 2394.

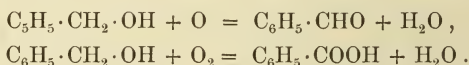
Der Aldehyd des Furfurans, das Furfurol, geht unter den gleichen Umständen in Furfuralkohol und Brenzschleimsäure über:



Die primären aromatischen Alkohole verhalten sich vollkommen wie die entsprechenden aliphatischen Alkohole, indem sie Äther und Ester zu bilden vermögen, z. B.:



Bei der Oxydation gehen sie zunächst in Aldehyde und schliesslich in Säuren über:

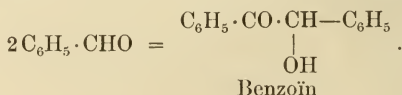


25. Reaktion: Kondensation eines Aldehyds durch Cyankalium zu einem Benzoin.

Beispiel: Benzoin aus Benzaldehyd.¹

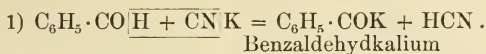
10 g Benzaldehyd werden mit 20 g Alkohol vermischt, mit einer Lösung von 2 g Cyankalium in 5 ccm Wasser versetzt und am Rückflusskühler auf einem Wasserbade 1 Stunde lang gekocht. Man giesst dann die heisse Lösung in ein Becherglas um, lässt langsam erkalten, filtriert die abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit etwas Alkohol nach und trocknet sie auf dem Wasserbade. Für die Verarbeitung auf Benzil (siehe nächstes Präparat) bedarf es keiner Umkrystallisation. Um ganz reines Benzoin zu erhalten, krystallisiere man eine kleine Probe des Rohproduktes aus wenig Alkohol in einem Reagenzrohre um. F. P. 134°. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Erwärmt man aromatische Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds in alkoholischer Lösung mit Cyankalium, so erhält man Körper, welche die gleiche Zusammensetzung wie der Aldehyd besitzen, deren Molekulargewicht jedoch das doppelte von dem des Aldehydes ist:

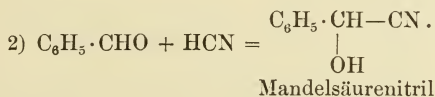


¹ A. 198, 150.

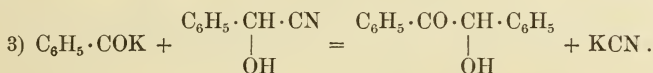
Da eine kleine Menge Cyankalium grosse Quantitäten eines Aldehyds zu kondensieren vermag, so kommt die Reaktion möglicherweise in der folgenden Art zustande: In der ersten Phase wirken ein Molekül des Aldehyds und ein Molekül Cyankalium in folgender Weise aufeinander ein:



Die hierbei entstandene Blausäure lagert sich dann in der zweiten Phase unter Bildung von Mandelsäurenitril an ein zweites Molekül Aldehyd an:

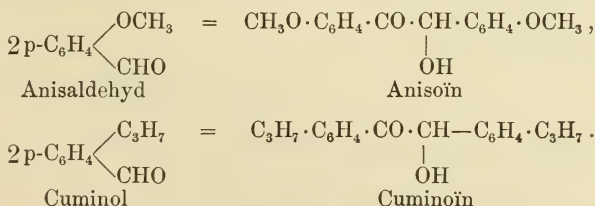


Indem nun in der dritten Phase ein Molekül Benzaldehydkalium auf ein Molekül Mandelsäurenitril unter Austritt von Cyankalium reagiert, entsteht das Benzoïn:

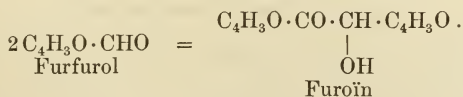


Das für Gleichung 1) erforderliche Molekül Cyankalium ist nun wieder zurückgebildet und vermag zwei weitere Moleküle des Aldehyds zu kondensieren u. s. f.

In der gleichen Weise erhält man aus dem Anisalkohol bezw. Cuminaldehyd das Anisoïn bezw. Cuminoïn:

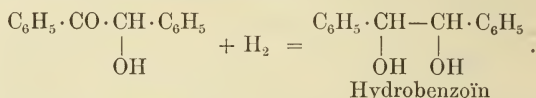


Auch das Furfurol liefert mit Cyankalium das Furoïn:

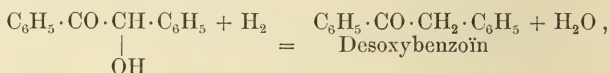


Dem Benzoïn und seinen Analogen liegt als Kohlenwasserstoff das Dibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu Grunde und geht in der That bei der Reduktion mit Jodwasserstoff das Benzoïn in diesen Kohlenwasserstoff über. Die Benzoïne verhalten sich einerseits wie Ketone, indem die CO-Gruppe in Reaktion tritt, und andererseits, indem die CH—OH-

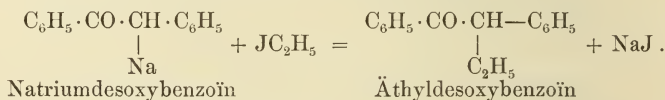
Gruppe reagiert, wie sekundäre Alkohole. So vermögen sie z. B. mit Hydroxylamin bezw. Phenylhydrazin Oxime und Hydrazone zu bilden. Reduziert man Benzoïn mit Natriumamalgalam, so geht die Ketongruppe in die sekundäre Alkoholgruppe über:



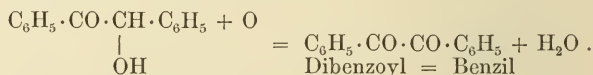
Führt man die Reduktion Zink und Salzsäure oder Eisessig aus, so wird nicht die CO-Gruppe, sondern die Alkoholgruppe reduziert und man erhält das Desoxybenzoïn:



ein Körper, der besonderes Interesse verdient, da in ihm wie im Acetessigester eins der beiden Wasserstoffatome der CH_2 -Gruppe infolge des azidifizierenden Einflusses der benachbarten negativen CO- und C_6H_5 -Gruppe durch Natrium ersetzbar ist und man hier die gleichen Synthesen wie beim Acetessigester ausführen kann, z. B.:



Wie ein Alkohol verhält sich ferner das Benzoïn, indem die OH-Gruppe mit Alkyl- und Säureresten der Äther- und Esterbildung fähig ist. — Lässt man auf Benzoïn Oxydationsmittel einwirken, so wird wie bei allen sekundären Alkoholen die Alkoholgruppe zu einer Ketongruppe oxydiert:



Das nächste Präparat wird diese Reaktion behandeln.

26. Reaktion: Oxydation eines Benzoïns zu einem Benzil.

Beispiel: Benzil aus Benzoïn.

Das bei der vorigen Reaktion erhaltene rohe Benzoïn wird nach dem Trocknen fein pulverisiert und in einem offenen Kolben unter häufigem Umschütteln mit seinem doppelten Gewichte reiner konzentrierter Salpetersäure $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Oxydation giesst man das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, giesst nach dem Erstarren die Salpetersäure ab, wäscht mehr-

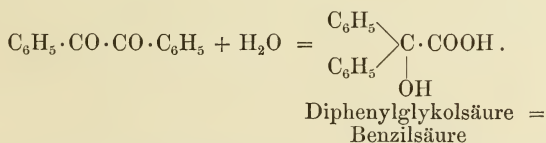
mals mit Wasser nach, presst auf einem Thonteller ab und kristallisiert aus Alkohol um. Die abgeschiedenen Krystalle trocknet man nach dem Abfiltrieren nicht auf einem Wasserbade, sondern an der Luft auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier. F. P. 95°. Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Die Gleichung für die Oxydation des Benzoïns zu Benzil ist bereits bei dem vorigen Präparat gegeben. Auch die Analogen des Benzoïns geben bei der Oxydation Körper der Benzilreihe. So erhält man z. B. aus dem Anisoïn bezw. Cuminoïn das Anisil bezw. Cuminil:



Das Benzil verhält sich wie ein Diketon, indem es z. B. mit Hydroxylamin Oxime bildet, die deshalb ein hervorragendes Interesse beanspruchen, weil von ihnen unsere Kenntnisse bezüglich der Stereochemie des Stickstoffatoms ausgegangen sind. Das Benzil vermag nämlich **zwei** Monoxime und **drei** Dioxime zu bilden, auf deren Konstitution später bei der Darstellung des Benzophenonoxims noch zurückgekommen werden wird.

Beim Schmelzen mit Kali oder beim längeren Erhitzen mit wässrigem Kali erleidet das Benzil eine merkwürdige Umwandlung, indem es nämlich unter Aufnahme von Wasser in die sogen. Benzilsäure übergeht:



Auch das Anisil und Cuminil liefern in analoger Weise die Anisilsäure bezw. Cuminilsäure.

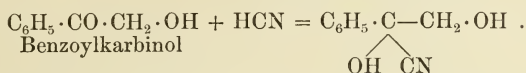
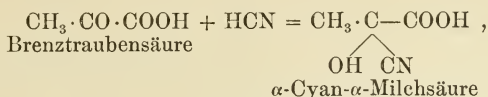
27. Reaktion: Anlagerung von Cyanwasserstoff an einen Aldehyd.

Beispiel: Mandelsäure aus Benzaldehyd.¹

a) Mandelsäurenitril.

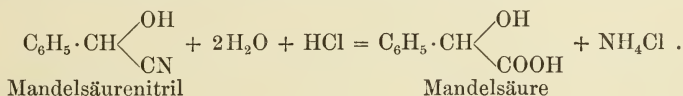
In einem Kolben übergießt man 13 g fein pulverisiertes 100proz. Cyankalium, oder eine äquivalente Menge eines möglichst reinen Salzes, mit 20 g frisch destilliertem Benzaldehyd und lässt hierzu, indem man von aussen mit Eis kühlt, aus einem Tropftrichter unter öfterem Umrühren so viel einer möglichst konzentrierten wässrigen Salzsäure tropfenweise fließen, als 7 g wasserfreier HCl entspricht (ca 20 g konzentrierte Salzsäure). Man

¹ B. 14, 235.



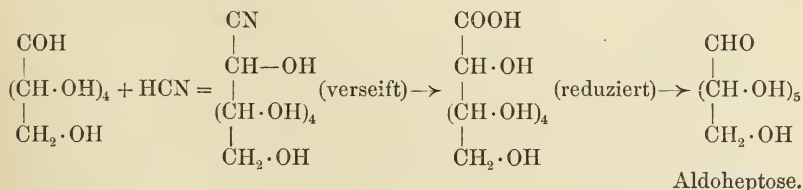
Die Reaktion kann durch Digerieren mit fertiger wasserfreier Blausäure bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur, in den meisten Fällen jedoch zweckmässiger wie oben durch nascierende Blausäure ausgeführt werden.

Unterwirft man die Oxynitrile einer Verseifung, z. B. durch Kochen mit Salzsäure, so erhält man daraus die freien Oxysäuren, z. B.:



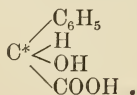
Da die „Cyanhydrinreaktion“ meistens sehr glatt verläuft, so wird sie in vielen Fällen als wirkliche Darstellungsmethode für α -Oxysäuren verwandt.

Auch in der Zuckergruppe ist die Cyanhydrinreaktion sowohl für die Konstitutionsermittlung wie für den Aufbau von Zuckerarten mit längeren Ketten von Kohlenstoffatomen von hervorragender Bedeutung geworden. In letzter Beziehung sei nur ein Beispiel erwähnt. Lagert man an Traubenzucker, welcher ja ein Aldehyd ist, Blausäure an, so erhält man zunächst ein Oxynitril, welches bei der Verseifung eine Oxysäure liefert. Wird diese, oder vielmehr deren inneres Anhydrid (Lakton), in welches sie leicht übergeht, reduziert, so wird die COOH-Gruppe zu einer Aldehydgruppe reduziert und man erhält einen Zucker, welcher eine CH·OH-Gruppe mehr als der Traubenzucker enthält:



Mit dem so erhaltenen Körper kann man nun die gleiche Reaktion wiederum ausführen u. s. f.

Die Mandelsäure gehört zu den Substanzen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, d. h. ein solches, welches mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist:



Wie alle derartigen Körper, existiert sie in zwei räumlich verschiedenen Formen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und nach ihrem optischen Drehungsvermögen als Rechts- und Links-Mandelsäure bezeichnet werden. Die bei der oben ausgeführten Synthese erhaltene Säure ist optisch inaktiv, da, wie stets bei der Synthese von Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aus inaktiven Substanzen, gleich viel Moleküle der Rechts- wie der Linksmodifikation entstehen, die sich im obigen Falle miteinander zu der inaktiven sogen. Paramandelsäure vereinigen. Nach verschiedenen Methoden lassen sich jedoch die aktiven Säuren aus der inaktiven gewinnen. Lässt man z. B. das Cinchoninsalz der Paramandelsäure krystallisieren, so scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Salz der Rechtssäure ab und erst später krystallisiert das Linkssalz aus. Durch Säuren kann man aus diesen die freien aktiven Säuren gewinnen. Auch mit Hilfe von gewissen Pilzen lassen sich inaktive Körper in ihre aktiven Bestandteile zerlegen. Lässt man z. B. den bekannten Schimmelpilz *Penicillium glaucum* in einer Lösung von paramandelsaurem Ammonium vegetieren, so verzehrt derselbe die Linksmodifikation, während ein anderer Pilz, *Saccharomyces ellipsoideus*, die Rechtsmodifikation unter Verbrennung aufnimmt und die andere zurücklässt.

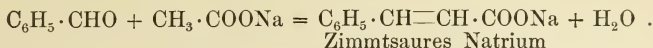
28. Reaktion: Perkin'sche Zimmtsäuresynthese.¹

Beispiel: Zimmtsäure aus Benzaldehyd und Essigsäure.

20 g Benzaldehyd, 30 g Essigsäureanhydrid, beide frisch destilliert, und 10 g pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat (bezgl. dessen Darstellung vergl. S. 114) werden in einem Kolben, welcher mit einem weiten, ca. 60 cm langen Steigrohr verbunden ist, 8 Stunden lang in einem Ölbad auf 180° erhitzt. Sollte der Versuch nicht an einem Tage zu Ende geführt werden können, so setze man über Nacht auf das obere Ende des Steigrohrs ein Chlorcalciumrohr. Nach beendigter Reaktion giesst man das heisse Reaktionsgemisch in einen geräumigen Kolben, spült mit Wasser nach und leitet so lange Wasserdampf hindurch, bis kein Benzaldehyd mehr übergeht. Man wende hierbei so viel Wasser an, dass die Zimmtsäure bis auf einen kleinen Rest einer öligen Verunreinigung sich in Lösung befindet. Man kocht dann die Lösung noch kurze Zeit mit etwas Tierkohle und filtriert ab, worauf sich beim Abkühlen die Zimmtsäure in glänzenden Blättern abscheidet. Sollte dieselbe nicht sofort den richtigen Schmelzpunkt besitzen, so krystallisiert man sie nochmals aus heissem Wasser um. F. P. 133°. Ausbeute ca. 15 g.

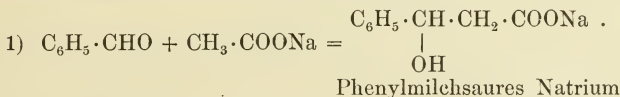
¹ J. 1877, 789; B. 10, 68; 16, 1436; A. 227, 48.

Die PERKIN'sche Synthese verläuft im obigen Falle in letzter Linie nach folgender Gleichung:

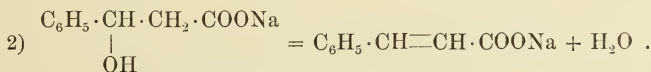


Die Reaktion kommt jedoch nicht, wie es nach dieser Gleichung scheinen sollte, derart zustande, dass das Aldehydsauerstoffatom direkt mit zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe unter Vereinigung der Reste austritt; vielmehr verläuft dieselbe in zwei Phasen.

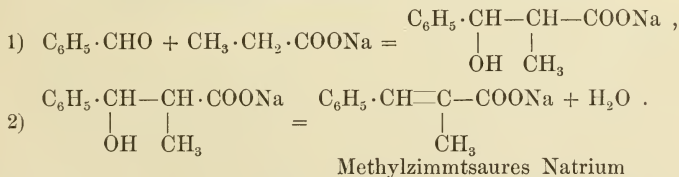
In der ersten lagert sich das Natriumacetat an den Aldehyd unter Bildung von Phenylmilchsaurem Natrium an:



In der zweiten Phase verliert dieses Salz unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids Wasser, wobei sich erst das zimmtsäure Natrium bildet:



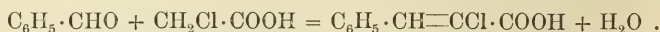
Dass das Natriumacetat und nicht das Essigsäureanhydrid sich mit dem Benzaldehyd kondensiert, folgt aus dem folgenden Versuche: Wendet man an Stelle des essigsäuren Natriums propionsaures Natrium an und erhitzt man dieses mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, so erhält man nicht Zimmtsäure, sondern Methylzimmtsäure:



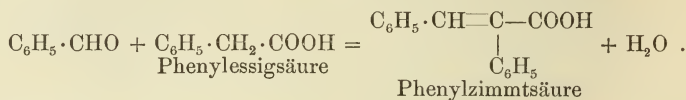
Es folgt hieraus, dass stets das angewandte Natriumsalz in Reaktion tritt. Bei dem soeben beschriebenen Versuche ist es allerdings erforderlich, dass man die Schmelze nicht bei so hoher Temperatur wie in dem oben praktisch ausgeführten Beispiel, sondern nur auf dem Wasserbade ausführt; bei höherer Temperatur setzen sich nämlich propionsaures Natrium und Essigsäureanhydrid zu essigsäurem Natrium und Propionsäureanhydrid um, so dass man Zimmtsäure erhält und demnach scheinbar das Anhydrid mit dem Aldehyd reagiert.

Die PERKIN'sche Reaktion ist zahlreicher Modifikationen fähig, indem man an Stelle des Benzaldehyds dessen Homologe, Nitro-, Oxyderivate u. a., anwenden kann. Dass man auf der anderen Seite die Homologen des essigsäuren Natriums verwenden kann, ist bereits erwähnt. Die Kondensation findet in diesen Fällen stets an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom statt. Auch halogen-

substituierte aliphatische Säuren gehen die Reaktion ein; so erhält man z. B. aus Benzaldehyd und Chloressigsäure die Chlorzimmtsäure:



Statt der aliphatischen Homologen der Essigsäure kann man auch die aromatisch substituierten Essigsäuren benutzen, z. B.:

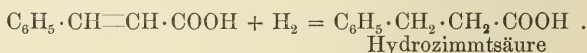


Diese Beispiele mögen genügen, um die vielseitige Anwendbarkeit der PERKIN'schen Synthese zu erweisen.

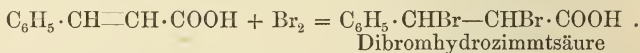
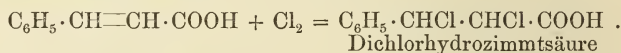
Eine dieser Synthese sehr ähnliche Reaktion besteht darin, dass man essigsaures Natrium anstatt mit Benzaldehyd mit dem billigeren Benzalchlorid erhitzt:



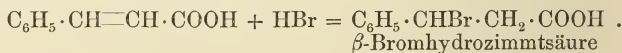
Die Zimmtsäure und ihre Homologen und Analogen verhalten sich einerseits wie Säuren, indem sie Salze, Ester, Chloride, Amide etc. bilden. Sie zeigen ferner die Eigenschaften eines Körpers der Äthylenreihe, indem sie die verschiedensten Atome und Atomgruppen anlagern. Bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi nimmt z. B. die Zimmtsäure unter Übergang der doppelten Bindung in eine einfache zwei Atome Wasserstoff auf:



Ferner addiert sie Chlor und Brom:

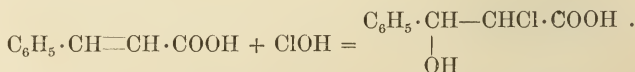


Weiter vereinigt sie sich mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, z. B.:



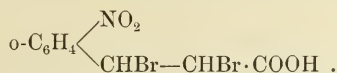
Das Halogenatom lagert sich in diesem Falle stets an das der COOH-Gruppe nicht benachbarte Kohlenstoffatom an.

Auch unterchlorige Säure lagert sich unter Bildung von Phenylchlormilchsäure an:

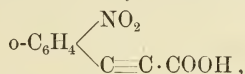


Von technischer Wichtigkeit ist die o-Nitrozimmtsäure, aus der sich Indigo synthetisch darstellen lässt. Nitriert man Zimmtsäure oder besser deren Ester, so erhält man eine Mischung des o- und p-Nitro-

derivates, welche voneinander getrennt werden können. Lässt man nun auf o-Nitrozimmtsäure Brom einwirken, so erhält man:

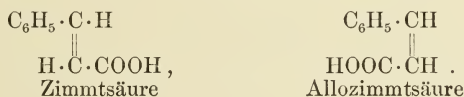


Kocht man diese Säure mit alkoholischem Kali, so werden wie bei der Bildung des Acetylens aus Äthylenbromid zwei Moleküle HBr abgespalten und man erhält die o-Nitrophenylpropionsäure:



welche mit alkalischen Reduktionsmitteln Indigo liefert und in der Indigodruckerei verwandt wird.

Bei der Spaltung der Nebenalkaloide des Cocains ist eine isomere Zimmtsäure (Allozimmtsäure) erhalten worden, welche zu der Zimmtsäure in der gleichen räumlichen Beziehung steht, wie die Maleinsäure zur Fumarsäure:



29. Reaktion: Anlagerung von Wasserstoff an ein Äthylenderivat.

Beispiel: Hydrozimmtsäure aus Zimmtsäure.

In einem Stöpselcylinder oder dickwandigen Präparatenglas werden 10 g Zimmtsäure mit 75 ccm Wasser versetzt, worauf man so lange verdünnte Natronlauge hinzufügt, bis die Säure in Lösung gegangen und die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Man versetzt dann allmählich mit ca. 200 g 2prozent. Natriumamalgam und erwärmt, sobald dieses sich verflüssigt hat, noch kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Es wird dann die wässrige Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Hydrozimmtsäure zunächst ölig abscheidet. Kühlt man jedoch mit Eiswasser ab und reibt das Öl mit einem Glasstabe, so erstarrt dieses krystallinisch. Nach dem Abpressen auf porösem Thon krystallisiert man die Säure aus Wasser um. Da sie einen niedrigen Schmelzpunkt besitzt, so scheidet sie sich beim Abkühlen leicht ölig aus. Man beachte deshalb das auf Seite 8 Gesagte. F. P. 47°.

Die Gleichung für die ausgeführte Reaktion ist bereits bei der Zimmtsäure angegeben. Auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und

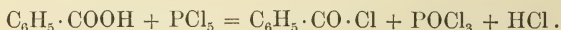
rotem Phosphor lässt sich die gleiche Reduktion ausführen. Bemerkenswerte Reaktionen zeigt die erhaltene Säure nicht.

30. Reaktion: Darstellung eines aromatischen Säurechlorids aus der Säure und PCl_5 .

Beispiel: Benzoylchlorid aus Benzoësäure.¹

50 g Benzoësäure, welche sich in einem trocknen Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt befindet, versetzt man unter dem Abzuge mit 90 g fein pulverisiertem Phosphorpentachlorid und schüttelt beide gut durcheinander, worauf nach kurzer Zeit unter lebhafter Salzsäureentwicklung und Verflüssigung der Mischung Reaktion eintritt. Um ein Springen des Gefäßes zu verhindern, stelle man hierbei den sich stark erwärmenden Kolben nicht etwa direkt auf die kalte Steinplatte eines Abzuges, sondern man lege einen Holzklotz unter denselben. Nach kurzem Stehen unterwirft man das vollkommen verflüssigte Gemisch unter dem Abzuge unter Benutzung eines Verlängerungsrohres einer zweimaligen fraktionierten Destillation, wobei man das auf Seite 22 und 23 Gesagte beachte. Siedepunkt des Benzoylchlorides 200° . Ausbeute 90% der Theorie.

Die Darstellung des Benzoylchlorides vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Dass man zur Gewinnung aromatischer Säurechloride sich meistens des Phosphorpentachlorids bedient, ist bereits beim Acetylchlorid erwähnt. Das Benzoylchlorid unterscheidet sich vom Acetylchlorid dadurch, dass es durch Wasser bei weitem schwieriger als dieses zersetzt wird.

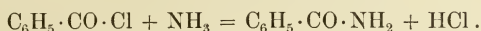
Versuch: Man versetze $\frac{1}{2}$ ccm Benzoylchlorid mit 5 ccm Wasser und schüttele um. Während das Acetylchlorid unter diesen Umständen unter stürmischer Reaktion zersetzt wurde, wird das Benzoylchlorid kaum verändert. Man erwärme dann etwas. Auch jetzt bedarf es noch eines längeren Erhitzens, bis alles Öl zersetzt ist.

Das sonstige Verhalten des Benzoylchlorides ist ganz das eines normalen Säurechlorides und sei hier auf das beim Acetylchlorid Gesagte verwiesen. Nur möge hier noch die Darstellung eines aromatischen Säureamides Platz finden, welche in anderer Weise erfolgt als oben die des Acetamides.

Versuch: In einer Porzellanschale versetze man 10 g fein pulverisiertes kohlen-säures Ammonium mit 5 g Benzoylchlorid, rühre beide mit einem Glasstabe gut durcheinander und erwärme

¹ A. 3, 262.

so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Säurechlorides verschwunden ist. Man verdünnt dann mit Wasser, saugt ab, wäscht auf dem Filter noch mit Wasser nach und krystallisiert aus Wasser um. F. P. des Benzamides 128°.



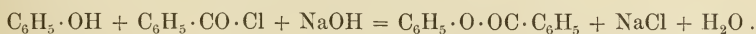
Da die aromatischen Säureamide meistens in Wasser schwer löslich sind, so stellt man sie gewöhnlich in der soeben ausgeführten Weise dar und nicht wie oben das Acetamid durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der Säure.

31. Reaktion: Schotten-Baumann'sche Reaktion zur Erkennung NH_2 - bzw. NH - bzw. OH -Gruppen enthaltender Verbindungen.

Beispiel: Benzoësäurephenylester aus Phenol und Benzoylchlorid.¹

In einem Reagenzrohre löse man eine kleine Menge krystallisiertes Phenol (ca. $\frac{1}{2}$ g) in 5 ccm Wasser auf, füge $\frac{1}{2}$ ccm Benzoylchlorid hinzu, mache mit Natronlauge alkalisch und erwärme unter Schütteln kurze Zeit gelinde über einer Flamme. Kühlt man dann das Reaktionsgemisch unter Schütteln und Reiben mit einem Glasstabe unter der Wasserleitung ab, so erstarrt das abgeschiedene Öl zu farblosen Krystallen, welche man an der Saugpumpe abfiltriert, mit Wasser nachwäscht, auf einem Thonscherben abpresst und in einem kleinen Reagenzrohre aus wenig Alkohol umkrystallisiert. F. P. 68—69°.

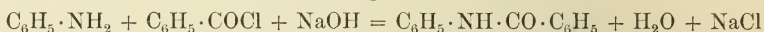
Wie schon beim Acetylchlorid erwähnt, reagieren Säurechloride mit Alkoholen, Phenolen, primären und sekundären Aminen derart, dass das Chloratom mit einem Wasserstoffatom der OH -, NH_2 - oder NH -Gruppe in Form von HCl austritt, während die Reste sich zu einem Ester oder substituiertem Säureamid vereinigen. Das Wesen der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Reaktion besteht nun darin, dass diese Reaktion bei Anwesenheit von Natron- oder Kalilauge so wesentlich erleichtert wird, dass auch bei Gegenwart von Wasser die Umsetzung eintritt, was bei Abwesenheit von Alkalien nicht möglich ist, z. B.:



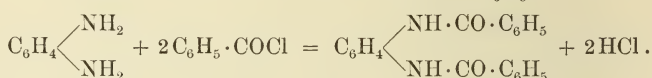
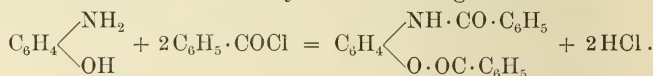
Vor allem zur Erkennung und zur Charakterisierung von wasserlöslichen Verbindungen, welche die oben erwähnten Gruppen enthalten, ist die Reaktion von grosser Bedeutung. Es liegt in der Natur der Sache, dass, wenn man auch kleine Quantitäten jener Körper nachweisen will, man möglichst schwerlösliche Säurederivate derselben darstellen muss. Es haben sich zu diesem Zwecke besonders die Benzoyl-

¹ B. 19, 3218; 21, 2744; 23, 2962; 17, 2545.

derivate als geeignet erwiesen. Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern: Versetzt man wässrige Lösungen mehratomiger aliphatischer Alkohole, wie z. B. von Glycerin oder der verschiedensten Zuckerarten, aus denen sich die gelösten Körper nur schwer abscheiden lassen, mit Benzoylchlorid und Alkali, so entstehen meistens in Wasser schwer lösliche Benzoate, welche man an ihrem Schmelzpunkte erkennen kann. Auch zur Erkennung von primären und sekundären Aminen kann man in der gleichen Weise verfahren. So gelingt es z. B. leicht, einen Tropfen in Wasser gelöstes Anilin in der oben angeführten Weise in Benzanilid zu verwandeln, welches an seinem Schmelzpunkte 161° erkannt werden kann. Man stelle einen diesbezüglichen Versuch an:



Auch die in Wasser löslichen Amidophenole, Di- und Polyamine werden in schwerlösliche Benzoylderivate übergeführt:



Statt des Benzoylchlorides kann man auch andere Säurechloride, wie z. B. Phenylessigsäurechlorid oder Benzolsulfochlorid verwenden, welche in der gleichen Weise reagieren. Auch Acetylderivate lassen sich bei Gegenwart von Alkalien in wässriger Lösung herstellen; nur bedient man sich in diesem Falle nicht des leicht zersetzbaren Acetylchlorids, sondern des Essigsäureanhydrids. Zuweilen gelingt die Reaktion besser, wenn man an Stelle von Natronlauge Kalilauge verwendet.

32. Reaktion: a) Ketonsynthese nach Friedel und Crafts.¹

b) Darstellung eines Oxims.

c) Beckmann'sche Umlagerung eines Oxims.

Beispiel: Benzophenon aus Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid.

a) Zu einer Mischung von 30 g Benzol, 30 g Benzoylchlorid und 100 ccm (= 130 g) Schwefelkohlenstoff, die sich in einem trocknen Kolben befinden, fügt man im Laufe von etwa zehn Minuten unter öfterem Umschütteln 30 g frisch dargestelltes und fein gepulvertes Aluminiumchlorid, welches in einem durch einen Kork verschlossenen trocknen Reagenzrohr abgewogen ist. Man verbindet dann den Kolben mit einem langen Rückflusskühler und erwärmt ihn auf einem schwach siedenden Wasserbade so lange, bis sich nur noch geringe Mengen von Chlorwasserstoff entwickeln,

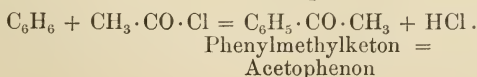
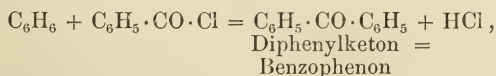
¹ A. ch. [6] 1, 518.

was etwa 2 bis 3 Stunden Zeit erfordert. Der Schwefelkohlenstoff wird dann am absteigenden Kühler abdestilliert und der noch warme Rückstand vorsichtig in einen geräumigen Kolben gegossen, welcher 300 ccm mit Eisstückchen versetztes Wasser enthält. Den an den Wandungen des ersten Kolbens haften bleibenden Rückstand versetzt man mit etwas Wasser und fügt ihn zu der Hauptmenge. Nachdem man dann das Reaktionsgemisch mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt hat, leitet man etwa eine Viertelstunde Wasserdampf durch dasselbe. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird darauf nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen, filtriert und mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther verdampft und der Rückstand aus einem Fraktionierkolben, dessen Kondensationsrohr möglichst tief unten angesetzt ist, der Destillation unterworfen. Siedepunkt 297°. Ausbeute ca. 30 g.

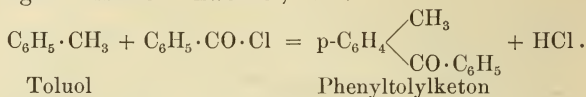
b) Eine Lösung von 2 g Benzophenon in 15 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit erkalteten Lösungen von 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 ccm Wasser und 6 g Kali in 6 g Wasser versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Man giesst dann in 50 ccm Wasser, filtriert eventuell von etwas unverändertem Keton ab, welches sich besonders leicht beim Schütteln zusammenballt, säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und krystallisiert das freie Oxim aus Alkohol um. Schmelzpunkt 140°.

c) Eine abgewogene Menge des Oxims wird in etwas wasser- und alkoholfreiem Äther in der Kälte gelöst und allmählich mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge fein pulverisierten Phosphorpentachlorides versetzt. Man destilliert dann den Äther ab, versetzt den Rückstand unter Kühlung mit Wasser und krystallisiert den sich hierbei abscheidenden Niederschlag aus Alkohol um. Schmelzpunkt 163°.

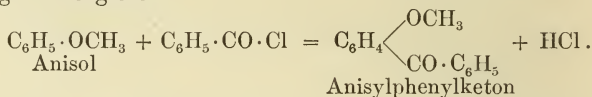
a) Lässt man auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid entweder ein aromatisches oder aliphatisches Säurechlorid einwirken, so wird ein Benzolwasserstoffatom durch einen Säurerest ersetzt, wobei sich ein Keton bildet:



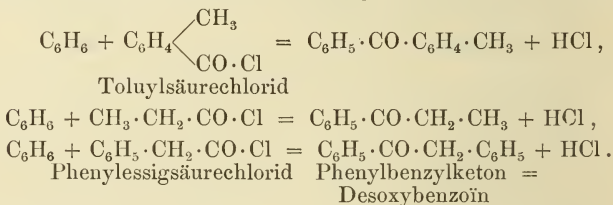
Die Reaktion lässt sich variieren, indem man 1) statt des Benzols die Homologen desselben anwendet, z. B.:



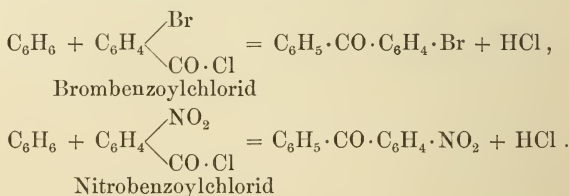
In derartigen Fällen tritt der Säurerest stets in die p-Stellung zum Alkylreste. Ist diese besetzt, so tritt er in o-Stellung. An Stelle der Kohlenwasserstoffe kann man 2) Phenoläther verwenden, welche äusserst glatt reagieren:



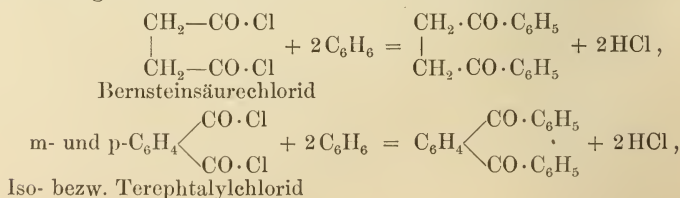
Bezüglich des Eintritts des Säurerestes gilt das gleiche wie soeben beim Toluol. Man kann dann weiterhin 3) an Stelle des Benzoylchlorides bezw. Acetylchlorides die Homologen derselben verwenden:

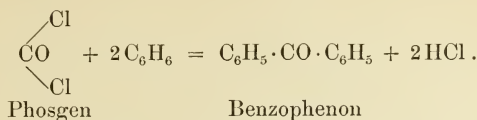


Auf diese Weise gelingt es z. B., von der o- bezw. m-Toluylsäure ausgehend, das o- bezw. m-Tolylphenylketon darzustellen, welche durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Toluol nicht erhalten werden können. Ferner kann man 4) substituierte Säurechloride, wie Brombenzoylchlorid, Nitrobenzoylchlorid u. a. verwenden und so Halogen- bezw. Nitro-substituierte Ketone darstellen:

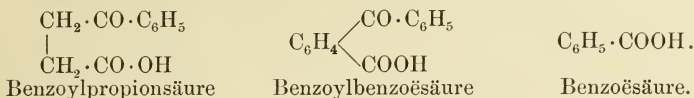


Schliesslich reagieren auch 5) die Chloride zweibasischer Säuren unter Bildung von Diketonen bezw. Ketonsäuren:

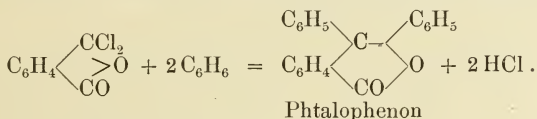




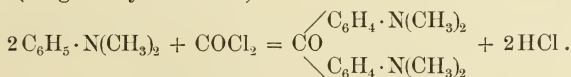
Neben diesen drei Ketonen entstehen, indem nur ein Chloratom in Reaktion tritt, noch die Chloride der folgenden drei Säuren:



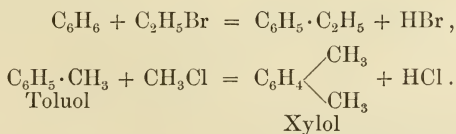
Aus dem Chlorid der Phtalsäure entsteht das wegen seiner Beziehungen zu den Fluoresceinfarbstoffen wichtige Phtalphenon:



Von technischer Bedeutung ist das Tetramethyldiamidobenzophenon (MICHLER'S Keton), welches aus Dimethylanilin und Phosgen erhalten wird und zur Darstellung von Farbstoffen der Fuchsinreihe von Wichtigkeit ist (vergl. Krystallviolet):



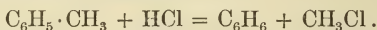
Die FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaktion kann auch zur Darstellung von homologen aromatischen Kohlenwasserstoffen¹ verwandt werden, indem man an Stelle der Säurechloride Halogenalkyle auf die Kohlenwasserstoffe einwirken lässt:



In dieser Beziehung ist sie jedoch in vielen und gerade den einfachsten Fällen aus drei Gründen nicht von der gleichen Bedeutung wie für die Ketonsynthese: Da erstens das Produkt der Reaktion wiederum ein Kohlenwasserstoff ist, welcher von neuem reagieren kann, so ist es oft schwierig, die Reaktion an dem gewünschten Punkte festzuhalten. So wird z. B. bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol nicht nur ein Wasserstoffatom substituiert, sondern man erhält neben Dimethylbenzol noch wechselnde Mengen von Tri- bis schliesslich Hexamethylbenzol. Ein zweiter Übelstand ist der, dass in den verschiedenen Reihen auch noch ein Gemisch der Isomeren, im obigen Beispiele z. B. nicht nur eins der drei Dimethylbenzole, sondern eine Mischung der

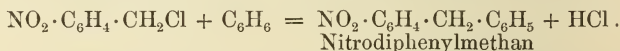
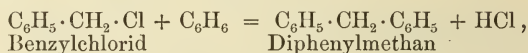
¹ B. 14, 2627.

o-, m- und p-Verbindung erhalten wird, welche nicht wie die Homologen durch fraktionierte Destillation zu trennen sind. Schliesslich wird die Reaktion noch dadurch kompliziert, dass das Aluminiumchlorid zum Teil auch Alkylgruppen abspaltet, z. B.

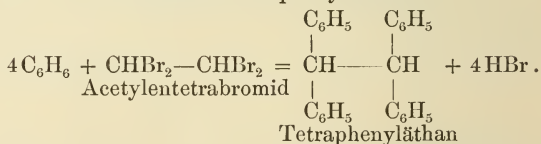
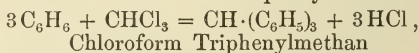
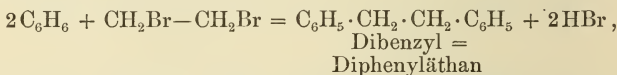


Indem so auch die niedrigeren Homologen entstehen, diese mit dem Halogenalkyl ebenfalls wieder synthetisch reagieren, und das bei der Abspaltung entstandene Halogenalkyl seinerseits auch mit in Reaktion tritt, entstehen oft schwer zu trennende Gemische. In manchen günstigen Fällen ist die Reaktion jedoch zur Darstellung der Homologen des Benzols wohl verwendbar.

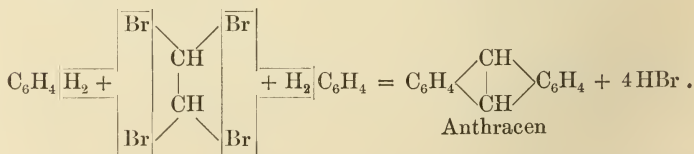
Auch aromatische Chloride, welche das Halogen in der Seitenkette enthalten, sind der Reaktion zugänglich, z. B.:



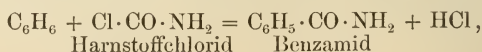
Wie die Chloride zweibasischer Säuren Diketone lieferten, so können auch Alkylenchloride bezw. Bromide, sowie dreifach und vierfach halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe mit mehreren Kohlenwasserstoffmolekülen reagieren, z. B.:

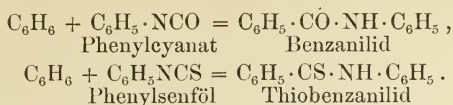


Neben diesem entsteht bei letzterer Reaktion auch noch Anthracen nach folgender Gleichung:

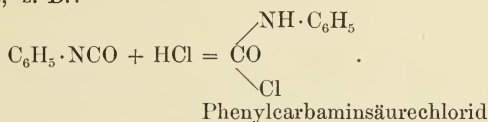


Auch für die Synthese aromatischer Säuren ist die FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaktion von Bedeutung; zwar lassen sich die Säuren selbst bei der Reaktion nicht direkt gewinnen, wohl aber Derivate derselben, welche bei der Verseifung die freien Säuren liefern, z. B.:





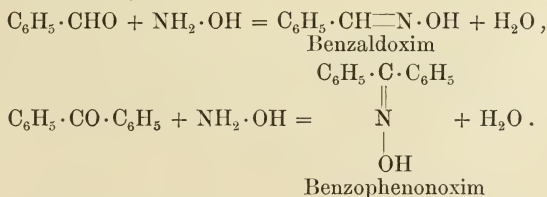
Auch die zwei letzten Reaktionen sind als normale FRIEDEL-CRAFT'sche Reaktionen anzusehen, da die Cyanate und Senföle sich in der ersten Phase der Reaktion mit Salzsäure zu einem Säurechlorid vereinigen, welches dann unter Austritt von HCl mit dem Kohlenwasserstoff reagiert, z. B.:



Bedenkt man, dass bei allen Modifikationen an Stelle der Kohlenwasserstoffe auch Äther ein- und mehrwertiger Phenole, Naphtalin, Thiophen, Diphenyl, Naphtoläther und noch viele andere Körper verwandt werden können, so wird die grosse Bedeutung der FRIEDEL-CRAFTS'schen Reaktion wohl einleuchten.

Was die Rolle, welche das Aluminiumchlorid bei der Reaktion spielt, anbelangt, so ist diese noch nicht vollkommen aufgeklärt. Sicher ist, dass sowohl Kohlenwasserstoffe wie Phenoläther sich mit AlCl_3 zu Doppelverbindungen vereinigen, welche für das Eintreten der Reaktion von Bedeutung sind.

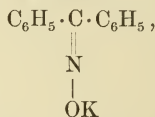
b) Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone bilden sich nach folgenden typischen Reaktionen Oxime¹ (Aldoxime bezw. Ketoxime), z. B.:



Oxime lassen sich nach drei Modifikationen darstellen: 1) kann man die meistens alkoholische Lösung des Aldehyds oder Ketons mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzen und die Mischung in der Kälte stehen lassen oder sie am Rückflusskühler bezw. im Bombenrohr erhitzen. Ein Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Salzsäure befördert oft die Reaktion; 2) kann man die Oximierung mit freiem Hydroxylamin ausführen, indem man dieses aus dem salzsauren Hydroxylamin durch Zusatz der theoretischen Menge von wässriger Sodalösung in Freiheit setzt; 3) lassen sich in vielen Fällen Oxime sehr glatt gewinnen, indem man wie oben ausgeführt auf eine CO-Gruppe drei Moleküle salzsaures Hydroxylamin

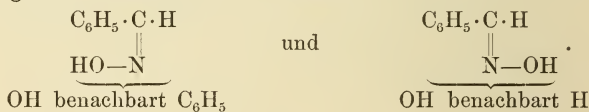
¹ B. 15, 1324.

und neun Moleküle Kali in Anwendung bringt, wobei einerseits bei Gegenwart des grossen Überschusses von Hydroxylamin und andererseits in der stark alkalischen Lösung meistens eine sehr glatte Umsetzung eintritt. Da die Oxime einen schwach sauren Charakter besitzen, so erhält man unter diesen Umständen zunächst das Alkalisalz des Oxims, z. B.:

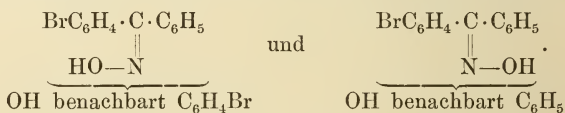


aus dem das freie Oxim durch eine Säure in Freiheit gesetzt wird.

Von besonderer Bedeutung für die Stereochemie des Stickstoffs sind die Oxime der Aldehyde, sowie unsymmetrischer Ketone geworden. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd z. B. entsteht nämlich nicht nur ein einziges Oxim, sondern eine Mischung von **zwei** Strukturisomeren. Dasselbe gilt bezüglich der Oximierung vieler unsymmetrischer Ketone. Die Existenz dieser Isomeren erklärt man sich durch die Annahme, dass die drei Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, dass sie vielmehr wie die drei von der Spitze einer regelmässigen, dreiseitigen Pyramide ausgehenden Kanten sich im Raume erstrecken.¹ Indem nun z. B. bei der Bildung des Benzaldoxims sich die OH-Gruppe des Hydroxylamins entweder der C_6H_5 -Gruppe oder dem Wasserstoffatom benachbart befindet, entstehen die zwei folgenden stereoisomeren Oxime:



Die stereoisomeren Formen eines unsymmetrischen Ketons sind nach diesen Anschauungen durch die folgenden Formeln auszudrücken, z. B.:



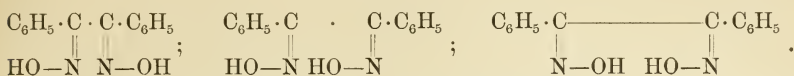
Bei symmetrischen Ketonen ist es natürlich gleichgültig, auf welcher der beiden gleichen Seiten sich die OH-Gruppe befindet, so dass hier nur ein Oxim möglich ist.

An dieser Stelle sei auch nochmals auf die oben erwähnten zwei Monoxime und drei Dioxime des Benzils, welche den Anstoss zu den diesbezüglichen Untersuchungen gegeben haben,² verwiesen. Sie sind durch die folgenden räumlichen Formeln zu erklären:

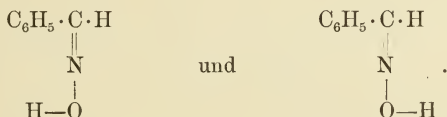


¹ B. 23, 11, 1243.

² B. 16, 503; 21, 784, 1304, 3510; 22, 537, 564, 1985, 1996.

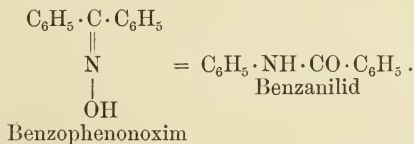


Nicht alle Aldehyde und unsymmetrischen Ketone liefern zwei Oxime. In manchen Fällen ist die eine Form so unbeständig (labil), dass sich nur die stabile bildet. — Es sei nur kurz erwähnt, dass nach einer anderen Ansicht nicht die Lage der Hydroxylgruppe, sondern nur die des Wasserstoffatoms die Verschiedenheit bedingen soll. Die beiden Benzaldoxime z. B. wären dann in folgender Weise zu formulieren:

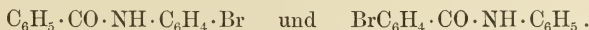


Von dritter Seite wird schliesslich behauptet, dass die Isomerie der Oxime nicht auf räumlichen Verhältnissen, sondern auf Strukturverschiedenheit beruhe.

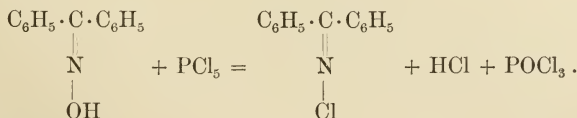
c) Lässt man auf ein Oxim PCl_5 einwirken, so lagert sich dasselbe in ein Anilid¹ um, z. B.:



Diese sogen. BECKMANN'sche Umlagerung ist von grosser Bedeutung für die Konstitutionsaufklärung der isomeren Oxime geworden. Lässt man z. B. auf die beiden oben formulierten stereoisomeren Oxime des Brombenzophenons PCl_5 einwirken, so erhält man nicht aus beiden den gleichen Körper, sondern zwei verschiedene Substanzen, die wie aus ihren Verseifungsprodukten folgt, einerseits als Benzoylderivat des Bromanilins und andererseits als Brombenzoylderivat des Anilins anzusprechen sind:



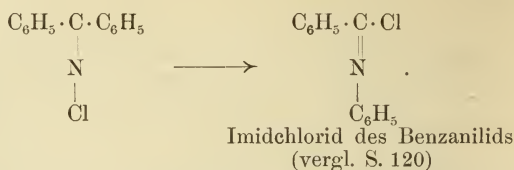
Die Umlagerung vollzieht sich wahrscheinlich in der folgenden Weise: Lässt man auf ein Oxim PCl_5 einwirken, so wird die OH-Gruppe durch Cl ersetzt:



Ein derartiger Körper, welcher Chlor an Stickstoff gebunden hält, ist jedoch sehr unbeständig und lagert sich sofort, indem das Chloratom mit

¹ B. 19, 988; 20, 1507 u. 2580; A. 252, 1.

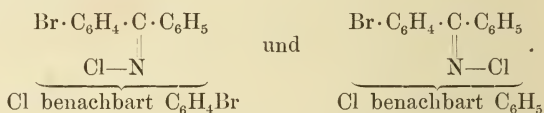
einer Phenylgruppe seinen Platz austauscht, in ein beständigeres Imidchlorid um:



Versetzt man dieses nun mit Wasser, so entsteht daraus Benzanilid nach folgender Gleichung:



Unterwirft man die oben formulierten Oxime des Brombenzophenons der gleichen Reaktion, so erhält man zunächst die unbeständigen Chloride:



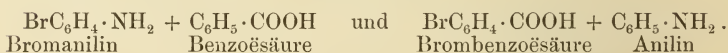
Macht man nun die wahrscheinliche Annahme, dass das Chloratom mit dem ihm benachbarten Kohlenwasserstoffrest seinen Platz austauscht, so erhält man:



aus denen bei der Behandlung mit Wasser entstehen:



Verseift man diese, so erhält man:



Derjenige Kohlenwasserstoffrest, dem sich im Oxim die Hydroxylgruppe benachbart befand, wird demnach bei der Verseifung des Umagerungsproduktes in Form eines primären Amins erhalten. Auf diese Weise ist die Konstitution der stereoisomeren Oxime unsymmetrischer Ketone ermittelt.

33. Reaktion: Reduktion eines Ketons zu einem Kohlenwasserstoff.

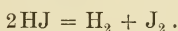
Beispiel: Diphenylmethan aus Benzophenon.¹

Eine Mischung von 10 g Benzophenon, 12 g Jodwasserstoffsäure (S. P. 127°) und 2 g rotem Phosphor wird in einem zugschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Den Bombeninhalt

¹ B. 7, 1624.

versetzt man mit Äther, giesst ihn in einen kleinen Scheidetrichter, und schüttelt mehrfach mit Wasser aus. Die ätherische Lösung filtriert man durch ein kleines Faltenfilter, verdampft dann den Äther und unterwirft den Rückstand der Destillation. S. P. 263°. Beim Abkühlen erstarrt das Diphenylmethan zu Krystallen, die bei 27° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

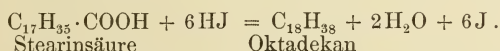
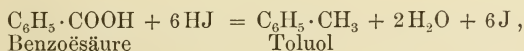
Jodwasserstoff ist vor allem bei höherer Temperatur ein äusserst energisches Reduktionsmittel, mit dem sich Reduktionsprozesse ausführen lassen, die wie im obigen Falle kein anderes Reduktionsgemisch, wie z. B. ein Metall und eine Säure, vollführen kann. Die reduzierende Wirkung beruht auf dem folgenden Zerfall:



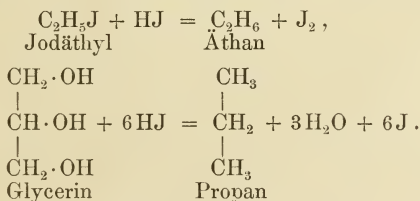
Die oben ausgeführte Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



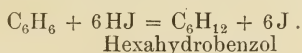
Mit Hilfe der Jodwasserstoffsäure lassen sich nicht nur Ketone, sondern auch Säuren zu den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen reduzieren, z. B.:



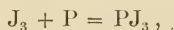
Auch Alkohole, Jodide u. s. w. können so zu ihren letzten Reduktionsprodukten, zu Kohlenwasserstoffen, reduziert werden, z. B.:



Durch Erhitzen mit Jodwasserstoff lässt sich auch Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen anlagern, z. B.:



Die Wirksamkeit der Jodwasserstoffsäure lässt sich erhöhen, wenn man roten Phosphor hinzufügt. Unter diesen Umständen vereinigt sich nämlich das bei der Reduktion abgeschiedene Jod mit dem Phosphor zu Jodphosphor:



welcher mit dem vorhandenen Wasser sich wieder zu Jodwasserstoff umsetzt:



Eine bestimmte Menge Jodwasserstoff kann also, wenn genügend Phosphor vorhanden ist, immer wieder von neuem reduzierend wirken.

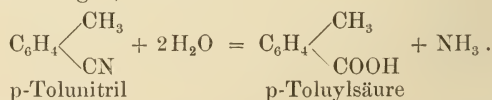
34. Reaktion: Verseifung eines Säurenitrils.

Beispiel: Toluylsäure aus Tolunitril.¹

Das nach Reaktion 9 erhaltene p-Tolunitril wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben auf einem Sandbade so lange mit schwach verdünnter Schwefelsäure erhitzt, bis im Kühlrohr Krystalle von Toluylsäure sich absetzen. Man wendet hierbei auf je 1 g des Nitrils eine Mischung von 6 g konzentrierter Schwefelsäure mit 2 g Wasser an. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, filtriert die ausgeschiedene Säure ab und wäscht sie mehrmals mit Wasser nach. Einen kleinen Teil löse man in wenig Alkohol auf, versetze bis zur Trübung mit heissem Wasser und koche einige Zeit mit Tierkohle. Beim Abkühlen erhält man die reine Säure vom F. P. 177°. Ausbeute 80—90% der Theorie.

Unter „Verseifung“ im engeren Sinne versteht man die Spaltung eines Säureesters in Säure und Alkohol. Man bezeichnet jedoch im weiteren Sinne auch die Überführung von Säurederivaten, wie Nitrilen, Amiden, substituierten Amiden, z. B. Aniliden, in Säuren mit dem gleichen Namen. Verseifungen werden entweder in alkalischer oder saurer Lösung ausgeführt. So reagierte z. B. oben das Acetamid beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge derart, dass unter Ammoniakentwicklung sich das Alkalisalz der Essigsäure bildete. Nitrile und Ester lassen sich vielfach in der gleichen Weise durch wässrige Alkalien verseifen. Ferner kann man alkoholisches Kali- oder Natron zu dem gleichen Zwecke verwenden und sei hier daran erinnert, dass bei Präparat 11 der Fettreihe der Äthylmalonsäureester in dieser Weise verseift wurde. Schliesslich lassen sich durch Erhitzen mit Sodalösung Verseifungen ausführen und ist dieses Mittel besonders für schwer verseifbare Amide bzw. Anilide unter Druck sehr gut verwendbar.

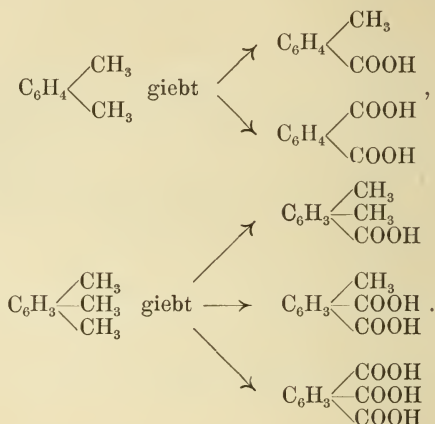
Um in saurer Lösung zu verseifen, erhitzt man die zu verseifende Substanz entweder mit Salzsäure oder Schwefelsäure in den verschiedensten Verdünnungen, z. B.:



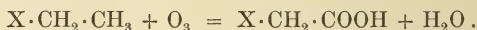
Auch die Zerlegung der Äther von Phenolen bezeichnet man als Verseifung. Eine solche lässt sich in den meisten Fällen nicht durch

¹ A. 258, 10.

Sind in einem Körper mehrere Seitenketten vorhanden, so können dieselben entweder alle oder nur zum Teil in COOH-Gruppen übergeführt werden:



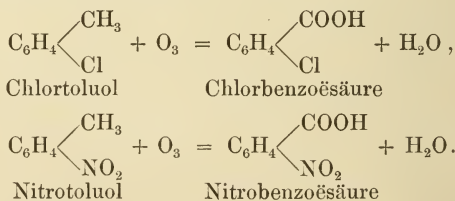
Enthält eine Seitenkette mehrere Kohlenstoffatome, so ist es in manchen Fällen ausführbar, nur die endständige CH₃-Gruppe zu oxydieren, z. B.:



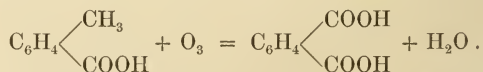
Bei einer energischen Oxydation werden jedoch alle Kohlenstoffatome mit Ausnahme des letzten abgespalten:



Die Basicität der bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs erhaltenen Säure gibt demnach Auskunft über die Anzahl der in jenem enthaltenen Seitenketten. Auch Derivate von Kohlenwasserstoffen sind der gleichen Reaktion zugänglich, z. B.:

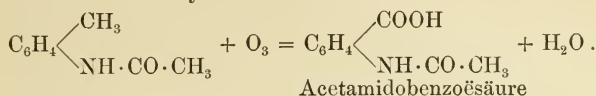


An dieser Stelle ist auch die oben ausgeführte Reaktion zu erwähnen:

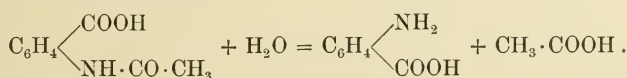


Amine und Phenole können meistens nicht direkt oxydiert werden; vielmehr muss man einen Umweg einschlagen, indem man die ersteren zunächst in Säurederivate, die letzteren in Ester überführt. Will man

z. B. p-Toluidin in p-Amidobenzoësäure überführen, so acetyliert man die Base zunächst und oxydiert das Acettoluid:



Verseift man die so erhaltene Säure, so entsteht daraus die gewünschte Amidobenzoësäure:



Will man andererseits ein Phenol, z. B. Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$, oxydieren, so stellt man sich zunächst den Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester desselben dar, oxydiert diesen und verseift dann das erhaltene Reaktionsprodukt.

Als Oxydationsmittel wendet man verdünnte Salpetersäure (1 Vol. konz. HNO_3 und 2 Vol. H_2O)¹, Chromsäure, bezw. Kaliumpermanganat an. Am mildesten wirkt die Salpetersäure, welche man dann anwendet, wenn nicht alle Seitenketten oxydiert werden sollen, sondern nur ein Teil derselben, z. B. für



Auch in den Fällen, wo, wie häufig bei Orthoderivaten, die anderen Oxydationsmittel die Substanz total verbrennen, wendet man Salpetersäure an.

Ein Oxydationsmittel, welches nicht nur für den vorliegenden Fall, sondern auch für die Oxydation von Alkoholen, Ketonen etc. benutzt werden kann, ist die Chromsäure, welche entweder in Form ihres Anhydrides meistens in Eisessiglösung oder in Form einer mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung von Kalium-, bezw. Natriumbichromat verwendet wird. Bei der Oxydation geben zwei Moleküle CrO_3 drei Atome Sauerstoff ab:



Für die Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe¹ hat sich als zweckmässig erwiesen, auf 40 Teile Kaliumbichromat 55 Teile konzentrierte Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, zu verwenden.

Mit Kaliumpermanganat² kann man entweder in alkalischer oder saurer Lösung oxydieren. Im ersten Falle scheidet sich bei der Oxydation Braunstein ab:



¹ A. 133, 41; 137, 302.

² B. 7, 1057.

Zwei Moleküle Permanganat geben demnach in alkalischer Lösung 3 Atome Sauerstoff ab.

In saurer (schwefelsaurer) Lösung scheidet sich kein Braunstein ab, da dieser durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff in Form eines Manganoxydulsalzes gelöst wird:



Zwei Moleküle Permanganat liefern demnach in saurer Lösung 5 Atome wirksamen Sauerstoff.

Bei der Oxydation mit Permanganat wendet man meistens 2 bis 5proz. Lösungen an. Einen Überschuss von Permanganat kann man durch Hinzufügen von Alkohol oder schwefliger Säure entfernen.

36. Reaktion: Kolbe's Synthese von Oxysäuren.

Beispiel: Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure.¹

12,5 g chemisch reines Ätznatron werden in einer Porzellan- oder zweckmässiger in einer Nickelschale in 20 ccm Wasser gelöst und unter Umrühren allmählich mit 30 g krystallisiertem Phenol versetzt. Man vertreibt dann unter fortwährendem Umrühren durch Erhitzen mit einer Flamme den grössten Teil des Wassers. Sobald sich auf der Flüssigkeit eine Krystallhaut bildet, erhitzt man mit einer leuchtenden Flamme, wobei man den Brenner nicht unter die Schale stellt, sondern ihn fortwährend unter dieser bewegt. Zur Befestigung der Schale spannt man in eine Klammer vertikal eine Tiegelfange ein, zwischen deren

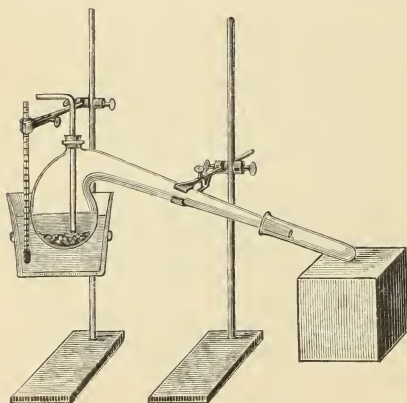


Fig. 69.

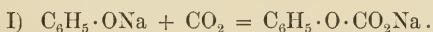
Backen man den Rand der Schale einklemmt. Man erhält zunächst eine zusammenbackende, hellfarbene Masse, welche man von Zeit zu Zeit zerdrückt und so lange erhitzt, bis dieselbe sich in ein staubtrockenes, fast farbloses Pulver verwandelt hat, welches man im Exsiccator erkalten lässt. Dasselbe wird in eine tubulierte Retorte von ca. 200 ccm Inhalt eingefüllt und

¹ J. pr. [2] 10, 89; 27, 39; 31, 397.

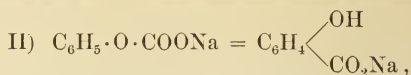
diese dann so tief wie möglich in ein Ölbad eingetaucht (Fig. 69). Nachdem man die Luft aus der Retorte durch trocknen Wasserstoff verdrängt hat, erhitzt man zur Entfernung der letzten Anteile von Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserstoffstrome (das Einleitungsrohrende 1 cm über der Oberfläche des Phenolnatriums) auf 140° , lässt dann auf 110° erkalten und leitet nun an Stelle von Wasserstoff 1 Stunde lang trockne Kohlensäure über das Phenolnatrium. Man steigert dann im Laufe von 4 Stunden unter Durchleiten eines nicht zu lebhaften Kohlensäurestromes die Temperatur allmählich auf 190° , so dass in jeder Stunde eine Temperaturerhöhung von ca. 20° eintritt, und erhitzt schliesslich noch 1 bis 2 Stunden auf 200° . Nach dem Erkalten schmilzt man das im Kondensationsrohr der Retorte befindliche Phenol durch Erhitzen mit einer Flamme heraus, giesst das im Bauch der Retorte befindliche staubfeine Pulver aus dem Tubus in ein grosses Becherglas, spült mehrfach mit Wasser nach und fällt die Salicylsäure durch viel konzentrierte Salzsäure aus. Nachdem man das Reaktionsgemisch unter Reiben mit einem Glasstabe längere Zeit durch Eiswasser abgekühlt hat, filtriert man die rohe Salicylsäure ab, wäscht sie mit wenig Wasser nach und presst sie auf einem porösen Thonteller ab. Aus Wasser kristallisiert sie in meistens etwas gefärbten Nadeln, welche bei 156° schmelzen. Ausbeute sehr wechselnd (5—10 g).

Die Darstellung der Salicylsäure gelingt in vielen Fällen nicht gleich beim ersten Male. Das gute Gelingen des Versuches ist vor allem von der Beschaffenheit des Phenolnatriums, welches vollkommen trocken sein muss, abhängig. Backt dasselbe beim Trocknen im Wasserstoffstrome zusammen, so wird mit grosser Wahrscheinlichkeit der Versuch misslingen. Man richte letzteren so ein, dass man gegen Abend das Phenolnatrium darstellt, dasselbe über Nacht im Schwefelsäureexsiccator stehen lässt und gleich am nächsten Morgen mit dem Trocknen im H-Strome beginnt.

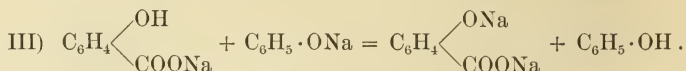
Diese Synthese ist nach ihrem Entdecker unter dem Namen der „KOLBE'schen Synthese“ bekannt. Sie verläuft in drei Phasen. In der ersten lagert sich Kohlensäure an das Phenolnatrium an, indem sich phenylkohlensaures Natrium bildet:



Bei obigem Versuche vollzog sich diese Reaktion während des einständigen Erhitzens auf 110° . In der zweiten Phase lagert sich das phenylkohlensaure Natrium in sogenanntes neutrales salicylsaures Natrium um:



während in der letzten Phase ein Molekül dieses Salzes mit einem Molekül unveränderten Phenolnatriums in folgender Weise reagiert:



Diese beiden letzten Reaktionen verlaufen beim allmählichen Erhitzen auf 200°. Es wird demnach nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure verwandelt, während die zweite Hälfte desselben unverändert zurückgewonnen wird.

Eine Modifikation der KOLBE'schen Reaktion, welche die sofortige Umwandlung des gesamten Phenols in Salicylsäure gestattet, ist unter dem Namen der „SCHMITT'schen Synthese“ bekannt. Nach dieser Methode stellt man wie nach KOLBE zunächst phenylkohlen-saures Natrium dar; dieses wird dann aber weiterhin in einem Autoklaven unter Druck längere Zeit auf ca. 140° erhitzt, wobei sich dasselbe vollkommen in salicylsaures Natron nach Gleichung II umlagert. Statt mit gasförmiger Kohlensäure das phenylkohlen-saure Natrium darzustellen, kann man auch sofort im Autoklaven Phenolnatrium mit flüssiger oder fester Kohlensäure mischen.

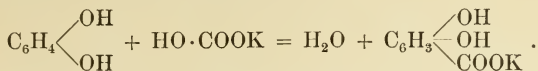
Die KOLBE'sche Synthese ist einer sehr allgemeinen Anwendung fähig, und es lässt sich aus jedem einwertigen Phenol in der gleichen Weise eine Carbonsäure gewinnen. Die Carboxylgruppe sucht hierbei in erster Linie die Orthostellung zur Hydroxylgruppe auf. Auch Derivate des Phenols, z. B. die drei Chlorphenole, liefern gechlorte Salicylsäuren. Saure Äther von mehrwertigen Phenolen, die noch eine

freie Hydroxylgruppe enthalten, wie z. B. Guajakol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$, gehen ebenfalls diese Reaktion ein. Auch aus den beiden Naphtolen $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ erhält man Oxynaphtoësäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{cases}$.

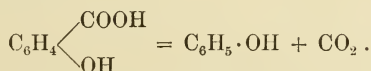
Wendet man statt des Phenolnatriums bei der KOLBE'schen Synthese die Kaliumverbindung an, so kann man an Stelle der o-Säure die p-Oxybenzoësäure erhalten. Phenolkalium absorbiert wie das Natrium-salz zunächst Kohlensäure, und das hierbei entstehende phenylkohlen-saure Kalium liefert im Kohlensäurestrom auf 150° erhitzt ebenfalls nur Salicylsäure; steigert man jedoch die Temperatur, so bildet sich immer mehr der p-Säure, bis schliesslich bei 220° nur p-oxybenzoësaures Kalium erhalten wird.

Die Anlagerung von Kohlensäure vollzieht sich noch leichter bei mehrwertigen Phenolen. Bei diesen tritt die Reaktion schon ein, wenn

man in wässriger Lösung die Phenole mit kohlen saurem Ammon oder doppeltkohlen saurem Kalium kocht, z. B.:



Salicylsäure wird in grossem Massstabe technisch dargestellt, da sie ein ausgezeichnetes Antiseptikum ist und zur Hemmung der Gärung, zum Konservieren von Fleisch, zur Desinfektion von Wunden u. s. w. ausgedehnteste Anwendung findet. Sie ist leicht daran zu erkennen, dass ihre wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung giebt, wodurch sie sich von der p- und m-Verbindung unterscheidet. — Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig, weshalb man beim Umkrystallisieren nicht zu lange im offenen Gefässe kochen darf. Alle o-Oxycarbonsäuren zeigen diese Eigenschaft gegenüber den m- und p-Isomeren, die nicht flüchtig sind. — Erhitzt man Salicylsäure stark, so zerfällt sie in Kohlen säure und Phenol:



Die gleiche Eigenschaft zeigen die p-Oxycarbonsäuren, während die m-Säuren beständig sind.

37. Reaktion: Darstellung eines Farbstoffs der Malachitgrünreihe.

Beispiel: Malachitgrün aus Benzaldehyd und Dimethylanilin.¹

a) Darstellung der Leukobase: Eine Mischung von 50 g Dimethylanilin und 20 g Benzaldehyd wird unter Zusatz von 20 g Chlorzink, welches man zuvor in einer Porzellanschale geschmolzen und nach dem Erkalten pulverisiert hat (vergl. S. 271), vier Stunden unter öfterem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Die zähflüssige Masse, welche man nicht direkt aus der Schale ausgiessen kann, wird durch Übergiessen mit heissem Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt und heiss in einen Kolben von ca. $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gegossen, worauf man durch dieselbe so lange Wasserdampf leitet, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Man erhält so die nichtflüchtige Leukobase des Farbstoffes in Form einer zähen Masse, welche an den Wandungen des Destillierkolbens festhaftet. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, giesst man das Wasser ab, wäscht die am Kolben haftende Base mehrmals mit Wasser nach und löst sie im Kolben selbst

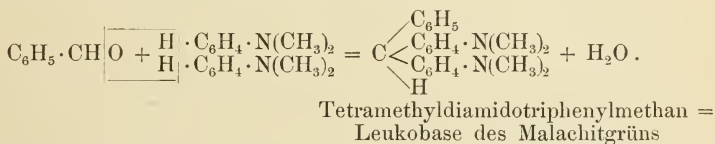
¹ A. 206, 83; 217, 250.

unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol auf. Nach dem Filtrieren lässt man die Lösung über Nacht an einem kühlen Orte stehen, wobei die Base sich in farblosen Krystallen abscheidet, welche abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier getrocknet werden. Durch Einengen der Mutterlauge lässt sich noch eine zweite Krystallisation gewinnen. Sollte sich die Base nicht krystallisiert, sondern ölig abscheiden, was häufig schon nach kurzem Stehen der filtrierten Lösung eintritt, so rührt dies daher, dass man zu wenig Alkohol verwandt hat. Man fügt in diesem Falle zu der Lösung noch etwas Alkohol und erhitzt, bis das Öl gelöst ist.

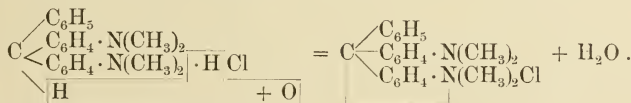
b) Oxydation der Leukobase: 10 Gewichtsteile der vollkommen trockenen Leukobase werden unter Erwärmen in so viel verdünnter Salzsäure, als 2,7 Gewichtsteilen wasserfreiem HCl entspricht, gelöst. Man verdünnt zu diesem Zwecke die reine konzentrierte Salzsäure mit ihrem doppelten Volumen Wasser, bestimmt das spezifische Gewicht, sieht in einer Tabelle nach, wie viel reinen HCl die verdünnte Säure enthält und berechnet dann, in wie viel Gewichtsteilen derselben die erforderlichen 2,7 Gewichtsteile enthalten sind. Man verdünnt dann die farblose Lösung der Leukobase in einem geräumigen Kolben mit 800 Gewichtsteilen Wasser, versetzt mit 10 Gewichtsteilen 40 proz. Essigsäure (spezifisches Gewicht 1,0523), die man durch allmähliches Verdünnen von Eisessig mit Wasser herstellt, kühlt durch Hineinwerfen von Eisstücken gut ab und trägt im Laufe von fünf Minuten unter häufigem Umschütteln allmählich so viel frisch dargestellte Bleisuperoxydpaste ein, als 7,5 Gewichtsteilen reinem PbO_2 entspricht. Das Superoxyd wägt man in einem Becherglase ab und versetzt es mit so viel Wasser, dass beim Umrühren mit einem Glasstabe ein ganz dünner Brei entsteht. Die nach dem ersten Ausleeren im Becherglase zurückbleibenden Reste spült man mit neuem Wasser aus demselben heraus u. s. f. Nachdem man das Reaktionsgemisch nach beendetem Eintragen des Superoxydes unter öfterem Umschütteln noch fünf Minuten hat stehen lassen, fügt man zu demselben eine Lösung von 10 Teilen Glaubersalz in 50 Teilen Wasser und filtriert von dem abgeschiedenen Bleisulfat bezw. Chlorblei durch ein Faltenfilter ab. Das Filtrat wird dann mit einer filtrierten Lösung von 8 Gewichtsteilen Chlorzink in möglichst wenig Wasser versetzt, worauf man so lange gesättigte Kochsalzlösung hinzufügt, bis aller Farbstoff ausgefällt ist. Man erkennt

dies leicht daran, dass man einen Tropfen der Lösung mit Hilfe eines Glasstabes auf ein Stückchen Filtrierpapier bringt, wobei der blaugrüne Niederschlag von einem nur noch schwach hellgrün gefärbtem Hofe umgeben sein darf. Der abgeschiedene Farbstoff wird an der Saugpumpe abfiltriert, mit wenig gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen und auf einem Thonteller abgepresst. Um ihn weiter zu reinigen, kann man ihn nochmals in Wasser auflösen und aus der filtrierten Lösung nach dem Erkalten wieder mit Kochsalz ausfällen.

Die soeben ausgeführte, von OTTO FISCHER im Jahre 1877 entdeckte Reaktion wird auch im grossen zur Darstellung des Malachitgrüns oder Bittermandelölgrüns angewandt. Bei der Bildung der Leukobase vollzieht sich der folgende Prozess:

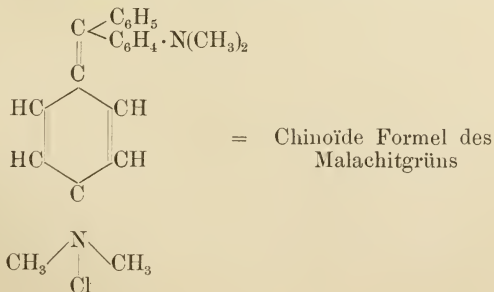


Der so erhaltene Körper ist noch kein Farbstoff; er ist vielmehr ein Reduktionsprodukt des eigentlichen Farbstoffes, welches erst bei der Oxydation in diesen übergeht. Man formulierte die Farbstoffbildung früher in der folgenden Weise:

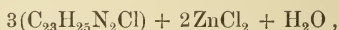


Einbasisches Salz der Leukobase

Die bei der Oxydation zustande gekommene Bindung zwischen dem fünfwertigen N-Atome des einen Dimethylanilinrestes und dem gemeinsamen Methankohlenstoffatom wurde als die Farbstoffnatur bedingend angesehen. Heute neigt man meistens der Ansicht zu, dass die letztere durch die Anwesenheit eines chinonartigen, sekundären Benzolrestes bedingt sei und schreibt dem Farbstoffsalz die folgende Formel zu:

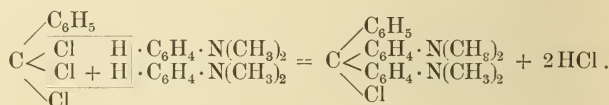


Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass bei der Bildung der Leukobase die zu den $N(CH_3)_2$ -Gruppen in Parastellung befindlichen Wasserstoffatome mit dem Aldehydsauerstoffatom als Wasser austreten. Das oben formulierte Salz ist aus seiner Lösung schwer abzuscheiden. Fügt man demselben jedoch Chlorzink hinzu, so bildet sich ein gleichgefärbtes Doppelsalz:



welches sich durch Kochsalz aus der wässrigen Lösung ausfällen lässt und als Farbstoff in den Handel kommt.

Malachitgrün kann noch nach einer zweiten Methode erhalten werden, welche von DÖBNER aufgefunden ist und darin besteht, dass man Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink mit Benzotrichlorid erhitzt:



Indem das übrigbleibende Chloratom an ein Stickstoffatom wandert, entsteht durch Umlagerung direkt das Farbstoffsalz. Da jedoch die Darstellung von reinem Benzotrichlorid im grossen schwierig durchzuführen ist, so hat man heute diese Methode, nach der früher im grossen gearbeitet wurde, verlassen und man stellt den Farbstoff ausschliesslich nach der FISCHER'schen Methode dar.

Das Malachitgrün ist der Typus einer ganzen Reihe von Farbstoffen, die man nach ihm Malachitgrünreihe benennt. Wendet man z. B. an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin an, so erhält man einen analogen Farbstoff, welcher den Namen Brillantgrün führt. An Stelle des Benzaldehyds kann man ferner substituierte Benzaldehyde anwenden u. s. f. Die Farbstoffe der Bittermandelölgrünreihe färben nur die tierische Faser, Seide und Wolle, direkt an. Die vegetabilische Faser (Baumwolle) wird nicht gefärbt, sofern dieselbe nicht zuvor gebeizt ist.

38. Reaktion: Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit einem Phenol zu einem Phtalein.

Beispiel: a) Fluorescein.¹ b) Bromierung des Fluoresceins zu Eosin.

a) 15 g Phtalsäureanhydrid werden in einer Reibschale mit 22 g Resorcin innig verrieben und im Ölbade auf 180° erwärmt (Fig. 70). Als Erhitzungsgefäss bedient man sich hierbei sehr zweckmässig einer innen glasierten Fleischextraktbüchse, welche zu billigem Preise leicht zu beschaffen ist, mehrmals zu der gleichen Schmelze verwandt werden kann und die mit Hilfe eines

¹ A. 183, 1.

um ihren hervorstehenden Rand gelegten Drahtdreiecks in das Ölbad hineingehängt wird. In die geschmolzene Masse trägt man dann unter Umrühren mit einem Glasstabe im Laufe von 10 Minuten 7 g pulverisiertes Chlorzink ein. Dieses wird in folgender Weise präpariert: 10 g des käuflichen, stets wasserhaltigen Produktes werden in einer Porzellanschale vorsichtig über freier Flamme zum Schmelzen erhitzt. Nachdem man die Masse wenige Minuten im Schmelzen erhalten hat, lässt man erkalten, entfernt das erstarrte Chlorzink mit Hilfe eines Messers aus der Schale und pulverisiert dasselbe sofort. — Nachdem man 7 g des so erhaltenen wasserfreien Chlorzinks in die Schmelze eingetragen hat, steigert man die Temperatur auf 210° und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die immer dickflüssiger werdende Masse vollkommen fest geworden ist, wozu 1—2 Stunden Zeit erforderlich sind. Die erkaltete spröde Schmelze wird mit Hilfe eines scharfen Instrumentes, am besten eines Meissels, aus dem Tiegel herausgeschlagen, fein pulverisiert und in einer Porzellanschale mit 200 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Minuten lang gekocht. Es gehen hierbei die nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterialien in Lösung; der Zusatz von Salzsäure ist erforderlich, um Zinkoxyd und basisches Chlorzink in Lösung zu bringen. Man filtriert dann das Fluoresceïn von der wässrigen Flüssigkeit ab, wäscht es so lange mit Wasser nach, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert und trocknet es auf dem Wasserbade. Ausbeute fast quantitativ.

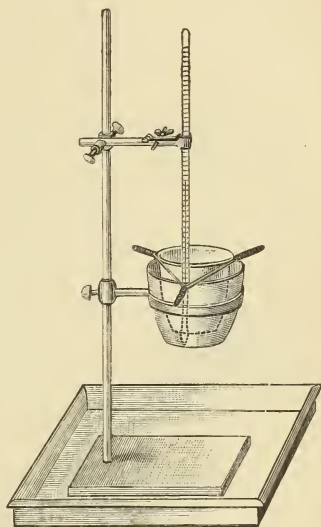


Fig. 70.

b) Zu 15 g Fluoresceïn, welche in einem Kolben mit 60 g ca. 95proz. Alkohol übergossen sind, lässt man aus einem Tropftrichter unter häufigem Umschütteln 33 g Brom tropfenweise hinzufließen, was etwa eine Viertelstunde Zeit erfordert. An Stelle eines Tropftrichters kann man sich bei allen Bromierungen äusserst zweckmässig einer Bürette bedienen, wodurch das lästige Abwägen des Broms umgangen werden kann. Da das spezifische

Gewicht des Broms bei mittlerer Temperatur sehr annähernd gleich 3 ist, so braucht man nur die erforderliche Gewichtsmenge durch 3 zu dividieren und die so berechnete Anzahl von Kubikcentimetern hinzufließen lassen. Von den zahlreichen Bürettenformen empfiehlt sich für den vorliegenden Zweck am meisten die WINCKLER'sche Form, welche, da sie keinen Hahn besitzt, bei Anwendung eines nicht zu enghalsigen Kolbens bis in den Bauch des Letzteren eingetaucht werden kann, wodurch jede Belästigung durch die Bromdämpfe vermieden wird (Fig. 71). In obigem Falle würden 11 cm Brom erforderlich sein. Beim Zusatz des Broms beobachtet man, dass die Menge des in Alkohol unlöslichen Fluoresceins immer mehr abnimmt und dass, wenn etwa die Hälfte Brom hinzugefügt ist, eine klare, dunkelrotbraune Lösung entstanden ist. Es beruht dies darauf, dass sich zunächst das in Alkohol leicht lösliche Dibromid bildet.

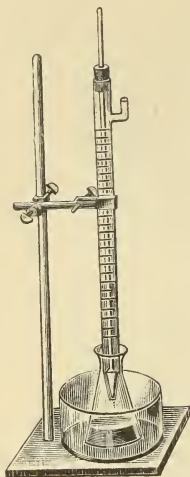


Fig. 71.

Bei weiterem Zusatz von Brom bildet sich dann das Tetrabromid, welches, da es in Alkohol schwer löslich ist, sich in Form ziegelroter Blättchen abscheidet. Nachdem alles Brom hinzugefügt ist, lässt man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mehrere Male mit Alkohol nach und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Das so erhaltene Produkt ist eine Verbindung von 1 Molekül Eosin mit 1 Molekül Alkohol. Will man daraus reines Eosin gewinnen, so erwärmt man dasselbe $\frac{1}{2}$ Stunde im Trockenschranke auf 110° , wobei es eine hellere Farbe annimmt.

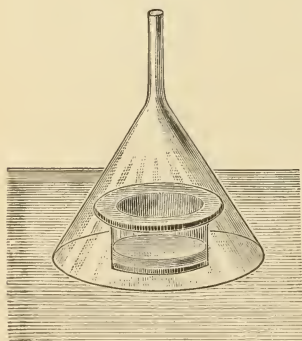


Fig. 72.

Da das Eosin in Wasser unlöslich ist, so stellt man im grossen für Färbereizwecke daraus wasserlösliche Salze dar und zwar das Kalium-, Natrium- oder Ammonium-Salz.

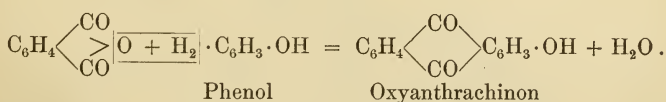
Eosinammonium: Auf eine Kry stallisierschale mit flachem Boden, welche zu $\frac{1}{3}$ mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak gefüllt ist, legt man ein Filter aus möglichst starkem Papiere,

breitet auf diesem die Eosinsäure in einer Schicht von etwa $\frac{1}{2}$ cm Dicke aus und überdeckt das Ganze mit einem Trichter (Fig. 72). Die hellroten Krystalle der freien Eosinsäure nehmen sehr bald eine dunklere Färbung an und nach etwa 3 Stunden sind dieselben vollständig in das Ammoniumsalz, welches dunkelrote, grün-schillernde Krystalle bildet, verwandelt. Das Ende der Reaktion ist leicht daran zu erkennen, dass sich eine Probe in Wasser vollständig auflöst.

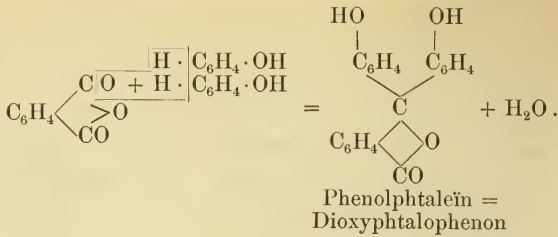
Zur Ausführung dieser Reaktion im grossen bedient man sich hölzerner Kasten, in welche eine grosse Anzahl von Rahmen, die mit grobmaschiger Leinwand überspannt sind, in der Art wie Schubladen eingesetzt werden können. Nachdem man auf der Leinwand die Eosinsäure in dünner Schicht ausgebreitet hat, leitet man trocknes Ammoniakgas, welches aus Salmiak und Kalk entwickelt wird, so lange ein, bis eine Probe sich in Wasser vollkommen löst.

Eosinnatrium: 6 g Eosin werden mit 1 g entwässerter Soda verrieben, in einem nicht zu kleinen Becherglase mit wenig Alkohol durchfeuchtet und nach Zusatz von 5 ccm Wasser so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Zu der so erhaltenen wässrigen Lösung von Eosinnatrium fügt man dann 20 g Alkohol, erhitzt zum Sieden und filtriert die heisse Lösung. Beim Erkalten scheiden sich prächtige braunrote Nadeln mit metallischem Glanze ab, welche das wasserlösliche Natriumsalz des Eosins darstellen. Wie bei vielen Farbstoffen erfordert auch hier die Krystallisation längere Zeit, und sie tritt gewöhnlich erst im Verlaufe eines Tages ein.

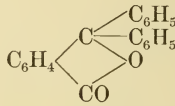
Phtalsäureanhydrid und Phenole können in zweierlei Weise miteinander in Reaktion treten. Es können nämlich 1) gleiche Moleküle beider sich derart kondensieren, dass dasjenige Sauerstoffatom des ersteren, welches die Carbonylgruppen verbindet, mit zwei Kernwasserstoffatomen des Phenols als Wasser austritt, was die Bildung eines Anthrachinonderivates zur Folge hat:



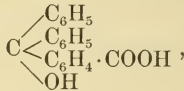
Oder es können 2) auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle des Phenols derart einwirken, dass, indem eins der beiden Carbonylsauerstoffatome des ersteren mit je einem Kernwasserstoffatom der beiden Phenolmoleküle sich vereinigt, ein sogenanntes Phtalein sich bildet:



Die Kenntniss der letzteren Körperklasse, zu welcher zahlreiche wichtige Farbstoffe gehören, verdanken wir den Untersuchungen A. BAEYER'S (1871). Als Stammsubstanz derselben ist das Phtalophenon



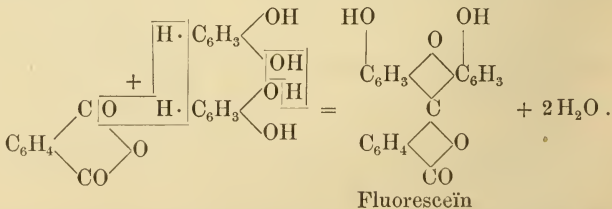
anzusehen, welches wie bereits erwähnt aus Phtalylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden kann. Denkt man sich an dieses ein Molekül Wasser angelagert, so erhält man eine hypothetische Mono-Carbonsäure des Triphenylcarbinols:



deren Formel die Zugehörigkeit der Phtaleine zu den Triphenylmethan-derivaten deutlich hervortreten lässt.

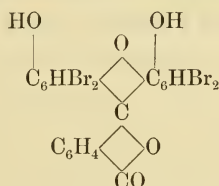
Lässt man, wie durch obige Gleichung ausgedrückt, Phtalsäure auf Phenol einwirken, so erhält man das Phenolphtalein, eine Substanz von sauren Eigenschaften, die in freiem Zustande farblos ist, deren Salze jedoch rot gefärbt sind und welche in der Massanalyse als Indikator angewandt wird.

Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Resorcin sollte man die Bildung eines Tetraoxyphthalophenons erwarten. Allein das Fluorescein enthält die Bestandteile eines Moleküles Wasser weniger als dieses, indem zwischen zwei Hydroxylgruppen Anhydridbildung eingetreten ist:



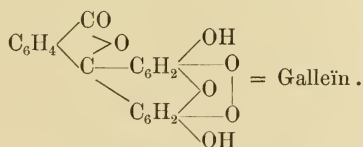
Das Fluorescein wird in grossem Masstabe technisch dargestellt, und zwar in der gleichen Weise wie oben im kleinen verfahren ist.

— Während das Phenolphtalein, trotzdem seine Salze intensiv gefärbt sind, kein eigentlicher Farbstoff ist d. h. auf der Faser nicht haftet, ist das Fluorescein ein wirklicher Farbstoff, welcher die animalische Faser echt gelb färbt. Seiner selbst willen wird dasselbe jedoch nicht dargestellt, da es durch andere Farbstoffe sowohl bezüglich der Schönheit der Färbung, als durch den billigeren Preis übertroffen wird. Allein eine Anzahl von Halogen- und Nitrosubstitutionsprodukten desselben haben wertvolle färbende Eigenschaften und werden aus ihm dargestellt. Der einfachste hierher gehörige Farbstoff ist das Eosin oder Tetrabromfluorescein, welches 1874 von CARO entdeckt ist. Die vier Bromatome sind zu je zweien in die beiden Resorcinreste eingetreten:

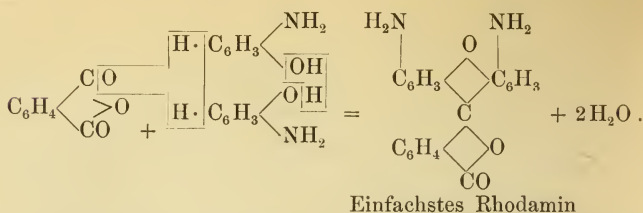


was daraus folgt, dass das Eosin in der Kalischmelze Dibromresorcin neben Phtalsäure liefert. Statt des Phtalsäureanhydrides wird auch im grossen dessen Di- und Tetra-Chlorsubstitutionsprodukt mit Resorcin verschmolzen und man erhält so zunächst im Phtalsäurereste substituiertes Di- resp. Tetrachlorfluorescein, von dem nun wieder Halogensubstitutionsprodukte, Nitroderivate, Äther von diesen etc. technisch dargestellt werden (Phloxin, Rose bengale).

Ausser dem Fluorescein wird von Phtaleinen wesentlich nur noch das Gallein dargestellt und zwar durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit dem benachbarten Trioxybenzol, dem Pyrogallol. Hierbei treten die gleichen Anhydridbildungen wie bei der Entstehung des Fluoresceins ein, gleichzeitig werden aber noch die Wasserstoffatome zweier Hydroxylgruppen abgespalten, indem eine superoxydartige Bindung zustande kommt:



Aus dem Gallein gewinnt man durch Erhitzen mit Schwefelsäure einen neuen Farbstoff, das Coerulein, welches sich vom Anthracen ableitet. — Seit 1887 werden unter der Bezeichnung „Rhodamine“ Phtaleine in den Handel gebracht, die in der gleichen Weise wie Fluorescein dargestellt werden, nur dass man an Stelle des Resorcins m-Amidophenol oder in der Amidogruppe alkylsubstituierte Amidophenole anwendet:



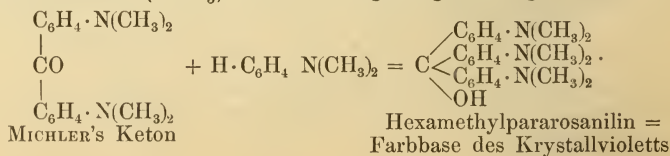
Das in den Handel kommende Rhodamin ist das Tetra-Äthylderivat dieser Stammsubstanz.

39. Reaktion: Kondensation von Michler'schem Keton mit einem Amin zu einem Farbstoff der Fuchsinreihe.

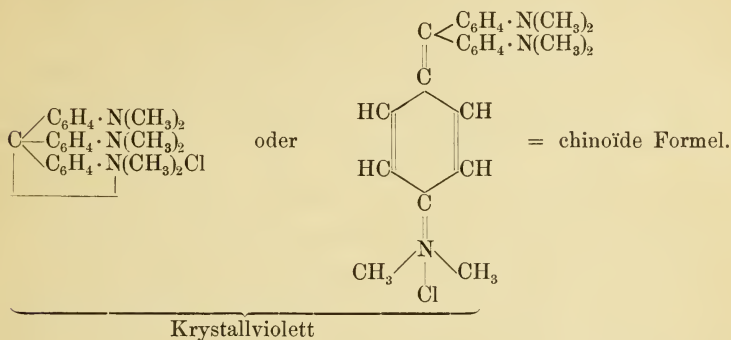
Beispiel: Krystallviolett aus Michler's Keton und Dimethylanilin.

Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin, 10 g MICHLER'schem Keton (im Handel käuflich zu haben) und 10 g Phosphoroxychlorid wird in einem offenen, trockenen Kolben fünf Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die blau gefärbte Schmelze wird dann in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis mit den Wasserdämpfen keine Öltropfen von unverändertem Dimethylanilin mehr übergehen. Nach dem Erkalten filtriert man die im Destillierkolben zurückgebliebene erstarrte Farbbase von der alkalischen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser nach und kocht mit einer Mischung von 1 Liter Wasser und 5 g konzentrierter Salzsäure auf. Die blaue Lösung filtriert man heiss von der ungelöst gebliebenen Farbbase ab und kocht letztere mit neuen Mengen verdünnter Salzsäure noch so oft aus, bis sie fast vollständig in Lösung gegangen ist. Die Farbstofflösungen versetzt man nach dem Erkalten unter Umrühren so lange mit fein pulverisiertem Kochsalz, bis der Farbstoff ausgefällt ist. Man filtriert ihn dann aus der Saugpumpe ab, presst ihn auf einem Thonteller ab und krystallisiert ihn aus wenig Wasser um. Beim Erkalten scheidet sich das Krystallviolett in derben, grünschillernden Krystallen ab, welche man abfiltriert und auf Filtrierpapier an der Luft trocknet.

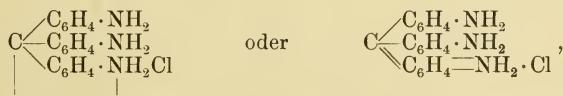
Erhitzt man MICHLER'sches Keton mit einem Amin bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (POCl_3), so findet Anlagerung nach folgender Gleichung statt:



Wird diese in Salzsäure aufgelöst, so lagert sich ein Molekül dieser an; es findet jedoch sofort wie bei der Bildung des Malachitgrüns Wasserabspaltung statt und es bildet sich der Farbstoff:



Derselbe ist ein Derivat des Parafuchsin:



und zwar ist er als Hexamethylparafuchsin anzusprechen. Er wird technisch in der gleichen Weise hergestellt und bildet den Hauptbestandteil des durch Oxydation von Dimethylanilin gewonnenen Methylvioletts.

Auch durch Kombination anderer Amine mit MICHLER'schem Keton lassen sich in der gleichen Weise Farbstoffe herstellen, von denen hier nur kurz das Viktoriablau und Nachtblau erwähnt werden mögen.

40. Reaktion: Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit einem Phenol zu einem Anthrachinonderivat.

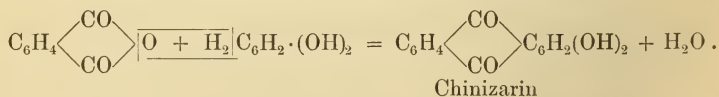
Beispiel: Chinizarin aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon.¹

Eine Mischung von 5 g reinem Hydrochinon und 20 g Phtalsäureanhydrid wird in einem offenen Kolben mit einem Gemisch von 100 g reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 g Wasser 3 Stunden auf 170—180° und schliesslich noch eine Stunde auf 190—200° erhitzt. Die angegebenen Zeiten und Temperaturen sind möglichst genau innezuhalten. Die heisse Lösung giesst man

¹ B. 6, 506; 8, 152; A. 212, 10.

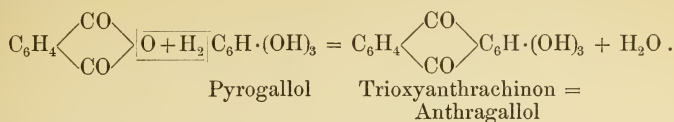
dann unter Umrühren in 400 ccm Wasser, welches sich in einer Porzellanschale befindet, erhitzt bis zum Sieden und filtriert heiss mit Hilfe des BÜCHNER'schen Trichters. Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand kocht man nochmals mit Wasser auf und filtriert wiederum heiss ab. Um das Chinizarin von kohligem Zersetzungsprodukten zu trennen, kocht man den Niederschlag mit 200 ccm Eisessig auf, filtriert heiss an der Saugpumpe, giesst das Filtrat in ein Becherglas und versetzt es heiss mit seinem gleichen Volumen heissen Wassers. Den auf dem Filter verbleibenden Rückstand kann man nochmals mit 100 ccm Eisessig aufkochen und nach dem Filtrieren wie soeben behandeln. Das beim Erkalten der verdünnten Eisessiglösungen sich abscheidende rohe Chinizarin filtriert man ab, wäscht es mit Wasser mehrfach nach, trocknet es zunächst auf dem Wasserbade und schliesslich im Trockenschranke bei 120°. Da es in diesem Zustande durch Krystallisation nur schwer rein zu erhalten ist, so unterwirft man es nach dem Trocknen aus einer kleinen Retorte aus schwer-schmelzbarem Glase der Destillation, wobei man dasselbe möglichst schnell mit einer grossen Flamme übertreibe. Als Vorlage benutzt man ein Becherglas. Nachdem man das in der Vorlage sowie im Hals der Retorte (man sprengt diesen ab) befindliche Destillat fein pulverisiert hat, krystallisiert man es aus Eisessig um, woraus sich das Chinizarin beim Erkalten in Form grosser, orangegelber Blätter abscheidet, welche abfiltriert und zunächst mit Eisessig, den man immer mehr mit Wasser verdünnt, und schliesslich mit reinem Wasser nachgewaschen werden.

Bereits bei der Darstellung des Fluoresceins ist erwähnt worden, dass sich Phtalsäureanhydrid mit Phenolen unter gewissen Verhältnissen zu Derivaten des Anthrachinons kondensieren kann. Die soeben ausgeführte Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

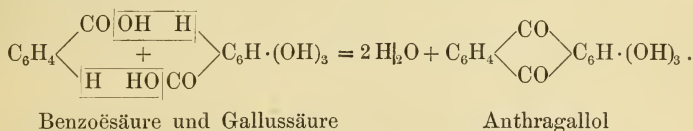


In analoger Weise lassen sich auch sowohl einwertige wie mehrwertige Phenole mit Phtalsäureanhydrid kombinieren. Von theoretischer Wichtigkeit ist es, dass man aus Brenzkatechin (o-Dioxybenzol) neben einem zweiten Isomeren das Alizarin gewinnt, wodurch bewiesen wird, dass die zwei OH-Gruppen des Alizarins sich in Orthostellung zu einander befinden. Von praktischer Bedeutung ist die obige Reaktion für die Darstellung des Anthragallols, welches durch Erhitzen von

Pyrogallol mit Phtalsäureanhydrid erhalten und im grossen technisch gewonnen wird:



Nur kurz sei erwähnt, dass man auch durch Kondensation von Benzoësäure mit Oxybenzoësäuren zu den gleichen Körpern gelangen kann, z. B.:



Das Chinizarin löst sich wie alle Oxyanthrachinone in Alkalien unter Färbung (violett) auf (Versuch). Da es die Hydroxylgruppen jedoch nicht in benachbarter α - β -Stellung enthält, so vermag es, wie beim Alizarin noch erläutert werden wird, auf metallischen Beizen nicht zu ziehen.

41. Reaktion:

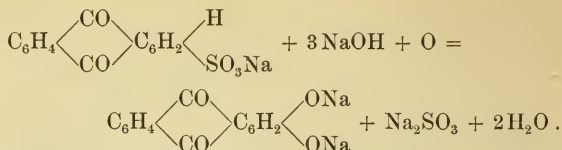
Alizarin aus β -anthrachinonmonosulfosaurem Natrium.¹

In einem Autoklaven oder verschraubbaren Eisenrohre (vergl. S. 58) erhitzt man eine Mischung von 10 Teilen käuflichem anthrachinonmonosulfosauren Natron, 30 Teilen festem Ätznatron und 1,8 Teilen fein pulverisiertem chlorsauren Kali mit 40 Teilen Wasser 20 Stunden auf 170°. Nach dem Erkalten kocht man die Schmelze mehrfach mit heissem Wasser aus und säuert die in einer geräumigen Schale zum Sieden erhitzte Lösung mit konzentrierter Salzsäure an. Man filtriert dann das abgechiedene Alizarin je nach dessen Menge an der Saugpumpe oder mit Hilfe der Filterpresse ab, wäscht es mit Wasser nach, presst es auf einem Thonteller ab und trocknet es im Trockenschranke bei 120°. Um es vollkommen rein zu erhalten, destilliere man es aus kleinen Retorten schnell über und krystallisiere es aus Eisessig oder bei grösseren Mengen aus Nitrobenzol um.

Die Natronschmelze des anthrachinonmonosulfosauren Natriums ist insofern eine abnorme Reaktion, als neben dem Ersatz der Sulfogruppe

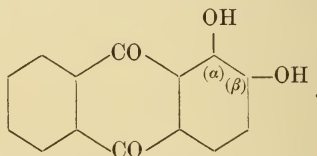
¹ A. Spl. 7, 300; B. 3, 359; 9, 281.

durch Hydroxyl auch noch eine Oxydation eines Wasserstoffatoms zu einer Hydroxylgruppe eintritt:



Die Neigung zur Bildung von Alizarin ist eine so grosse, dass selbst ohne Zusatz eines Oxydationsmittels (KClO_3) sich unter Wasserstoffentwicklung jenes bildet. Früher wandte man den Sauerstoff der Luft als oxydierendes Agens an, indem man die Schmelze bei Zutritt der Luft ausführte.

Um im grossen Alizarin darzustellen, geht man vom Anthracen, welches sich in den höchst siedenden Fraktionen des Steinkohlenteers vorfindet (Anthracenöl), aus. Dasselbe wird durch Chromsäure zu Anthrachinon oxydiert (siehe unten) und dieses durch Erhitzen mit Schwefelsäure in eine Monosulfosäure verwandelt. Die Abscheidung dieser wird dadurch sehr erleichtert, dass sie ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz bildet, welches wegen seines silberähnlichen Aussehens den Namen „Silbersalz“ führt. Neutralisiert man das mit Wasser verdünnte Sulfurierungsgemisch mit kohlen saurem Natrium, so fällt direkt, ohne dass man zuvor die Schwefelsäure zu entfernen brauchte, das anthrachinonmonosulfosaure Natrium aus. Die Alizarinschmelze wird im grossen genau so wie im kleinen ausgeführt, nur wendet man Autoklaven an, welche mit einem Rührwerk versehen sind. — Dem Alizarin kommt die folgende Konstitutionsformel zu:



Die Salze des Alizarins sind intensiv gefärbt. Von Wichtigkeit für die Färberei sind vor allem das rote Thonerdesalz, das violette Eisenoxydsalz und das granatbraune Chromsalz. Mit Alizarin und allen ihm verwandten Körpern färbt man in der Art, dass man die Faser zuvor mit Salzen der soeben erwähnten drei Metalloxyde beizt und die so präparierte Faser mit einer dünnen wässrigen Paste der freien, in Wasser unlöslichen Farbstoffe erhitzt, wobei sich auf der Faser die Salze (Farblacke) bilden.

Von den zahlreichen Di- bis Polyoxyanthrachinonen sind nur diejenigen wirkliche Farbstoffe, welche wie das Alizarin zwei Hydroxylgruppen in benachbarter α - β -Stellung enthalten, d. h. die Derivate des Alizarins (Regel von LIEBERMANN und KOSTANECKI). Das oben dar-

gestellte Chinizarin löst sich in Alkalien mit violetter Farbe auf, allein auf der Faser vermag dasselbe mit Metalloxyden keine Salze zu bilden.

In analoger Weise wie das Alizarin aus der Monosulfosäure stellt man aus zwei Disulfosäuren zwei Trioxyanthrachinone dar, das Flavon- und Anthrapurpurin.

Aus dem Alizarin stellt man weiterhin durch Nitrieren das α - oder β -Nitroalizarin und aus diesen durch Reduktion die entsprechenden Amidoalizarine dar. Aus β -Nitro- und Amidoalizarin stellt man durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure das wichtige Alizarinblau dar. Ferner erhält man durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alizarin ein Tetraoxyanthrachin (Bordeaux) u. s. f.

42. Reaktion: Zinkstaubdestillation.

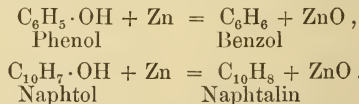
Beispiel: Anthracen aus Alizarin oder Chinizarin.

In einen Brei, welchen man sich durch Verreiben von 100 g Zinkstaub mit 30 ccm Wasser herstellt, trägt man Stücke von porösem Bimstein, welche bequem in eine Verbrennungsröhre passen, ein und rührt um, so dass diese mit Zinkbrei überzogen werden. Nachdem man die Stücke mit einer Pincette aus dem Brei herausgenommen hat, erhitzt man dieselben in einer Porzellanschale über freier Flamme (fortdauernd bewegen) so lange, bis das Wasser verdampft ist. — Man zieht sich dann eine ca. 60—70 cm lange schwerschmelzbare Verbrennungsröhre an dem einen Ende zu einem engen Rohre aus, verschliesst das verengte Ende durch einen lockeren Asbestpfropfen und füllt zunächst eine 5 cm lange Schicht von Zinkstaub in das Rohr; dann folgt eine Mischung von $\frac{1}{2}$ g bis 1 g Alizarin oder Chinizarin mit 10 g Zinkstaub und schliesslich eine 30 cm lange Schicht von Bimsteinzink. Nachdem man durch Aufklopfen der Röhre in horizontaler Lage über dem Zinkstaub einen Kanal hergestellt hat, legt man die Röhre auf einen schräg gestellten Verbrennungsofen und leitet, ohne zu erhitzen, trocknen Wasserstoff durch die Röhre. Um zu prüfen ob die Luft verdrängt ist, verschliesst man die vordere Öffnung durch einen Kork, in dem sich eine mit einem Kautschukschlauch und Entbindungsrohr versehene kurze Glasröhre befindet, leitet das entweichende Gas in Seifenwasser und entzündet die sich bildenden Blasen, wobei man beachte, dass die Flamme nicht mit dem aus dem Entbindungsrohr entweichenden Gase in Berührung kommt. Tritt hierbei eine mit Knall verbundene Verpuffung ein, so ist die Luft noch nicht verdrängt; verbrennen dieselben jedoch ruhig, so ist reiner H vor-

handen.¹ Ist dies der Fall, so verlangsamt man den Gasstrom so, dass in der Sekunde nur 2 Blasen die Waschflasche passieren, erhitzt dann das Bimssteinzink zunächst mit kleinen Flammen, vergrößert dieselben allmählich und erhitzt schliesslich unter Zudecken mit den Kacheln möglichst hoch. Man erhitzt dann die hintere 5 cm lange Schicht von Zinkstaub und sobald diese glüht, wie bei einer Stickstoffanalyse allmählich die Mischung von Substanz und Zinkstaub. Das sich hierbei bildende Anthracen kondensiert sich in dem vorderen kalten Teile der Röhre zu Kristallen. Nachdem man nach beendigter Reaktion die Röhre unter etwas lebhafterem Durchleiten von Wasserstoff hat erkalten lassen, sprengt man den vorderen Teil derselben, welcher das Anthracen enthält, ab, entfernt dieses mit einem kleinen Spatel aus der Röhre und reinigt es durch Sublimation mit Hilfe des auf S. 14 bezw. 15 dargestellten Apparates.

Das sublimierte Anthracen löst man unter Erwärmen in einem Reagenzglase in wenig Eisessig auf, versetzt nach Augennass mit ungefähr dem doppelten Gewichte (des Anthracens) Chromsäureanhydrid und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Man verdünnt dann mit dem mehrfachen Volumen Wasser, filtriert das abgeschiedene Anthrachinon ab, wäscht es mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser nach und krystallisiert es im Reagenzrohr aus wenig Eisessig um. Man erhält so lange farblose Nadeln von Anthrachinon, die bei 277° schmelzen.

Zinkstaub ist vor allem bei höherer Temperatur ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel (BAYER, A. 140, 295), welches für die Reduktion fast aller sauerstoffhaltigen aromatischen Substanzen zu dem ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff benutzt werden kann, z. B.:



Auch Ketonsauerstoff kann, wie obiges Beispiel zeigt, herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden. Die oben mit Alizarin ausgeführte Reaktion besitzt ein historisches Interesse, da GRÄBE und LIEBERMANN im Jahre 1868 auf diese Weise erkannten, dass das bis dahin aus der Krappwurzel gewonnene Alizarin ein Derivat des Anthracens sei, wodurch die oben ausgeführte Synthese desselben ermöglicht wurde (B. 1, 43).

¹ Auch kann man, wie beim Acetylen beschrieben, kleine Reagenzröhren über Wasser mit dem Gase anfüllen und letzteres dann entzünden.

III. Pyridin- bezw. Chinolinreihe.

I. Reaktion: Pyridinsynthese von Hantzsch.¹

Beispiel: Collidin = Trimethylpyridin.

Dihydrocollidindicarbonsäureester. Eine Mischung von 25 g Acetessigester und 8 g Aldehydammoniak erwärmt man in einem kleinen Becherglase auf einem Drahtnetze unter Umrühren mit einem Thermometer ca. 3 Minuten lang auf 100—110°. Man versetzt dann das warme Reaktionsgemisch mit seinem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure und rührt, ohne weiter zu erhitzen, dasselbe so lange kräftig um, bis die anfangs flüssige Masse erstarrt ist. Dieselbe wird dann in einer Reibschale fein zerrieben, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und entweder durch Abpressen oder durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet. Für die weitere Verarbeitung auf Collidindicarbonsäureester kann das Rohprodukt direkt verwendet werden. Um den Dihydroester krystallisiert zu erhalten löst man 2 g des Rohproduktes in einem Reagenzrohre unter Erwärmen in wenig Alkohol auf und lässt langsam erkalten. Man erhält so farblose, bläulich fluorescierende Tafeln, welche bei 131° schmelzen.

Collidindicarbonsäureester. Der rohe Dihydroester wird in einem kleinem Kölbchen mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol versetzt, wobei keine vollkommene Lösung eintritt. In die durch Wasser abgekühlte Mischung leitet man dann so lange gasförmige salpetrige Säure ein (Fig. 73), bis der Dihydroester in Lösung gegangen ist und eine Probe der letzteren sich in verdünnter Salzsäure klar auflöst. Man verdampft dann den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade, versetzt den dickflüssigen Rück-

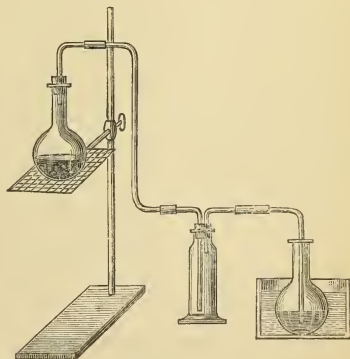


Fig. 73.

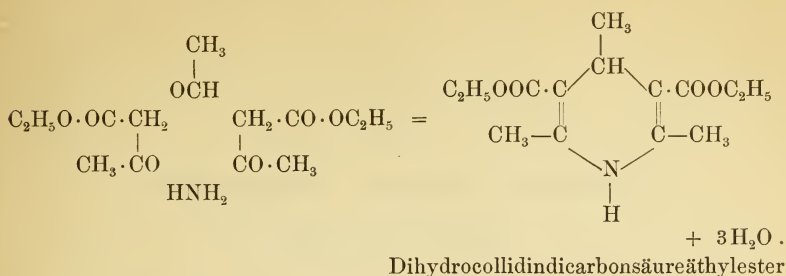
¹ A. 215, 1.

stand bis zur alkalischen Reaktion mit Sodalösung und nimmt das hierdurch abgeschiedene Öl mit Äther auf. Nachdem die ätherische Lösung durch ein kleines Stückchen Kali oder durch Pottasche getrocknet ist, verdampft man den Äther und unterwirft den Rückstand der Destillation, wobei man sich des hohen Siedepunktes des Esters wegen eines Fraktionierkolbens bedient, dessen Kondensationsrohr möglichst nahe der Kugel angesetzt ist. Der zwischen 290—310° übergehende Anteil kann für die folgenden Versuche benutzt werden.

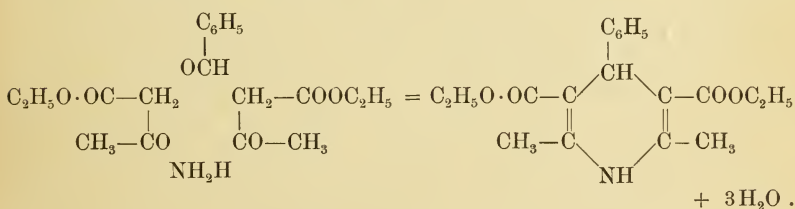
Collidindicarbonsaures Kalium. Die Verseifung des Esters wird durch Kochen mit alkoholischem Kali bewirkt, welches man sich in der folgenden Weise herstellt: Fein pulverisiertes Kali (auf 1 Teil Ester: 2 Teile Kali) wird mit seinem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols so lange in einem Kölbchen auf einem Drahtnetz mässig erwärmt, bis der grösste Teil in Lösung gegangen ist. Man giesst dann die alkoholische Lösung vom Ungelösten ab, versetzt sie mit dem zu verseifenden Ester und erhitzt 4—5 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler, wobei sich das Kaliumsalz in Krusten abscheidet. Die alkoholische Flüssigkeit wird dann vom Salz abgegossen und letzteres auf dem Filter mit Alkohol und schliesslich mit Äther nachgewaschen.

Collidin. Das trockne Kaliumsalz wird in einer Reibschale mit seinem doppelten Gewichte gelöschten Kalkes innig verrieben und in eine am einen Ende zugeschmolzene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase (ca. 2 cm Weite und 55 cm Länge) eingefüllt. Damit die Mischung nicht in die Vorlage mitgerissen wird, schliesst man sie vorn durch einen kleinen lockeren Asbestpfropfen ab. Nachdem man durch Klopfen einen Gang erzeugt hat und mit Hilfe eines Korkes oder durch Asbestpapier die Röhre mit einem abwärts gebogenen Vorstosse verbunden hat, wird jene ihrer ganzen Länge nach auf einem schräg gestellten Verbrennungsofen durch kleine Flammen vorgewärmt, worauf man vom zugeschmolzenen Ende anfangend, die Flammen immer etwas vergrössert, bis man schliesslich bei geschlossenen Kacheln möglichst hoch erhitzt. Das hierbei übergehende Collidin wird mit Äther aufgenommen, mit Kali getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers der Destillation unterworfen. Siedepunkt 172°.

Beim Erhitzen von Acetessigester mit Aldehydammoniak tritt folgende Reaktion ein (vergl. A. 215, 8):



Die Reaktion lässt sich in der Weise modifizieren, dass man statt des Acetaldehydes andere Aldehyde anwendet. So erhält man z. B. aus Benzaldehyd, Acetessigester und Ammoniak den Dihydrophenyl-lutidindicarbonsäureester:

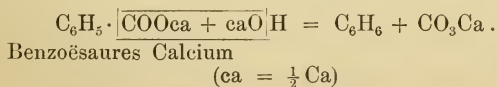


Auch mit Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, Önanthol, Myristinaldehyd, Nitrobenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, Furfurol u. a. ist die Reaktion ausgeführt. Alle diese Körper enthalten die zwei Methylgruppen der beiden Acetessigester-Moleküle. Nur die dritte Seitenkette ist je nach der Natur des angewandten Aldehydes verschieden.

Leitet man in eine alkoholische Lösung des Dihydroesters salpetrige Säure ein, so werden zwei Wasserstoffatome, und zwar die der CH- und NH-Gruppe, fortoxydiert und es entsteht ein Derivat eines nicht hydrierten Pyridins. Während der Dihydroester keine basischen Eigenschaften besitzt, löst sich das Pyridinderivat in Säuren auf. Man kann deshalb durch Behandeln mit Salzsäure prüfen, ob noch unveränderter säureunlöslicher Dihydroester vorhanden ist.

Bezüglich der Verseifung des Esters sei auf das bei Reaktion 34 gesagte verwiesen.

Die Abspaltung von Kohlensäure aus einer Carbonsäure bzw. aus einem Salze derselben pflegt man als „Brenzreaktion“ zu bezeichnen. Meistens verwendet man zu dieser Reaktion ein Kalksalz, welches man mit gelöschtem Kalk vermischt der Destillation unterwirft, z. B.:



Auch bei mehrbasischen Säuren kann man so sämtliche COOH-Gruppen durch H ersetzen. Auf diese Weise gelingt es, von einer Säure zu dem ihr zu Grunde liegenden Körper zu gelangen. Im obigen Falle kann man an Stelle des Kalksalzes auch das Kaliumsalz verwenden.

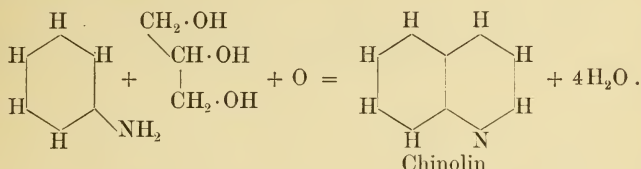
2. Reaktion: Skraup'sche Chinolinsynthese.

Beispiel: Chinolin.

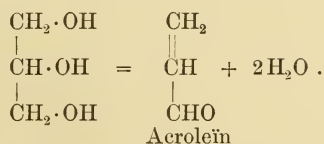
In einem Kolben von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt wird eine Mischung von 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin unter Umschütteln mit 100 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man verbindet den Kolben dann mit einem langen, weiten Rückflusskühler und erhitzt ihn auf einem Sandbade. Sobald der Eintritt der Reaktion sich durch Entwicklung von Dampfblasen, die plötzlich aus der Flüssigkeit aufsteigen, zu erkennen giebt, entfernt man die Flamme und lässt die lebhaftere Hauptreaktion ohne äussere Erhitzung sich vollziehen. Hat das Reaktionsgemisch sich beruhigt, so erhitzt man noch 3 Stunden auf dem Sandbade, verdünnt mit Wasser und treibt aus der sauren Flüssigkeit das unveränderte Nitrobenzol durch Einleiten von Wasserdampf ab. Sobald keine Öltropfen mehr übergehen, unterbricht man das Einleiten von Dampf. Man lässt dann die im Destillierkolben zurückgebliebene Flüssigkeit etwas abkühlen und macht sie mit konzentrierter Natronlauge alkalisch, worauf man das in Freiheit gesetzte Chinolin, dem auch unverändertes Anilin beigemischt ist, mit Wasserdämpfen überdestilliert. Da diese sich durch fraktionierte Destillation nicht voneinander trennen lassen, so muss man zu ihrer Trennung zu einem chemischen Mittel seine Zuflucht nehmen. Man versetzt zu diesem Zwecke das Destillat (Öl und wässrige Flüssigkeit) so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Öl gelöst ist und fügt zu der kalten Lösung so lange Natriumnitritlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier bläut. Das Anilin als primäres Amin ist jetzt in Diazobenzolsulfat verwandelt, während das tertiäre Chinolin unverändert geblieben ist. Man erhitzt nun einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei, wie bei Reaktion 7, das Diazosulfat in Phenol übergeht. Jetzt wird wiederum alkalisch gemacht, wobei das aus dem Anilin entstandene Phenol in Lösung geht, während das Chinolin in Freiheit gesetzt wird. Nachdem man dasselbe jetzt in reinem Zustande wiederum mit Wasserdämpfen überdestilliert

hat, nimmt man es mit Äther auf und reinigt es nach dem Verdampfen des Äthers durch Destillation, S. P. 237°. Ausbeute 40—45 g. (vgl. Wiener Monatshefte 2, 141).

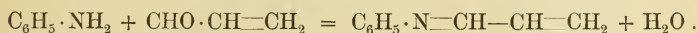
Bei der obigen Reaktion hat sich das Chinolin nach folgender Gleichung gebildet:



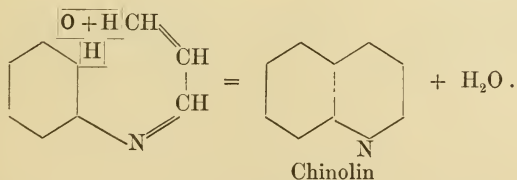
Der zu der Reaktion erforderliche Sauerstoff wird dem Nitrobenzol entzogen, welches hierbei in noch nicht ganz aufgeklärter Weise reduziert wird. Die Reaktion kommt möglicherweise in der Weise zustande, dass sich zunächst aus dem Glycerin unter dem Einfluss der Schwefelsäure Acrolein bildet:



Wie alle Aldehyde, so kondensiert sich auch dieses mit dem Anilin zu Acroleinanilin:



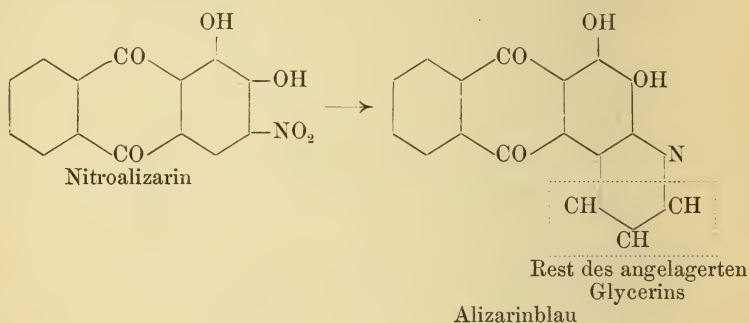
Indem dieses dann unter dem Einflusse des oxydierend wirkenden Nitrokörpers zwei Atome Wasserstoff verliert, bildet sich Chinolin:



Die SKRAUP'sche Reaktion ist einer äusserst vielseitigen Anwendbarkeit fähig. Wendet man z. B. statt des Anilins dessen Homologe an, so erhält man Methyl-, Dimethyl-, etc. Chinolin. Auch halogen-, nitro-, etc. substituierte Amine liefern halogen-, nitro-, etc. substituierte Chinoline. Auch Amidocarbonsäuren, Amidosulfonsäuren, Amidophenole liefern Carbonsäuren, Sulfonsäuren bezw. Oxyderivate des Chinolins. Auch die entsprechenden Amidverbindungen der Naphtalinreihe sind

der Reaktion zugänglich. Geht man von Diaminen aus, so werden am Benzolringe zwei neue Pyridinringe gebildet und man erhält die sogen. Phenanthroline etc.

Von technischem und historischem Interesse ist die von PRUDHOMME im Jahre 1877 gemachte Entdeckung, welche den Anstoss zu der SKRAUP'schen Synthese gab, dass β -Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff, das Alizarinblau, liefert. GRÄBE's Untersuchungen verdankt man die Erkenntnis dieses Prozesses, bei welchem wie oben eine Chinolinsynthese sich in folgender Weise vollzieht:



IV. Anorganischer Teil.

1. Chlor.

Gasförmiges Chlor entwickelt man, indem man in einem Rundkolben haselnussgrosse Stücke von Braunstein (der Kolben sei ca. zu einem Drittel damit gefüllt) mit so viel konzentrierter Salzsäure übergiesst, dass sie eben von der Säure bedeckt sind. Erhitzt man die Mischung über einem Drahtnetz mit freier Flamme, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von Chlor, welchen man zur Entfernung von mitgerissener Salzsäure durch Wasser, und darauf behufs Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure leitet (vergl. Fig. 68 u. 79). Wie stets beim Erhitzen von grösseren Kolben lege man über das Drahtnetz ein Stück dünnes Asbestpapier, wodurch die Gefahr des Springens wesentlich vermindert wird.

Einen sehr regelmässigen Chlorstrom kann man auch aus fein gepulvertem Kaliumbichromat und roher konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade erzeugen. Auf 1 Liter rohe Salzsäure wende man 180—200 g pulverisiertes Kaliumbichromat an.

2. Chlorwasserstoff.

Gasförmigen Chlorwasserstoff, dessen man häufig zur Darstellung von Säureestern bedarf, entwickelt man am zweckmässigsten in einem KIPP'schen Apparate, welcher mit möglichst grossen Stücken von geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure beschickt wird. Der Apparat lässt sich wie ein KIPP'scher CO_2 - bzw. H-Apparat behandeln.

Ist man nicht im Besitze eines solchen, so kann man Chlorwasserstoff sehr bequem in der folgenden Weise entwickeln:

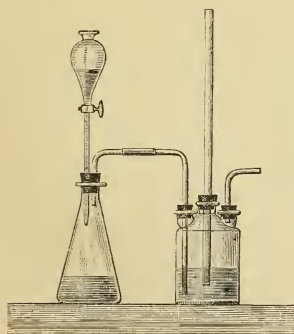


Fig. 74.

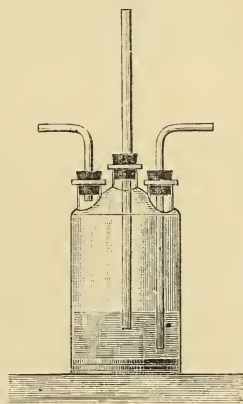


Fig. 75.

Zu konzentrierter Salzsäure, die sich in einer Saugflasche befindet, lässt man tropfenweise aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure fliessen (Fig. 74) und trocknet den durch die Schwefelsäure verdrängten Chlorwasserstoff, indem man ihn durch konzentrierte Schwefelsäure leitet.

Beim Einleiten von HCl wende man stets eine Sicherheitswaschflasche an (Fig. 75), da es sonst leicht vorkommt, dass bei unregelmässigem Gasstrom die zu sättigende Flüssig-

keit in die Waschflasche bezw. in das Entwicklungsgemisch zurücksteigt. An Stelle einer dreifach tubulierten WOLFF'schen Flasche lässt sich auch eine einhalsige Waschflasche in der in Fig. 76 dargestellten Weise in eine Sicherheitswaschflasche verwandeln: In einen doppelt durchbohrten Kork setzt man ein rechtwinklig umgebogenes, sowie ein gerades, mög-

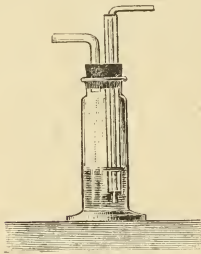


Fig. 76.

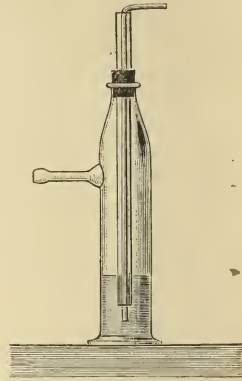


Fig. 77.

lichst weites Rohr ein. Durch letzteres führt ein engeres, gebogenes Einleitungsrohr, welches fast bis auf den Boden der Waschflasche reicht. Die zu sättigende Flüssigkeit kann bei dieser Anordnung nicht in die Waschflasche zurücksteigen, da, falls Neigung hierfür vorhanden sein sollte, durch die zwischen dem engen Einleitungsrohr und dem weiteren Glasrohr befindliche Öffnung Luft in die Saugflasche eintritt. Besitzt die Waschflasche einen seitlichen Tubus, so kann man dieselbe, wie aus Fig. 77 ersichtlich, in eine Sicherheitswaschflasche verwandeln.

Auch durch Erwärmen von 10 Teilen Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 3 Teilen Wasser und 18 Teilen konzentrierter Schwefelsäure kann man gasförmigen HCl entwickeln.

3. Bromwasserstoff (vergl. Brombenzol).

Die bei der Bromierung als Nebenprodukt erhaltene wässrige Bromwasserstoffsäure reinigt man, indem man sie aus einem Fraktionierkolben mit vorgelegtem Kühler der Destillation unterwirft. Es geht hierbei zunächst Wasser über, bis schliesslich

konstant bei 126° eine 48prozentige Säure destilliert, welche gesondert aufgefangen wird.

4. Jodwasserstoff.

In einem kleinen Rundkolben (Fig. 78) von etwa 100 ccm Inhalt fügt man zu 44 g nicht pulverisiertem Jod allmählich 4 g gelben Phosphor, den man in etwa 8 Stücke zerkleinert und kurz vor dem Eintragen zwischen Fliesspapier abtrocknet. Das erste Phosphorstückchen vereinigt sich mit dem Jod unter lebhafter Feuererscheinung. Ist die erste Reaktion beendet, so trägt man das zweite Stückchen ein, nachdem man zuvor den Kolbeninhalt, der sich bald verflüssigt, umgeschüttelt hat; die Reaktion ist auch jetzt noch deutlich zu erkennen, jedoch weniger intensiv, als beim ersten Stück. Beim Eintragen des Phosphors achte man darauf, dass derselbe möglichst in die Mitte des Kolbens und nicht etwa an die Wandungen fällt, da sonst leicht ein Zerspringen des Kolbens eintritt. Ist aller Phosphor eingetragen, so erhält man eine geschmolzene, dunkle Masse von PJ_3 , die beim Erkalten fest wird. Die durch Erwärmen mit Wasser hieraus darzustellende Jodwasserstoffsäure muss zuvor durch Überleiten über roten Phosphor von etwa mitgerissenem Jod befreit werden, was man in folgender Weise erreicht: 5 g roter Phosphor werden in einer Schale mit 2 ccm wässriger Jodwasserstoffsäure oder, falls diese nicht zur Hand sein sollte, mit möglichst wenig Wasser (höchstens 1 ccm) zu einem Brei verrieben. In diesen bringt man Glasperlen oder Glasscherben, welche man durch Umrühren mit dem Phosphorbrei überzieht und mit welchen man dann eine U-Röhre füllt. Handelt es sich um die Darstellung von wässriger Jodwasserstoffsäure, so leitet man das aus der U-Röhre entweichende Gas auf 45 ccm Wasser in der aus Fig. 78 zu ersehenden Weise. Das Glasrohr darf hierbei nicht in die Flüssigkeit eintauchen,

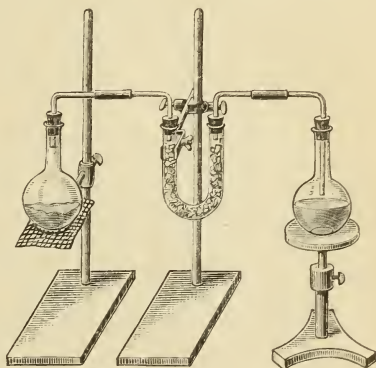


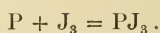
Fig. 78.

Das Glasrohr darf hierbei nicht in die Flüssigkeit eintauchen,

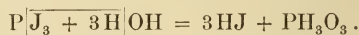
da sonst infolge des grossen Absorptionsvermögens des Wassers für Jodwasserstoff leicht ein Zurücksteigen des Wassers zu befürchten ist; dasselbe muss vielmehr etwa 1 cm oberhalb der Wasseroberfläche endigen. Will man nun mit Hilfe des so hergerichteten Apparates Jodwasserstoffsäure gewinnen, so versetzt man den vollkommen erkalteten Jodphosphor mit 6 g Wasser und erwärmt mit einer sehr kleinen leuchtenden Flamme. Man beobachtet dann, dass der Kolbeninhalt immer klarer wird, während in dem vorgelegten Wasser schwere Schlieren von Jodwasserstoff zu Boden sinken. Man fährt mit dem Erwärmen so lange fort, bis in dem Entwicklungskolben sich nur noch eine wasserhelle Flüssigkeit befindet.

Um konzentrierte wässrige Jodwasserstoffsäure zu gewinnen, unterwirft man die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit unter Anwendung eines Kühlers der Rektifikation. Es gehen hierbei zunächst wenige Kubikzentimeter Wasser bei 100° über, dann steigt das Thermometer bald auf 125° und nun sammelt man bis 130° die konzentrierte Säure gesondert auf. Dieselbe siedet zum allergrössten Teile bei 127° .

Dieser Versuch lehrt vieles über die Chemie des Phosphors und Jods: Zunächst zeigt er, dass Jod und Phosphor sich unter lebhafter Reaktion direkt zu Jodphosphor vereinigen:



Der Jodphosphor zersetzt sich dann weiterhin mit Wasser unter Bildung von Jodwasserstoff, welcher entweicht, während in dem Entwicklungskolben phosphorige Säure zurückbleibt:



Die gasförmige Jodwasserstoffsäure ist ein intensiv rauchendes Gas, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die das Wasser enthaltende Vorlage für einen Augenblick entfernt. Jodwasserstoff wird von Wasser äusserst lebhaft absorbiert. Die konstant bei 127° siedende Säure enthält annähernd 50 % Jodwasserstoff.

Bei diesem Versuche beobachtet man ferner noch, dass die Verbindungsrohre des Apparates, vor allem zwischen dem Entwicklungskolben und dem U-Rohre, sich mit weissen, diamantglänzenden Krystallen überziehen. Diese Krystalle sind Jodphosphonium, PH_4J , welches durch Zersetzung der phosphorigen Säure

in der folgenden Weise entstanden ist: Es ist eine allgemeine Eigenschaft aller niederen Oxydationsstufen des Phosphors, beim Erwärmen unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff in das höchste Oxydationsprodukt, Phosphorsäure, überzugehen. Bei der phosphorigen Säure verläuft diese Reaktion nach folgender Gleichung:



Der so entstehende Phosphorwasserstoff vereinigt sich nun, da er schwach basische Eigenschaften besitzt, mit Jodwasserstoff zu Jodphosphonium:



Da dieses die Verbindungsröhren leicht verstopfen kann, so wähle man dieselben möglichst weit. — Beim Reinigen derselben mit Wasser kann man schliesslich eine Reaktion des Jodphosphoniums kennen lernen. Man beobachtet dabei die Entwicklung eines knoblauchartig riechenden Gases, welches nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff ist. Jodphosphonium zersetzt sich nämlich mit Wasser in seine Komponenten: $\text{PH}_4\text{J} = \text{PH}_3 + \text{HJ}$.

Diese Reaktion benutzt man bekanntlich zur Darstellung des reinen, nicht selbst entzündlichen Phosphorwasserstoffs.

5. Ammoniak.

Gasförmiges Ammoniak stellt sich am bequemsten her, indem man möglichst konzentriertes wässriges Ammoniak in einem Kolben über einem Drahtnetz mit nicht zu grosser Flamme erhitzt. Man trocknet es, indem man es durch einen mit Natronkalk gefüllten Trockenturm leitet (vergl. Fig. 57).

6. Salpetrige Säure.

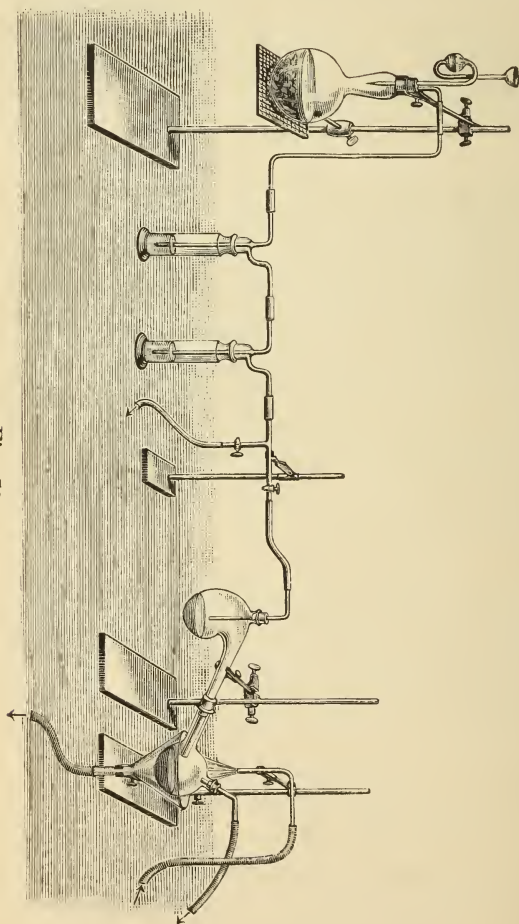
Zur Darstellung von gasförmiger salpetriger Säure übergiesst man arsenige Säure, welche man in Stücke von Erbsengrösse zerschlagen hat (Vorsicht; unter dem Abzuge), mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 und erwärmt über einem Drahtnetze gelinde mit einer kleinen Flamme. Um die mitgerissene Salpetersäure zu kondensieren, leitet man das Gas durch eine leere Waschflasche, welche man durch kaltes Wasser abkühlen kann (vergl. Fig. 73).

7. Phosphortrichlorid.

In einer Reibschale aus Porzellan zerkleinert man mit Hilfe eines Messers oder Meissels 80 g unter Wasser befindlichen gelben Phosphor zu kleinen Stückchen, welche sich bequem durch den Tubus einer Retorte von ca. 400 ccm Inhalt in

diese einfüllen lassen. Nachdem man vor dem Einfüllen des Phosphors die Luft aus der Retorte (Fig. 79) durch trockne Kohlensäure verdrängt hat, trocknet man jedes einzelne Stückchen Phosphor, indem man es mit einer Pinzette fasst, zwischen einer mehrfachen Lage von Filterpapier schnell ab und wirft es sofort in die Retorte, wobei man darauf achtet, dass es sich nicht etwa durch Reibung an der Öffnung des Tubus entzündet. Sobald aller Phosphor eingefüllt ist, verbindet man den Tubus der Retorte mit dem Einleitungsrohr, welches im Korke leicht beweglich sein muss, und leitet einen nicht

Fig. 79.



zu langsamem Strom von trockenem Chlor über den Phosphor, welcher hierbei unter Feuererscheinung sich mit dem Chlor zu PCl_3 vereinigt. Sollten sich im Hals der Retorte Krystalle von PCl_5 absetzen, so schiebt man das Einleitungsrohr etwas weiter in die

Retorte hinein. Destilliert andererseits Phosphor in die oberen Teile des Retortenbauches, so zieht man das Rohr etwas aus dem Kork heraus. Das in der Vorlage kondensierte PCl_3 wird aus einem trocknen Fraktionierkolben bei vorgelegtem Kühler destilliert. S. P. 74°. Ausbeute 250—280 g.

8. Phosphoroxychlorid (vergl. J. p. Ch. 1883, [2] Bd. 28, 382).

In 100 g PCl_3 , welche sich in einer mit absteigendem Kühler verbundenen tubulierten geräumigen Retorte befinden, trägt man allmählich in kleinen Portionen von ca. 2—3 g 32 g fein pulverisiertes chloresaures Kali ein. Nach jedesmaligem Eintragen einer Portion wartet man die durch Aufwallen der Flüssigkeit sich bemerklich machende Reaktion ab, ehe ein neues Quantum des Salzes zugeführt wird. Sollte beim Eintragen der ersten Portion keine Reaktion eintreten, so unterstützt man diese durch gelindes Erwärmen. Beim Eintragen darf keine Flüssigkeit in die Vorlage überdestillieren; sollte dies dennoch eintreten, so giesst man dieselbe in die Retorte zurück. Nach beendetem Zusatz des Chlorates treibt man das entstandene POCl_3 durch Erhitzen der Retorte in einem Ölbade (auf 130°) oder mit leuchtender Flamme in die Vorlage (Saugflasche) über, welche durch einen Kork fest mit dem Ende des Kühlrohres verbunden ist, und rektifiziert das Destillat aus einem Fraktionierkolben mit Thermometer. S. P. 110°. Ausbeute 100—110 g.

9. Phosphorpentachlorid.

Durch das obere Einleitungsrohr des in Fig. 80 dargestellten Apparates leitet man einen Strom von trockenem Chlor, welcher aus dem unteren rechtwinklig gebogenen Rohr wieder austritt. Man lässt dann von Zeit zu Zeit einige Kubikzentimeter PCl_3 aus dem Scheidetrichter in das Gefäss fließen, wobei das PCl_3 mit dem Chlor sich zu festem PCl_5 vereinigt. Indem man dies von neuem wiederholt, sobald man annehmen kann, dass die Vereinigung erfolgt ist, kann man so

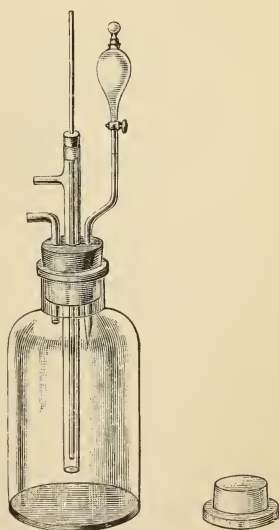


Fig. 80.

beliebig grosse Mengen von PCl_5 darstellen. Sollte sich das Einleitungsrohr verstopfen, so macht man die Öffnung desselben mit Hilfe des in ihm befindlichen Glasstabes wieder frei. In dem Masse, wie sich das PCl_5 in dem Gefässe ansammelt, zieht man das Einleitungsrohr immer höher. Ausbeute: quantitativ.

10. Schweflige Säure.

Gasförmige schweflige Säure wird in dem in Fig. 74 dargestellten Apparate entwickelt, indem man zu der käuflichen, wässrigen Natriumbisulfitlösung eine erkaltete Mischung gleicher Volumenteile von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure tropfen lässt. Man schüttle den Entwicklungskolben öfters um, damit sich nicht die spezifisch leichtere Schwefelsäure über dem Bisulfit ansammelt.

11. Natrium.

a) Schneiden desselben. Um Natrium zu zerteilen, kann man es entweder mit einem Messer in Scheiben zerschneiden oder mit Hilfe einer Natriumpresse zu Draht auspressen. Zum Zerschneiden von Natrium in Scheiben wendet man zweckmässig den in Fig. 81 abgebildeten Apparat¹ an. Nachdem man das Messer auf beiden Seiten sowie den vorderen Teil des Tisches mit einer dünnen Schicht von

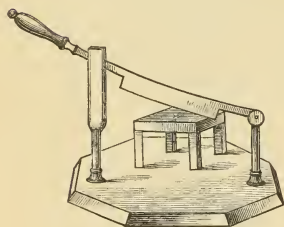


Fig. 81.

Vaseline eingerieben hat, legt man ein langes Stück des zu zerschneidenden Metalles, welches man an seinem hinteren Ende mit etwas Filtrierpapier umwickelt hat, auf den Tisch, so dass es etwas über die vordere Kante herausschaut, und führt nun einen kurzen Ruck mit dem Messer aus u. s. f. Auf den vorderen Teil der unteren Platte stellt man ein mit Äther oder Ligroin gefülltes Schälchen, in welches die Scheiben sofort hineinfallen. Man beachte beim Schneiden vor allem die folgenden zwei Punkte: Das Auge befinde sich nicht vor dem Messer, sondern hinter demselben, d. h. auf der Seite des Tischchens, damit man die das Natrium haltenden Finger sieht. Nur so kann man sich

¹ Ausgeführt von der Firma C. DESAGA, Heidelberg.

vor Verletzungen schützen. Ferner sei der Querschnitt des Natriumstückes nicht zu gross, da sonst das Metall an dem Messer festhaftet. Man schneide quadratische Scheiben, deren Kantenlänge höchstens 5—6 mm betrage. Trotzdem kann man bei einiger Übung in kürzester Zeit grosse Mengen des Metalles in sehr dünne Scheiben zerschneiden.

Natriumreste werfe man nicht in Wasser oder gar in den Schmutzkasten; vielmehr trage man dieselben in etwas Alkohol, der sich in einem Becherglase oder einer Schale befindet, ein.

b) Natriumamalgam. In Quecksilber, welches sich in einem Porzellanmörser befindet, taucht man in ziemlich schneller Folge mit Hilfe eines kurz rechtwinklig umgebogenen nicht zu dünnen Glasstabes, welcher an seinem Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, Natriumscheiben von der ungefähren Grösse eines Markstückes, welche man auf den Glasstab aufspiesst, ein, wobei man das Natrium bis auf den Boden der Reibschale drückt. (Unter dem Abzuge; Augen durch eine Brille, Hand durch einen Handschuh geschützt.)

Auch kann man das Quecksilber in einem Porzellankasseroll auf dem Wasserbade anwärmen (60—70°) und ohne weitere Erwärmung kleine Stückchen Natrium von der Grösse einer halben Bohne mit Hilfe eines Glasstabes bis auf den Boden des Gefässes in das Quecksilber eintauchen.

12. Aluminiumchlorid.

Ein möglichst weites (Durchmesser $1\frac{1}{2}$ bis 2 cm), schwer schmelzbares Glasrohr, welches auf der einen Seite zu einem engen Rohr ausgezogen ist, wird mit Hilfe eines durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen sogen. Pulverglase verbunden (Fig. 82). Der dieses verschliessende Kork hat noch eine zweite engere Durchbohrung, in welcher sich ein nicht zu enges, mindestens 8 mm weites Ableitungsrohr befindet, welches bis in die Mitte der Vorlage reicht. Nachdem man die Röhre bis zur Hälfte ihres Querschnittes mit Aluminiumspänen, welche sich zwischen zwei lockeren Asbestpfropfen befinden und welche zuvor durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol von Öl befreit und darauf im Trockenschrank bei 120° getrocknet sind, beschickt hat, leitet man einen lebhaften Strom trocknen Salzsäuregases, welchen man am zweckmässigsten einem mit geschmolzenem Sal-

miak und konzentrierter Schwefelsäure beschickten KIPP'schen Apparat entnimmt, durch den Apparat, wobei darauf zu achten ist, dass die mit Schwefelsäure gefüllten Trockenflaschen nicht zu klein sind, da leicht Schäumen eintritt. Sobald die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, was man daran erkennt, dass die aus dem Ableitungsrohr entweichenden Gase von Wasser vollkommen absorbiert werden (man verbindet das Rohr mit einem Schlauche und taucht diesen von Zeit zu Zeit in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen ein), erhitzt man die Röhre auf einem Verbrennungsofen sofort ihrer ganzen Länge nach zunächst mit kleinen Flammen, welche man allmählich vergrößert (Fig. 82). Bei einer gewissen Flammengrösse bemerkt man dann, dass weisse Dämpfe von Aluminiumchlorid auftreten, welche sich in der Vorlage ver-

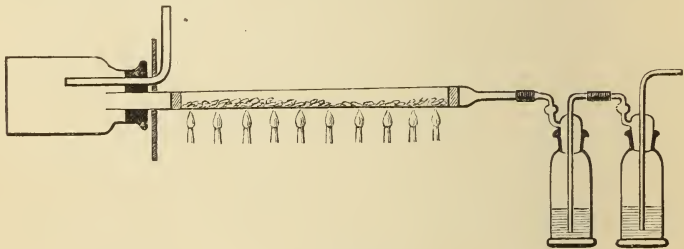


Fig. 82.

dichten. Die Reaktion ist beendet, sobald das Aluminium bis auf einen kleinen dunkel gefärbten Rückstand aus der Röhre verschwunden ist. Für das Gelingen des Präparates ist besonders auf folgende Punkte zu achten: 1) Alle Teile des Apparates müssen vollkommen trocken sein. 2) Die Luft muss möglichst vollkommen durch Chlorwasserstoff verdrängt sein, da sonst Knallgasexplosionen eintreten können. 3) Der aus dem Verbrennungsofen herausragende weite Teil des Rohres muss möglichst kurz sein, da sich sonst in ihm das Aluminiumchlorid kondensiert, was ein Verstopfen des Apparates zur Folge hat. Damit der Kork der Vorlage nicht anbrennt, schützt man ihn durch eine mit einem Ausschnitt versehene Asbestplatte. 4) Das Aluminium darf nicht bis zum Schmelzen erhitzt werden. Tritt dies an einer Stelle ein, so müssen sofort die Flammen verkleinert werden. 5) Der Salzsäurestrom muss **äusserst lebhaft** sein; man darf nicht etwa die einzelnen Blasen zählen können, dieselben müssen sich vielmehr ununterbrochen folgen. Man lasse sich nicht da-

durch stören, dass aus dem Ableitungsrohr geringe Mengen eines qualmenden Gases entweichen; der allergrösste Teil des Aluminiumchlorides wird doch kondensiert, wenn auch die Salzsäure die Waschflaschen durchjagt. Sollte der erste Versuch infolge Verstopfens der Röhre misslingen, so suche man den Fehler in erster Linie in dieser Richtung.

Das in der Vorlage sich kondensierende Aluminiumchlorid wird in einem gut verschlossenen Glase am besten im Exsiccator aufbewahrt.

13. Bleisuperoxyd.

In einer grossen Porzellanschale löst man unter Erwärmen 50 g essigsäures Blei in 250 ccm Wasser auf, versetzt mit einer Chlorkalklösung, welche man durch Schütteln von 100 g Chlorkalk mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und darauffolgendes Filtrieren hergestellt hat, und erhitzt so lange nicht ganz bis zum Sieden, bis der anfangs helle Niederschlag tief-dunkelbraun geworden ist. Man filtriert dann eine kleine Probe heiss ab, versetzt das Filtrat mit Chlorkalklösung und erhitzt zum Sieden. Entsteht hierbei noch ein brauner Niederschlag, so füge man der Hauptmenge so lange neue Chlorkalklösung hinzu und erhitze noch einige Zeit, bis eine Probe keinen Niederschlag mit Chlorkalk mehr liefert. Durch Dekantieren giesst man dann die Hauptmenge der Flüssigkeit von dem schweren Niederschlage ab, wäscht mehrfach mit Wasser nach (Dekantieren), saugt schliesslich an der Saugpumpe ab und wäscht auch hier noch öfters mit Wasser nach. Das Bleisuperoxyd wird nicht getrocknet, sondern in Form einer dicken Paste in einem verschlossenen Glase aufbewahrt.

Wertbestimmung: Um den Wert der Paste zu bestimmen, erhitzt man eine abgewogene Probe mit Salzsäure, leitet das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung und titriert das abgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ Normal Natriumthiosulfatlösung (vergl. die Lehrbücher über Massanalyse). Diese stellt man sich mit einer für präparative Zwecke ausreichenden Genauigkeit her, indem man auf der analytischen Wage auf einem Uhrglase genau 6,2 g reines krystallisiertes Natriumthiosulfat abwägt und dies in so viel kaltem Wasser auflöst, dass das Volumen der Lösung gerade 250 ccm beträgt. In einem kleinen Kölbchen wägt man sich dann 0,5 bis 1 g der Superoxydpaste ab, versetzt unter Kühlung

mit einer Mischung von gleichen Volumenteilen konzentrierter Salzsäure und Wasser, verbindet das Kölbchen sofort mit einem Entbindungsrohr und taucht dieses in eine umgekehrt aufgestellte Retorte ein, deren Hals ausgebaucht ist und welche eine wässrige Lösung von 4 g Jodkalium enthält. Erhitzt man nun, so entwickelt sich Chlor, welches aus dem Jodkalium Jod in Freiheit setzt. Nach beendetem Erhitzen gebe man acht, dass die Jodkaliumlösung nicht in das Kölbchen zurücksteigt. Man giesst dann den Retorteninhalte in ein Becherglas und versetzt denselben so lange mit Thiosulfatlösung, die sich in einer Bürette befindet, bis eben die gelbe Farbe des Jods verschwunden ist. Da ein Molekül Superoxyd zwei Moleküle Jod in Freiheit setzt, so entspricht ein Kubikzentimeter Thiosulfatlösung $= \frac{0,0239}{2} = 0,012$ g reinem PbO_2 .

Register.

Acetaldehyd 128.
Acetamid 117.
Acetessigester 139.
Acetonitril 120.
Acetylchlorid 107.
Acetylen 154.
Acetylentetrabromid 157.
Äther, reiner 214.
Äthylbenzol 213.
Äthylen 150.
Äthylenbromid 151.
Äthylmalonsäure 145.
Äthylmalonsäureester 145.
Aldehyd 128.
Aldehydammoniak 129.
Alizarin 279.
Alkohol-Nachweis 146.
Aluminiumchlorid 297.
Amidoazobenzol 203.
Amidodimethylanilin 198.
Ammoniak 293.
Anilin 164.
Anthracen 281.
Anthrachinon 282.
Ausäthern 37.
Aussalzen 40.
Ausschütteln 37.
Autoklaven 57.
Azobenzol 171.
Azofarbstoffe 196.
Azoxybenzol 171.

Benzalchlorid 232.
Benzaldehyd 232.
Benzamid 248.
Benzidin 175.
Benzil 240.
Benzoësäure 233.
Benzoin 238.
Benzol aus Anilin 180.
Benzol aus Phenylhydrazin 192.
Benzolsulfamid 218.

Benzolsulfinsäure 222.
Benzolsulfochlorid 218.
Benzolsulfosäure 217.
Benzophenon 250.
Benzophenonoxim 251.
Benzoylchlorid 248.
Benzylalkohol 237.
Bittermandelölgrün 267.
Bleisuperoxyd 299.
Bombenofen 54.
Brenzreaktion 284.
Bromäthyl 100.
Brombenzol 209.
Bromüberträger 211.
Bromwasserstoff 290.
Buttersäure 146.

Chinizarin 277.
Chinolin 286.
Chinon 205.
Chlor 288.
Chloressigsäure 125.
Chlorwasserstoff 289.
Collidin 284.
Collidindicarbonsäureester 283.
Congopapier 197.

Destillation 15.
Destillation mit Wasserdampf 33.
Diazoamidobenzol 201.
Diazobenzolimid 182.
Diazobenzolperbromid 181.
Diazotieren 180.
Dibrombenzol 210.
Dihydrocollidindicarbonsäureester 283.
Dinitrobenzol 162.
Diphenylmethan 258.
Diphenylthioharnstoff 176.
Disazofarbstoffe 200.
Druckflaschen 57.

Entfärben 41.
 Eosin 271.
 Eosinammonium 272.
 Eosinnatrium 273.
 Erhitzen unter Druck 52.
 Essigester 123.
 Essigsäures Natrium, wasserfrei 114.
 Essigsäureanhydrid 113.

Filterpresse 49.
 Filtrieren 46.
 FIRRIE'S Synthese 213.
 Fluoresceïn 270.
 FRIEDEL-CRAFTS'sche Reaktion 250.
 Fuchsinpapier 197.

Halogenbestimmung 68.
 Harze, Entfernung derselben 41.
 Helianthin 196
 Hydrazobenzol 172.
 Hydrazone 194.
 Hydrochinon 208.
 Hydrozimsäure 247.

Isonitrilreaktion 170.

Jodäthyl 101.
 Jodbenzol 187.
 Jodidchloride 188.
 Jodkaliumstärkepapper 184.
 Jodobenzol 189.
 Jolosobenzol 188.
 Jodwasserstoff 291.

Kapillarpipette 37.
 Kohlenwasserstoffbestimmung 87.
 Kolieren 51.
 Kontrolle der Thermometer 61.
 Korrektur des Siedepunktes 29.
 Krystallisation 1.
 Krystallviolett 276.

Malachitgrün 267.
 Malonsäureester 144.
 Mandelsäure 242.
 Mandelsäurenitril 241.
 Methylamin 135.
 Methylenblau 201.
 Monochloressigsäure 125.

Naphtalinsulfosäure (β) 225.
 Naphtol (β) 227.
 Natrium 296.

Natriumacetat, wasserfrei 114.
 Natriumamalgam 296.
 Nitroanilin 168.
 Nitrobenzol 161.
 Nitrophenol (o und p) 230.

Öffnen von Bombenröhren 55.
 Osazone 195.

PERKIN'S Reaktion 244.
 Phenol aus Anilin 186.
 Phenyldisulfid 224.
 Phenylhydrazin 191.
 Phenyljodidchlorid 188.
 Phenylmercaptan 222.
 Phenylsenföhl 177.
 Phosphoroxchlorid 295.
 Phosphorpentachlorid 295.
 Phosphortrichlorid 294.
 Prüfung auf Halogen 67.
 Prüfung auf N 65.
 Prüfung auf S 66.
 PUKALL'sche Zelle 49.

Qualitativer Nachweis von C, H, N,
 S, Cl, Br, J 65.
 Quantitative Bestimmung der Halo-
 gene 68.
 Quantitative Bestimmung des Kohlen-
 stoffs und Wasserstoffs 87.
 Quantitative Bestimmung des Schwe-
 fels 73.
 Quantitative Bestimmung des Stick-
 stoffs 77.

Reduktion eines Azofarbstoffs 197.
 Reinigen der Gefäße 63.
 Reinigen der Hände 64.

Salicylsäure 264.
 Salpetrige Säure 293.
 SANDMEYER'sche Reaktion 190.
 Schmelzpunkt 58.
 SCHOTTEN-BAUMANN'sche Reaktion 249.
 Schwefelbestimmung 73.
 Schweflige Säure 296.
 Sicherheitswaschflasche 289.
 Spezifisches Gewicht 157.
 Stickstoffanalyse 77.
 Stossen 28.
 Sublimation 14.
 Sulfanilsäure 179.
 Sulfobenzid 218.

- T**erephtalsäure 261.
Thermometerkontrolle 61.
Thiocarbanilid 176.
Thiophenol 222.
Tierkohle 41.
Tolunitril 189.
Toluylsäure 260.
Trennung von Flüssigkeiten 36.
Triphenylguanidin 177.
Trockenmittel 44.
- T**rocknen 43.
Trocknen der Gefäße 63.
- V**akuumdestillation 24.
Vinylbromid 156.
- W**asserdampfdestillation 33.
- Z**immtsäure 244.
Zinkstaubdestillation 281.
Zuschmelzen von Bombenröhren 52.

Abkürzungen.

- A. = LIEBIG'S Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
B. = Berliner Berichte.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
P. = POGGENDORFF'S Annalen.
R. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft.
Z. = Zeitschrift für Chemie.
-

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

REDEN

von

Emil du Bois-Reymond.

2 Bände (erste und zweite Folge). geh. 17 *M.*, eleg. geb. 21 *M.*

Erste Folge.

Litteratur, Philosophie, Zeitgeschichte.

gr. 8. 1886. geh. 8 *M.*, eleg. geb. 10 *M.*

Inhalt: Voltaire als Naturforscher. — Leibnizische Gedanken in der neueren Naturwissenschaft. — Aus den Tagen des norddeutschen Bundes. — Der deutsche Krieg. — Das Kaiserreich und der Friede. — Über die Grenzen des Naturerkennens. — Über eine kaiserliche Akademie der deutschen Sprache. — La Mettrie. — Darwin versus Galiani. — Kulturgeschichte und Naturwissenschaft. — Über das Nationalgefühl. — Friedrich II. und Rousseau. — Die sieben Welträtsel. — Goethe und kein Ende. — Friedrich II. in englischen Urteilen. — Die Humboldtdenkmäler vor der Berliner Universität. — Zu Diderots Gedächtniss.

Zweite Folge.

Biographie, Wissenschaft, Ansprachen.

gr. 8. 1887. geh. 9 *M.*, eleg. geb. 11 *M.*

Inhalt: Über die Lebenskraft. — Über tierische Bewegung. — Gedächtnisrede auf Paul Erman. — Eduard Hallmanns Leben. — Über lebend nach Berlin gebrachte Zitterwelse aus Westafrika. — Gedächtnisrede auf Johannes Müller. — Über Universitätseinrichtungen. — Über Geschichte der Wissenschaft. — Der physiologische Unterricht sonst und jetzt. — 'Aus den Llanos.' — Über die Übung. — Über die wissenschaftlichen Zustände der Gegenwart. — Die Britische Naturforscherversammlung zu Southampton im Jahre 1882. — Darwin und Kopernicus. — Die Berliner Französische Kolonie in der Akademie der Wissenschaften. — Akademische Ansprachen.

Die Sammlung der Reden Emil du Bois-Reymonds eignet sich auch in hervorragender Weise zu Fest- und Gelegenheitsgeschenken.

HANDBUCH DER MINERALOGIE.

Von

Dr. Carl Hintze,

o. ö. Professor an der Universität Breslau.

Mit zahlreichen Figuren im Text.

Lex. 8. In Lieferungen zum Preise von à 5 *M.*

Bis jetzt sind 8 Lieferungen zur Ausgabe gelangt.

PHYSIKALISCHE KRYSTALLOGRAPHIE.

Von

Dr. Th. Liebisch,

o. ö. Professor der Mineralogie an der Universität Göttingen.

Mit 298 Abbildungen im Text und 9 Tafeln.

Lex.-8. 1891. geh. 25 *M.*

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

ÜBER DIE GRENZEN DES NATURERKENNENS. DIE SIEBEN WELTRÄTSEL.

Zwei Vorträge

von

Emil du Bois-Reymond.

Des ersten Vortrages siebente, des zweiten Vortrages dritte Auflage.

8. 1891. eleg. geh 2 *M.*

In dem auf der Leipziger Versammlung der Naturforscher und Ärzte gehaltenen Vortrage „Über die Grenzen des Naturerkennens“ zieht der Verfasser die Summe des gegenwärtigen Standes naturwissenschaftlicher Erkenntnis dem Welträtsel gegenüber und bezeichnet die Grenzen an welche die Wissenschaft für alle Zeiten gebannt sein wird. Mit dem zum geflügelten Worte gewordenen Worte „Ignorabimus“, in welchem die Untersuchung gipfelt, schließt der Vortrag. Der zweite, neun Jahre später in der Berliner Akademie der Wissenschaften gehaltene Vortrag bespricht Einwände und berichtigt Mißverständnisse, welche der Leipziger Vortrag veranlaßte; er vervollständigt die Untersuchung über die der mechanischen Auffassung der Welt gezogenen Schranken und gipfelt in „Dubitemus“.

GRUNDRISS DER HYGIENE.

Für Studierende, praktische Ärzte, Medicinal- und Verwaltungsbeamte.

Von

Dr. Carl Flügge,

o. ö. Professor der Hygiene und Direktor des hygienischen Instituts an der Universität Breslau.

Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text.

gr. 8. 1894. geh. 12 *M.*, geb. 13 *M.*

Das ausgezeichnete Werk ist nicht nur für Studierende bestimmt. Wer sich auf dem Gebiete der Hygiene unterrichten will, wer eines Rates bedarf, wer über die Methoden, die zu einer Untersuchung einzuschlagen sind, im Unklaren ist, der findet in dem Werke einen Ratgeber, der ihn nicht im Stiche läßt. Die Resultate neuerer Forschungen sind selbstverständlich bis in die jüngste Zeit berücksichtigt.

m
1893

2

Verlag von VEIT & COMP. in Leipzig.

EDELSTEINKUNDE.

Bestimmung und Unterscheidung der Edelsteine und Schmucksteine.

Die künstliche Darstellung der Edelsteine.

Von

Dr. C. Doelter,

o. ö. Professor der Mineralogie an der k. k. Universität Graz.

Mit zahlreichen Abbildungen im Text.

gr. 8. 1893. geh. 5 *M.*

LEHRBUCH

der

DARSTELLENDEN GEOMETRIE

von

Dr. Karl Rohn,

Professor der Mathematik

an der Königl. Sächs. Technischen Hochschule
zu Dresden,

und

Dr. Erwin Papperitz,

Professor der Mathematik

und darstellenden Geometrie an der
Königl. Sächs. Berg-Akademie zu Freiberg.

== In zwei Bänden. ==

Erster Band.

Mit zahlreichen Figuren im Text.

gr. 8. 1893. geh. Preis 11 *M.*, eleg. gebunden 12 *M.*

In diesem Werke wird die darstellende Geometrie im Anschluß an die geometrischen Schulkenntnisse, vom Einfachsten zum Allgemeineren und Schwierigeren fortschreitend, entwickelt. Durch gegen 350 in den Text aufgenommene Figuren wird das Verständnis wesentlich erleichtert. Alles ist so klar und einfach entwickelt, daß das Buch Jedem, der sich über die darstellende Geometrie unterrichten will, nicht warm genug empfohlen werden kann.

Der zweite Band soll 1895 erscheinen.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 069246582