

welche schließlich in Ammoniak gelöst mit Luft behandelt werden.

Bei der Herstellung des französischen Purpurs wird die Einwirkung der Luft auf die Flechensäuren bei höherer Temperatur vorgenommen; aus der Lösung wird dann der Farbstoff durch Schwefelsäure oder Chlortcalcium abgeschieden. Das im letzten Falle entstandene Orceïncalcium ist im Wasser unlöslich und muß vor dem Färben mit Oxalsäure oder Schwefelsäure zersetzt werden; das dadurch abgeschiedene Orceïn wird durch Ammoniak von dem oxalsauren oder schwefelsauren Calcium getrennt.

Bezeichnungen für Orseillepräparate sind Persio, Cudbear, roter Indigo, Orchelline.

Die unter dem Namen Orceïn zusammengefaßten Oxydationsprodukte des Orcins färben Wolle und Seide ohne Beize violett. Die Orseillepräparate dienen hauptsächlich zur Herstellung von Mischfarben, Braun und Modefarben, auf Wolle und Seide.

Da Orceïn noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden ist, sondern immer Überoxydationsprodukte enthält, so kann eine Vergleichsskala mit diesem Körper nicht hergestellt werden. Infolge der verschiedenen Konzentration der Orseillepräparate müssen auch die Mengen, welche zur Herstellung einer Vergleichsskala und zur Probefärbung angewendet werden dürfen, immer durch einen Vorversuch ermittelt werden. Die Orseillepräparate werden sehr oft durch Zusatz anderer Farbstoffe, namentlich Fuchsin, verfälscht, zu deren Feststellung zahlreiche Vorschriften existieren. Sehr zu empfehlen ist hierzu die Benutzung der Kapillaranalyse, welche von Goppelsröder<sup>13)</sup> beschrieben worden ist.

### Zur Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmaß für Titrimetrie.

Von G. Lunge.

(Eingeg. d. 2. 6. 1904)

Auf S. 716 d. Z. erwähnt W. A. Roth, daß er einen ähnlichen Vorschlag wie Raschig (S. 577) schon auf dem vorjährigen Kongresse in Berlin vorgetragen habe. Beide Herren haben übersehen, daß genau dasselbe Verfahren, wie es von Raschig angegeben wird, schon 1898 von Moody ausführlich beschrieben worden ist im J. Am. Chem. Soc. **73**, 658 ff. Ein Auszug aus dessen Aufsatz mit Abbildung steht im Chem. Centralbl. 1898, II, 638, und ein kürzerer in der (noch nicht ausgegebenen) fünften Auflage der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“, I, S. 106. Der Name Moody ist dort durch einen

von mir übersehenden Satzfehler als „Mundy“ wiedergegeben. Hätte ich Raschigs Resultate damals schon gekannt, so würde ich das Verfahren ausführlicher berücksichtigt haben.

### Quantitative Phosphor- und Stickstoffbestimmung in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumperoxyd.<sup>1)</sup>

(Dritte Mitteilung über die Anwendung des Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der organischen Analyse<sup>2)</sup>. Mitteilung aus dem technolog. Laborat. der Chem. Reichsanst. und Zentral-Versuchsstation zu Budapest).

Von Dr. phil. FRITZ VON KONEK, Universitäts-Dozent und Staatschemiker.

(Eingeg. d. 9. 2. 1904.)

Organisch gebundener Phosphor läßt sich durch Verbrennung der betreffenden Substanz mit überschüssigem Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quantitativ zu Phosphorsäure oxydieren, welche im Entstehungsmomente durch das im Überschusse vorhandene NaOH als Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fixiert wird. Unter den obwaltenden Umständen, hauptsächlich der hohen Reaktionstemperatur, ist auch die Bildung von Pyrophosphat in Erwägung zu ziehen, diese dürfte jedoch durch gleichzeitig, aus dem Wasserstoffe, entstandenes Wasser spontan in Orthophosphorsäure übergeführt werden. Auf diesen Befund, gleichgültig ob es sich hierbei um Ortho- oder Pyrosäure handelt, läßt sich nun ein höchst einfaches und rasch ausführbares quantitatives Verfahren der organischen Phosphorbestimmung basieren. Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Die Verbrennung wird in den von mir auch bei der qualitativen organischen Analyse benutzten Stahl- oder Nickeltiegeln vorgenommen: auf 10—15 g Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kann man bis 0,5 g organische Substanz nehmen, auch wenn diese bis 80% Kohlenstoff enthält; ist der Gehalt an letzterem zu gering, so wird er, um sichere Zündung zu erreichen, durch indifferente, also P-freien Substanzen ergänzt. Nachdem die zu analysierende Verbindung den Achatmörser verlassen, wird sie durch die feinste Müllergaze gebeutelt; diese Auflockierung der kleinsten Partikelchen sollte bei keiner quantitativen Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Analyse unterlassen werden, da sie die innige Berührung der organischen Teilchen mit dem Oxydationsmittel ganz wesentlich fördert; handelt es sich um schwerverbrennliche Substanzen, z. B. Alkaloide, Kohlen, so darf sie, wie aus meinen Erfahrungen hervorgeht, niemals unterbleiben, da es sonst nicht möglich ist, eine quantitative Oxydation zu erzielen. Das so vorbereitete Analysenobjekt wird mit Hilfe eines Drahtes in das Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eingerührt, der Draht mit etwas Peroxyd abgespült und die Zündung, nachdem der Tiegel in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt wurde, in gewohnter Weise vorgenommen. Darauf entfernt man den Schraubendeckel, spült ihn in ein Becherglas, stellt den Tiegel hinein und läßt nun, nachdem ein gut schließen-

<sup>13)</sup> Romens Journal 1887, Ausgabe B, S. 1. Goppelsröder, Die Darstellung der Farbstoffe durch Elektrolyse S. 56.

<sup>1)</sup> Der Akademie der Wissenschaften, Budapest, vorgelegt in der Februarsitzung.

des Uhrglas aufgelegt wurde, mit lauem Wasser überwallen; nachdem der Tiegelinhalt quantitativ in das Becherglas übergeführt ist, wird alkalisch filtriert, um Spuren von abgeschiedenem Eisen- oder Nickelhydroxyd zu beseitigen; die gesamte Phosphorsäure befindet sich als Natriumsalz im alkalischen Filtrate. Sind in diesen, die direkte Magnesiamixturfallung beeinflussende Elemente zugegen (übrigens der weitaus seltener Fall), so wird salpetersauer gemacht,  $\text{CO}_2$  weggekocht und nach gelinder Abkühlung  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit Ammoniummolybdat niedergeschlagen und die Fällung in gewohnter Weise weiter verarbeitet. Wohl in den meisten Fällen, um die es sich hier handelt, kann man die  $\text{P}_2\text{O}_5$  aus alkalischer Lösung unmittelbar als Magnesiumammoniumphosphat fällen (die weiter unten mitgeteilten Analysen sind sämtlich nach diesem einfacheren und rascheren Modus ausgeführt); zu diesem Zwecke wird mit konz. Salzsäure übersättigt, die  $\text{CO}_2$  weggekocht, rasch abgekühl, stark ammoniakalisch gemacht und mit klarer Magnesiamixtur gefällt: große Sorgfalt ist auf das Auswaschen des sehr großflockigen und am Filter kolloidähnlichen Niederschlages zu verwenden. Da chemisch reine, kristallisierte und beständige organische Phosphorverbindungen zu den Seltenheiten organischer Präparationssammlungen gehören, konnte ich diese Schnellmethode bisher bloß an drei, diesen Anforderungen gerecht werdenden Substanzen erproben; ich verdanke dieselben der Güte des Herrn Universitäts-Professors A. Michaelis in Rostock, welcher sie in seinem Laboratorium eigens für meine Zwecke in chemisch reiner Form frisch darstellen ließ: ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich geanntem Forscher auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Die Körper wurden zum Überflusse nochmals kristallisiert und ihr F. mit den Literaturangaben verglichen.

- 1) Tri-p-tolylphosphin ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3 \equiv \text{P} = \text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}$ ; 0,4000 g Substanz geben nach dem  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Verfahren 0,1490 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; P (gefunden) = 10,37%; P (Theorie) = 10,20%.
- 2) Di- $\gamma$ -cumylphosphinsäure:  $(\text{C}_9\text{H}_{11})_2\text{PO}\cdot\text{OH} = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{PO}_2$ ; 0,5000 g Substanz geben nach dem  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Verfahren 0,1830 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; P (gefunden) = 10,19%; P (Theorie) = 10,26%.
- 3) p-Tolylphosphinsäure:  $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-PO}(\text{OH})_2 = \text{C}_7\text{H}_9\text{PO}_3$ ; 0,4876 g Substanz geben nach dem  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Verfahren 0,3152 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; P (gefunden) = 18,05%; P (Theorie) = 18,02%.

Aus diesen Beleganalysen geht unzweideutig hervor, daß die Oxydation des organischen Phosphors durch  $\text{Na}_2\text{O}_2$  als eine quantitative aufzufassen ist; die Methode ist einfacher und rascher ausführbar als die nach Carius oder als das langsame oxydirende Schmelzen mit salpeter- oder chlorathaltigen Gemischen; kann also an deren Statt empfohlen werden. Anschließend an diese Versuche habe ich auch Pflanzenprodukte mit Hilfe

dieser Reaktion auf ihren Gehalt an Nuklein- oder Lecithinphosphorsäure geprüft; man erhält jedoch z. B. beim Verbrennen von 0,5 bis 1 g Mehl mit überschüssigem  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , im Reaktionsprodukte nur eben so starke Färbungen oder Trübungen, daß sie zum qualitativen Nachweis ausreichen, unter Zugrundelegung solcher Ausgangsubstanzmengen, aber eine quantitative Bestimmung als unzulässig erscheinen lassen.

Gleich dem Schwefel und Phosphor organischer Substanzen dürfte auch der Stickstoff unter dem Einfluß überschüssigen Natriumperoxyds quantitativ zu Salpetersäure verbrannt werden, welche im Entstehungsmomente als  $\text{NaNO}_3$  gebunden wird. Man hat also in der Zersetzungslösigkeit N-haltiger Körper Salpeter gelöst in überschüssiger sodahaltiger Natronlauge, mithin ist das Problem einer quantitativen Stickstoffbestimmung umgewandelt in eine quantitative Ermittlung des Salpetergehaltes dieser Laugen. Ich will hier, um meine Priorität zu wahren, bloß das Prinzip meiner Methode darlegen (angedeutet habe ich sie bereits früher; siehe die Annalen des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903), analytisches Beweismaterial soll später beigebracht werden. Von sämtlichen Methoden, die eine quantitative Bestimmung von Nitraten in alkalischer Lösung bezwecken, wird wohl die Devardasche (vergl. hierzu: „Treadwell: Quantitative Analyse“) in erster Linie in Betracht zu ziehen sein, da sie rasch und einfach ausführbar ist und zuverlässige Resultate gibt. Bei Substanzen mit 10 oder mehr % Stickstoff dürfte die Verbrennung von 0,5 g genügen; ist der N-Gehalt geringer, so müßte mindestens 1 g (wenn anders nicht möglich in zwei Tiegeln) oxydiert werden; um in der Zersetzungslösigkeit mindestens 0,3 g Salpeter zu haben. Die Lösung wird direkt in das Entwicklungsgefäß des Devardaschen Apparates quantitativ übergeführt mit der gebräuchlichen Menge Aluminium-Kupfer-Legierung versetzt und im übrigen genau ebenso verfahren, wie es dieser Forscher angibt. Liegen Substanzen vor, deren Kohlenstoffgehalt zu niedrig ist, so wird dieser durch stickstofffreie, kohlenstoffreichere Körper ergänzt.

Dieses Verfahren wird hauptsächlich da am Platze sein, wo es sich um schwerverbrennliche oder explosive Verbindungen handelt, welche im  $\text{CO}_2$ -Strome nach Dumas nicht vollständig verbrannt werden können oder im Verbrennungsrohre zu unliebsamen Explosionsverlassungen geben könnten. Auch für die Proteinbestimmung in Pflanzenprodukten (z. B. in der Mehlanalyse) halte ich die Natriumperoxydmethode für geeignet und beabsichtige, auch nach dieser Richtung hin vergleichende Versuche anzustellen; vielleicht ist es möglich, dieses Verfahren so auszuarbeiten und zu vervollkommen, daß es einen Ersatz für die allgemein übliche Kjeldahlsche Methode wird bieten können. Bei organischen Substanzen mit geringem Stickstoffgehalte ist auch ein quantitatives, vergleichendes kolorimetrisches

Verfahren mit Diphenylamin- oder Brucinschwefelsäure und geächteten Salpeterlösungen in Erwägung zu ziehen; wie ja ähnliche Methoden z. B. in der Wasseranalyse bereits von mehreren Seiten in Vorschlag gebracht worden sind.

Ich hoffe, in absehbarer Zeit über diese Versuche ausführlicher berichten zu können.

### „Natriumperoxyd-Baryt“-Methode; ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes organischer, hauptsächlich schwerverbrennlicher und explosiver Verbindungen.<sup>1)</sup>

(Vierte Mitteilung über die Anwendung des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in der organischen Analyse. • Aus dem technolog. Laborat. der Chemischen Reichsanst. und Zentral-Versuchsstation zu Budapest.)

Von Dr. phil. FRITZ VON KONEK, Universit.-Dozent und Staatschemiker.

(Eingeg. d. 9. 2. 1904.)

Gleich dem Schwefel, Phosphor und teilweise dem Stickstoff kann auch der Kohlenstoff und Wasserstoff organischer Körper durch überschüssiges Natriumperoxyd quantitativ in seine höchsten Oxydationsstufen übergeführt, d.h. zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Man hat bloß Sorge zu tragen, daß das Oxydationsmittel in genügendem Überschusse vorhanden und die Berührung mit der zu verbrennenden Substanz eine möglichst innige sei. Letzteres wird erreicht, wenn man nach dem Pulvern im Achatmörser diese durch die feinste Gaze beutelt, wodurch eine Auflockerung der kleinsten Partikelchen erfolgt. Daß sich die relative Menge des anzuwendenden  $\text{Na}_2\text{O}_2$  nach dem Kohlenstoffgehalte, und dem Molekulargefüge der organischen Verbindung zu richten hat, geht aus folgenden Beobachtungen hervor: 12 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  verbrennen 0,5 g Salicylsäure, Phenylthioharnstoff, Zucker und ähnliche Körper quantitativ zu Kohlensäure, will man aber mit dieser Menge z. B. schwerverbrennliches Cinchonin oxydieren, so findet bei Anwendung von 0,5 g eine intensive Abscheidung amorpher Kohle statt, während 0,25 g Alkaloid vorkommen und glatt verbrannt werden; man wird also nicht fehl gehen, wenn man Substanzen bis 60% C, nach der Relation: 0,5 : 12, solche von mehr als 60% aber nach dem Verhältnisse 0,25 : 12 zur Analyse bringt (mehr wie 12 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Gemisch lassen sich in den von mir benutzten Zylindern nicht gut zur Explosion bringen). Die Verbrennung selbst geschieht auf genau dieselbe Weise, wie in der vorangehenden Mitteilung beim Phosphor angegeben; nur hat man sich beim Zersetzen und quantitativen Überführen des Tiegelinhaltes in ein Becherglas möglichst kohlensäurefreien, d. h. gut ausgekochten Wassers zu bedienen. Bei richtig geleiteter Verbrennung, wird der Kohlen-

stoffgehalt der zu analysierenden Substanz vollkommen zu Kohlensäure oxydiert und diese im Bildungsmomente verlustlos als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fixiert; man hat also in der Zersetzungslösigkeit Soda und überschüssige Natronlauge; die quantitative Kohlenstoffbestimmung ist somit zurückführbar auf eine genaue Ermittlung des Soda-gehaltes dieser Laugen. Doch nicht bloß die dem C-Gehalte der verbrannten Substanz ent-springende  $\text{CO}_2$  ist in diesen Laugen vorhanden, auch das  $\text{Na}_2\text{O}_2$  an sich enthält bereits eine nicht zu vernachlässigende Menge Natrium-carbonat, welche also bei quantitativen Kohlenstoffbestimmungen mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in Abzug zu bringen ist. Der Kohlensäuregehalt des Peroxydes ist wohl ein ziemlich konstanter, doch unterliegt er kleinen, durch verschiedene Zersetzungswisen bedingten Schwankungen. Wird  $\text{Na}_2\text{O}_2$  im bedeckten Glase durch  $\text{CO}_2$ -freies Wasser langsam zersetzt, so findet man den Sodagehalt sehr gut übereinstimmend zu 1,80%; wird jedoch das Peroxyd, ganz so wie es bei der Verbrennung geschieht, zuerst in den Tiegel gebracht, dann mit ausgekochtem Wasser überwallen gelassen und der Tiegel quantitativ abgespült, so findet man den Soda-gehalt, untereinander recht gut übereinstim-mend, etwas höher, nämlich zu 2—2,2% (diese Differenz wird wohl auf die Anwendung der Spritzflasche zurückzuführen sein). Der  $\text{CO}_2$ -Ge-halt des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ändert sich mit der Zeit fast gar nicht, man hat nur dafür Sorge zu tragen, daß der Inhalt einer Blechdose in ein Stöpselglas mit tadellos eingeriebenem Glasstöpsel gelange. Die Flasche wird nur so oft und nur für so lange Zeit geöffnet, als eben zur Entnahme der nötigen Menge genügt; beobachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so wird wohl eine  $\text{CO}_2$ -Bestimmung für die ganze Menge (0,5 kg) ge-nügen; will man jedoch absolut genau arbeiten, so ist parallel jeder Verbrennung ein blinder Versuch mit ungefähr derselben Quantität, ge-nau abgewogenen, Peroxydes auszuführen. Was nun die quantitative Bestimmung der Ver-brennungskohlensäure in den Zersetzungslaugen anlangt, so kommen hier die vielen schon be-kannten Verfahren in Betracht; ich will meine zahlreichen, diesbezüglichen Versuche in aller Kürze zusammenfassend erwähnen, daß mir titrimetrische Methoden keine brauchbaren Resultate lieferten; einwandfreie Befunde er-hielt ich durch Fällen der alkalischen Soda-lösungen mit überschüssigem  $\text{BaCl}_2$  und direkter Wägung als  $\text{BaCO}_3$  oder nach Umwandlung, als  $\text{BaSO}_4$ . Da das Auswaschen des in den meisten Fällen recht reichlichen  $\text{BaCO}_3$ -Niederschlages aber oft recht langwierig ist, habe ich später auch diesen Weg verlassen und arbeite gegen-wärtig ausschließlich nach einer Differential-methode, welche ich als eigentliches „Natriumperoxyd-Baryt“-Verfahren bezeichnen und in folgendem kurz skizzieren möchte. Man bereitet sich durch Auflösen von 101,67 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (puriss. pro anal.) im Liter eine unbegrenzt haltbare Chlorbaryumlösung deren ein Kubik-zentimeter genau (oder mit nur sehr geringen Abweichungen) 0,005 g Kohlenstoff (nach der

<sup>1)</sup> Der Akademie den Wissenschaften, Budapest, vorgelegt in der Februarsitzung.