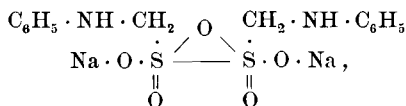
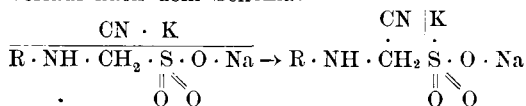


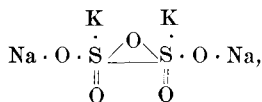
aus den ω -Sulfosäuren darstellbar sind⁵⁾. Betrachtet man die Formel



die u. E. der Monomethylanilin- ω -hydrosulfonsäure, dem Kondensationsprodukt aus Anilin und Formaldehydhydrosulfit, mit großer Wahrscheinlichkeit zukommt, so erkennt man, daß bezügl. der Nitrilbildung die Verhältnisse hier etwas anders liegen als wie bei den ω -Sulfosäuren. Bei diesen ist ein Reaktionsverlauf nach dem Schema:



leicht verständlich, weil einerseits die direkte Bindung des Metalles (im vorliegenden Falle des Kaliums) an den Schwefel bei der üblichen Auffassung von der Konstitution der Sulfite nichts Überraschendes an sich hat, und weil andererseits das in der Reaktion entstehende KNaSO_3 so schwach alkalisch reagiert, daß eine Zersetzung der noch nicht umgesetzten ω -Sulfonsäure durch die sofort zu Beginn der Nitrilbildung vorhandenen Anteile des sogen. „neutralen“ Sulfits nicht zu besorgen ist. Soll aber die Nitrilbildung aus Verbindungen von der Konstitution der ω -Hydrosulfonsäuren vor sich gehen, so würde das zur Voraussetzung haben die (wenn auch nur vorübergehende) Existenzfähigkeit eines Hydrosulfits von der Formel



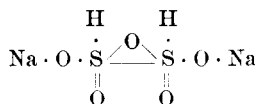
dessen basische Eigenschaften nicht so stark sein dürfen, daß es eine anderweitige Zersetzung der ω -Hydrosulfonsäuren herbeizuführen vermag, ehe das Cyankalium Zeit gefunden hat, die Nitrilbildung zu bewirken.

Unsere Versuche, zunächst mit der Monomethylanilin- ω -hydrosulfonsäure, haben gezeigt, daß die ω -Hydrosulfonsäuren in analoger Weise wie die ω -Sulfosäuren zur Nitrilbildung befähigt sind, und wir sind geneigt, diese Tatsache, wenn auch nicht als Beweis, so doch als eine weitere Stütze unserer Auffassung von der Konstitution der Hydrosulfite anzusehen. Die Ausbeuten an Nitril bei der Einwirkung von 2 Mol. Cyankalium auf 1 Mol. hydrosulfonsaures Salz (beide Komponenten in konz. wässriger Lösung) haben zwar zunächst noch nicht die mittels der ω -Sulfosäuren erzielten erreicht, was vornehmlich wohl auf die oben angedeutete alkalische Reaktion des Kaliumnatriumhydrosulfits zurückzuführen sein dürfte; durch Abänderung der Reaktionsbedingungen wird sich diesem Übelstande jedoch abhelfen lassen.

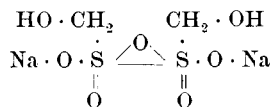
Die Schlußfolgerungen, die wir vorbehalt-

lich weiterer Untersuchungen aus den mitgeteilten Ergebnissen glauben ziehen zu dürfen, sind die folgenden:

Das Natriumhydrosulfit, wie es auf bekanntem Wege, z. B. durch Aussalzen aus seiner wässrigen Lösung erhalten wird, enthält mindestens 1 Mol. Konstitutionswasser, und es kommt ihm, da nach seiner Entstehungsweise aus 2 Mol. Bisulfit eine symmetrische Konfiguration sehr wahrscheinlich ist, die Konstitutionsformel



zu. Darnach besitzt es zwei durch Metalle vertretbare, an Schwefel gebundene Wasserstoffatome, ist also trotz seiner neutralen Reaktion ein „saurer“ Salz. Das normale Salz hat, abgesehen von etwaigem Kristallwasser, die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und reagiert alkalisch. Das Dinatriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kondensiert sich mit Formaldehyd (2 Mol.) zu einem Additionsprodukt, dem eine den oxymethylensulfonsauren Salzen analoge Konstitution zuzuschreiben ist:



Dieses in der Technik als Hydrosulfit NF bezeichnete Additionsprodukt ist Aminem gegenüber zu Kondensationen befähigt. Die dabei entstehenden als ω -Hydrosulfonsäuren zu bezeichnenden Verbindungen stehen in naher Beziehung zu den mittels der oxymethylensulfonsauren Salze erhältlichen ω -Sulfonsäuren. Mit diesen teilen sie die Eigenschaft, daß sie sich durch Behandeln mit Cyaniden in Nitrile von Glycinen überführen lassen, die mit den aus ω -Sulfonsäuren entstehenden Nitrilen identisch sind. Was die Hydrosulfite der alkalischen Erden (z. B. des Calciums) und der Schwermetalle (z. B. des Zinks) anlangt, so ist anzunehmen, daß ihre Konstitution dem Typus des Natriumsalzes $\text{Me}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ entspricht; dagegen dürfte auf Grund analoger Fälle die Vermutung gerechtfertigt sein, daß zwar die alkalischen Erden, nicht aber alle Schwermetalle normale Salze vom Typus $\text{Me}_4\text{S}_2\text{O}_5$ zu bilden vermögen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, im August 1904.

Berichtigung.

✓ Von Prof. Dr. W. Fahrion.

Herr Prof. Dr. Kreis macht mich in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, daß bei der Stearinsäurebestimmung nach Kreis und Hafner¹⁾ nicht ein 94,4 volumenprozentiger Me-

¹⁾ Vgl. meinen Jahresbericht: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1903, diese Z. 1904, 867. Derselbe Irrtum findet sich übrigens auch im Benedikt-Ulzer, S. 228.

⁵⁾ vgl. Bucherer, Z. f. Farben- u. Textilchem., 1902, Heft 3. Berl. Berichte 37, 2825.

thylalkohol, sondern ein ebensolcher Äthylalkohol angewendet wird. Die Autoren der Originalmethode, Hehner und Mitchell²⁾, benutzten zwar teilweise „Methylalkohol“ oder „Alkoholmethylated“, verstanden aber hierunter einen mit 10% rohem Holzgeist denaturierten Äthylalkohol.

Phosphorbestimmung in Caliumcarbid.

Von Ingenieur H.J. LIDHOLM.

(Eingeg. d. 23./6. 1904.)

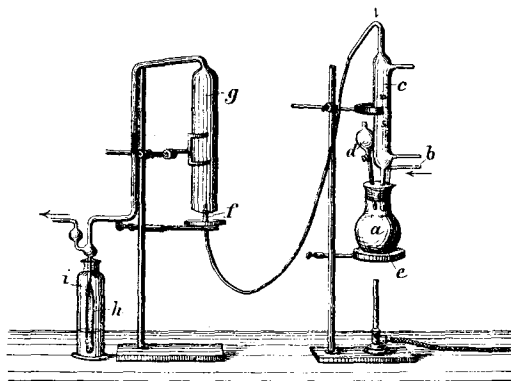
Bisher war es üblich, die Verunreinigungen des Carbids nach den Verunreinigungen des Acetylens zu beurteilen, das daraus mit Wasser erhalten wird. So z. B. bestimmten Lunge und Cedercreutz¹⁾, den Phosphor in dem aus der Carbidprobe im Tropfapparat entwickelten Acetylen durch Oxydation mit Hypochlorit und Fällung der Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise. Eitner und Keppeler²⁾ wiesen dann nach, daß diese Methode ungenaue Werte gibt, weil das Acetylen organische phosphorhaltige Verbindungen enthält, die von Hypochlorit nicht oxydiert werden. Sie verbrennen daher das Acetylen und fangen die Verbrennungsprodukte auf. Dieselbe Arbeitsweise befolgt auch Caro³⁾. Die Verbrennungsmethode gibt zwar den Phosphorgehalt des Acetylens genau an, aber für die Bestimmung des Phosphors des Carbids ist sie nicht ohne weiteres verwendbar. Man kann nämlich nicht mit Wasser oder wässrigen Salzlösungen Acetylen aus Carbid so regelmäßig entwickeln, daß ein Brenner mit dem Gas ohne Druckregler gespeist werden kann. Die Verwendung eines Reglers oder einer Gasglocke macht aber das Verfahren unsicher, weil die Sperrflüssigkeit die Verunreinigungen teilweise löst, wenn man nicht Quecksilber verwendet, was indessen wieder Unannehmlichkeiten mit sich bringt. Gall hat dafür auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903 eine andere Methode vorgeschlagen. Er schmilzt das Carbid mit Salpeter, um den Phosphidphosphor in Phosphorsäure überzuführen. Nach Lösen der Schmelze wird die Phosphorsäure mit Molybdänflüssigkeit gefällt und in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Da ich in die Lage kam, den Phosphor des Carbids zu bestimmen, probierte ich die Gall'sche Methode. Es zeigte sich aber, daß der ganze Inhalt durch eine mächtige Kohlensäureentwicklung aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Diesem Übelstand wurde zwar durch Verwendung von sehr großen Tiegeln abgeholfen, nun zeigte sich aber, daß es nicht möglich war, gepulvertes Carbid mit Salpeter vollständig zu zersetzen. Die Schmelze entwickelte nämlich bei Behandlung mit Wasser bedeutende Mengen Acetylen. Daraus mußte geschlossen werden,

daß ein Teil des Carbids und somit auch der Phosphorverbindungen vom Salpeter nicht angegriffen waren. Langandauerndes Glühen unter erneuertem Zusatz von Salpeter half nichts.

Als dann kam ich auf den Gedanken, Acetylen aus dem Carbid unter Zuhilfe von Alkohol so langsam zu entwickeln, daß ein Brenner mit dem Gas gespeist werden könnte. Die letzten Spuren von Acetylen und phosphorhaltigen Verbindungen sollten schließlich mit Wasserstoff aus der Flüssigkeit ausgetrieben werden.

Zur Durchführung des Verfahrens benutze ich den aus der Figur ersichtlichen Apparat. a ist ein Kolben von etwa 500 ccm Inhalt und mit 50 mm weitem Halse, dessen dreifach durchbohrter Stopfen das Wasserstoffzuleitungsrohr b, den Rückflußkühler c und den Tropftrichter d trägt. Das Rohr b wird etwas umgebogen, so daß ein Tiegel e auf dem Boden des Kolbens stehen kann. Der Rückflußkühler steht mittels eines Gummischlauches oder Glasrohres in Verbindung mit einem einfachen Brenner f, der aus einem Metallrohre mit so feiner Ausflußöffnung besteht, daß die Acetylenflamme nicht rußt.



Der von mir benutzte Brenner war die Düse eines kleinen Acetylenbunsenbrenners. Über dem Brenner befindet sich ein unten offener, 32 cm langer und 5 cm weiter Glaszylinder g, der sich oben in einem ca. 5 mm weiten Glasrohre fortsetzt. Dieses Rohr steht mit dem bis zum Boden führenden, innerhalb der Flasche erweiterten und unten mit mehreren Löchern versehenen Rohre h der Waschflasche i in Verbindung, deren anderes Rohr zu einer kräftigen Wasserstrahlpumpe führt.

Die Analyse wird in folgender Weise ausgeführt. Von der gepulverten Carbidprobe werden etwa 10 g in einem Tiegel abgewogen. Letzterer wird dann auf den Boden des Kolbens a gesetzt; der Apparat wird zusammengesetzt, wie die Figur es zeigt. Dann wird durch das Rohr b Wasserstoff geleitet, und wenn die Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, der Wasserstoff angezündet und zugleich die Wasserstrahlpumpe in Tätigkeit gesetzt. Nachdem der Kühler angestellt ist, werden aus dem Trichter d etwa 30 ccm wasserfreien Alkohols in den Kolben tropfenweise eingetragen und darauf vorsichtig ca. ebensoviel Wasser. Das Carbid zersetzt sich nun, und das entwickelte Acetylen

²⁾ J. Am. chem. Soc. 1897, 32.

¹⁾ Diese Z. 1897, 650.

²⁾ J. Gasbel. u. Wasserversorg. 1901, 549.

³⁾ Handb. f. Acetylen, Braunschweig 1904, 243.