

stoffe sind diejenigen der Acetyl- und Trichloracetyl-einerseits, der Mono- und Dichlorverbindung anderseits sehr ähnlich gebaut. Während bei ersterer Gruppe der Streifen bei $641 \mu\mu$ schwach erscheint, steigert sich seine Intensität beim Übergang zur andern Gruppe bis zum Hauptstreifen. Diese Erscheinung findet wohl ihre Erklärung darin, daß chemisch ähnliche Verbindungen ähnliche Absorptionsspektren geben¹⁵⁾.



I und IV zeigen ihre Ähnlichkeit in der Sättigung der drei Valenzen des Methankohlenstoffs mit dem gleichen Element: Wasserstoff oder Chlor, während bei II und III Heterosubstitutionen vorliegen.

Einführung von Chlor hat hier keinen wesentlichen Einfluß auf die Alkali- und Säureempfindlichkeit. Über die Lichtechtheit kann nur berichtet werden, daß die Chlorprodukte eher etwas unechter (und auch farbschwächer) sind.

Zum Schluß möchte ich noch die Wirkung einiger Substituenten in der Aminogruppe der J-Säure beleuchten. Es kommen in Frage: der Acetyl- und Benzoylrest, ferner die Harnstoffkonfiguration.

Kupplungskomponente	Diazokomponente			
	Aminoazobenzol-p-monosulfosäure	Sulfanilsäure-Kresidin	Metanilsäure-Kresidin	Aminoazobenzol

Lage des Hauptstreifens (in H ₂ O):				
J-Säure	501	536	534	498
Acetyl-J-Säure	502	538	535	486
Benzoyl-J-Säure	507	544	542	493
J-Säureharnstoff	525	571	560	498
			(korrig. 500)	

Verschiebung des Hauptstreifens:				
Beim Übergang von				
J-Säure	+ 1	+ 2	+ 1	- 12
zu Acetyl-J-Säure	+ 6	+ 8	+ 8	- 5
zu Benzoyl-J-Säure	+ 24	+ 35	+ 26	0
			(korrig. + 2)	

Während der Acetylrest nur geringe positive Wirkung ausübt, zeigt die Benzoylgruppe einen kräftigen Einfluß, welcher jedoch durch die Harnstoffverbindung um etwa das Drei- bis Vierfache übertrroffen wird. Abweichendes Verhalten zeigen die wässrigen Lösungen der Aminoazobenzolreihe, welche negative Verschiebung aufweisen.

Zum Vergleich folgen noch einige γ -Säurefarbstoffe, welche den entsprechenden J-Säureprodukten isomer sind:

Kupplungskomponenten	Diazokomponente	Differenz
	Aminoazobenzol-p-monosulfosäure	
Acetyl-J-Säure	502	
Acetyl- γ -Säure	520	+ 18
Benzoyl-J-Säure	507	
Benzoyl- γ -Säure	521	+ 14

Die γ -Säurefarbstoffe sind blauer wie die entsprechenden J-Säureprodukte. Die Erklärung hierfür mag darin gefunden werden, daß bei den γ -Säureverbindungen die auxochrome Aminogruppe der chromophoren Azogruppe etwas näher steht.

Schlussbetrachtung.

Der Einfluß der Methylgruppe im Benzolkern bei Azofarbstoffen (vom Typ. Benzolichtrot 8BL) auf die Farbe, ist stark von deren Stellung im Molekül abhängig.

Meistens wird positive Farbänderung bei Einführung dieser Gruppe bewirkt, in gewissen Stellungen aber tritt auch negative Verschiebung auf.

Durch Häufung von Methylgruppen wird die Alkalictheit verbessert, die Lichtechtheit nimmt ebenfalls um weniges zu.

Die Einführung der Sulfogruppe bewirkt meistens positive Farbänderung; wie an zwei Beispielen beobachtet, kann diese Gruppe auch negativ verschieben. Die Farbstoffe aus Aminoazobenzol und dessen Sulfosäuren zeigen deutlich, daß die Sulfogruppe hier durch ihren Eintritt in das Molekül die Lichtechtheit erhöht.

Sulfanilsäurefarbstoffe sind echter wie diejenigen aus Metanilsäure.

Bei der Kombination der J-Säurefarbstoffe und deren acylierten Verbindungen mit Aminoazobenzodisulfosäure wurde beobachtet, daß in alkalischer Lösung neben o-Kupplung der Diazorest auch in p-Stellung zum Hydroxyl eintritt. Es entstehen Farbstoffgemische.

Die Methoxylgruppe verschiebt die Farbe stark in positivem Sinne. Durch ihre Einführung wird die Lichtechtheit bedeutend vermindert.

Substitution im „externen“ Acylrest der J-Säure bewirkt keine wesentliche Farbänderung. Sogar Amino- und Nitrogruppen zeigen als Substituenten diese Erscheinung. [A. 24].

Quantitative Bestimmung organisch gebundenen Halogens.

Von M. BUSCH.

(Eingeg. 2.5. 1925.)

Die von Busch und Stöve¹⁾ vor einigen Jahren ausgearbeitete Methode der quantitativen Halogenbestimmung in organischen Verbindungen durch katalytische Reduktion mittels Palladium erwies sich bei späteren Versuchen als nicht zuverlässig, ja es zeigte sich, daß aus Verbindungen wie Chlor- und Brombenzol, die im hiesigen Institut häufig als Übungsaufgabe mit durchweg gutem Erfolge analysiert worden waren, nur mehr Bruchteile des Halogens herausgenommen wurden. Die Vermutung, daß der seinerzeit in größerer Menge hergestellte Katalysator, palladiniertes Calciumcarbonat, durch Altern gelitten, erwies sich als irrig, auch frisch hergestellte Präparate zeigten sich kaum wirksamer; der träge Verlauf der Reaktion gab sich äußerlich schon daran zu erkennen, daß beim Zuleiten von Wasserstoff die Reduktion des auf dem Träger niedergeschlagenen Palladiumhydroxyds zum Metall ungewöhnlich lange Zeit erforderte. Es ist bisher nicht gelungen, einen sicheren Anhaltspunkt für das Nachlassen der Aktivität des Katalysators zu gewinnen. Bei neuerdings von Dr. R. Knoll aufgenommenen Versuchen konnte zunächst festgestellt werden, daß der Grund für das Versagen des Katalysators nicht etwa in mangelnder Reinheit des Wasserstoffs zu suchen ist. Durch Animpfen des frisch hergestellten Katalysators mit einer Spur bereits mittels Hydrazin reduzierten palladierten Calciumcarbonates konnte die Eliminierung z.B.

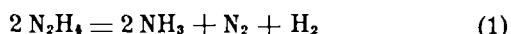
¹⁵⁾ Derselbe, l. c., S. 45.

1) B. 49, 1063.

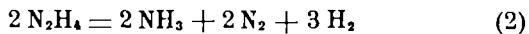
des Broms aus Brombenzol wieder glatt zu Ende geführt werden, allerdings war längeres Schütteln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasserstoff (3 Std.) erforderlich, auch zeigte sich deutlich der ungünstige Einfluß niedriger Temperatur auf den zeitlichen Verlauf des Prozesses.

Im Hinblick auf die Tatsache, daß die katalytische Hydrierung seinerzeit in gewissen, wenn auch ganz vereinzelten Fällen²⁾ nicht zum Ziel geführt und bei analytischen Methoden unbedingte Zuverlässigkeit die erste Bedingung ist, hatte ich mich schon vor den oben mitgeteilten ungünstigen Erfahrungen nach einem energischer wirkenden Hydrierungsverfahren umgesehen. Hier hat nun der Gedanke, bei der katalytischen Hydrierung naszierenden Wasserstoff heranzuziehen, sich vortrefflich bewährt, und ich konnte bereits vor einigen Jahren auf Grund einer Reihe von Versuchen berichten³⁾, daß bei der durch Palladium herbeigeführten K a t a l y s e d e s H y d r a z i n s der entbundene Wasserstoff sich durch so energische Wirkung auszeichnetet, daß die Hydrierung der geprüften Halogenverbindungen überraschend schnell und glatt verläuft.

Die k a t a l y t i c h e Z e r s e t z u n g d e s H y d r a z i n s soll sich nach Tanatar⁴⁾ durch Platin bei Gegenwart von Bariumhydroxyd nach



und bei Anwesenheit von Natronlauge nach



vollziehen, wohingegen Gutbier und Ne undlinger⁵⁾ fanden, daß die Zerlegung durch Platinmohr im Sinne der Gleichung



stattfindet. Auf Grund der eingehenden Untersuchung neigt Gutbier der Ansicht zu, daß primär der Zerfall nach



erfolge und dann das noch vorhandene Hydrazin durch den Wasserstoff zu Ammoniak reduziert werde. Da mit steigender Konzentration an Hydroxylion die Menge des Wasserstoffs im Reaktionsprodukt wächst, so nimmt Gutbier an, daß hier durch Zurückdrängung der Dissoziation mehr und mehr Hydrazin in molekularer Form in der Lösung entsteht, dieses aber Wasserstoff nicht aufnimmt, sondern glatt nach (4) zerlegt wird.

Im Verein mit Dr. M. Staritz, der die analytische Untersuchung mit Umsicht und großem Geschick durchgeführt hat, konnte ich nun feststellen, daß in alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von palladiertem Calciumcarbonat die Katalyse des Hydrazins vorzugsweise nach (4) verläuft; gemessen an der Menge des gebildeten Ammoniaks werden hier etwa 90 % des Hydrazins in dieser Weise zerlegt. Durch Zusatz von Alkali-hydroxyd geht die Bildung von Ammoniak weiter zurück, und bereits bei 1 Mol Kaliumhydroxyd kommt sie praktisch nicht mehr in Betracht. Dieser Befund steht mit den Beobachtungen Gutbiers beim Platin also ganz im Einklang. In Alkohol und vollends in alkoholischem Kali muß die Dissoziation des Hydrazins eine sehr geringe sein, das Hydrazin also nach (4) zerlegt werden, und dieser Verlauf des Prozesses erscheint für Hydrierungszwecke naturgemäß als der vorteilhafteste; so ergibt sich eine un-

gezwungene Erklärung, daß die in unserem Falle bei der Hydrierung behufs Lösung der Substanz und Neutralisierung des entstehenden Halogenwasserstoffes erforderlichen Bedingungen für die Bildung von naszierendem Wasserstoff zugleich die günstigsten sind. — Platin und Nickel erwiesen sich für die Hydrierung mittels Hydrazin in alkalischer Lösung als ungeeignet, der Prozeß konnte meist auch nicht annähernd zu Ende geführt werden. Nickel-katalysator, nach Kelber⁶⁾ bereitet, wirkte noch am besten; bei Anwendung von 3 g Nickel konnte aus 0,2 g Brombenzol das Halogen quantitativ eliminiert werden, während dieser Katalysator bei Chlorbenzol bereits versagte. Die genannten Metalle sind einerseits gegenüber dem Palladium — zum Teil sicherlich infolge der nicht so feinen Verteilung — weniger aktiv, anderseits konnte auch festgestellt werden, daß in ihrer Gegenwart mit zunehmender Konzentration von Hydroxylion die Bildung von Ammoniak bei der Zerlegung des Hydrazins zwar herabgesetzt, aber nicht aufgehoben wird, die Katalyse des Diamids hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung also weniger günstig verläuft.

Auf Grund eingehender Versuche über die Zeit, die erforderlichen Mengen Katalysator, Hydrazin und Alkali hat sich nun das unten angegebene Verfahren zur quantitativen Halogenbestimmung herausgebildet. Mannigfach variierte Versuche mit Brombenzol ließen zunächst erkennen, wie energisch die Hydrierung bei unserem Verfahren verläuft. Mit 0,5 g palladiertem Calciumcarbonat (1 %ig) waren aus 0,2 g Brombenzol bei einer Siededauer von 2 Minuten bereits 80 % des Halogens abgelöst, nach 5 Minuten war der Prozeß quantitativ beendet. Die Reduktionswirkung steigt mit der Menge des Katalysators; 2 g erwiesen sich als ausreichend auch bei sehr fest gebundenem Halogen, nur in einem Falle waren 3 g zur vollkommenen Abspaltung des Halogens erforderlich. Um den Sicherheitsfaktor einzubeziehen, haben wir die letztgenannte Menge in die allgemeine Vorschrift aufgenommen. Ein Nachlassen der Aktivität des Katalysators haben wir nie beobachtet, auch nicht bei Präparaten, die mehrere Jahre in einer Pulverflasche aufbewahrt worden waren.

Hinsichtlich des Palladiumträgers sei bemerkt, daß wir einen Unterschied zwischen Calciumcarbonat und Bariumsulfat nicht beobachten konnten; Kieselgur ist aus naheliegendem Grunde hier unbrauchbar. Die Menge des Hydrazins ist so bemessen, daß sie auch dann ausreicht, wenn die zu untersuchende Verbindung sehr viel Wasserstoff verbraucht, wie z. B. Polynitroverbindungen.

Der Zusatz von Kaliumhydroxyd dient einerseits natürlich zur Neutralisation des entstehenden Halogenwasserstoffs, anderseits wurde die Konzentration so gewählt, daß, wie oben erörtert, Hydrazin vollkommen in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Der Einfluß der Konzentration an Hydroxylion trat bei folgendem einfachen Versuch deutlich in Erscheinung; 0,25 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol mit 0,25 g palladiertem Calciumcarbonat genügten nicht mehr, um 0,2 g Brombenzol bei einstündigem Sieden restlos vom Halogen zu befreien, wohl aber 0,5 g Kaliumhydroxyd unter den gleichen Bedingungen, und zwar schon innerhalb 30 Minuten. Unbedingt erforderlich ist die Verwendung von reinem, frisch bereitetem alkoholischem Kali; enthält die Lösung Kaliumcarbonat, so legt sich dieses schmierig an den Katalysator und beeinträchtigt seine Wirksamkeit.

Weiterhin sei noch betont, daß bei der gravimetrischen Bestimmung des Halogens nicht der N e u b a u e r - Platintiegel, sondern der G o o c h - Tiegel zu verwenden

²⁾ Es wurde seinerzeit nur eine einzige Verbindung gefunden, aus der sich das Halogen nicht restlos herausnehmen ließ; vgl. Busch u. Stöve, S. 1067.

³⁾ Z. ang. Ch. 31, 232 [1918].

⁴⁾ Z. phys. Ch. 41, 37 [1902].

⁵⁾ Z. phys. Ch. 84, 203 ff. [1913].

⁶⁾ B. 50, 305.

ist. Wenn nämlich nach der Fällung des Halogensilbers die noch unzersetztes Hydrazin und überschüssiges Silber enthaltende Reaktionsflüssigkeit mit dem Platintiegel in Berührung kommt, so wird namentlich an rauen Stellen Silber auf dem Platin niedergeschlagen und man bekommt unter Umständen ganz erheblich zu hohe Werte für Halogenen. Der Silberbeschlag, mit bloßem Auge meist kaum wahrnehmbar, entsteht durch die reduzierende Wirkung des Hydrazins, die ihrerseits wieder durch die katalytische des Platins hervorgerufen wird.

Die praktische Ausführung der Halogenbestimmung gestaltet sich nun folgendermaßen:

0,1–0,2 g Substanz werden in einem Kochkolben von etwa 150 ccm Inhalt in 30–50 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm eines 10%igen reinen, farblosen alkoholischen Kalis hinzugegeben und 3 g palladiertes Calciumcarbonat (1%ig) eingetragen⁷⁾; dann fügt man 10 Tropfen Hydrazinhydrat hinzu und erhitzt die Flüssigkeit am Rückflußküller auf dem Wasserbad 30 Minuten zum Sieden. Nunmehr filtriert man den Katalysator ab, wäscht ihn mit etwas Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaktion aus und dampft aus dem Filtrat den Alkohol zum größten Teil ab. Ist das Reduktionsprodukt der angewandten Halogenverbindung in Wasser unlöslich, so wird es nach dem Eindampfen der Lösung, sonderlich beim Abkühlen zur Abscheidung kommen; es wird entfernt, die eventuell auf 100–150 ccm verdünnte Lösung mit Salpetersäure stark angesäuert⁸⁾ und nunmehr das Halogen in bekannter Weise bestimmt. Wählt man die gravimetrische Methode, so ist der Gooch-Tiegel (nicht Neubauer-Tiegel) zu verwenden, das Halogensilber eventuell mit heißem Alkohol, dann mit Wasser auszuwaschen.

Wie diese Vorschrift ohne weiteres erkennen läßt, ist die neue Methode so leicht und schnell zu handhaben, daß sie in dieser Beziehung zweifellos alle bisher bekannten übertrifft, leider hat sie auch ihre Mängel, scheinbare und wirkliche. Zu den scheinbaren Mängeln rechne ich die Verwendung des kostbaren Palladiums. Da für jeden Versuch aber nur 3 mg erforderlich sind, der Katalysator außerdem zwei- bis dreimal verwandt⁹⁾ und schließlich das Edelmetall auf einfacherem Wege fast restlos wiedergewonnen werden kann, so verursacht eine Analyse jedenfalls weit weniger Kosten wie bei Methoden, die mit mehr oder weniger hohem Gasverbrauch und teuren Glasrohren arbeiten. Mißlicher ist schon der Umstand, daß die zu analysierende Verbindung eine entsprechende Löslichkeit in siedendem Alkohol besitzen muß, worüber man sich natürlich zunächst unterrichten wird. Übrigens können auch wässriger Alkohol, Methylalkohol wie Wasser gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Ein wirklicher Mangel der neuen Methode, den sie freilich mit allen katalytischen Verfahren teilt, liegt in der Empfindlichkeit des Katalysators gegen „Gift“e. Als Katalysatorgifte kommen, wie durch Untersuchungen von Bredig, Paal u. a. lange bekannt ist¹⁰⁾, in Betracht:

7) Für die Bereitung des Katalysators schlemmt man 50 g frisch gefülltes, reines Calciumcarbonat in Wasser auf, tropft eine Lösung von 0,85 g Palladiumchlorür ein und erwärmt die Flüssigkeit unter öfterem Durchschütteln gelinde auf dem Wasserbad, bis die überstehende Lösung vollkommen farblos geworden. Das durch Palladiumhydroxyd nunmehr hell bräunlich gelb gefärbte Carbonat wird auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und kann in reiner Atmosphäre oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden.

8) Ist das organische Reduktionsprodukt eine Säure, so wird diese je nach Löslichkeit jetzt zur Abscheidung kommen.

9) Sofern man ihn gut auswässt und an der Luft trocknen läßt; vgl. in dieser Beziehung Purgotti & Zanichelli, C. 1904, I, 985.

10) Vgl. übrigens Bartsch (Inaug.-Diss. Leipzig 1917), der merkwürdigerweise die Giftwirkung bestreitet.

Schwefelwasserstoff, Arsen, Phosphor, Cyanwasserstoff und Quecksilber — und zwar fanden wir, daß der von uns verwendete Katalysator gegen Schwefelwasserstoff und Blausäure am empfindlichsten ist. Bei Gegenwart von 0,0005 g KCN oder 0,0001 g Thiocarbanilid, das bei dem Hydrierungsprozeß Schwefelwasserstoff abgibt, wird unter den oben bezeichneten Bedingungen die Wirkung schon ganz wesentlich herabgesetzt, und der Katalysator erwies sich bei nochmaligem Gebrauch als vollkommen inaktiv.

Verbindungen, die Schwefel, Phosphor, Arsen oder Quecksilber enthalten, scheiden für die katalytische Hydrierung also von vornherein aus.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die katalytische Hydrierungsmethode auch insofern einen Vorzug hat, als man bei kostbaren Substanzen das Hydrierungsprodukt eventuell isolieren kann. Wie demnächst gezeigt werden wird, läßt sich die katalytische Hydrierung mittels Hydrazin präparativ verwerten.

Die neue Methode der Halogenbestimmung ist seit 6 Jahren im hiesigen Institut in Gebrauch und hat bisher in keinem Falle versagt. In der folgenden Tabelle sind

Verbindung	Formel	Berechnet		Gefunden Proz.	Bemerkungen
		Br Proz.	Cl Proz.		
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	50,91 Br	50,81	mit 0,5 g Katalysator in 5'	
	"	50,91 Br	50,82	mit 0,5 g Katalysator in 30'	
	"	50,91 Br	50,63	mit 1,5 g Katalysator, der schon zweimal benutzt	
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	31,54 Cl	31,26		
	"	31,54 Cl	31,41		
Jodoform	CHJ ₃	46,87 J	46,89		
Monochloraceton . .	C ₃ H ₅ OCl	38,34 Cl	38,24		
Monobromessigsäure .	C ₂ H ₃ O ₂ Br	57,56 Br	57,83		
Trichloressigsäure .	C ₂ HO ₂ Cl ₃	65,11 Cl	65,11		
Methyl-dichlormethyl-cyclohexadienon (Auwers' o-Keton) ¹¹⁾ .	C ₆ H ₅ OCl ₂	37,17 Cl	37,16	Halogen sehr fest gebunden	
Methyl-dichlormethyl-cyclohexadienon (Auwers' o-Keton) . .	"	37,17 Cl	37,02	Kat. schon einmal benutzt	
Methyl-dichlormethyl-cyclohexadienon (Auwers' p-Keton) . .	"	37,17 Cl	36,71		
o-Nitrobenzylchlorid .	C ₇ H ₆ O ₂ NCl	20,66 Cl	20,79		
o-Chlornitrobenzol .	C ₆ H ₄ O ₂ NCl	22,52 Cl	22,37		
o-Nitrobenzyl-p-chlor-anilin	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl	18,52 Cl	18,29		
o-Nitrobenzyl p-bromo-anilin	C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br	26,02 Br	25,70		
o-Nitrobenzyl-p-bromo-phenylnitrosamin .	C ₁₃ H ₁₀ O ₃ N ₂ Br	23,78 Br	23,30	schwer hydrierbar	
Benzhydroläther des p-Chlor-m-Kresol . . .	C ₂₀ H ₁₇ OCl	11,49 Cl	11,34		
p-Chlor-m-methyl-phenoxy malonsäure-diäthylester . . .	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ Cl	11,80 Cl	11,38		
p-Chlorbenzaldehyd .	C ₇ H ₅ OCl	25,18 Cl	25,09		

die Ergebnisse einer Reihe von Analysen zusammengestellt, die die allgemeine Anwendbarkeit mit der oben bezeichneten Einschränkung dartun.

[A. 71.]

Ergänzung

zu dem Aufsatz: „Über die Flüchtigkeit des Bakelits“ von von Heyden und Type, Seite 421:

Die sog. „Bakelitstalaktiten“ und anderwärts aufgefundenen Produkte haben sich inzwischen zwar als bakelithähnlich, aber nicht als eigentliches Bakelit erwiesen. Es dürfte sich also

¹¹⁾ B. 35, 465; Ann. 401, 311.