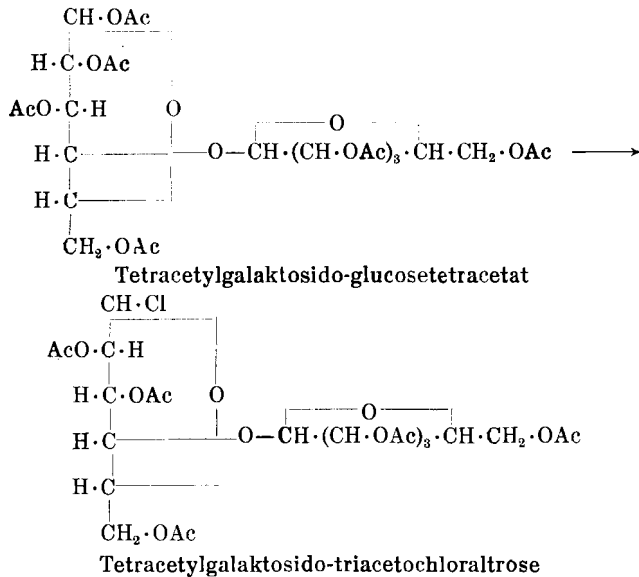


und Kunz¹²⁰⁾ bei der Chlorierung von Octacetyl-milchzucker in Chloroformlösung mittels Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid neben dem erwarteten Acetochlormilchzucker einen anderen Körper, in dem zunächst eine neue Modifikation des Acetochlormilchzuckers erblickt wurde. Es zeigte sich nun¹²¹⁾, daß dieser Körper beim Austausch des Chlors gegen Acetyl Octaacetate gibt, die mit den entsprechenden Milchzuckerderivaten nicht mehr identisch sind und bei der Verseifung ein neues Disaccharid liefern; diese „Neolactose“ wurde als Galaktosidoaltrose erkannt. Es handelt sich also um eine sterische Umlagerung, die kaum



als Waldensche Umkehrung aufgefaßt werden kann, da sie an Asymmetriezentren stattfindet, die an der Reaktion nicht beteiligt sind. Die Neolactose entsteht auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid allein auf Octacetylmilchzucker oder auch auf Acetochlormilchzucker; hier erfolgt die Konfigurationsänderung scheinbar ohne jede chemische Umsetzung. In ganz analoger Weise liefert Cellobioseacetat, das freilich mit dem Milchzuckeracetat strukturell völlig übereinstimmt, unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid das Acetochlorid einer „Celtrobiose“, die noch nicht näher definiert worden ist¹²²⁾. Auffallenderweise gelang es aber nicht, unter denselben Bedingungen eine Umwandlung der Glucose nachzuweisen; es scheint also ein rätselhafter Einfluß des in die 4-Stellung eingeführten substituierenden Zuckerrestes zu bestehen. Die Tragweite dieser erstaunlichen Befunde kann in diesem Augenblicke noch nicht ermessen werden. [A. 209.]

Berichtigung.

In dem Anfang des vorstehenden Aufsatzes (Heft 39) muß es auf Seite 1146, rechte Spalte, Zeile 35 von oben statt α -Methylglykosid richtig heißen α -Methyllyxosid.

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die Bestimmung des Anthracens nach der Rütgersmethode.

Von Dr. J. SIELISCH, Berlin.
(Eingeg. 27. August 1926.)

1. Mitteilung.

Als natürliche Folge der Bedeutung, die in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts das Anthra-

chinon und somit das Anthracen in der Entwicklung der Farbstoffchemie gewann, erwuchs die Notwendigkeit, das Anthracen im Rohanthracen, das den Farbstofffabriken von den Erzeugern zugeführt wurde, mit möglicher Genauigkeit zu bestimmen. Anfangs suchte man das Anthracen auf Grund seiner geringeren Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln von seinen Begleitstoffen zu trennen und so zu bestimmen, doch waren die Ergebnisse wenig zufriedenstellend. Die Bestimmung des Anthracens, wie sie heute allgemein erfolgt, geht auf die Untersuchungen von Luck zurück.

Im Jahre 1873 veröffentlichte Luck¹⁾ die erste Fassung seiner Bestimmungsmethode, nach der das Anthracen mit Chromsäure in Eisessiglösung zu Anthrachinon oxydiert und als solches gewogen wird. Dieser große Fortschritt führte zur sofortigen Aufnahme in die Praxis. Auf die dann folgenden Einwendungen von Versmann²⁾, daß die Werte durch unvollständige Oxydation der Begleitstoffe leicht zu hoch ausfallen, erwidert Luck³⁾, daß dies bei ausreichender Oxydation nicht zutrifft, doch erweitert er sein Verfahren dahin, daß das Anthrachinon noch mit alkalischem Permanganat nachbehandelt wird, wobei vollständige Oxydation der Begleitstoffe einträte. Schließlich ging er noch einen Schritt weiter und unterwarf das Oxydationsprodukt zur Entfernung der Begleitstoffe der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, der das Anthrachinon widersteht, und schuf so die Luck'sche Methode⁴⁾ der Anthracenbestimmung oder, wie sie auch benannt wird, die Höchster Anthracenprobe. Diese Methode setzte sich in der Praxis zu einer Standardmethode durch, und spätere Vorschläge von Basset⁵⁾, das Anthrachinon mit Salpetersäure nachzubehandeln, blieben unberücksichtigt. Die Höchster Probe kann im nächsten Jahre auf ihre 50 jährige Wirksamkeit zurückblicken und hat unzweifelhaft in dieser Zeit sowohl der Technik wie der Wissenschaft unschätzbare Dienste geleistet. Für keinen anderen Kohlenwasserstoff ist ein Verfahren mit einer derartigen Genauigkeit bekannt geworden.

Immerhin bleibt nach Post⁶⁾ die Höchster Anthracenprobe „stets eine delikate Operation“. Auch sie hat ihre Mängel. Ihre Ausführungsform im einzelnen muß als bekannt vorausgesetzt werden; das zugrunde liegende Prinzip ist folgendes: Das Anthracen wird mit Chromsäurelösung oxydiert, die dann noch vorhandenen Begleitstoffe werden mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert, das Anthrachinon wird mit Wasser gefällt, herausgearbeitet, gewogen und dann fortsublimiert, um den Aschegehalt berücksichtigen zu können.

Als besonderer Nachteil, der heute mehr denn je ins Gewicht fällt und das Verfahren kostspielig gestaltet, muß die lange Arbeitszeit, sie beträgt drei Tage, hervorgehoben werden. Die Genauigkeit erleidet eine Einbuße dadurch, daß unter den Bedingungen der Methode das Anthrachinon eine nicht unbeträchtliche Überoxydation erleidet, wodurch der Gehalt zu gering gefunden wird. Ein weiterer Nachteil ist, daß das Anthrachinon im Laufe der Bestimmung keiner Filtration unterworfen werden kann, wodurch Verunreinigungen, Staub, Asche usw. dem Anthrachinon beige-

¹⁾ Z. anal. Ch. 12, 347; B. 6, 1347 [1873].

²⁾ Chem. News 30, 203 ff.; Jahresb. 1874, 1014.

³⁾ Z. anal. Ch. 13, 251; Jahresb. 1874, 1014.

⁴⁾ Z. anal. Ch. 16, 61 [1877].

⁵⁾ Chem. News 71, 202; 73, 178; B. 28. R. 938; 29. R. 1165.

⁶⁾ Post's Chem. Techn. Analyse II, 1074 (3. Aufl.).

¹²⁰⁾ Hudson u. Kunz, Am. Soc. 47, 2052 [1925].

¹²¹⁾ Kunz u. Hudson, Am. Soc. 48, 1978 [1926].

¹²²⁾ Hudson, Am. Soc. 48, 2002 [1926].

menget bleiben, so daß es zum Schluß fortsublimiert werden muß und dadurch als Substanz verlorengeht.

Ich unterzog den gesamten Fragenkomplex einer eingehenden Untersuchung. Es ergab sich, daß die Oxydation wesentlich eingeschränkt werden konnte, wodurch Zeit erspart wird, und die Überoxydation bis auf Bruchteile eines Prozentes herabgesetzt werden konnte. Weiter ergab sich, daß auch die zeitraubende Sulfurierung fallen gelassen werden kann, da durch die in eine kurze Ausführungsform gebrachte Reduktion des Anthrachinons zum Anthrahydrochinon die quantitative Trennung von den Begleitkörpern ermöglicht wird. Erschien es anfangs gewagt, mit einer so luftempfindlichen Substanz, wie das Anthrahydrochinon ohne Luftabschluß quantitativ arbeiten zu wollen, so zeigte sich dennoch, daß es ohne komplizierte Apparatur, ohne Luftabschluß, statt dessen einfach durch Wiederholung der Reduktion, gelingt, das Anthrachinon quantitativ als Anthrahydrochinon zu filtrieren.

Somit waren die Grundlagen zu einer neuen Bestimmungsmethode des Anthracens gegeben, deren Prinzip sich in Kürze dahin zusammenfassen läßt: Das Anthracen wird im Gegensatz zur Höchster Probe einer stark eingeschränkten Oxydation unterworfen, das gebildete Anthrachinon wird durch alkalische Reduktion mit Natriumhydrosulfit als Natriumsalz des Anthrahydrochinons in Lösung gebracht, filtriert, wieder zu Anthrachinon oxydiert und als solches gewogen.

Im einzelnen gestaltet sich die Ausführung wie folgt:

1 g Substanz wird in einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt, zweckmäßig aus Pyrexglas, mit 45 ccm Eisessig zum Sieden gebracht, und nach erfolgter Lösung wird mit Hilfe eines zylindrischen, graduerten Tropftrichters durch ein auf den Kolben aufgesetztes, etwa 75 cm langes Kühlrohr zu der lebhaft siedenden Lösung soviel einer Oxydationslösung aus 15 g kristallisierter Chromsäure, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 ccm in der Minute zugetropft, bis die anfangs grüne Lösung einen deutlich braunen Farbton zeigt.

Der Kolbeninhalt wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde in lebhaftem Sieden erhalten, nach kurzer Luft- und Wasserkühlung $\frac{1}{4}$ Stunde mit Eis gekühlt, nach Verdünnen mit 400 ccm eiskaltem Wasser noch $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, dann durch ein glattes Filter filtriert und mit eiskaltem Wasser, bis das Waschwasser farblos abläuft, darauf mit höchstens 200 ccm 1 % iger heißer Natronlauge nachgewaschen. Der Niederschlag wird noch feucht durch einen weithalsigen Trichter mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt übergespült, mit 15 ccm klar filtrierter Reduktionslösung — 10 % ige Natronlauge, die 10 % Natriumhydrosulfit gelöst enthält — versetzt und wenige Minuten auf 60–80° (Wasserbad) erwärmt.

Die rote Lösung wird durch einen Goochtiiegel mit Papierfilter abgesaugt, der mit einer Saugflasche von etwa 1 l Inhalt durch einen unter das Ansatzrohr tief genug reichenden Vorstoß verbunden ist, um so Verluste am Filtrat durch Verspritzen und Fortsaugen zu vermeiden. Zwischen Saugflasche und Saugpumpe ist, der Saugflasche möglichst nahe, eine Woulffsche Flasche eingeschaltet, in deren drittem Tubus sich zur Regelung des Vakuums ein Glashahn befindet.

Vor Beginn des Filtrierens wird die Saugflasche zum Vorwärmen mit wenig warmem Wasser beschickt, bei geöffnetem Hahn der Woulffschen Flasche die Saugpumpe schwach angestellt, der Goochtiiegel mit warmer, 10 fach verdünnter Reduktionslösung gefüllt

und, ehe die Lösung vollkommen abgesaugt ist, wird mit der Filtration der Anthrahydrochinonlösung begonnen und zur Regelung der Filtrationsgeschwindigkeit der Glashahn teilweise oder ganz geschlossen.

Es ist darauf zu achten, daß der Goochtiiegel während der Filtration nicht leer läuft, bevor der letzte Anteil der Anthrahydrochinonlösung in den Tiegel übergeführt, und der Erlenmeyerkolben und der Tiegel mit wenig warmer 10 fach verdünnter Reduktionslösung nachgespült ist.

Nach dem Ablauf wird die äußere Tiegelwandung mit der verdünnten Reduktionslösung in die Saugflasche abgespritzt und der etwa noch vorhandene Tiegelinhalt zur nochmaligen Reduktion in den Erlenmeyerkolben zurückgespült. Hierbei kann das Filter mit in den Erlenmeyerkolben gelangen und durch ein neues ersetzt werden. Die zweite Reduktion wird nach Zugabe von etwa 5 ccm der Reduktionslösung, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt und bis zum Ausbleiben der Rotfärbung wiederholt. Durch das noch warme Filtrat wird bis zur völligen Entfärbung staubfreie Luft durchgesaugt oder etwa 5 ccm konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt.

Das ausgeschiedene Anthrachinon wird in einer Porzellanfilterschale von etwa 7 cm Durchmesser mit gehärtetem Filter oder zweckmäßiger auf einer Jenenser Glasfilterschale Nr. 97 S 4/5–7 oder auf einem Glasfiltertiegel Nr. 2 G 3/5–7 abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, nach gutem Abtropfen auf 100° im Trockenschrank erhitzt, heiß in den Exsiccator gebracht, im Vakuum erkalten gelassen, zur Wägung gebracht und durch Multiplikation mit 0,8558 auf Anthracen umgerechnet.

Zeitdauer der Bestimmung 3–3½ Stunden.

Eingehende Untersuchungen ergaben, daß die Gesamtverluste sehr angenähert 1 % betragen, während sie bei der Höchster Anthracenprobe über doppelt so hoch ausfallen. Nähere Ausführungen über die in Betracht kommenden Fragen finden sich in der folgenden Abhandlung. Als Vorteile gegen die bisherige Standardmethode hebe ich nur folgende, allerdings ausschlaggebende Gesichtspunkte hervor: die größere Genauigkeit, die sehr beträchtliche Zeitersparnis, die wesentliche Verbilligung, die Erhaltung der Substanz.

Die Untersuchungen wurden im Laufe der letzten zwei Jahre im wissenschaftlichen Laboratorium der Rütgerswerke in Erkner ausgeführt. Die Methode selbst wurde bereits von mir auf der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel vorgetragen¹⁾.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern Dr. W. Eschenbach und Dr. P. Köppen-Kastrop für ihre ausgezeichnete Mitwirkung bei der Ausarbeitung dieser Methode auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. [A. 239.]

Die Grundlagen der Bestimmung des Anthracens nach der Rütgersmethode.

Von J. SIELISCH, Berlin und P. KÖPPEN-KASTROP.

(Eingeg. 27. Aug. 1926.)

2. Mitteilung.

I. Oxydationsvorgang.

Gräbe und Liebermann¹⁾ betonen die „ungeheure Energie“, mit der das Anthrachinon der Einwirkung von Oxydationsmitteln widersteht, und schufen damit

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 682 [1926].

²⁾ A. Sppl. 7, 286.