

Lösungen vergleicht. Die nebenstehende Tabelle enthält die experimentellen Ergebnisse.

Gewiß ist diese Steigerung der Aktivität durch Substitution bisher nur gering. Sie beweist aber, daß es grundsätzlich möglich ist, von einem Grundstoff ausgehend, zu aktiveren Präparaten zu gelangen.

Betrachten wir zum Schluß die Möglichkeiten, die für die Auffindung weiterer organischer Katalysatoren bei der Dehydrierung der Aminosäuren bestehen. Solche Stoffe müssen folgende Bedingungen erfüllen:

1. Die dehydrierte Form muß leicht mit Aminosäuren reagieren,
2. Die hydrierte Form muß leicht mit Methyleneblau reagieren.

3. Die Gleichgewichte beider Reaktionen müssen weit nach der Seite der Aminosäuredehydrierung bzw. der Methylenblauhydrierung liegen.

Stoffe, die diesen drei Bedingungen zu gleicher Zeit genügen, sind natürlich selten, da die Wahrscheinlichkeit für ein solches Zusammentreffen außerordentlich gering ist. Bis jetzt konnte auch trotz zahlreicher Versuche außer dem Isatin und seinen Derivaten keine organische Verbindung gefunden werden, die als Katalysator brauchbar wäre. Die Auffindung solcher Stoffe muß auch weiter vom Zufall abhängen, wenn es nicht gelingt, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Dehydrierungsvermögen aufzudecken. [A. 100.]

Über die Reaktion von Malonitril mit α -Naphthochinon.

Von Dr. W. KESTING.

Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft, Barmen.

(Eingeg. 21. Mai 1928.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Methode beschrieben, die eine Reaktion von Malonitril mit α -Naphthochinon zum Nachweis geringer Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen zweier Lösungen verwertet. Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, den chemischen Verlauf dieser Reaktion aufzuklären.

Eine zusammenfassende Beschreibung der charakteristischen Einzelheiten des Reaktionsverlaufes möge voraufgeschickt werden. Wenn man Malonitril und α -Naphthochinon in wäßriger Lösung zusammengibt, so tritt nach kurzer Zeit eine sehr intensive, schöne Blaufärbung der Lösung ein. Da sich sowohl Malonitril als auch α -Naphthochinon nur wenig in Wasser lösen, kann man den Versuch besser in der Weise ausführen, daß man die beiden Komponenten in Alkohol löst und die Lösungen in Wasser zusammengibt, oder auch so, daß man die Komponenten in Äther löst, das ätherische Lösungsgemisch mit Wasser unterschichtet und von Zeit zu Zeit gut durchschüttelt. Das Wasser nimmt dann allmählich die blaue Farbe an, die an Intensität immer mehr zunimmt. Auch in alkoholischer Lösung tritt die Reaktion ein. In ätherischer Lösung erfolgt hingegen die Reaktion nicht, auch nicht bei längerem Stehenlassen. Die Blaufärbung tritt in wäßriger Lösung nur dann auf, wenn das Wasser ungefähr neutral reagiert. Säuert man das Wasser vorher an, so tritt die Reaktion nicht ein, auch nicht bei längerem Stehenlassen oder Erwärmen. Ist das Wasser stark alkalisch, so tritt statt der erwähnten Blaufärbung lebhafte, etwas opaleszierende Grünfärbung auf.

Wenn man die blaue neutrale Lösung nachträglich mit einer Säure versetzt, so schlägt die blaue Farbe augenblicklich nach Rot um, es scheidet sich in der Lösung dann ein roter, amorpher Niederschlag aus, der sich mit schöner, leuchtend roter Farbe leicht in Äther aufnehmen läßt. Unterschichtet man diese ätherische Lösung mit neutralem Wasser, so geht die Substanz allmählich wieder mit der ursprünglichen blauen Farbe in das Wasser. Wenn man die blaue wäßrige Lösung stark alkalisch macht, so schlägt die blaue Farbe fast augenblicklich in die schon erwähnte grüne Farbe um. Durch Neutralisieren oder Ansäuern geht diese nicht mehr in die blaue über. Die grüne alkalische Lösung ist nicht lange beständig, die Lösung nimmt nach einiger Zeit intensive braune Farbe an.

Alle Versuche, die gefärbten Verbindungen aus den wäßrigen Lösungen zu isolieren, führen zu keinem

brauchbaren Resultat. Auch bei ganz vorsichtigem Eindampfen erhält man immer nur mehr oder weniger stark verharzte Rückstände, die kaum als einheitliche Substanz anzusprechen sind, und aus denen sich auch durch Umkristallisieren keine einheitlichen Körper gewinnen lassen. Auch das leicht in Äther gehende rote Säureumwandlungsprodukt läßt sich, wie weiter unten ausführlicher beschrieben wird, nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen unverändert aus dem Äther abscheiden.

Ein wohldefiniertes Reaktionsprodukt, das in naher Beziehung zu dem wäßrigen Reaktionsprodukt steht, und dessen Zusammensetzung zugleich auch Aufschluß über den Verlauf der Reaktion zwischen Malonitril und α -Naphthochinon in wäßriger Lösung gibt, konnte aber erhalten werden durch Einleiten von Ammoniakgas in das ätherische Lösungsgemisch der beiden Komponenten. Wie schon erwähnt, reagiert Malonitril mit α -Naphthochinon in ätherischer Lösung nicht ohne weiteres; wenn man aber trockenes Ammoniakgas in die Lösung einleitet, so fällt eine in trockenem Zustand violette, pulverförmige, nicht kristalline Substanz aus. Dieses Reaktionsprodukt läßt sich zwar auch nicht umkristallisieren, da es bei allen diesbezüglichen Versuchen stets in beträchtlichem Maße verharzt. Bei Verwendung von reinem Ausgangsmaterial ist es aber nach gutem Auswaschen mit Äther analysenrein. Es läßt sich leicht in beliebigen Mengen gewinnen. Die Substanz ist ein Additionsprodukt von Malonitril, Naphthochinon und Ammoniak, und setzt sich nach der Elementaranalyse aus je 1 Mol dieser 3 Komponenten zusammen. Es ist anzunehmen, daß bei der Reaktion das Malonitril-Molekül sich mit einer CN-Gruppe an eines der mit Wasserstoff verbundenen C-Atome des Chinonringes anlagert, wobei es zur Bildung einer Ketiminogruppe kommt (I).

Es wäre auch an eine Anlagerung des Methylenkohlenstoffatoms an eines der mit Sauerstoff verbundenen C-Atome des Chinons zu denken, unter Aufrichtung der Doppelbindung und Chinol-Bildung, doch sprechen die Eigenschaften des Körpers nicht für eine solche Chinol-Bildung. Die Chinole sind bekanntlich farblos, während die vorliegende Substanz äußerst intensiv gefärbt ist. Für die Einlagerung in β -Stellung spricht auch die leichte Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome im Chinonring.

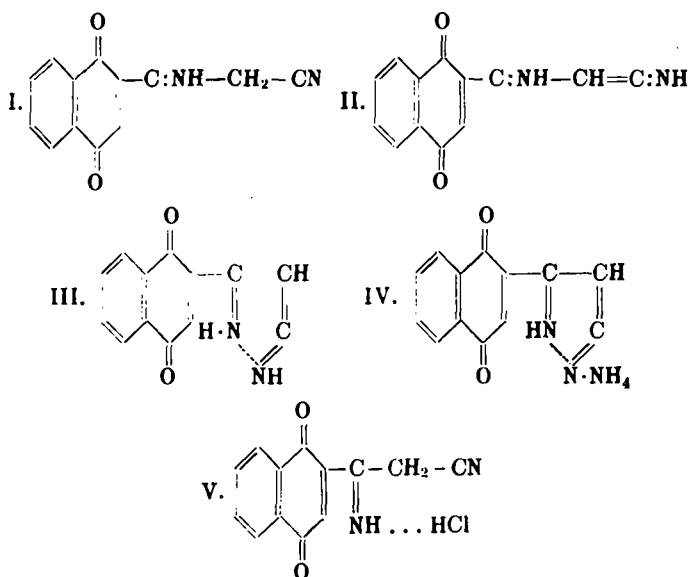
Die Reaktion ist demnach im wesentlichen der von Sonn²⁾ beschriebenen Reaktion zwischen Malonitril

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 358 [1928].

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1292 [1917].

und Phloroglucin in ihrer ersten Phase analog, allerdings mit dem Unterschied, daß hier die Reaktion durch Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas nicht erfolgt, sondern durch Einleiten von Ammoniak.

Das vorliegende Produkt selbst stellt das Ammoniumsalz dieses β - α' -Naphthochinonyl- β -imino-propionitrils dar. Für die Salze dieses Nitrils — es bildet, wie weiter unter näher beschrieben, auch Metallsalze — dürfte im Sinne der Hantzschschen



Ionisations-Isomerie die tautomer umgelagerte Form (II) anzunehmen sein. Auffällig sind die Eigenschaften der erhaltenen Substanz, die äußerst intensive Farbe und die leichte Wasserlöslichkeit. Diese Wasserlöslichkeit ist noch bemerkenswerter bei der unten ebenfalls näher beschriebenen ammoniakfreien Additionsverbindung. Ferner zeigen das Ammoniumsalz und die Metallsalze eine auffallende Beständigkeit. Diese Eigenschaften finden nur in der Annahme einer inneren Komplexsalzbildung durch Nebervalenz-Betätigung eine genügende Erklärung. Eine solche Komplexsalzbildung zwischen den beiden NH-Gruppen, von denen die eine basische, die endständige saure Eigenschaften hat, wird durch die Bildung eines Fünfringes auch besonders wahrscheinlich (III). Der vorliegenden Verbindung dürfte also in Wirklichkeit die unter (IV) angegebene Form zukommen.

Das erhaltene Ammoniak-Additionsprodukt ist, wie erwähnt, sehr leicht wasserlöslich. Wenn man die Lösung mit Säuren, z. B. mit Salzsäure, ansäuert, so zeigt sich derselbe Vorgang, der bei dem wäßrigen Reaktionsprodukt beschrieben wurde: Augenblicklicher Farbumschlag in Rot und Ausfallen eines roten, amorphen Niederschlages, der sich mit Äther extrahieren läßt, und in ätherischer Lösung lebhaftere rote Färbung zeigt. Dieser rote Körper läßt sich aus dem Äther nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln isolieren, da er außerordentlich unbeständig ist. Wenn man den Äther an der Luft verdunsten läßt, so hinterbleibt nicht der rote Körper, sondern er hat zum Teil wieder blaue Farbe angenommen. Wenn man den Rückstand mehrere Tage offen an der Luft stehen läßt, so ist er vollständig blau geworden. Besonders augenfällig zeigt sich die Unbeständigkeit des Säure-Umwandlungsproduktes, wenn man mit der ätherischen Lösung Papier trinkt. Das Papier wird dann schön rot gefärbt. In dem Maße wie der Äther verdunstet, verschwindet die rote Farbe, und das trockne Papier zeigt blaue Färbung. Es gelingt aber,

den roten Körper unverändert zu isolieren, wenn man den Äther im Vakuum-Exsiccator abdunstet, in den man ein Schälchen mit konz. Salzsäure einstellt. Er hinterbleibt dann in rostbraunen Schuppen, bei ganz langsamem Verdunsten des Äthers in roten Kristallnadeln. Der Körper setzt sich nach der Elementaranalyse aus je 1 Mol Malonitril, α -Naphthochinon und Chlorwasserstoff zusammen. Durch das Ansäuern wird aus dem violetten Kondensationsprodukt also Ammoniak abgespalten und dafür 1 Mol Chlorwasserstoff addiert.

Bemerkenswert ist die Wasserunlöslichkeit der Säure-Additionsverbindungen. Es wird angenommen, daß bei diesen die innere Komplexsalzbildung aufgehoben ist, und daß dem roten Körper die Konstitution (V) zukommt.

Da das beschriebene blaue wäßrige Reaktionsprodukt beim Ansäuern mit Salzsäure in dasselbe rote HCl-Additionsprodukt übergeht, so besteht kein Zweifel, daß in dem blauen Reaktionsprodukt, welches sich in wäßriger Lösung aus Malonitril und α -Naphthochinon bildet, das ammoniakfreie β - α' -Naphthochinonyl- β -imino-propionitril (III) vorliegt. Diese Verbindung, welche man, wie erwähnt, nicht direkt in reinem Zustand aus der wäßrigen Lösung isolieren kann, läßt sich über das rote HCl-Additionsprodukt in der Weise erhalten, daß man dieses mehrere Tage an der feuchten Luft ausgebreitet liegen läßt. Der äußerst lose gebundene Chlorwasserstoff entweicht vollständig, und es hinterbleibt das freie Naphthochinonyl-imino-propionitril. Dieser Körper zeigt in der Farbe und in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel weitgehende Übereinstimmung mit seiner vorhin beschriebenen Ammoniak-Additionsverbindung. Er stellt ein amorphes, rein blaues Pulver dar, das sich nicht umkristallisieren läßt. In neutralem und ganz schwach alkalischem Wasser geht es leicht mit der charakteristischen blauen Farbe in Lösung. In stark alkalischer Lösung schlägt die Farbe fast augenblicklich nach Grün um. Aus der neutralen wäßrigen Lösung des Naphthochinonyl-imino-propionitrils oder der Ammoniak-Additionsverbindung wird mit Silbernitrat das Silbersalz als dunkelvioletter amorpher Niederschlag ausgefällt.

Das β - α' -Naphthochinonyl- β -imino-propionitril hat also ausgesprochen amphoteren Charakter, indem es sowohl mit Ammoniak und Metallen Salze bildet, als auch Halogenwasserstoff und andere Säuren anlagert. Bemerkenswert ist, daß die Säure-Additionsverbindungen in der Farbe stark verschieden sind von der säurefreien Verbindung, während die Ammonium- und Metallsalze derselben in der Farbe kaum von dieser abweichen. Die äußerst lose Bindung der Säuren deutet darauf hin, daß die Säure-Addition ausschließlich durch Residualvalenz-Bindung erfolgt, und echte Halochromie-Erscheinung vorliegt.

Für die oben beschriebenen Farbänderungen in Grün und später in Braun, welche das Produkt in stark alkalischer Lösung erfährt, könnte als Ursache Verseifung der endständigen CN-Gruppe vermutet werden. Nach den Analysen-Resultaten der durch vorsichtiges Eindampfen erhaltenen Rückstände sind diese Farbveränderungen aber mit mehr Wahrscheinlichkeit auf weitere intramolekulare Umlagerung zurückzuführen. Die dunkelbraun gefärbten, nicht kristallinen Rückstände stellen allerdings keine völlig einheitlichen Substanzen dar, ihre chemische Zusammensetzung wechselt. Die Elementaranalyse läßt deshalb ganz bestimmte Schlüsse über den weiteren Reaktions-Verlauf nicht zu. Wenn man die alkalische Lösung erwärmt, so

beobachtet man keine oder doch nur ganz schwache Ammoniak-Entwicklung. Auch dieser Umstand deutet jedenfalls darauf hin, daß Verseifung nicht erfolgt.

Ob sich in Analogie mit der von Sonn (l. c.) beschriebenen Reaktion durch Kochen in wäßriger Lösung bzw. mit Salzsäure die Iminogruppe durch Sauerstoff ersetzen läßt, war mit Bestimmtheit ebenfalls nicht zu entscheiden. Wenn man das Chlorwasserstoff-Additionsprodukt mit stark salzsaurem Wasser längere Zeit kocht, so nimmt es allmählich graubraune Farbe an und ist dann nicht mehr ätherlöslich. Sein Stickstoff-Gehalt ist stark zurückgegangen. Eine einheitliche Substanz erhält man aber auch hier nicht, bei Wiederholung des Versuches erhält man Verbindungen von wechselnder chemischer Zusammensetzung.

Die Reaktion zwischen Malonitril und α -Naphthochinon verdient noch von einem anderen Gesichtspunkt besonderes Interesse. Auffällig ist, daß diese äußerst leicht erfolgende Reaktion nur in neutraler und alkalischer sowie ganz schwach saurer Lösung erfolgt, hingegen nicht in stärker saurer Lösung. Wie in der früheren Mitteilung angegeben, setzt die Reaktion nur ein, wenn der pH -Wert der Lösung $> 2,5$ ist. Ist der pH -Wert der Lösung nur wenig größer, so dauert es sehr lange Zeit, mehrere Stunden, bis sich die ersten Spuren der Blaufärbung der Lösung bemerkbar machen. Mit größer werdendem pH der Lösung tritt die Blaufärbung immer schneller auf, und zwar erfolgt diese Zunahme der Geschwindigkeit, mit der die Reaktion einsetzt, so gleichmäßig, daß sich hierauf die a. a. O. mitgeteilte Methode zum Nachweis kleiner Unterschiede in den Wasserstoffionenkonzentrationen von Lösungen aufbaut. Man muß aus diesem Verhalten der Reaktion folgern, daß dem Malonitril bei der Reaktion der Charakter einer ganz schwachen Säure zukommt, und daß seine Reaktionsfähigkeit nicht nur auf die reaktivierende Wirkung der beiden CN-Gruppen, sondern auf eine regelrechte geringe Ionisation zurückzuführen ist. Wird die Ionisation durch eine starke Säure zurückgedrängt, und das Malonitril in den undissoziierten Zustand zurückgeführt, so tritt in entsprechendem Maße auch die Reaktionsfähigkeit zurück, bis bei völliger Zurückdrängung der Ionisation überhaupt keine Reaktion mehr erfolgt. Mit dieser Ansicht stimmt auch bestens überein, daß in einem nichtdissoziierenden Mittel, wie Äther — auch bei beliebig langem Stehenlassen, wenn nicht Ammoniak eingeleitet wird — die Reaktion nicht einsetzt.

Weitere Untersuchungen, insbesondere auch über das Verhalten von Malonitril zu anderen Chinonen und Chinon-Derivaten, bei denen nach den bisherigen Versuchsergebnissen die Reaktion nicht ganz analog verläuft, sollen folgen. Sämtliche Reaktionsprodukte von Malonitril mit den verschiedenen Chinonen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr schwer verbrennen. Sie schmelzen teils erst bei sehr hohen Temperaturen unter Zersetzung, teils schmelzen sie überhaupt nicht, sondern verkohlen langsam über freier Flamme.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung des Ammoniumsalzes von β - α' -Naphthochinonyl- β -imino-propionitril.

Ungefähr äquimolekulare Mengen von Malonitril und α -Naphthochinon werden in Äther gelöst, und in die filtrierte Lösung trockenes Ammoniakgas eingeleitet.

Nach kurzer Zeit fällt das violett gefärbte Reaktionsprodukt aus. Der Niederschlag wird auf der Nutsche gründlich mit Äther ausgewaschen und ist dann analysenrein. Die Substanz ist leicht mit intensiver, leuchtend blauer Farbe in Wasser und in Alkohol löslich. In stärkerer Konzentration geht die Farbe schwach ins Violette. In Äther ist die Substanz nur ganz wenig löslich. Gegen Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff und Natriumbisulfit, sowie auch gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat, ist die Verbindung unbeständig. Es tritt schon in der Kälte vollständige Entfärbung der Lösung ein. Die Färbekraft der Verbindung ist sehr groß, sie erinnert an Methylviolett. Die Substanz hat die Eigenschaften eines richtigen Farbstoffes. Wolle läßt sich z. B. damit in neutralem oder schwach essigsaurem Bade sehr schön leuchtend violett färben. Die Färbung ist allerdings nur begrenzt lichtecht, sie wird nach mehrtägigem Belichten schwarz.

17,685 mg Sbst.: 41,690 mg CO_2 , 6,175 mg H_2O . — 3,119 mg Sbst.: 0,474 ccm N (18° , 748 mm). — 0,5231 g Sbst. (nach Kjeldahl): 6,55 ccm norm. H_2SO_4 .

$C_{13}H_{11}N_2O_2$. Ber.: C 64,71; H 4,56; N 17,43.
Gef.: C 64,31; H 3,91; N 17,49.
N 17,55.

2. Herstellung des Chlorwasserstoff-Additionsproduktes.

Man löst die violette Ammoniakadditionsverbindung in kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit Salzsäure in geringem Überschuß. Es fällt ein roter, amorpher Niederschlag aus. Dieser wird im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird im Vakuumexsiccator, in den man ein kleines Schälchen mit Salzsäure aufgestellt hat, eingengt. Das Chlorhydrat hinterbleibt als rostbraune schuppige Masse, die gut getrocknet im Exsiccator verschlossen aufbewahrt werden muß. In völlig trockenem Zustand ist sie unverändert haltbar.

21,670 mg Sbst.: 47,310 mg CO_2 , 7,990 mg H_2O . — 3,613 mg Sbst.: 0,343 ccm N (20° , 749 mm).

$C_{13}H_7N_2O_2Cl$. Ber.: C 59,87; H 3,48; N 10,76.
Gef.: C 59,56; H 4,13; N 10,90.

Das bei der Überführung in das Chlorhydrat sich bildende, in wäßrigem Rückstand befindliche Ammoniumchlorid wurde quantitativ bestimmt:

0,1370 g Sbst.: 0,035 g NH_4Cl .
Ber.: 0,031 g NH_4Cl .

3. Herstellung von β - α' -Naphthochinonyl- β -imino-propionitril.

Man pulverisiert das Chlorhydrat und läßt es etwa 3–4 Tage ausgebreitet an feuchter Luft liegen, bis es rein blaue Farbe angenommen hat und von Äther nicht mehr mit roter Farbe aufgenommen wird. Man wäscht es zuletzt mit Äther aus. Die Substanz ist mit blauer Farbe leicht in Wasser und in Alkohol löslich, in Äther ist sie nur ganz wenig löslich. Sie schmilzt nur sehr schwer, und zwar unter Zersetzung, bei 250° ist sie noch nicht geschmolzen.

3,420 mg Sbst.: 0,354 ccm N (15° , 765 mm).

$C_{13}H_9N_2O_2$. Ber.: N 12,50
Gef.: N 12,35

4. Herstellung des Silbersalzes.

Man gibt zu der Lösung von 0,2 g des Ammoniumsalzes in 200 ccm Wasser tropfenweise Silbernitratlösung im Überschuß. Nach kurzer Zeit fällt ein voluminöser, amorpher, dunkelvioletter Niederschlag aus. Den Niederschlag läßt man über Nacht absitzen und nutscht ihn scharf ab. Man wäscht mit reinem, kaltem Wasser nach, bis das Filtrat beginnt, schwach blau durchzulaufen, und trocknet das Produkt an der Heizung. Es bildet nach dem Trocknen eine lackartige, dunkelbronzefarbige Decke auf dem Filter, die sich leicht zu einem schönen, braunschwarzen Pulver mit

metallischem Schimmer pulverisieren läßt. Das Silbersalz ist in reinem Wasser etwas mit blauer Farbe löslich, leicht löst es sich in ammoniakalischem Wasser.

0,200 g Ausgangsmaterial ergaben 0,275 g Silbersalz.
Ber.: 0,275 g.

7,736 mg Sbst.: 0,549 ccm N (16°, 740 ccm). — 0,0810 g Sbst.: 0,0351 g AgCl.

$C_{12}H_7N_2O_2Ag$. Ber.: N 8,47; Ag 32,50.
Gef.: N 8,34; Ag 32,61.

[A. 96.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Methodisches zur Auswertung von Analysen. I.

Von Prof. Dr. OTTO LIESCHE, Seelze b. Hannover.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 41. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, Dresden, am 1. Juni 1928.

Analysenberechnung für komplizierte Gemische. — Kesselwasseranalysen.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Mit der Analyse komplizierter Gemische ist sehr oft die Frage verbunden, welche Oxyde, binäre, Doppel- oder Komplexsalze der Mischung zugrunde gelegt werden können, und wie groß der prozentuale Anteil dieser Einzelbestandteile ist. Die Frage betrifft zwar nach den neueren Anschauungen nicht den wirklichen Zustand in einer homogenen Lösung oder in einem einheitlichen Kristall, wohl aber die Vor- oder Nachgeschichte des Systems oder das Problem seiner künstlichen Synthese.

In diesem Sinne wird die gekennzeichnete Frage immer ihre Bedeutung behalten; ihre Beantwortung ist in vielen Fällen der eigentliche Zweck, um dessentwillen die Analyse ausgeführt wird. Die Mineralogie legt den reinen Mineralien die Formeln bestimmter einfacher Salze oder Komplexsalze zugrunde und hat Interesse daran, wie natürliche Mineralgemische prozentual aus solchen einheitlichen Verbindungen zusammengesetzt sind. Die Synthese der Edel- und Halbedelsteine besteht in der Nachahmung der Naturprodukte durch Zusammenschmelzen von Mischungen zugänglicher Stoffe im richtigen Verhältnis. Die Salzlösungen des Meerwassers lagern beim Eindunsten in geologischen Zeiträumen einfache und Doppelsalze nach dem Maße ihrer Konzentration und ihrer Schwerlöslichkeit ab. Für die Beurteilung des Kesselspeisewassers ist es wichtig, aus den Bestandteilen der Lösung auf die Zusammensetzung des zu erwartenden Kesselsteins schließen zu können; von Kesselsteinanalysen verlangt man Auskunft über den Gehalt an Calciumcarbonat, Gips und anderen Salzen. Die Verdampfungsrückstände vieler Heilquellen versucht man durch bestimmte Salzmischungen zu ersetzen. Für die Scheidung des Brauchbaren vom Unbrauchbaren ist es wertvoll, die Rezepte ausfindig zu machen, nach denen die unzähligen Mischungen zusammengesetzt sind, die für technische oder pharmazeutische Zwecke, oft als „Geheimmittel“, angepriesen werden.

Solchen Fragen wissenschaftlicher und praktischer Art soll der Analytiker oft gerecht werden, wozu die Darstellung der Analyse in Kationen und Anionen oder in basischen und sauren Oxyden nicht ausreicht. Vielmehr ist hierzu eine meist umständliche und zeitraubende Aufrechnung notwendig. Die gegenseitige Zuordnung von Kationen und Anionen (bzw. basischen

und sauren Oxyden) muß wohl nach gleichen Äquivalenten geschehen, und zwar nach Maßgabe der analytisch festgestellten Mengen, ist aber im übrigen nicht zwangsläufig. Das Problem liegt gerade darin, die vorhandenen Freiheiten der rechnerischen Verteilung für die sachgemäße Beantwortung der vorliegenden Fragen rationell auszunutzen. Eindeutig sind diese Fragen nur dann zu beantworten, wenn sie durch bestimmte Bedingungen sämtliche Freiheiten aufheben; sonst sind mehrere Lösungen möglich.

Der meistens eingeschlagene Weg besteht wohl darin, daß man ein Salz nach dem anderen, auf Prozente des Ausgangsgemisches berechnet, herausnimmt und die Rechnung mit dem jeweils verbleibenden Rest fortsetzt. Bei diesem Verfahren ist es für komplizierte Gemische kaum möglich, die gesamte Verteilung vor dem Abschluß der ganzen Berechnung zu überblicken und kritisch auf ihre Zweckmäßigkeit oder auf ihre Übereinstimmung mit gegebenen Bedingungen zu prüfen. Erkennt man nach Fertigstellung der Berechnung, daß man die Verteilung dem jeweiligen Zweck besser oder richtiger anpassen könnte, so muß die Berechnung vom Anfang oder von einer bestimmten Stelle an verworfen und von neuem durchgeführt werden.

Auch eine Kontrolle der Rechnung ergibt sich nach dem geschilderten Verfahren erst am Schluß dadurch, daß die Prozentsummen in der ursprünglichen und in der umgerechneten Aufstellung übereinstimmen müssen. Wenn das nicht der Fall ist, muß der Fehler gleichfalls durch Wiederholung der gesamten Rechnung gefunden und ausgemerzt werden.

In dem hier mitgeteilten Rechenplan ¹⁾ werden die genannten Unzulänglichkeiten vermieden. Der Kern des ganzen Problems, die gegenseitige Zuordnung von Kationen und Anionen (bzw. basischen und sauren Oxyden) mit ihren verschiedenen, zweckmäßig auszunutzenden rechnerischen Freiheiten ist als selbständiges Glied der gesamten Berechnung herausgeschält und auf ein ganz einfaches Subtraktionsschema reduziert worden. Dieses Schema (im Rechenplan 1 „Verteilung“ genannt)

¹⁾ Das Beispiel war herausgegriffen vor Erscheinen der Abhandlung über Ultramarine von E. Gruner (Ztschr. angew. Chem. 41, 446 [1928]); der hier gegebene Rechenplan kann natürlich jeder neueren Erkenntnis konform gestaltet werden.