

bei 27,8°. Im Temperaturgebiet unterhalb der genannten Grenze dürfte daher in der Gasphase kein Ammoniakpartialdruck auftreten, wogegen er oberhalb ansteigen müßte. Die vorliegenden unter Kohlendioxyd ausgeführten Messungen bestätigen das auch, insofern, als von 30° ab ein schnelles Ansteigen des Ammoniakgehaltes in der Gasphase beobachtet wurde; andererseits wurde aber auch bei 0°, 10° und 20° ein geringer Ammoniakgehalt von 0,4, 0,8 und 1,7 mg in der Gasphase festgestellt. Da in diesem Falle nur Natriumchlorid, Natriumbicarbonat und Ammoniumchlorid im Gleichgewicht in Lösung sind, so war das einzig vorhandene Ammoniumsalz, das Ammoniumchlorid, für den Ammoniakgehalt verantwortlich zu machen. Durch einen Versuch haben wir den direkten Beweis für den Ammoniakpartialdruck über einer gesättigten Ammoniumchloridlösung bei 20° erbracht und folgende Werte ermittelt:

t	P <sub>w</sub> nach Landolt- Börnstein	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>
20°	17,54	3,4	7,5 mm Hg
20°	17,54	3,5	7,2 mm Hg

Danach ergibt eine gesättigte Ammoniumchloridlösung tatsächlich einen geringen Ammoniakpartialdruck. Daß der über der Dreisatlösung im Kohlendioxydstrome bei 20° gemessene kleiner ist als der in Luft gemessene, ist verständlich.

Auch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zeigen wieder, daß man in der Praxis die Fällung des Bicarbonates möglichst in der Nähe von 30° vornehmen muß. Steigt die Temperatur höher, so wird Ammoniak in zunehmendem Maße flüchtig, sinkt die Temperatur unter 30°, so tritt mehr und mehr unzersetztes Ammonbicarbonat in der Gasphase auf und führt zu Verstopfungen. [A. 10.]

## Die Halogenabspaltung aus halogenierter Elaeostearinsäure.

(Mit Bemerkungen zum Nachweis der Phthalsäure durch die Fluoresceinreaktion.)

Von D. HOLDE, W. BLEYBERG und M. A. AZIZ.

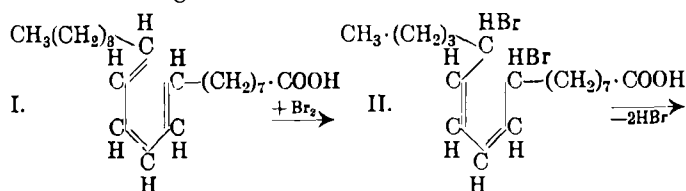
Laboratorium für Öle und Fette der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hatten wir bei Untersuchung der Einwirkung des Hanusreagens (n/s-Lösung von JBr in Eisessig) auf Holzöl und Elaeostearinsäure festgestellt, daß der weitaus größte Teil des anfänglich von dem Öl bzw. der Fettsäure aufgenommenen Halogens nach der Entfernung des Halogenüberschusses durch Natriumthiosulfat wieder spontan abgespalten schien. Z. B. enthielten halogenierte Proben, die bei der titrimetrischen Jodzahlbestimmung nach H a n u s scheinbar 3—4 Mol. JBr aufgenommen hatten, nach der Aufarbeitung nur noch 1—2 Atome Halogen, während der Rest als abgespaltenes Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff in den wässrigen Teil des Titrationsgemisches übergegangen war. Analoge Beobachtungen machte kürzlich auch H. P. K a u f m a n n<sup>2)</sup> bei der Einwirkung seiner Bromlösung (Brom in gesättigter Natriumbromid-Methanol-Lösung) auf Holzöl und Elaeostearinsäureglycerid.

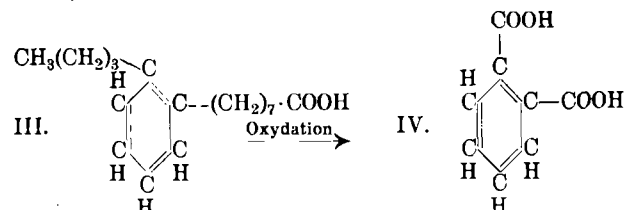
Nach unseren damaligen Versuchsergebnissen konnten wir noch nicht entscheiden, ob die nur bei Holzöl, nicht aber bei anderen Fetten bzw. Fettsäuren unter den gleichen Bedingungen beobachtete spontane Abspaltung der Halogenwasserstoffsäure aus den halogenierten Fettsäuren unter Rückbildung von Doppelbindungen oder durch Verseifung zu Oxyssäuren oder dgl. stattfand; für den ersteren Fall hatten wir die Möglichkeit erörtert, daß die Elaeostearinsäure (I) infolge ihrer drei konjugierten Doppelbindungen eine Tendenz zum Ringschluß und zur Bildung ortho-disubstituierter aromatischer Körper zeigen könnte.

Zur Prüfung dieser Frage untersuchten wir nun, wie damals in Aussicht genommen, ob durch Bromwasserstoffabspaltung aus  $\alpha$ -Elaeostearinsäuredibromid (II) und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat oder mit Chromsäure Phthalsäure gemäß folgender Reaktion gebildet wird:



<sup>1)</sup> Farben-Ztg. 33, 3141 [1928].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 392 [1929].



Zu diesem Zweck wurde das nach Nicolett<sup>3)</sup> hergestellte Dibromid der  $\alpha$ -Elaeostearinsäure mit dem Schmp. 85°<sup>4)</sup> fünf Stunden mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 130° erhitzt, die enthalogenierte Fettsäure mit Salzsäure abgeschieden und in verschiedenen Versuchen teils mit 10%iger Chromsäure-Schwefelsäure-Mischung, teils mit Chromsäure in Eisessiglösung und teils mit neutraler wässriger Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert.

In den Oxydationsprodukten wollten wir die etwa entstandene Phthalsäure durch die im Beilstein, 4. Aufl.<sup>5)</sup> als Erkennungsreaktion für Phthalsäure angeführte Schmelze mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure (Fluoresceinbildung) nachweisen.

Eine Mischung von je 0,1 g Resorcin und der zu prüfenden Säure wurde mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 3 Min. auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in 2 ccm 10%iger Natronlauge aufgenommen und die Lösung in 500 ccm Wasser gegossen.

Wir erhielten hierbei in der Tat lebhaft grün fluoreszierende Lösungen, so daß wir zunächst glaubten, die Bildung von Phthalsäure nach dem oben angegebenen Reaktionsverlauf bestätigt zu haben.

Vergebliche Versuche, die so scheinbar nachgewiesene Phthalsäure auch in Substanz abzuscheiden, veranlaßten uns aber, die Fluoresceinreaktion und auch insbesondere die einschlägigen Literaturangaben eingehender nachzuprüfen. Dabei zeigte sich, daß einerseits schon wiederholt festgestellt wurde, daß zahlreiche

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 43, 938 [1921].

<sup>4)</sup> In neueren Versuchen konnte der Schmelzpunkt des Dibromids durch Umkristallisieren aus Äthyläther bei tiefer Temperatur (Eis-Viehslz-Mischung) auf den von M. Ishio, Journ. pharmac. Soc. Japan 501, 789 [1923], angegebenen Wert 91° gesteigert werden.

<sup>5)</sup> Bd. 9, S. 796; nach B o s w e l l, Journ. Amer. chem. Soc. 29, 235 [1907].

Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Chloride, ein- und zweibasische Säuren, Ester) sich mit Resorcin bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu in alkalisch-wässriger Lösung grün fluorescierenden Produkten, z. B. „Acetfluorescein“ und „Succinylfluorescein“, kondensieren<sup>6)</sup>, daß aber andererseits die Fluoresceinreaktion immer noch vielfach unbedenklich zum Nachweis von Phthalsäure, z. B. in vergälltem Alkohol, benutzt wird<sup>7)</sup>. Die von W. Treibs<sup>8)</sup> im Rahmen einer „Literaturzusammenstellung über die Eigenschaften der Benzolcarbonsäuren“ ausgesprochene Warnung vor der Anwendung der Fluoresceinreaktion zum Phthalsäurenachweis scheint also — vielleicht auch wegen des umfassenderen Titels der Arbeit — nicht allgemeine Beachtung gefunden zu haben.

Bei der nach obiger Vorschrift ausgeführten Resorcinschmelze der verschiedensten höheren Fettsäuren (Stearinsäure, Ölsäure, Elaeostearinsäure), auch von Naphthensäuren und von Holzöl selbst erhielten wir stets positive Fluoreszenzreaktionen; allerdings war die Fluoreszenz des in Wasser gegossenen Reaktionsproduktes meist dunkelgrün (im Gegensatz zum reinen leuchtenden Gelbgrün des echten Fluoresceins) und nicht sehr stark, während die Lösungen im durchfallenden Licht viel dunkler (rotgelb bis rotbraun) erschienen als bei Fluorescein.

Bedeutend ähnlicher dem echten Fluorescein erwies sich dagegen das Kondensationsprodukt aus Resorcin

<sup>6)</sup> Vgl. Beilstein, 4. Aufl., Bd. 6, S. 800–804, 811/12. Rajendra Nath Sen u. Nripanda Nath Sinha, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2984 [1923]; Chem. Ztrbl. 1924, I, 1531. R. N. Sen u. Sarbani Sahaya Guha Sircar, Quart. Journ. Ind. Chem. Soc. 1, 151 [1924]; Chem. Ztrbl. 1925, I, 1993.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. J. A. Handy u. L. F. Hoyt, Journ. Amer. pharmac. Assoc. 11, 928 [1923]; Chem. Ztrbl. 1923, III, 1359. R. E. Andrew, Ind. Engin. Chem. 15, 838 [1923]; Chem. Ztrbl. 1923, IV, 908. S. Levinson, Ind. Engin. Chem. 17, 929 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 1894. Dagegen H. Leffmann u. M. Trumper, Amer. Journ. Pharmac. 97, 507 [1925]; Chem. Ztrbl. 1926, I, 183.

<sup>8)</sup> Ges. Abhandl. zur Kenntnis d. Kohle 5, 605 [1921].

und Eisessig, und das aus Bernsteinsäure und Resorcin erhaltene Produkt war von Fluorescein weder an der Farbe noch an der Fluoreszenz der alkalischen Lösung zu unterscheiden.

Es gelang uns aber, die Kondensationsbedingungen so zu variieren, daß von den oben genannten Stoffen nur Phthalsäure eine grünfluorescierende Lösung gab, während die übrigen Säuren mehr oder weniger dunkel gefärbte, aber nicht fluorescierende Lösungen lieferten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir die konzentrierte Schwefelsäure bei der Kondensation wegließen, dafür aber die Temperatur auf 205–210° (d. h. etwas über den Schmelzpunkt des Phthalsäureanhydrids) steigerten<sup>9)</sup>. Die Erhitzungsdauer von 3 Minuten wurde beibehalten. Die Fluoresceinbildung war zwar nach dieser Zeit anscheinend noch nicht beendet, genügte aber für den vorliegenden analytischen Zweck, während eine entsprechende Reaktion der übrigen Säuren, insbesondere auch der Bernsteinsäure, auf diese Weise sicher vermieden wurde. Zum Beispiel konnte auf diese Weise 1% Phthalsäure in Mischung mit Stearinsäure deutlich nachgewiesen werden. Die Frage, inwieweit etwa auch andere als die oben genannten Stoffe (z. B. Aldehyde oder Ketone) unter den veränderten Bedingungen nicht mehr mit Resorcin reagieren, wurde von uns einstweilen aus Zeitmangel nicht weiter verfolgt.

Nach der so verbesserten Fluoresceinreaktion, bei welcher ein- und zweibasische aliphatische Säuren nicht die Reaktion gaben, wurden nun die aus Elaeostearinsäure in der angegebenen Weise hergestellten Oxydationsprodukte nochmals auf Phthalsäure geprüft. Die Prüfung fiel nunmehr, im Einklang mit unserem sonstigen negativen Befund an Phthalsäure, negativ aus, so daß die eingangs zur Diskussion gestellte Formulierung offenbar nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht.

Über die möglichen positiven Vorgänge bei der Halogenabspaltung, z. B. über die etwaige Bildung sauerstoffhaltiger oder polymerisierter Produkte, sind noch Versuche im Gange. [A. 29.]

<sup>9)</sup> S. a. die präparative Darstellung von Fluorescein ohne Kondensationsmittel; Beilstein, 3. Aufl., Bd. 2, S. 2060 [1896].

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von Dr. RUDOLF THILENIUS und Dr. ROBERT WINZER.

Phys.-Chem. Laboratorium der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 21. Dez. 1928.)

Bei einer Untersuchung über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers unter verschiedenen Bedingungen waren wir den ausführlichen Vorschriften von A. Stock und seinen Mitarbeitern gefolgt und waren dabei auf gewisse Schwierigkeiten gestoßen, die uns veranlaßten, uns von neuem prinzipiell mit dieser Frage zu beschäftigen.

Nachdem eingehendste und auf buchstäblich über Zehntausende von Ablesungen an der Mikrowaage sich stützende Untersuchungen dargetan hatten, daß zumindest mit dem von uns benutzten Exemplar einer Mikrowaage eine größere Sicherheit der Einzelwägung — nach dem Interpolationsverfahren mit fünf Umkehrpunkten und zwei einschließenden Nullpunktbestimmungen — als  $\pm 2\gamma$  nicht zu erhalten war, wandten wir uns der colorimetrischen Quecksilberbestimmung

nach Cazeu<sup>1)</sup> und Menière<sup>2)</sup> zu und haben die hierzu dienende Bildung der blauen Additionsverbindung von Quecksilber und Diphenylcarbazon eingehend studiert. Wir fanden dabei, daß in Schichten von 30 mm Dicke die sichere Erkennbarkeit der Farbstoffbildung bei etwa 0,2  $\gamma$ /ccm aufhört, konnten also die von den französischen Entdeckern angegebene Empfindlichkeitsgrenze bestätigen, die sich auch mit dem von Stock und Zimman angegebenen Wert von 0,05  $\gamma$  in 0,5 ccm bei 50 mm Schichtdicke praktisch deckt. Wie weit sich die absolute Nachweisgrenze herabsetzen läßt, ist dann nurmehr eine Frage der praktisch möglichen Konzentrationssteigerung durch Einsparung an Lösungsmittel. Gelänge es, den 30 mm tiefen Colorimeter-

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1478.

<sup>2)</sup> Ebenda 146, 754.