

demnach eine Steigerung der Vanillinbildung um das 2—2,6fache mit der Steigerung der Reaktionstemperatur bzw. des Reaktionsdruckes.

Der Sulfitablauge von Medvede wurde statt 100 g für 1 l die vierfache Menge an Ätznatron zugesetzt, und darauf wurde, wie früher, durch 3 h auf 160—170° erhitzt. Hierbei ergaben sich, auf 1 l bezogen, 2,3688 g Vanillin, gegen 2,3866 g bei der Anwendung von 100 g Ätznatron im Liter. Die Ausbeute an Vanillin hat sich demnach durch die Anwendung einer vierfach erhöhten Ätzkaligabe nicht vergrößert, eher verringert.

Um schließlich festzustellen, ob nicht schon in der ursprünglichen Sulfitecelluloseablaue Vanillin vorhanden sei, wurden Proben mit Schwefelsäure angesäuert und in gleicher Weise mit Trichloräthylen, Bisulfit und Äther ausgeschüttelt. m-Nitrobenzoësäurehydrazid gab in keinem Falle einen Niederschlag.

Die Ergebnisse unserer Versuche sind kurz folgende:

1. In erster Linie ist die Ausbeute an Vanillin abhängig von den Zusammensetzungserhältnissen der zu-

verarbeitenden Ablaugen, die wieder beeinflußt werden von der Beschaffenheit des Holzes und der Art der Führung des Kochprozesses.

2. Von weitgehendem Einfluß sind die Menge des zur Einwirkung gelangenden Alkalis und die Höhe von Temperatur und Druck, die während der Kochdauer eingehalten wird.

3. Die günstigsten Ausbeuten an Vanillin wurden erhalten, wenn auf je 1 l Lauge rund 100 g Ätznatron bei einer Temperatur von 160—170° und bei einem Druck von 5—6 at während 3 h zur Einwirkung gebracht wurde.

4. Bei Einhaltung dieser optimalen Bedingungen bewegten sich bei den verschiedenen verarbeiteten Sulfitecelluloseablauen die Vanillinausbeuten für 1 l zwischen 0,9703—2,3866 g.

5. Das Hindurchleiten von Luft während des Kochens übt auf die Ausbeute des Vanillins einen nachteiligen Einfluß aus.

[A. 97.]

Analyse organischer Verbindungen durch Oxydation mit Chromsäure*).

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN und Dr. FORTUNAT L'ORSA,

Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich und Institut für Chemie am Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

(Eingeg. 21. Juli 1931.)

I. Grundlagen der Methode.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts organischer Verbindungen ist die Verbrennung mit Chromsäure wiederholt vorgeschlagen und manigfach verwendet worden¹⁾). Da die erhaltenen Kohlenstoffwerte vielfach hinter den berechneten zurückblieben, ist man zum Einschalten von glühendem Kupferoxyd vor das Absorptionsgefäß für die Kohlensäure geschritten, wodurch Kohlenoxyd und flüchtige Fettsäuren vollends verbrannt werden²⁾). Dadurch aber hat die Methode, die überdies auf eine gleichzeitige Bestimmung des Wasserstoffs verzichtet, mit der Elementaranalyse auf trockenem Wege nach Liebig nicht in Wettstreit treten können. Sie ist auch dieser gegenüber in den organischen Laboratorien ganz zurückgetreten, obwohl L. J. Simon³⁾ durch Auffindung der katalytischen Wirkungen des Silberchromats das Chromsäureverfahren sehr wesentlich verbessert hat. In Gegenwart von Silberchromat verbrennen auch flüchtige Fettsäuren, insbesondere Essigsäure, zu Kohlenoxyd.

Wenn wir im Laufe der letzten 3 Jahre bemüht waren, das Chromsäure-Verfahren auszubauen, so schwiebte uns dabei keineswegs ein Ersatz der Liebig-

*) Vorgetragen in der Heidelberger Chemischen Gesellschaft am 4. Dezember 1930. Einzelne Ergebnisse unserer Methode sind bereits mitgeteilt worden durch R. Kuhn und L. Ehmann, Helv. chim. Acta 12, 907 [1929]; L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky, LIEBIGS Ann. 478, 95 [1930]; R. Kuhn, A. Winterstein u. W. Kaufmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1489 [1930]; P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein, Helv. chim. Acta 13, 1084 [1930]; R. Kuhn, A. Winterstein u. H. Roth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 333 [1931]; R. Kuhn u. F. L'Orsa, ebenda 64, 1732 [1931].

¹⁾ J. Messinger, Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 2910 [1888]; 23, 2756 [1890]. Weitere Literatur bei H. Simonis in J. Houben, Meth. organ. Chem., 3. Aufl., Bd. I, S. 42 ff., Leipzig 1925.

²⁾ H. Simonis u. F. H. Thies, Chem.-Ztg. 36, 917 [1912]; 38, 115 [1914]; 44, 348 [1920].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 170, 514 [1920]; 174, 1706 [1922]; 175, 167, 525, 768, 1070 [1922]; 176, 1065 [1923]; 177, 265 [1923].

schen Elementaranalyse vor, sondern eine Ergänzung derselben. Eine solche Ergänzung ist möglich auf Grund der Tatsache, daß viele Kohlenstoffverbindungen unter der Einwirkung von Chromsäure neben Kohlenoxyd noch, und zwar ausschließlich, Essigsäure liefern, die gegen das Oxydationsmittel sehr beständig ist. Wesentlich war die Gestaltung eines Verfahrens, das die quantitative Bestimmung der gleichzeitig entstehenden Reaktionsprodukte Kohlenoxyd und Essigsäure gestattet. Zu diesem Zweck haben wir die Essigsäure abdestilliert und die Kohlensäure weiter in einen Kaliapparat getrieben. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Kohlenoxyd und Essigsäure in titriertem Barytwasser aufzufangen und im Filtrat des Carbonats das noch vorhandene Bariumhydroxyd zu titrieren, wobei die Differenz den Acetatgehalt ergibt⁴⁾.

Unabhängig von der Bestimmung der Atomgruppen, die zur Bildung von Essigsäure Anlaß geben, ist die Oxydation mit Chromsäure, obwohl es sich um ein „nasses“ Verfahren handelt, in vielen Fällen auch zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes organischer Verbindungen geeignet. Wenn nämlich eine Substanz, die C, H und O enthält, mit einer titrierten Menge Chromsäure verbrannt und der Verbrauch an Oxydationsmittel bestimmt wird, so ist im allgemeinen nur ein Teil der verbrauchten Chromsäure zur Bildung von CO₂ benötigt worden: der andere Teil hat zur Bildung von Wasser aus Wasserstoffatomen gedient. Die Berechnung des Wasserstoffgehalts ist auf derselben Grundlage auch möglich, wenn neben Kohlenoxyd noch Essigsäure entsteht.

⁴⁾ Dieses Verfahren ist noch nicht genauer ausgebildet. Die Schwierigkeit liegt in der unvollständigen CO₂-Absorption durch Barytwasser bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten. Vgl. dazu J. Lindner, Ztschr. anal. Chem. 66, 305 [1925/26]. Nach J. Lindner und Fr. Hernler, Mikrochemie, Emich-Festschrift 1930, S. 191, ist im Ausmaße der Mikroanalyse die quantitative Absorption von CO₂ durch Ba(OH)₂ möglich.

II. Analytische Möglichkeiten.

Die wichtigsten Atomgruppierungen, die Essigsäure liefern, sind Acetylgruppen, Äthoxylgruppen und an Kohlenstoff geknüpfte Methylgruppen anderer Art. Die angeführten Grundlagen gestatten in geeigneten Fällen mit je einer Einwaage folgende Bestimmungen auszuführen:

1. Kohlenstoff und Wasserstoff; 2. Acetylgruppen, Kohlenstoff und Wasserstoff und Acetylgruppen; 3. Äthoxyl, Äthoxyl- neben Methoxylgruppen, Kohlenstoff und Wasserstoff und Äthoxylgruppen, Kohlenstoff und Wasserstoff und Acetyl- + Äthoxylgruppen; 4. C-Methylgruppen, Kohlenstoff und Wasserstoff und C-Methylgruppen, Kohlenstoff und Wasserstoff und C-Methyl- + Acetyl- bzw. Äthoxylgruppen.

Am wertvollsten von diesen Möglichkeiten ist die Bestimmung von C-Methylgruppen, da für diesen Zweck andere Verfahren nicht oder doch nur in beschränktem Maße zur Verfügung stehen. Versuche in dieser Richtung haben schon A. von Kekulé⁵⁾, A. Popoff⁶⁾ und andere Forscher unternommen. Th. von Fellenberg⁷⁾ fand, indem er die unverbrauchte Chromsäure zurücktitrierte, daß Propionsäure, n-Buttersäure und Isovaleriansäure zu 1 Mol. Essigsäure und der entsprechenden Anzahl Molekülen Kohlendioxyd verbrennen. Das stimmt nur angenähert, und bei den höheren Fettsäuren liegen die Verhältnisse noch verwickelter. E. Fyleman⁸⁾ hat auf die Oxydierbarkeit von Propionsäure und Buttersäure zu Essigsäure durch Chromsäure ein Verfahren zur Bestimmung dieser Säuren neben Essigsäure begründet.

Das unmittelbare Bedürfnis nach einer Bestimmung von C-Methylgruppen ergab sich bei der Untersuchung von natürlichen Polyenfarbstoffen, in denen die charakteristische Gruppierung dehydrierter Isoprenreste $=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=$ vorherrscht. R. Kuhn, A. Wint-



terstein und L. Karlovitz⁹⁾ haben zur Bestimmung der Seitenketten im Bixin und Crocetin Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verwendet, dessen Einwirkung auf organische Verbindungen J. Hettner¹⁰⁾ einer systematischen Untersuchung unterzogen hatte. Die Chromsäuremethode, die wir im folgenden beschreiben, übertrifft die Permanganatmethode an Sicherheit, indem sie neben der Essigsäure auch die übrigen Kohlenstoffatome erfaßt, und sie ist dieser durch den rascheren Angriff zahlreicher in Wasser fast unlöslicher Verbindungen überlegen.

III. Anwendungsbereich.

Den großen Unterschieden in der Beständigkeit gegen Chromsäure, die zwischen verschiedenen Klassen von Kohlenstoffverbindungen bestehen, muß man durch entsprechende Oxydationsbedingungen begegnen. Es gibt kein Einheitsverfahren, das alle angeführten Bestimmungen bei jeder beliebigen Substanz gestattet. Wir haben hauptsächlich folgende Arbeitsweisen befolgt:

⁵⁾ LIEBIGS Ann. 162, 314 ff. [1872]. ⁶⁾ Ebenda 161, 296 [1872].

⁷⁾ Biochem. Ztschr. 188, 367 [1927].

⁸⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 43, 142 [1924].

⁹⁾ Helv. chim. Acta 12, 64 [1929].

¹⁰⁾ Ztschr. analyt. Chem. 50, 350, 357 [1911].

A. Oxydation mit schmelzender Chromsäure unter gleichzeitigem Abdestillieren der Essigsäure, für schwer angreifbare Verbindungen. Durch Zurücktitrieren der Chromsäure lassen sich in diesem Falle keine H-Bestimmungen mehr ausführen, da die Chromsäure bereits erhebliche Selbstersetzung erleidet.

B. Oxydation mit 5 n-Chromsäure in bis zu 12,5 n-Schwefelsäure unter Rückfluß. Gleichzeitige Wägung der entstandenen Kohlensäure. Zurücktitrieren der unverbrauchten Chromsäure (H-Bestimmung) und Abdestillieren der Essigsäure über Phosphorsäure aus aliquoten Teilen.

Bei zahlreichen Verbindungen ist keines der beiden Verfahren zur scharfen Erfassung des Kohlenstoffgehaltes ausreichend. Die formelmäßig zu erwartenden Essigsäremengen werden mitunter quantitativ, mitunter aber auch nur zu einem geringen Teil erhalten. Dies hängt von der Bindungsart der C-Methylgruppen innerhalb der einzelnen Stoffklassen ab. In Abschnitt VIII werden für verschiedene Bindungsarten der Methylgruppen die von uns erhaltenen Ausbeuten an Essigsäure mitgeteilt. Es ist auf Grund der vorliegenden Erfahrungen möglich, in geeigneten Fällen die Zahl solcher Gruppen, wenn Anhaltspunkte über die Bindungsart vorliegen, auch dann zu ermitteln, wenn die Ausbeuten hinter den formelmäßig möglichen stark zurückbleiben.

Die Genauigkeit der C-, H-Bestimmungen nach Verfahren B kommt bei nicht zu schwer angreifbaren Substanzen der Genauigkeit der üblichen Elementaranalysen nahezu gleich.

IV. Apparatur.

Die aus Jenaer Glas bestehende Apparatur, die vom Kolben A, in dem die Oxydation mit Chromsäure vorgenommen wird, bis zu den Absorptionsgefäßen durchweg Glasschliffe besitzt, ist aus Abb. 1 ersichtlich. Der Oxydationskolben A fasst 500 cm³, die Vorlage C, in der die Essigsäure aufgefangen wird, 250 cm³. Die übrigen Maße sind der Abbildung zu entnehmen. Die Schliffe am Oxydationskolben werden mit Phosphorpentoxid in Phosphorsäure gedichtet, für die übrigen kann Vaseline verwendet werden. Die Schliffe sind mit je zwei Stahlfedern

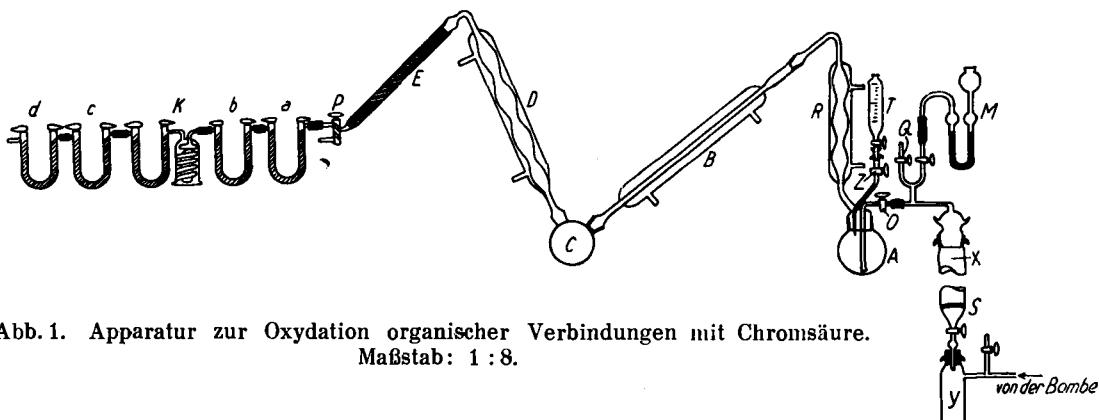


Abb. 1. Apparatur zur Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure.
Maßstab: 1 : 8.

gesichert. Der Kühler R hat die Aufgabe, flüchtige Substanzen während der Oxydation zurückzuhalten, B kondensiert die essigsäurehaltigen Destillate, D hält die Essigsäure beim Austreten des Kohlendioxyds aus C zurück. — Das Gefäß X dient zur Reinigung des Sauerstoffs, der aus einer Stahlflasche mit Nadelventil zutritt. Es ist 80 cm hoch, besitzt am Boden eine Glassinterplatte S, die zur möglichst gleichmäßigen Verteilung des Sauerstoffs in feinste Bläschen dient, und wird bis zu zwei Drittel Höhe mit 50%iger Kalilauge gefüllt. Heruntersickernde Lauge sammelt sich in Y an, woraus man sie von Zeit zu Zeit entleert. Besondere Sorgfalt ist der Verbindung von X mit Y zuzuwenden, da sie sehr hohen Druck auszuhalten hat. Das Quecksilbermanometer M, welches gleichzeitig als Sicherheitsventil wirkt, dient zur Kontrolle der Druckverhältnisse. — Die Chlorcalciumröhren E, a, b, c und d sind mit hirsekorngrößen

Calciumchlorid nach F. Pregl beschickt und mit Kohlensäure gesättigt. An den am stärksten beanspruchten Stellen werden, um ein Zusammenbacken des Calciumchlorids zu verhindern, kurze Glaskröpfchen eingebettet. Bei P ist ein Zweiwegehahn angebracht, der eine Verbindung der Apparatur mit den Absorptionsgefäßern oder aber mit der Außenluft gestattet. Der Kali-Apparat K, für hohe Strömungsgeschwindigkeiten, von Greiner & Friedrichs, ist mit einem Chlorcalciumrohr verschmolzen. — Für viele Zwecke, z. B. CH-Bestimmung allein, kann man die Absorptionsgefäße (CaCl_2 , KOH) direkt an den Kühler R mit einem besonderen Schliff anschließen und so die Kohlensäure bestimmen. Will man anschließend noch eine Bestimmung der Essigsäure ausführen, so wird R außer Betrieb gesetzt, mit B, C und D verbunden und abdestilliert.

V. Reagenzien.

Die 5 n-Lösung von Chromsäure (E. Merck, pro analysi, schwefelsäurefrei) wird durch eine feine Glassinterplatte filtriert und jodometrisch auf n-Thiosulfat eingestellt. An Stelle der Chromsäure verwenden wir vielfach auch Natriumdichromat (J. Riedel - E. de Haen, mit Analysenschein), das ebenso zubereitet wird. — Die Phosphorsäure d = 1,7 von E. Merck pro analysi enthält geringe Mengen organischer Substanzen, die von Chromsäure erst bei sehr hoher Konzentration angegriffen werden (bis zu 5,4 mg CO_2 aus 20 cm³ Phosphorsäure). Besser ist kristallisierte Phosphorsäure von E. Merck, die praktisch frei von Kohlenstoff ist. — Zur Reduktion der Chromsäure, die nach beendeter Oxydation noch vorhanden ist, haben wir lange Zeit Perhydrol (Merck) verwendet, wobei stets zuviel Essigsäure und unscharfe Endwerte erhalten wurden. Diese Übelstände waren bei Anwendung von Hydrazinhydrat (Merck) geringer und ließen sich, nachdem neben der Reduktion durch Hydrazin noch die Hauptmenge der Schwefelsäure durch Kalilauge neutralisiert wurde, fast gänzlich vermeiden. — Die zum Neutralisieren verwendete Kalilauge braucht nicht carbonatfrei zu sein, da sie erst nach Beendigung der CO_2 -Absorption im Kali-Apparat zugegeben wird. Dagegen muß das Wasser, das in den Oxydationskolben gegeben wird, ferner das Wasser zum Nachspülen der Kühler sehr gut ausgekocht sein.

VI. Ausführung der Bestimmungen¹¹⁾.

A. Mischmelzender Chromsäure.

Der Oxydationskolben A wird mit der eingewogenen Substanz (0,2 bis 0,5 g) beschickt. Durch Hahn P wird Verbindung mit der Atmosphäre hergestellt und ein Strom von reinem Sauerstoff durch den Apparat geschickt, um alles Kohlendioxyd zu vertreiben. Durch Schließen des Hahnes O unterbricht man den Sauerstoffstrom. Aus dem Tropftrichter T läßt man eine Lösung von 20 g Chromsäureanhydrid in 50 cm³ Wasser zu laufen, gegebenenfalls noch 20 cm³ Phosphorsäure (d = 1,70). Nun wird durch P die Verbindung mit den Absorptionsgefäßern hergestellt. Aus dem in den Oxydationskolben tauchenden Rohr von 5 mm lichter Weite sollen nicht mehr als 1 bis 2 Blasen pro Sekunde aufsteigen. Bei richtiger Strömungsgeschwindigkeit darf die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhren vor und hinter dem Kali-Apparat am Ende der Bestimmung nicht mehr als 0,001 g betragen.

Man erhitzt nun mit sehr langsam steigender Flamme den Kolben A bei abgestelltem Kühler R, bis nach dem Abdestillieren einer gewissen Wassermenge die Oxydation einsetzt, und fährt mit dem Erhitzen fort, bis die sirupöse Chromsäure zu schäumen beginnt. Hierbei geht die Hauptmenge der Essigsäure bereits über. Man destilliert dann ein- bis zweimal mit je 25 cm³ Wasser nach. Zu diesem Zweck schließt man die Hähne O und P, öffnet Q, entfernt die Flammen unter A und C und benutzt den dabei entstehenden Unterdruck zum Einsaugen des Wassers aus dem graduierten Tropftrichter T. Q wird geschlossen, dann O geöffnet und, während P noch geschlossen ist, ein Überdruck von 2 bis 3 cm Hg (Manometer) erzeugt. Man schließt O, öffnet Q und stellt durch P Druckausgleich mit den Absorptionsgefäßern her. Den Sauerstoffstrom bringt man wieder auf normale Geschwindigkeit (beurteilt an den Bläschen in X), schließt Q und öffnet den Hahn O. Dann kann wie zu Beginn des Versuchs wieder abdestilliert werden.

¹¹⁾ Für Einzelheiten sei auf die Promotionsarbeit von F. L'Orsa, Eidgen. Techn. Hochschule Zürich, 1931, verwiesen.

Die noch unverbrannten Kohlenstoffverbindungen werden nun, ohne daß neues Wasser nachgegeben wird, durch die schäumende konzentrierte Chromsäure vollends zersetzt. Man muß zu diesem Zweck mit kleiner Flamme so lange erhitzen, bis Gewichtskonstanz des Kali-Apparates erreicht ist, was oft viele Stunden in Anspruch nimmt. Vor den Wägungen des Kali-Apparates wird durch eine Flamme unter C die im Destillat enthaltene Kohlensäure ausgetrieben. Zuletzt wird noch zweimal mit 25 cm³ Wasser nachdestilliert.

Die CO_2 -Entwicklung hört vielfach erst sehr spät auf, wenn noch Essigsäure gebildet wird. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, zwischendurch noch Wasser einzusaugen und abzudestillieren.

Wenn der Kali-Apparat zur endgültigen Wägung neben der Waage steht, wird das Destillat in C, nachdem die Kühler ausgespült sind, mit n_{10} Natronlauge (Phenolphthalein) titriert. Bei der Titration der Essigsäure ist zu berücksichtigen, daß auch in Leerversuchen das Destillat schwach sauer reagiert und schwach gelb gefärbt ist. Die Chromsäure ist nämlich unter den Versuchsbedingungen mit Wasserdampf ein wenig flüchtig (0,1 bis 0,3 cm³ n_{10} Thiosulfat im Laufe eines Versuchs). Wir haben durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß es sich nicht etwa um eine Überhitzung von Chromsäure an den Gefäßwänden und auch nicht um flüchtiges Chromylchlorid handelt¹²⁾. Die Chromsäure ist jedoch für den Säuregehalt des Destillates nicht allein verantwortlich. In der Regel ist der n_{10} -NaOH-Verbrauch des Destillates in Leerversuchen doppelt so groß wie der n_{10} -Na₂S₂O₃-Verbrauch. Die Korrektur soll 0,5 cm³ n_{10} NaOH nicht überschreiten.

Da der Kali-Apparat schwer ist (etwa 100 g), muß die Vorbereitung zur Wägung (Temperaturausgleich, Abwischen) mit größter Sorgfalt erfolgen. Frisch gefüllte Kali-Apparate (50%ige KOH) zeigen im Leerversuch Gewichtszunahmen bis zu 8 mg. Durch ein- bis zweistündiges Durchleiten von Sauerstoff an der Apparatur, in der man Wasser zum Sieden erhitzt, wird Gewichtskonstanz erreicht. Die Zunahme des Chlorcalciumrohres C (0,5 bis 1,0 mg) wird zur Zunahme des Kali-Apparates addiert.

Das Verfahren A benutzen wir bei allen schwer angreifbaren, nicht flüchtigen Substanzen. Bei flüchtigen, nicht allzu flüchtigen, Substanzen kann es mitunter zum Ziele führen, wenn man bei einer passend gewählten Chromsäurekonzentration einige Zeit unter Rückfluß erhitzt und dann wie oben verfährt.

Beim Verfahren A ist die Bestimmung des Wasserstoffs nicht möglich, denn die Chromsäure erleidet starke Selbstzersetzung.

B. Mit 5 n-Chromsäure.

Die Substanz (0,1 bis 0,3 g) wird wie beim Verfahren A in den Kolben A eingewogen und die Luft aus der Apparatur durch reinen Sauerstoff verdrängt. Das Chromsäuregemisch läßt man, während P die Verbindung mit außen herstellt, aus dem Tropftrichter T einlaufen. Das Chromsäuregemisch besteht z. B. aus 40 cm³ 5 n-Chromsäure und 10 bis 25 cm³ konz. Schwefelsäure. Die anzuwendende Chromsäuremenge entspricht dem Drei- bis Sechsfachen des zu erwartenden Verbrauchs. Was an Chromsäure im abnehmbaren Tropftrichter T hängt bleibt, wird mit etwas Wasser in einen 250-cm³-Meßkolben gespült.

In gewissen Fällen kann man gesondert zuerst die Schwefelsäure in den Kolben fließen lassen, um z. B. die Substanz zunächst zu sulfurieren und wasserlöslich zu machen. In anderen Fällen, z. B. bei sehr leicht oxydierbaren Verbindungen, kann man zuerst nur die Chromsäure zugeben und unter starker Kühlung tropfenweise mit Schwefelsäure versetzen.

Die Absorptionsgefäße werden durch Drehen von P angeschlossen und der Inhalt von A unter Rückfluß mit langsam steigender Flamme zum schwachen Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird der Sauerstoffstrom eingeschaltet (Geschwindigkeit wie beim Verfahren A), um die Kohlensäure in den Kali-Apparat zu treiben. Ist in diesem Gewichtskonstanz erreicht oder die Gewichtszunahme auf einen kleinen konstanten Wert (1,0 bis 2,5 mg pro Stunde, entsprechend der Oxydation gebildeter Essigsäure) gesunken, so wird der gesamte Inhalt des Oxydationskolbens quantitativ in den 250-cm³-Meßkolben ge-

¹²⁾ Zusatz von Schwefelsäure setzt die Flüchtigkeit der Chromsäure mit Wasserdampf herab.

spült, in dem sich bereits die Reste der Chromsäure aus dem Tropfzylinder befinden, und zur Marke aufgefüllt. In 10 cm³ wird die noch vorhandene Chromsäure jodometrisch mit $n/_{10}$ Thiosulfat titriert. Wir führen immer Doppelbestimmungen aus und verwenden zur Titerstellung dieselben geeichten Meßgeräte.

Destillation der Essigsäure.

150 cm³ der im Meßkolben noch vorhandenen Lösung bringt man wieder in den Oxydationskolben A. Man reduziert die überschüssige Chromsäure mit etwas weniger als der berechneten Menge Hydrazinhydrat, neutralisiert mit 50%iger Kalilauge und destilliert nach Zugabe von 20 cm³ Phosphorsäure bis zu einem Volumen von 50 bis 100 cm³, je nach den angewandten Mengen, ab. — Zur Vermeidung von Siedeverzügen leiten wir Sauerstoff durch die Lösung in A. Es wird mit je 25 cm³ Wasser so oft nachdestilliert, bis in zwei vereinigten Destillaten nach dem Auskochen der Kohlensäure der erste Tropfen $n/_{10}$ NaOH (0,03 cm³) Phenolphthalein rötet.

Vor jeder Titration wird mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Hat die Substanz keine Essigsäure gebildet, so findet man in den Destillaten oft 0,3 bis 0,5 cm³ $n/_{10}$ Schwefelsäure. Ist Essigsäure entstanden, so wird auf Zusatz von Bariumchlorid keine Trübung beobachtet, und die Titrationswerte stimmen mit den angewandten Essigsäremengen sehr genau überein.

Für die Genauigkeit der Essigsäurebestimmung bei den in Frage kommenden Mengen gibt Tabelle 1 ein Beispiel. In diesen Versuchen wurde reine Essigsäure über Phosphorsäure—Schwefelsäure abdestilliert. Mit steigender Menge der zugesetzten Schwefelsäure wird die

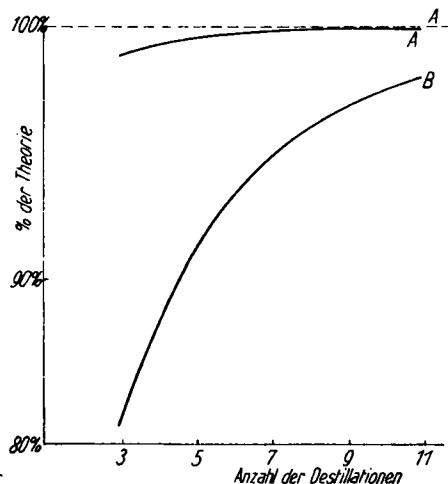


Abb. 2. Einfluß des Endvolumens auf die Destillation der Essigsäure.

Kurve A, Endvolumen 55 cm³, Kurve B, Endvolumen 105 cm³.

Zahl der erforderlichen Destillationen geringer und dadurch der Endwert schärfer erkennbar. Je kleiner das Endvolumen, desto geringer die Zahl der erforderlichen Destillationen (Abb. 2).

Tabelle 1.

Destillation von Essigsäure über Phosphorsäure—Schwefelsäure.

30,00 cm³ $n/_{10}$ Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure, 15 cm³ Schwefelsäure, 100 cm³ Wasser. Endvolumen jeweils 50 cm³.

	3	5	7	9	11
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	29,66	0,18	0,04	0,05	0,05
Gesamtverbrauch	29,66	29,84	29,88	29,93	29,98
Prozente der Theorie	98,9	99,5	99,6	99,8	99,9

15,00 cm³ $n/_{10}$ Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure, 10 cm³ Schwefelsäure, 100 cm³ Wasser. Endvolumen jeweils 50 cm³.

	5	7	9	11	13
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	14,68	0,16	0,05	0,04	0,03
Gesamtverbrauch	14,68	14,84	14,89	14,93	14,96
Prozente der Theorie	97,9	98,9	99,3	99,5	99,7

0,0868 g Natriumacetat (3H₂O enthaltend), 20 cm³ Phosphorsäure, 7 cm³ Schwefelsäure, 100 cm³ Wasser. Endvolumen je 50 cm³.

Zahl der Destillationen	5	7	9	11	13
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	5,83	0,29	0,14	0,09	0,05
Gesamtverbrauch	5,83	6,12	6,26	6,35	6,40
Prozente der Theorie	91,4	95,9	98,1	99,5	100,3

Einfluß des Zusatzes von Schwefelsäure.

0,3924 g Natriumacetat (3H₂O), 20 cm³ Phosphorsäure, 100 cm³ Wasser. Endvolumen je 50 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	24,32	2,20	1,10	0,58	0,30
Gesamtverbrauch	24,32	26,52	27,62	28,20	28,50
Prozente der Theorie	84,3	90,0	95,8	97,8	98,8
Zahl der Destillationen	13	15	17	19	21
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	0,12	0,08	0,08	0,07	0,07
Gesamtverbrauch	28,62	28,70	28,78	28,85	28,92
Prozente der Theorie	99,2	99,5	99,8	100,0	100,3

0,4028 g Natriumacetat (3H₂O), 20 cm³ Phosphorsäure, 7 cm³ Schwefelsäure, 100 cm³ Wasser. Endvolumen je 50 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	28,06	0,96	0,38	0,14	0,08
Gesamtverbrauch	28,06	29,02	29,40	29,54	29,62
Prozente der Theorie	94,8	98,0	99,3	99,8	100,0

Zahl der Destillationen 13 15 17

cm³ $n/_{10}$ NaOH 0,04 0,04 0,04

Gesamtverbrauch 29,66 29,70 29,74

Prozente der Theorie 100,2 100,3 100,45

In Tabelle 2 sind Beispiele für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlensäure neben Essigsäure in der verwendeten Apparatur angeführt. Die CO₂-Fehler betragen danach bis zu 0,001 g.

Tabelle 2.
Bestimmung von Kohlensäure und Essigsäure nebeneinander.

0,0420 g Natriumbicarbonat, 25,00 cm³ $n/_{10}$ Natriumacetat, 0,1158 g Natriumbicarbonat, 10,00 cm³ $n/_{10}$ Natriumacetat, 0,2536 g Natriumbicarbonat, 0,0868 g Natriumacetat (3H₂O) mit 20 cm³ Phosphorsäure, 7 cm³ Schwefelsäure und 50 cm³ Wasser destilliert.

CO ₂ in g	Prozente der Theorie	cm ³ $n/_{10}$ Säure	Prozente der Theorie
ber. 0,0220 gef. 0,0222	101,0	ber. 25,00 gef. 24,89	99,6
ber. 0,0606 gef. 0,0614	101,3	ber. 10,00 gef. 10,00	100,0
ber. 0,1328 gef. 0,1319	99,1	ber. 6,38 gef. 6,40	100,3

In Gegenwart von Chromsäure wird die Essigsäurebestimmung ungenau, indem der Endpunkt nicht mehr scharf zu fassen ist. Reduziert man die Chromsäure mit Hydrazin teilweise, so daß wie in Oxydationsversuchen neben der Chromsäure noch Chromsalz vorliegt, so ändert sich an dem Ergebnis nicht viel (Tabelle 3).

Unbefriedigend sind die Resultate auch noch, wenn vor der Destillation die Schwefelsäure durch Kalilauge neutralisiert und aus phosphorsaurer Lösung abdestilliert wird¹³⁾.

Tabelle 3.
Einfluß von Chromsäure auf die Essigsäurebestimmung.

32 cm³ 5 n-Natriumbichromat, 25,00 cm³ $n/_{10}$ Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure, 10 cm³ Schwefelsäure, 120 cm³ Wasser. Endvolumen 75 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	19,97	1,87	1,38	0,70	0,33
Gesamtverbrauch	19,97	21,84	23,22	23,92	24,25
Zahl der Destillationen	13	15	17	19	21
cm ³ $n/_{10}$ NaOH	0,23	0,12	0,07	0,08	0,06
Gesamtverbrauch	24,48	24,60	24,67	24,75	24,81

¹³⁾ Tabelle in der Promotionsarbeit von F. L'Orsa.

Zahl der Destillationen	23	25	27	29
cm ³ n/10 NaOH . . .	0,08	0,05	0,07	0,07
Gesamtverbrauch . . .	24,89	24,94	25,01	25,08

40 cm³ 5 n-Chromsäure, mit 100 cm³ Wasser verdünnt, mit 25 cm³ Schwefelsäure angesäuert, durch 5 cm³ Perhydrol etwa zur Hälfte reduziert und auf 250 cm³ gebracht. 150 cm³ dieser Lösung, 15,00 cm³ n/10 Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure. Endvolumen etwa 50 cm³.

Zahl der Destillationen	3	7	9	11	13
cm ³ n/10 NaOH . . .	15,16	0,50	0,10	0,11	0,12
Gesamtverbrauch . . .	15,16	15,66	15,76	15,87	15,99

Entsprechend dem letzten Versuch, wobei die Chromsäure nicht durch Perhydrol, sondern durch 0,8 cm³ Hydrazinhydrat reduziert wurde. 10,00 cm³ n/10 Natriumacetat.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ n/10 NaOH . . .	8,20	1,14	0,41	0,18	0,13
Gesamtverbrauch . . .	8,20	9,34	9,75	9,93	10,06

Zahl der Destillationen	13	15	17	19
cm ³ n/10 NaOH . . .	0,10	0,07	0,07	0,05
Gesamtverbrauch . . .	10,16	10,23	10,30	10,35

Erst wenn die Chromsäure beinahe vollständig reduziert und gleichzeitig alle Schwefelsäure neutralisiert wird, erhält man nach Zugabe von Phosphorsäure bei der Destillation genau erkennbare Endwerte, die bei 10—50 cm³ n/10 Essigsäure den berechneten entsprechen (Tabelle 4). Bei 5 cm³ n/10 Essigsäure und darunter pflegt das Ergebnis etwas zu hoch auszufallen.

Tabelle 4.

Bestimmung der Essigsäure nach Reduktion der Chromsäure durch Hydrazin und Abstumpfen der Säure.

40 cm³ 5 n-Natriumbichromat, mit 100 cm³ Wasser verdünnt, mit 25 cm³ H₂SO₄ angesäuert, durch 2 g Hydrazinhydrat reduziert und auf 250 cm³ gebracht. Davon 150 cm³, 0,6410 g Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure, 40 cm³ Kalilauge (1 : 1). Endvolumen 55 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ n/10 NaOH . . .	46,50	0,37	0,14	0,04	0,03
Gesamtverbrauch . . .	46,50	46,87	47,01	47,05	47,08
Prozent der Theorie .	98,8	99,5	99,8	99,9	99,9

40 cm³ 5 n-Natriumbichromat, mit 100 cm³ Wasser verdünnt, mit 25 cm³ H₂SO₄ angesäuert, durch 3 g Hydrazinhydrat reduziert und auf 250 cm³ gebracht. Davon 150 cm³, 25 n/10 Natriumacetat, 20 cm³ Phosphorsäure, 40 cm³ Kalilauge 1 : 1. Endvolumen bei den Destillationen 3—15 je 100—110 cm³, bei 16—20 je 75 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11
cm ³ n/10 NaOH . . .	21,11	1,72	0,86	0,47	0,31
Gesamtverbrauch . . .	21,11	22,83	23,69	24,16	24,47
Zahl der Destillationen	13	15	17	19	21
cm ³ n/10 NaOH . . .	0,21	0,11	0,09	0,05	0,02
Gesamtverbrauch . . .	24,68	24,86	24,95	25,00	25,02

Entsprechend dem letzten Versuch, 1,8 g Hydrazinhydrat, 10,00 cm³ n/10 Natriumacetat, 40 cm³ Kalilauge 1 : 1. Endvolumen 70—100 cm³.

Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11	13
cm ³ n/10 NaOH . . .	9,08	0,40	0,35	0,09	0,05	0,02
Gesamtverbrauch . . .	9,08	9,48	9,83	9,92	9,97	9,99
Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11	
cm ³ n/10 NaOH . . .	9,13	0,51	0,21	0,09	0,02	
Gesamtverbrauch . . .	9,13	9,64	9,85	9,94	9,96	
Zahl der Destillationen	3	5	7	9	11	13
cm ³ n/10 NaOH . . .	8,94	0,67	0,26	0,10	0,05	0,02
Gesamtverbrauch . . .	8,94	9,61	9,87	9,97	10,02	10,04

Zur Identifizierung der Essigsäure können die titrierten Destillate verdampft und das Natriumacetat aus 96%igem Alkohol umkristallisiert werden¹⁴⁾.

¹⁴⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. L. Karlovitz, Helv. chim. Acta 12, 70 [1929].

VII. Berechnung der Analysen.

1. Kohlenstoffbilanz und Oxydationszahl.

Es bedeute E die angewandte Substanzmenge (g), CO₂ die erhaltene Kohlensäure (g) und NaOH die verbrauchte Menge n/10 Natronlauge (cm³). Dann ist der zu Kohlensäure verbrannte Kohlenstoff C_{CO₂} (%) wie üblich nach (1), der in Essigsäure übergegangene Kohlenstoff C_{Ac} (%) nach (2) zu berechnen.

$$(1) \quad C_{CO_2} = \frac{0,27273 \cdot CO_2}{E} \quad (\log f = 0,43574 - 1)$$

$$(2) \quad C_{Ac} = \frac{0,002400 \cdot NaOH}{E} \quad (\log f = 0,38021 - 3)$$

Ist aller Kohlenstoff in Kohlensäure und Essigsäure verwandelt, so soll C_{CO₂} + C_{Ac} mit dem Ergebnis der Elementaranalyse auf trockenem Wege übereinstimmen. Diese Übereinstimmung ist auch zu verlangen, wenn ein Teil der formalmäßig zu erwartenden Essigsäure zu Kohlensäure verbrennt. Sie geht verloren, wenn noch andere Oxydationsprodukte auftreten.

Zur Beurteilung konstitutiver Fragen berechnen wir unter Zugrundelegung des Molekulargewichts die Anzahl C-Atome pro Mol M_{CO₂}, die als Kohlensäure erscheinen, sowie die Anzahl Mole Essigsäure M_{Ac}, die aus 1 Mol Substanz erhalten werden. Die Kohlenstoffbilanz ergibt sich dann durch Vergleich der Summe M_{CO₂} + 2 · M_{Ac} mit der Zahl der C-Atome in der Bruttoformel.

Beispiel für die Aufstellung der Kohlenstoffbilanz:

0,3630 g Rhamnose (C₆H₁₂O₅ · H₂O, M.G. = 182,1) geben 0,3607 g CO₂ und verbrauchen 18,3 cm³ n/10 NaOH.

M_{CO₂} = 4,11; M_{Ac} = 0,92. C-Bilanz: Ber.: 6,00; Gef.: 5,95.

Eine weitere Kontrolle des Reaktionsverlaufs gestattet die Bestimmung der Oxydationszahl, d. h. die Anzahl Sauerstoffatome, die 1 Mol. Substanz verbraucht.

Beispiel für die Bestimmung der Oxydationszahl, Analyse von Diäthyläther: 0,6888 g Äther wurden im Bombenrohr mit 40 cm³ 5 n-Chromsäure und 20 cm³ Schwefelsäure (d = 1,84) auf etwa 200° erhitzt. Die Destillation lieferte 177,17 cm³ n/10 Essigsäure (1,91 Mol.). Die Rücktitration mit Thiosulfat ergab einen Chromsäureverbrauch von 81,5 cm³ n/1 Lösung. Daraus ergibt sich die Oxydationszahl 4,37 statt 4,00, die sich nach der Gleichung C₂H₅OC₂H₅ + 4O → 2CH₃COOH + H₂O berechnet. Der Mehrverbrauch von 0,37 O-Atomen entspricht genau dem Defizit an Essigsäure (0,09 Mol.), unter der Annahme, daß die fehlende Essigsäure zu CO₂ und H₂O verbrannt wurde (ber.: 0,36 O-Atome). Der tatsächliche Verlauf der Oxydation läßt sich somit durch die Gleichung darstellen:



Ist die im Beispiel erläuterte Übereinstimmung nicht vorhanden, so deutet dies auf die Bildung noch anderer Oxydationsprodukte, auf deren Natur die Abweichung der Oxydationszahl Rückschlüsse gestatten kann.

2. Berechnung des Wasserstoffgehalts.

a) Es wird nur Kohlensäure und Wasser gebildet. In der Gleichung

$$(3) \quad E + O = H_2O + CO_2,$$

lassen sich alle Größen, mit Ausnahme von H₂O, direkt bestimmen. Der Wasserstoffgehalt der Substanz in Grammen ist

$$(4) \quad H_S = \frac{1}{10} H_2O.$$

Daraus folgt für den Prozentgehalt an Wasserstoff H

$$(5) \quad H = \frac{11,11}{E} (E + O - CO_2).$$

Da E und CO₂ in Grammen gemessen werden, ist auch der Sauerstoffverbrauch O in dieser Einheit auszudrücken, wofür die Beziehung dient:

$$(6) \quad O = 0,00800 \times cm^3 n/1 Chromsäure.$$

b) Es werden Kohlensäure, Essigsäure und Wasser gebildet. An Stelle von (3) tritt die Gleichung

$$(7) \quad E + O = CO_2 + Ac + H_2O,$$

an Stelle von (4) die Beziehung

$$(8) \quad H_S = \frac{1}{10} H_2O + H_{Ac},$$

wobei H_{Ac} den Wasserstoffgehalt der entstandenen Essigsäure (in Grammen) bedeutet. Der Prozentgehalt an Wasserstoff H ergibt sich unter Berücksichtigung von $H_{Ac} = \frac{1}{15} Ac$ zu

$$(9) \quad H = \frac{11,11}{E} (E + O - CO_2 - \frac{6}{15} Ac).$$

O wird wieder nach (6), $\frac{6}{15} Ac$ nach

$$(10) \quad \frac{6}{15} Ac = 0,00240 \times cm^3 n/10 \text{ Natronlauge}$$

berechnet. An Stelle von $\frac{6}{15} Ac$ kann man in (9) und (10) auch C_{Ac} , den Kohlenstoffgehalt der entstandenen Essigsäure, schreiben.

Beispiel: 0,2487 g Sorbinsäure verbrauchen 47,66 cm³ n/1 Chromsäure und geben 0,4270 g CO_2 sowie 18,21 cm³ n/10 Essigsäure.

$E = 0,2487 \text{ g}, O = 0,008 \times 47,66 = 0,3813 \text{ g}, CO_2 = 0,4270 \text{ g}, C_{Ac} = \frac{6}{15} Ac = 0,0024 \times 18,21 = 0,0437 \text{ g}.$

Ber.: H = 7,11%.

Gef.: H = 7,19%.

Treten außer CO_2 , CH_3COOH und H_2O noch andere Produkte auf (N_2 , NH_3 , höhere Fettsäuren), so lassen sich für die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes ähnliche Berechnungen anstellen.

VIII. Beispiele für die Analyse organischer Verbindungen.

1. Verfahren A.

Oxalsäure lässt sich gut analysieren, ebenso Malonsäure, die keine Decarboxylierung zu Essigsäure erleidet:

	Einwaage g	CO_2 g	C gef. %	C ber. %
Oxalsäure als $(COONa)_2$. .	0,3342	0,2199	17,94	17,91
	0,3500	0,2275	17,73	17,91
Malonsäure $CH_2(COOH)_2$. .	0,3390	0,4325	34,79	34,61
	0,3872	0,4921	34,66	34,61

Rhamnose liefert je nach den Oxydationsbedingungen 0,90 bis 0,95 Moleküle, Sorbinsäure 0,80 bis 0,85 Moleküle Essigsäure, der Rest wird zu CO_2 verbrannt.

	Ein- waage g	CO_2 g	$n/10 NaOH$ cm^3	Gramm- Atome C_{CO_2} gef. ber.	Mole- Essig- säure gef. ber.	Gramm- Atome C pro Mol gef. ber.
Rhamnose (1 H_2O) .	0,3591	0,3660	18,4	4,22 4,00	0,94 1,00	6,08 6,00
	0,3630	0,3607	18,3	4,12 4,00	0,92 1,00	5,96 6,00
Sorbinsäure	0,2445	0,4154	18,5	4,32 4,00	0,85 1,00	6,02 6,00
	0,3306	0,5677	23,6	4,37 4,00	0,80 1,00	5,97 6,00

Lävulinsäure $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$ gab 0,83 Mol. Essigsäure und 3,17 Mol. CO_2 ; C-Bilanz: 4,83 statt 5,00.

Citraconsäure $HOOC-C(CH_3)=CH-COOH$ gab 0,77 Mol. Essigsäure und 3,50 Mol. CO_2 ; C-Bilanz: 5,04 statt 5,00.

Methylbixin $CH_3OOC-CH=(CH-C(CH_3)=CH-COOCH_3)$ gab 3,61 Mol. Essigsäure und 18,69 Mol. CO_2 ; C-Bilanz: 25,91 statt 26,00.

p-Kresotinsäure $C_6H_5(OH)(COOH)(CH_3)$ (1,3,4) gab 6,42 Mol. CO_2 und 0,75 Mol. Essigsäure; C-Bilanz: 7,92 statt 8,00.

α -Toluidin $C_6H_5(NH_2)(CH_3)$ gab 5,27 Mol. CO_2 und 0,70 Mol. Essigsäure; C-Bilanz: 6,67 statt 7,00.

α -Xylochinon gab 4,3 Mol. CO_2 und 1,59 Mol. Essigsäure; C-Bilanz: 7,5 statt 8,0.

Dimedon (1,1'-Dimethyl-3,6-diketo-cyclo-hexan) gab 7,14 Mol. CO_2 und 0,39 Mol. Essigsäure; C-Bilanz: 7,92 statt 8,00.

Eine Reihe der angeführten Analysen stammt aus einer Zeit, zu der die Methode noch nicht in ihrer jetzigen Form durchgebildet war.

2. Verfahren B.

Für die C, H-Bestimmung führen wir eine Reihe von Analysen an, die sich auf Substanzen mit weit differierendem C-Gehalt (19,08—93,40%) beziehen.

Substanz	Ein- waage g	CO_2 g	$n/10$ Chrom- säure- ver- brauch	% C		% H	
				gef.	ber.	gef.	ber.
Ameisensäure . .	0,9986	0,9575	42,10	26,15	26,08	4,21	4,35
Oxalsäure (2 H_2O) .	3,0625	2,1380	48,95	19,04	19,04	4,78	4,76
Rohrzucker	0,1550	0,2398	21,54	42,20	42,09	6,26	6,78
Benzoesäure	0,2962	0,7480	72,9	68,93	68,84	4,93	4,95
Alizarin	0,1718	0,4408	40,56	69,99	69,98	3,59	3,36
Triphenylmethan .	0,0869	0,2984	33,12	93,64	93,40	6,84	6,50

Die Reproduzierbarkeit der Resultate nach den verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens lässt sich aus den folgenden Analysen ersehen, die in unmittelbarer Aufeinanderfolge ausgeführt wurden:

Rohrzucker (Ber.: C 42,09%, H 6,78%).

	Einwaage g	CO_2 g	Rücktitration $n/1 CrO_3$	% C	% H
Kurze Apparatur	0,2027	0,3118	28,43	41,95	6,49
" "	0,2006	0,3093	27,75	42,06	6,28
Lange Apparatur	0,1995	0,3062	28,07	41,85	6,57
" "	0,2038	0,3144	28,60	42,08	6,45
" "	0,2002	0,3082	28,43	42,00	6,63
Alizarin (Ber.: C 69,98%, H 3,36%).					
Lange Apparatur	0,1758	0,4491	41,82	69,67	3,88
" "	0,1710	0,4394	39,70	70,08	3,20
" "	0,1702	0,4360	39,75	69,87	3,41

Bernsteinsäure wird nach B nicht angegriffen, nach A aber verbrannt. Oxalsäure wird in phosphorsaurer Lösung (15 cm³ H_3PO_4 d = 1,7 auf 50 cm³) durch $n/1 CrO_3$ nicht oxydiert, wohl aber in schwefelsaurer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen. Gar nicht angegriffen wird Harnstoff, Harnsäure schwer und unvollständig. Ammonsulfat ist gegen die 5 n-Chromsäure vollkommen beständig.

Die Oxydation mit Chromsäure wird zur quantitativen Bestimmung des Äthylalkohols viel benutzt¹⁵⁾. Wir fanden unter Benutzung der in VII entwickelten Formeln:

0,3163 g Äthylalkohol gaben 68,44 cm³ Essigsäure, kein CO_2 und verbrauchten 27,64 cm³ $n/1 CrO_3$.

C_2H_5OH . Ber.: C 52,13; H 13,01.
Gef.: C 51,93; H 13,11.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Athoxyl- bzw. Acetyl- bzw. C-Methylgruppen mögen die Beispiele der Tabelle 5 dienen.

¹⁵⁾ Beilstein, Handb. organ. Chem. I, 4. Aufl., S. 308.

Tabelle 5. Analysen von Substanzen, die bei der Oxydation Essigsäure liefern.

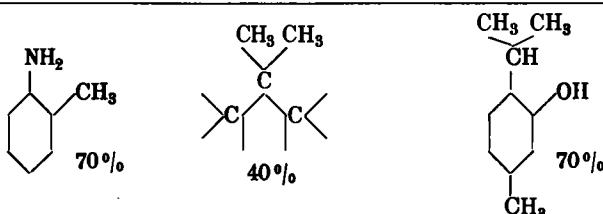
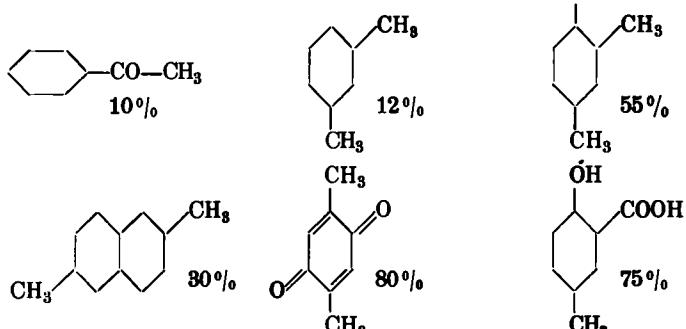
Substanz	Einwaage g	CO_2 g	$n/1 CrO_3$ cm^3	$n/10 NaOH$ cm^3	% H gef.	% H ber.	% Cco_2 gef.	% Cco_2 ber.	% C_{Ac} gef.	% C_{Ac} ber.	% C gef.	% C ber.	Mole Essigsäure gef.	Mole Essigsäure ber.
Schleimsäure-di-äthylester . .	0,2381	0,2803	28,36	13,06	7,16	6,82	32,09	27,04	13,10	18,03	45,19	45,07	1,46	2,00
Schleimsäure-di-äthylester-tetracetat	0,3384	0,2064	20,45	46,66	6,03	6,03	16,63	16,58	33,10	33,16	49,73	49,74	5,99	6,00
Pentacetylglucose	0,3636	0,2451	21,27	46,25	5,43	5,68	18,38	18,45	30,53	30,75	48,91	49,20	4,96	5,00
Sorbinsäure	0,2487	0,4270	47,66	18,23	7,11	7,19	46,83	42,85	17,68	21,42	64,51	64,27	0,82	1,00
Rhamnose	0,3644	0,3606	37,01	19,05	7,74	7,75	26,98	26,35	12,55	13,19	39,53	39,54	0,95	1,00

Ölsäure lieferte 0,58 Äquivalente (ber. 1) flüchtige Fettsäure. Menthol gab 1,4 Mole (ber. 2), Citrylidensäure 1,1 Mole (ber. 2) Essigsäure.

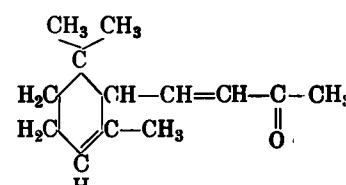
Die folgende Zusammenstellung, deren Werte nur angenäherte Bedeutung besitzen, kann vorläufig zur Beurteilung konstitutiver Fragen benutzt werden.

Ausbeuten an Essigsäure in Prozenten der Theorie.

C_2H_5-OH	$C_2H_5O-CO-R$	$C_2H_5-O-C_2H_5$
100 %	95—100 %	95 %
$CH_3-CO-OR$	$CH_3-CO-CH_2-R$	$CH_3-CHOH-CHOH-R$
100 %	85 %	95 %
$CH_3-CH_2-CH_2-$	$CH_3-(CH=CH-R)$	$=CH-C(CH_3)=CH-$
20—60 %	85 %	85 %



Beispiel: α -Ionon liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2,0 Mol. Essigsäure¹⁶⁾. Nach der gegebenen Zusammenstellung sind angenähert zu erwarten $0,4 + 0,85 + 0,85 = 2,1$ Mol.



Athylimidgruppen.

0,1270 g N-Athylanilin gaben nach Verfahren B 0,2862 g CO_2 , 8,83 cm^3 n/10 Essigsäure und verbrauchten 34,65 cm^3 n/1 Chromsäure. Das entspricht 0,84 Mol. Essigsäure und 6,19 Mol. CO_2 . C-Bilanz: 7,87 statt 8,00. Di- und Triäthylamin ließen sich nicht in entsprechender Weise oxydieren.

[A. 125.]

16) P. Karrer u. H. Wehrli, Helv. chim. Acta 13, 1087 [1930].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

50-Jahr-Feier der Society of Chemical Industry.

London, 13. bis 19. Juli 1931.

Vorsitzender: Sir Harry McGowan.

Anlässlich der 50-Jahr-Feier wurden zu Ehrenmitgliedern ernannt: Sir Charles L. Parsons (Amerika), Howard W. Matheson (Canada), Dr. Sørensen (Dänemark), Geheimrat Prof. Dr. Fritz Haber (Deutschland), General G. L. Patart (Frankreich), Prof. M. G. Levi (Italien), Dr. Toyokichi Takamatsu (Japan), Dr. G. Engi (Schweiz), Dr. A. M. Llopis (Spanien) und Dr. Heinrich Schicht (Tschechoslowakei).

Die Jubiläumsveranstaltungen wurden eingeleitet durch die Eröffnung der 2. Ausstellung für chemisches Apparetwesen, die von der British Chemical plant manufacturers Association gemeinsam mit der Chemical Engineering Group der Society of Chemical Industry veranstaltet wurde. Die Ausstellung ist auf englische Erzeugnisse beschränkt worden, d. h. Erzeugnisse, bei denen mindestens 75% der Herstellungskosten auf englische Arbeit oder englisches Material entfallen müssen (mit Einschluß des Imperiums).

Die Eröffnungssitzung der Tagung der Society of Chemical Industry fand im Londoner Stadthaus, der Guildhall, in Anwesenheit des Lord Mayor und der Sheriffs der Stadt London statt.

In der Hauptversammlung der Gesellschaft wurde zum Vorsitzenden für das kommende Jahr Prof. G. T. Morgan, Direktor des chemischen Forschungslaboratoriums des Department of scientifical and industrial research, ernannt, zu Vizepräsidenten wurden Sir H. McGowan, F. J. Hambley, Dr. R. H. Pickard und J. Arthur Reavell gewählt, zu Vorstandsmitgliedern C. J. T. Cronshaw, C. S. Garland, Prof. J. W. Hinchley und W. Rintoul.

Sir Harry McGowan: „Wissenschaft und Industrie (presidential address).“

Zur Überwindung der wirtschaftlichen Schwierigkeiten schlägt Vortr. drei Mittel vor, 1. die Annahme eines Zolltarifs in England, 2. die Förderung eines Wirtschaftsverbands im Imperium, und 3. die größere Zusammenfassung der verschiedenen Industrien in jedem Land. Die Bewegung zur Entwicklung immer größerer wirtschaftlicher Zusammenschlüsse macht langsame, aber ständige Fortschritte. England muß sich entscheiden, ob es ein Wirtschaftsglied Europas oder ein Wirt-

schaftsglied der Nationen des britischen Imperiums werden will. Vortr. schließt mit dem Appell an die Staatsmänner des Imperiums, einen langfristigen Plan für die wirtschaftliche Entwicklung ihrer Länder auszuarbeiten. Er fordert die Bildung eines Generalstabs für die englische Industrie, in dem Sachverständige aus Kreisen der Industrie, der Arbeiter, der Finanz, der Wirtschaft und des Handels gemeinsam tätig sein sollen. Für die chemische Industrie wäre die Bildung eines internationalen chemischen Rats zum gegenseitigen Austausch der Erfahrungen und neuen Erfindungen erwünscht. Ein ständiges Sekretariat sollte all die eingehenden Mitteilungen sammeln und bearbeiten, um so zu zeigen, was hinsichtlich Forschung, Produktionskosten, Lager, künftigen Entwicklungsmöglichkeiten vorgeht. Auf diese Weise könnte die chemische Industrie der Welt wirklich rationalisiert werden, und es wäre dann nicht mehr möglich, daß eine Industrie plötzlich durch das Versiegen von Vorratsquellen, durch übermäßige Kapitalinvestierungen in einer bestimmten Richtung od. dgl. überrascht würde. Durch Gemeinschaftsarbeit in der Forschung könnten die Ausgaben verringert werden. —

Dr. Herbert Levinstein, Direktor der Dyestuff Corporation, wurde die im Jahre 1926 geschaffene Ehrenmünze der Gesellschaft verliehen.

Dr. Herbert Levinstein: „Aus der Farbstoffindustrie.“

Vortr. zeigt die Unterschiede in der englischen und der deutschen Farbstoffindustrie. Während die I. G., die große deutsche Interessengemeinschaft, hauptsächlich ein Verband von Farbstofferzeugern ist, stellen die I. C. I. (Imperial Chemical Industries) in der Hauptsache eine Vereinigung von Erzeugern von Schwerchemikalien und Sprengstoffen dar. In der chemischen Industrie Deutschlands war die Farbstoffindustrie immer vorherrschend, nicht wie in England die Alkali- und Säureerzeugung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in England die Industrie der Schwerchemikalien zur Zeit der industriellen Vorherrschaft des Landes ausgebaut wurde und daß der Leblanc-Prozeß, der die Grundlage dieser englischen Industrie bildet, in Deutschland nie große Bedeutung erlangt hat. 1883, als der Vater des Vortr. zum erstenmal in der Society of Chemical Industry auf den Verfall der Teerfarbstoff-industrie in England hinwies, war Deutschland noch ein bedeutendes Einfuhrland für Soda, und zwar bis zum Jahr 1886, wo dann infolge der Entwicklung des Ammoniak-Soda-Verfahrens Deutschland Soda ausführte. 1883 verbrauchte die deutsche Farbenindustrie, obwohl direkte Baumwollfarbstoffe noch unbekannt waren, schon ganz beträchtliche Mengen