

säure und Wasser für die Verseifung erfordert, wodurch das erste Destillat für die Bestimmung des Methylalkohols zu umfangreich und zu verdünnt ist. Jedenfalls ist es notwendig, bei jeder Destillation mehr als die Hälfte — ungefähr zwei Drittel — der Flüssigkeit überzudestillieren, wenn der Methylalkohol quantitativ in das Destillat übergeführt werden soll.

Tabelle 1. (Die Zahlen geben den Methoxylgehalt in % des abs. trockenen Holzes an.)
Bast und Cambialschicht.

Kiefer I Bast %	Kiefer II Bast %	Kiefer I Camb. %	Kiefer II Camb. %	Buche I Camb. %	Buche II Camb. %	Fichte I Camb. %	Fichte II Camb. %
0,64	0,66	1,48	1,39	2,19	1,86	1,83	1,98
0,64	0,67	1,57	1,45	2,09	2,02	1,91	2,00
		1,58	1,39	2,24	1,99	1,88	2,02
					1,95		
Max. Diff.:	0,01	0,10	0,06	0,15	0,16	0,08	0,04
			Holz.				
	Kiefer I %	Kiefer II %	Kiefer III %	Kiefer IV %	Kiefer V %	Kiefer VI %	Kiefer III*) %
	3,65	3,55	3,76	3,82	3,95	3,83	2,99
	3,66	3,66	3,62	3,74	3,81	3,75	3,23
							3,00
							3,53
Differenz:	0,01	0,11	0,14	0,08	0,14	0,08	0,54

*) Keine Verzuckerung, nur 25 min erhitzt.

Die quantitative Aldehyd- und Ketonbestimmung mit Hydroxylaminsalz.

Von Dr. HERMANN SCHULTES,

(Eingeg. 18. November 1933.)

Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

Bei meinen Arbeiten kam für die Bestimmung geringer Mengen von Benzophenon wegen des Vorhandenseins ungesättigter Verbindungen die Bisulfitmethode (1) nicht in Frage; deswegen wurde das alte Verfahren (2) der meist rasch verlaufenden Oximbildung gewählt und verbessert. Die durch einfache Zugabe von Hydroxylaminsalzlösung zur Lösung eines Aldehyds oder Ketons frei werdende Säure wurde acidimetrisch bisher unter Verwendung von Methylorange als Indikator bestimmt. Dieser besitzt Zwitterionennatur und ist wahrscheinlich aus diesem Grunde unverlässlich und man erhält immer zu geringe Werte. In einigen Arbeiten (3) der neuesten Zeit sind diese mittels empirischer Faktoren rechnerisch ausgeglichen worden. Insofern hat vielleicht *Kolthoff* (4) recht, wenn er noch kürzlich von einer Unbrauchbarkeit der Methode schrieb. Auch ist sie im „*H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung usw.* (1932)“ unerwähnt geblieben. Als gut brauchbarer Indikator erwies sich das Bromphenolblau, das gegenüber Methylorange ($\text{pH} = 3,0 - 4,4$) bei einem um 0,2 höherem pH auf alkalischer Seite (4,6) deutlich nach Blau umschlägt.

Wegen der zu erzielenden Genauigkeit ist jetzt die Hydroxylaminmethode möglich auch bei wissenschaftlichen Analysen von Stoffen mit Aldo- bzw. Ketogruppen, soweit diese rasch unter Oximbildung reagieren.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich sehr einfach: Die zu bestimmende Lösung wird mit Hydroxylaminsulfat (etwa so viel, wie cm^3 0,1n NaOH verbraucht werden) versetzt, mit 3–5 Tropfen Indikator versehen und dann nach kurzem Umschütteln mit 0,1n NaOH in der Kälte sofort titriert, falls nicht bei langsamer reagierenden Stoffen vorheriges Erhitzen erforderlich ist (z. B. Präp. 1). Trübe Lösungen werden vorher durch Zugabe von Alkohol geklärt.

In der Tabelle 1 sind einige Methoxylbestimmungen angeführt, die an Holzmaterial von Fichte, Kiefer und Buche durchgeführt wurden. Bei den Bestimmungen im Bast und in der Cambialschicht wurde noch die von *Fischer* und *Schmidt* beschriebene, bei den anderen die in der zitierten Abhandlung*) vorgeschlagene Apparatur für die Bestimmung des Methylalkohols benutzt.

Die Werte fallen sehr gleichmäßig aus. Zum Vergleich sind am Ende der Zahlentafel noch einige Ergebnisse von Methoxylbestimmungen angeführt, bei denen das Holz ohne vorhergehende Verzuckerung der Kohlenhydrate direkt mit Schwefelsäure erhitzt wurde. Die Gesamtdauer der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Holz betrug in diesem Fall nur 25 min.

Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, daß gegen die Anwendung der bisher üblichen Methoden zur Bestimmung von Methoxylgruppen bei manchen Naturprodukten, z. B. beim Holz und beim Lignin, Bedenken bestehen.

2. Es wird deshalb für die Bestimmung der Methoxylgruppen im Holz ein neuer Weg vorgeschlagen, derart, daß die Methoxylgruppen zuerst durch starke Schwefelsäure verseift werden, und daß dann der abgespaltene Methylalkohol über das Methylnitrit bestimmt wird.

3. Es erweist sich als notwendig, vor der Verseifung der Methoxylgruppen eine Verzuckerung der Kohlenhydrate durchzuführen und weiterhin die Reaktionsdauer während der Verseifung auf insgesamt 1 h zu erhöhen. [A. 29.]

Benutzte Reagenzien: 0,5n wäßrige Lösung von Hydroxylaminsulfat (Merck, reinst), neutral gegen den Indikator Bromphenolblau (Merck), 0,1 g in 100 cm^3 30%igem Alkohol, 0,1n Natronlauge. Als Testpräparate, für deren Beschaffung ich hauptsächlich Herrn Prof. F. Wenzel, Prag, zu großem Dank verpflichtet bin, fanden die unten benannten, vorher durch mehrmalige Umkristallisation bzw. Fraktionierung gereinigten Aldehyde und Ketone Anwendung.

Präparat	Verbrauch an 0,0992n NaOH	im Mittel cm^3	ber. mg	gef. mg	Fehler %
1. Benzophenon . . .	5,30; 5,30	5,30	96,0	95,7	—0,3
2. Acetophenon . . .	5,80; 5,90	5,85	70,0	69,7	—0,4
3. Benzaldehyd . . .	10,05; 10,015	10,10	10,68	10,62	—0,75
4. Acetaldehyd . . .	7,20; 7,20	7,20	31,7	31,5	—0,6
5. a) Butyraldehyd . .	9,80; 9,80	9,80	70,0	70,0	0,0
b) do. m. Methyl- orange	9,30; 9,50	9,40	70,0	67,2	—4,0
6. Capronaldehyd . .	6,55; 6,60	6,58	66,5	65,4	—1,6
7. Aceton	12,65; 12,70; 12,58	12,64	74,0	72,8	—1,6
8. Crotonaldehyd . .	6,05; 5,95; 6,00	6,00	42,2	41,7	—1,1

Anm.: Präp. 6–8 möglicherweise nicht ganz rein.

Wie am Beispiel des Crotonaldehyds gezeigt wird, können auch ungesättigte Aldehyde und Ketone exakt bestimmt werden. Die Unbrauchbarkeit des Methylorange zeigt Präparat 5 b (Farbumschlag sehr unscharf).

Demnach beruhen die in der Literatur angegebenen bei Aldehydbestimmungen erhaltenen zu geringen Werte auf dieser unkontrollierbaren Eigenschaft des Methylorange, indem man irrtümlicherweise die Hydroxylaminsalzlösungen stets gegen diesen Indikator „neutralisierte“.

Daß die Fa. Schimmel (Miltitz b. Leipzig) (5) den neuen Indikator schon gebrauchte, wie ich nach Abschluß dieser Untersuchung erfuhr, ist eine schöne Bestätigung für die weitgehende Verwendbarkeit der Methode. Aus

einer freundlichen Privatmitteilung der Firma geht u. a. hervor, daß die relative Genauigkeit mit der von mir beobachteten übereinstimmt, obwohl die von mir bestimmten Mengen bedeutend kleiner sind.

Für die Ausführung einiger Titrationen danke ich Herrn Ing. *O. Steffl* bestens.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

IX. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie in Madrid.

Nach einer Pause von 22 Jahren seit dem VIII. Internationalen Chemiekongreß in Washington 1912 fand der erste Nachkriegskongreß, der IX. Internationale Kongreß für reine und angewandte Chemie vom 5. bis 11. April 1934 unter dem effektiven Vorsitz von Prof. *O. Fernández*, Madrid, und dem Ehrenvorsitz von Prof. *Armstrong*, London, Prof. *Biilmann*, Kopenhagen, Prof. *Le Chatelier*, Paris, und Exc. *Walden*, Rostock, gleichzeitig mit der XI. Tagung der Union Intern. de Chimie in Madrid statt. Bei dem Kongreß waren 30 Länder mit insgesamt etwa 1200 Teilnehmern vertreten, davon waren etwa 50% Ausländer. Die ungefähre Teilnehmerzahl der einzelnen Länder betrug: Deutsches Reich 70, Italien 120, Frankreich 120, England 45, Polen 30, Schweiz, Holland und Portugal je 15, Balkanstaaten, skandinavische Länder, Belgien und Österreich je 10, Vereinigte Staaten 15, Südamerika 15. Die amtliche deutsche Delegation bestand aus: Exc. *Walden*, Rostock; Prof. *Duden*, Frankfurt a. M.; Prof. *H. Fischer*, München, und Regierungsrat *Noddack*, Berlin.

Daß die deutsche Chemie verhältnismäßig so stark vertreten sein konnte, verdankt sie der Unterstützung der Reichsregierung, und der Verlauf des Kongresses hat in jeder Hinsicht gezeigt, wie wichtig und notwendig Deutschlands Beteiligung bei großen internationalen wissenschaftlichen Veranstaltungen ist.

Am 5. April, 12 Uhr, fand die feierliche Eröffnungssitzung unter dem Vorsitz des Präsidenten der Republik, *Alcalá Zamora* im Capitol-Saal statt. Zunächst begrüßte der Generalsekretär des Kongresses, Prof. *E. Moles*, Madrid, die Teilnehmer und gab einen Überblick über die Geschichte der Kongresse. — Dann schilderte der Vorsitzende des Kongresses, Prof. *O. Fernández*, die Entwicklung der Chemie in dem seit dem letzten internationalen Kongreß verflossenen Zeitraum. In diesen beiden Jahrzehnten hat die Chemie, wie andere Experimentalwissenschaften, ihre eigene Philosophie ausgebaut, die zwar mit der allgemeinen Philosophie verbunden ist, aber auf eigenen Wegen zu den großen Prinzipien und Gesetzen, die das organische Leben einerseits, die Vorgänge in der anorganischen Natur und der Sternenwelt andererseits beherrschen, emporzusteigen sucht. Die neueren Vorstellungen über die Atomstruktur, in denen sich die Chemie mit der Physik und Naturphilosophie berührt, die Atomzertrümmerung, die Entdeckung der Isotopen u. a. sind grundlegende Tatsachen der neuen Philosophie der Chemie. Philosophische Tendenzen sind aber auch in andere Gebiete der chemischen Forschung eingedrungen, vor allem in die organische Chemie und in die biologische Chemie. Militärische, sanitäre, industrielle und wirtschaftliche Probleme haben in der Kriegs- und Nachkriegszeit die Chemiker aller Länder vor große Aufgaben gestellt. Die in der Chemie der Farbstoffe, Heilmittel, Düngemittel, Sprengstoffe, Brennstoffe u. a. erzielten Fortschritte sind so bedeutend gewesen, daß sie die Lebensgewohnheiten und Arbeitsformen verändert haben, und es ist zu hoffen, daß sich unter Mitwirkung der Physik durch die Ausnutzung verfügbarer Naturkräfte die Arbeitsbedingungen erleichtern und die gegenwärtigen gespannten Beziehungen durch eine Periode der Ruhe, geistigen Entwicklung und Solidarität abgelöst werden. — Prof. *Biilmann*, Kopenhagen, als Vorsitzender der Union Intern. de Chimie gab der Freude über die Wiederaufnahme der internationalen Chemie-Kongresse Ausdruck und dankte der spanischen Regierung und den spanischen Professoren für ihre Verdienste um das Zustandekommen des Kongresses. — Dann

Literatur.

1. *I. M. Kolthoff*, Maßanalyse I, 172 [1927]. — 2. *Brochet-Campier*, Compt. rend. Acad. Sciences 120, 449, 557 [1895]. — 3. U. a.: *M. Morascu*, Ind. Engin. Chem. 18, 701 [1926]; Chem. Ztrbl. 1926, II, 1306. — 4. *I. M. Kolthoff*, Maßanalyse II, 192 [1927]; II, 210 [1931/32]. — 5. Ber. Schimmel 1928, 19; 1929, 20, 152. [A. 47.]

ergriff der Präsident der Republik, *Alcalá Zamora*, das Wort, und nachdem er in längerer Rede ein eindruckvolles Bild von der Bedeutung und den Aufgaben der reinen und angewandten Chemie im modernen Leben gegeben hatte, eröffnete er den Kongreß.

Am 6. April, 12 Uhr, fand in der Aula der Central-Universität die feierliche Promotion von Exc. *Walden*, Rostock, Prof. *Armstrong*, London, Prof. *Le Chatelier*, Paris, Prof. *Lewis*, Berkeley (Cal.), und Prof. *Parravano*, Rom, zu Ehrendoktoren der Facultad de Ciencias und von Prof. *Fourneau*, Paris, Prof. *Karrer*, Zürich, und Prof. *Robinson*, Oxford, zu Ehrendoktoren der Facultad de Farmacia unter dem Vorsitz des Ministers für öffentlichen Unterricht statt. Prof. *Del Campo* von der Facultad de Ciencias und der Exmarineminister *Giral* würdigten die Verdienste der zu Ehrendoktoren der Facultad de Ciencias bzw. de Farmacia ernannten Forscher, die danach von Dr. *Cardenal* und im Namen der Regierung vom Minister für öffentlichen Unterricht begrüßt wurden.

Am Abend des 6. April wurden die ausländischen Kongreßteilnehmer vom Präsidenten der Republik, *Alcalá Zamora*, in den herrlichen Räumen des Palacio Nacional empfangen, nachdem am Vorabend ein Empfang durch das Stadtoberhaupt von Madrid im Rathause mit musikalischen Darbietungen des städtischen Orchesters stattgefunden hatte. — Die deutschen Teilnehmer waren am 7. April beim deutschen Botschaftsrat, Dr. *Völkers*, zum Tee geladen.

Am Nachmittag des 10. April fand in der Akademie der Wissenschaften eine öffentliche Sitzung statt, in der die Professoren *Barger*, Edinburgh, *Bartow*, Iowa (U. S. A.), *Bertrand*, Paris, *Bonino*, Bologna, *Cohen*, Van't Hoff-Lab., *Fichter*, Basel, *Sörensen*, Carlsberg-Lab., *Späth*, Wien, *Votoček*, Prag, und *Zelinski*, Moskau, zu korrespondierenden Mitgliedern ernannt wurden. — Am Abend des 10. April wurden die zahlreichen am Kongreß teilnehmenden Pharmazeuten in der Academia Nacional de Farmacia empfangen.

Die wissenschaftliche Arbeit des Kongresses gliederte sich in längere „allgemeine“ und „Einführungs-Vorträge“ an den Nachmittagen und in die Sitzungen der Fachgruppen sowie die Kommissions-Sitzungen der Union Intern. de Chimie an den Vormittagen. Die Fachgruppensitzungen waren mit etwa 250 Einzelvorträgen überreich besickt. Ein ausführlicher Bericht über den wissenschaftlichen Teil des Kongresses wird in einem der nächsten Hefte folgen. — Den Teilnehmern war Gelegenheit geboten, das mit den modernsten Einrichtungen ausgestattete, aus Mitteln der Rockefeller-Stiftung erbaute neue Instituto Nacional de Física y Química zu besichtigen, in dessen Hörsaal ein Teil der Einführungs- und Fachgruppenvorträge stattfand.

Am Abend des 11. April nahm der Kongreß mit einer feierlichen Schlußsitzung in der Aula der Universität unter dem Vorsitz von Exc. *Walden* sein Ende. Der bisherige Vorsitzende der Union Intern. de Chimie, Prof. *Biilmann*, teilte mit, daß die XII. Tagung der Union Intern. de Chimie 1936 in Luzern und der X. Internationale Kongreß für Chemie zusammen mit der XIII. Versammlung der Union Intern. de Chimie 1938 in Rom stattfinden wird, und übergab dann den Vorsitz an Prof. *Parravano*. Der Vorsitzende des Kongresses, Prof. *Fernández*, bedauert, daß die Weltwirtschaftskrise einer stärkeren Beteiligung, besonders der überseelischen Länder, im Wege gestanden hat und spricht die Hoffnung aus, daß auf dem nächsten Kongreß auch die bakteriologische Chemie und die Immunchemie zu ihrem Recht kommen mögen. Prof. *Parravano* lädt zu einem Wiedersehen 1938 in Rom ein. Dann erklärt Exc. *Walden* den Kongreß für geschlossen.