

Mittheilungen.

140. Carl Oppenheimer: Ueber die quantitative Fällung von Aceton mit Quecksilberoxydsulfat.

(Eingegangen am 4. April.)

In den Comptes rendus (126, 1868; 127, 963) berichtet Denigès über eine Methode zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Acetons, das in einer Verbindung von Aceton mit Quecksilberoxydsulfat aus seinen Lösungen ausgeschieden wird. Er erhitzte eine sehr verdünnte wässrige Acetonlösung, die nicht mehr als 1 g im L enthalten soll, mit der gleichen Menge eines Reagens, das er aus 5 g HgO, 20 ccm conc. Schwefelsäure und 100 g Wasser darstellt, in verschlossener Flasche ca. 10 Minuten im siedenden Wasserbad. Dabei schied sich ein weisses Krystallpulver ab, dem er, bei 100° getrocknet, die Formel $[2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO}]_3 \cdot 4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ zuschreibt. Die gesuchte Acetonmenge soll durch Multiplication der gefundenen Menge der weissen Substanz mit dem fast genau auf die angegebene Formel stimmenden Coëfficienten 0.06 sich ergeben. Nach längerem Trocknen bei 110° soll der Körper hingegen die Formel



annehmen.

Ich habe diese Versuche wiederholt und bin zu etwas abweichenden Resultaten gelangt.

2.6900 g reines Aceton aus Bisulfit wurden in einem Maasskolben in 250 ccm Wasser gelöst. 5 ccm dieser Lösung, die also je 0.0538 g Aceton enthielten, wurden mit 20 ccm destillirtem Wasser verdünnt, in einer Flasche mit 25 ccm des nach Denigès hergestellten Reagens (das HgO war aus Sublimatlösung mit NaOH gefällt, mehrmals mit Wasser ausgekocht und getrocknet) versetzt, die Flasche verkorkt, verschnürt und 10 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Der weisse Körper wurde auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Dampfschrank bis zur Constanz getrocknet. Vier Bestimmungen dieser Lösung ergaben 1.0216; 1.0224; 1.0234; 1.0252, im Mittel 1.023 g der Quecksilberverbindung, was mit dem Denigès'schen Coëfficienten 0.06 multiplicirt, einer Acetonmenge von 0.06139 entsprechen würde. Angewendet waren aber nur 0.05380 g Aceton. Folglich ist der Denigès'sche Coëfficient zu hoch gegriffen, seine Formel also nicht einwandsfrei. Eine zweite Normallösung von 2.4896 g Aceton in 250 ccm, die also in 5 ccm 0.04979 g Aceton enthielt, gab 0.9672; 0.9537; 0.9568; 0.9648; im Mittel 0.9601 g, d. h. mit 0.06 multiplicirt = 0.057606 während nur 0.04979 angewendet

waren. Ein Coëfficient, der nach meinen Versuchen mit genügender Annäherung den Acetongehalt ergibt, ist 0.052; man hat nämlich:

$$1.023 \times 0.052 = 0.05319; \text{ angewandt: } 0.05380 \text{ Aceton,} \\ 0.9601 \times 0.052 = 0.04992; \text{ angewandt: } 0.04979 \text{ Aceton.}$$

Ich erhitze ferner ca. 6 g des Körpers, der vorher bei 100° bis zur Constanz getrocknet war, im Toluolbad mehrere Tage hinter einander auf 110° . Er blieb fast constant (Gewichtsverlust 0.0028 g). Eine Formeländerung unter Abspaltung von Aceton, wie sie Denigès verlangt, würde einen Gewichtsverlust von ca. 0.1 g ergeben haben, ist also auszuschliessen. Der bei 100° getrocknete Körper bleibt also bei 110° zweifellos unverändert. Es fragt sich nun, wie die Analysen und der gefundene Acetongehalt zu der Formel $2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{CO}(\text{CH}_3)_2$ passen, die Denigès dem bei 110° getrockneten Körper zuschreibt. Den bei 100° getrockneten Körper hat Denigès nicht analysirt, schreibt ihm aber die Formel $[2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO}]_3 \cdot 4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ zu. die mit dem wirklichen Acetongehalt, wie wir sahen, garnicht übereinstimmt.

Da die einzelnen Zahlen unter sich gut übereinstimmen, so könnte die Methode z. B. für technische und klinische Zwecke ausreichend genau sein, wenn es gelänge, diesen gefundenen Werth auf eine Formel umzurechnen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

Je 0.3512 g der Substanz (50 ccm einer 1.7560 g auf 250 g Wasser enthaltenden Lösung) ergaben:

$$\begin{array}{l} 0.1250 \\ 0.1280 \\ 0.1261 \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{BaSO}_4 & 0.3120 \\ & 0.3119 \end{array} \right\} \text{Hg O}$$

$$0.4976 \text{ g: } 0.0240 \text{ H}_2\text{O}, 0.0619 \text{ g CO}_2.$$

Demnach ist

	Gefunden von		Berechnet für	
	Oppen-	Denigès	$2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{CO}(\text{CH}_3)_2$	$[2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO}]_3 \cdot 4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$
H ₂ SO ₄	15.24	15.15	15.10	14.88
Hg	76.59	76.72	77.04	75.91
C	3.39	2.96	2.77	3.64
H	0.536	0.54	0.46	0.60

Die Formel $2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{CO}(\text{CH}_3)_2$ erfordert andererseits den Coëfficienten 0.045 zur Berechnung der Acetonmenge, wir fanden ihn aber = ca. 0.052, sodass auch diese Formel, obwohl die Analysenzahlen leidlich darauf stimmen, nicht richtig zu sein scheint. Am besten auf den empirisch gefundenen Coëfficienten 0.052 würde die Formel $2\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{CO}(\text{CH}_3)_2$ passen, die den Coëfficienten 0.0537 liefert. Doch stimmen darauf wieder die Analysenresultate nicht. Obzwar es also scheint, als ob meine Acetonbestimmungen unter

sich recht gut übereinstimmen, so lässt doch einerseits die grosse Differenz zwischen meinen Acetonbestimmungszahlen und denen von Denigès, andererseits die verschiedenen Angaben über das Verhalten des Körpers beim Trocknen, schliesslich die Unmöglichkeit, bei dem grossen Molekül aus den Analysen eine richtige Formel abzuleiten, die Möglichkeit sehr nahe gerückt erscheinen, dass das Fällungsproduct nicht einheitlich ist, und damit bei der Benutzung der Methode grosse Vorsicht nöthig erscheint. Ich werde mich mit der Frage nach der Constitution des fraglichen Körpers noch näher beschäftigen, um zu sehen, ob spätere Ergebnisse mit diesen vorläufigen übereinstimmen.

I. Chem. Universitäts-Laboratorium, Berlin.

141. Ossian Aschan: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, sowie einige Bemerkungen über das vierwerthige Schwefelatom.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. März.)

Im letzten Hefte dieser Berichte sind zwei bemerkenswerthe Publicationen von E. Wedekind¹⁾ und von Marckwald und Droste-Huelshoff²⁾ enthalten, welche das pentavalente Stickstoffatom betreffen. Da ich ebenfalls seit einigen Monaten mit einer Untersuchung beschäftigt bin, welche zum Theil dasselbe Ziel verfolgt, bin ich zur Vermeidung unliebsamer Collisionen genöthigt, schon jetzt den Gedankengang der noch nicht beendigten Versuche anzudeuten.

Die Arbeit wurde begonnen, um womöglich über die gegenseitige Lage der fünf Stickstoffvalenzrichtungen Aufschluss zu gewinnen.

Geht man vom trivalenten Stickstoff aus, so ist bei Gleichheit der Substituenten die Annahme aus rein mechanischen Gründen die wahrscheinlichste, dass sich die mittleren Richtungen der drei Valenzeinheiten in einer Ebene, symmetrisch um das Stickstoffatom angeordnet, befinden. Sind die Substituenten ungleich, so bewirkt dies wahrscheinlich nur eine Annäherung der Valenzrichtungen zu, resp. Abstossung von einander, wogegen ihre Verrückung aus der gemeinsamen Ebene wenig wahrscheinlich ist.

Treten zwei weitere Atome resp. Gruppen additionell hinzu, so können sich letztere entweder diagonal zu dieser Ebene anordnen (Fall I), oder in der Weise, dass sich nunmehr sämmtliche fünf Valenzen mehr oder weniger symmetrisch um das Stickstoffatom

¹⁾ Diese Berichte 32, 511, 517. ²⁾ Diese Berichte 32, 560.