

534. L. Vanino und O. Hauser: Ueber eine neue Trennung von Chlor und Jod.

[Mittheilung aus dem Chem. Labor. der Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 20. December.)

Aus den Versuchen, die der Eine von uns über die Reduction der Halogenide des Silbers durch alkalische Formaldehydlösung in diesen Berichten¹⁾ veröffentlichte, ist bekannt, dass die Widerstandsfähigkeit derselben gegen dieses Reagens vom Chlorid zum Jodid rasch zunimmt.

Zweck nachstehender Versuche war es, für dieses verschiedene Verhalten Vergleichungszahlen zu finden und eventuell quantitative Trennungen der Halogene darauf zu gründen.

Verwendet wurden je 30 ccm einer Mischung aus 25 ccm Pottasche-Lösung (50:100) und 5 ccm einer 42-procentigen Formaldehyd-Lösung des Handels.

I. 0.3872 g AgJ, bei 110° getrocknet, wurden unter Umrühren während 1½ Stunden bei 85–90° mit obiger Lösung behandelt. Nach dem Abfiltriren und Ausziehen mit verdünnter heisser Salpetersäure ergab sich ein Rückstand von 0.5820 g AgJ = 99.08 pCt. der angewandten Menge.

II. 0.5571 g AgBr, bei 110° getrocknet, wurden der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während ¾ Stunden bei einer Temperatur von 70–75° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Masse tief schwarz gefärbt und ergab abfiltrirt, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0.4240 AgCl = 0.5456 Ag Br (Ber. 0.4251 Ag Cl.)

III. 0.8976 g AgBr, bei 30° der Einwirkung der Formaldehyd-Pottasche-Lösung während ½ Stunde ausgesetzt, hinterliessen nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure 0.8045 AgBr = 89.6 pCt. der angewandten Menge.

IV. 0.1391 g AgBr, bei gewöhnlicher Temperatur mit der Formaldehyd-Pottasche-Lösung stehen gelassen, hinterliessen wie oben behandelt

0.1181 g AgBr = 84.9 pCt. der angewandten Menge.

V. 0.1735 g AgBr, bei gewöhnlicher Temperatur 1½ Stunden mit der Formaldehyd-Pottasche-Lösung stehen gelassen, hinterliessen nach dem Wegwaschen des gebildeten Silbers

0.1675 g AgBr = 96.5 pCt. der angewandten Menge.

Chlorsilber wird durch obige Formaldehyd-Pottasche-Lösung schon in der Kälte rasch und vollständig zu Silber reducirt.

10-procentige Kalilauge, mit Formaldehyd versetzt, reducirt Jodsilber schon in der Kälte merklich, Bromsilber sehr stark.

Die obigen Zahlen zeigen, dass Chlorsilber und Bromsilber einerseits, Bromsilber und Jodsilber andererseits nicht genügend verschieden sind in ihrem Verhalten gegen Formaldehyd bei Gegenwart von Pott-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3116.

asche, um darauf eine quantitative Trennungsmethode zu gründen; das Verhalten von Jodsilber und Chlorsilber jedoch ermöglicht eine einfache und hinreichend genaue Trennung von Chlor und Jod.

Zur Ausführung dieser Trennung fällt man die Lösung der Halogene mit Silbernitrat, filtrirt nach dem Absetzen unter Decantation mit heissem Wasser, während man darauf achtet, dass möglichst wenig von dem Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen versetzt man den Niederschlag im Becherglas mit 25 ccm einer Auflösung von 50 g Pottasche in 100 g Wasser und 5 ccm einer 42-procentigen Formaldehydlösung und lässt einige Zeit stehen, bis keine Kohlensäureblasen mehr aus dem Niederschlag entwickelt werden. Anfängliches Anwärmen auf 30—40° beschleunigt den Process sehr. In der Regel ist die Reaction in einer halben Stunde beendet. Inzwischen führt man die auf dem Filter verbliebenen Antheile durch wiederholtes Aufspritzen der auf 40° erwärmten obigen Mischung in Silber über, soweit sie aus Silberchlorid bestanden haben. Dann filtrirt man unter Decantation mit heissem Wasser ab, indem man beachtet, dass möglichst wenig von dem sich nicht absetzenden Niederschlag auf das Filter kommt. Nach dem vollständigen Auswaschen löst man in verdünnter heisser Salpetersäure auf und filtrirt, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Sollten die auf dem Filter gelösten Antheile anfänglich trübe durchlaufen, so lässt man sie selbstverständlich zur Hauptmenge in das Becherglas zurücklaufen. Auf dem Filter bleibt Jodsilber von gelblicher Farbe mit einem Stich in's Graue zurück. Dasselbe wird nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter möglichst getrennt und in einem Porzellantiegel erhitzt, bis es eben geschmolzen ist. Das Filter wird in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt und der aus Filterasche und Jodsilber bestehende Rückstand direct gewogen. Das in's Filtrat gegangene Silber giebt, mit Salzsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen, das ursprüngliche Chlor.

Als Beleg dienen folgende Analysen:

I. 0.2026 g KJ.	Ber. 0.2865 AgJ.	Gef. 0.2866 AgJ (+ 0.0001)
0.1074 g KCl.	» 0.2064 AgCl.	» 0.2051 AgCl (— 0.0013)
II. 0.1425 g KJ.	» 0.2015 AgJ.	» 0.2004 AgJ (— 0.0011)
0.0988 g KCl.	» 0.1899 AgCl.	» 0.1892 AgCl (— 0.0007)
III. 0.2184 g KJ.	» 0.3089 AgJ.	» 0.3100 AgJ (+ 0.0011)
0.1503 g KCl.	» 0.2890 AgCl.	» 0.2881 AgCl (— 0.0009)
IV. 0.2780 g KJ.	» 0.3932 AgJ.	» 0.3924 AgJ (— 0.0008)
0.3531 g KCl.	» 0.6787 AgCl.	» 0.6772 AgCl (— 0.0015)
V. 0.1164 g KJ.	» 0.1646 AgJ.	» 0.1640 AgJ (— 0.0006)
0.2697 g KCl.	» 0.5183 AgCl.	» 0.5180 AgCl (— 0.0003)

Die Methode bietet gewisse Vortheile, denn abgesehen davon, dass sowohl Palladium- wie Thallium-Nitrat ziemlich theure Reagentien

sind, bedingen dieselben ein Stehenlassen von 1—2 Tagen, während eine Trennung von Formaldehyd mit Pottasche in kurzer Zeit ausgeführt werden kann.

Noch zu bemerken wäre, dass sich der Gooch-Tiegel zur Ausführung der Trennung nicht recht bewährt hat und zwar anscheinend deswegen, weil das an dem Asbest fest angesogene Chlorsilber mit dem Reagens nicht genügend in Berührung kam und deswegen nur unvollständig reducirt wurde.

535. Emil Fischer: Ueber die Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Componenten.

(Eingegangen am 23. December.)

Vor einigen Monaten haben die HHrn. Marckwald und Mc. Kenzie mitgetheilt¹⁾, dass die *d*-Mandelsäure mit dem linksdrehenden Menthol etwas rascher zum Ester zusammentritt, als ihr optischer Antipode; denn bei Anwendung der racemischen Mandelsäure zeigte sich, dass der nicht angegriffene Theil linksdrehend war, und es gelang daraus durch systematische Krystallisation auch die *l*-Mandelsäure, allerdings in relativ kleiner Menge, zu isoliren.

Sie glauben nun mit dieser Beobachtung »eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile« gefunden zu haben und stellen zu dem Zweck ihr Verfahren gegenüber den von Pasteur aufgefundenen Methoden der Spaltung racemischer Combinationen. Obschon sie bei dieser Gelegenheit auch meine Versuche über die Wirkung der Enzyme auf asymmetrische Verbindungen citiren, so ist ihnen doch die grosse Analogie meiner Beobachtungen und Schlussfolgerungen mit ihren Resultaten entgangen.

Ich habe durch das eingehende Studium der künstlichen Glucoside nicht allein festgestellt, dass ihre Zerlegung durch Enzyme ganz allgemein in auffallendem Grade von der Configuration abhängig ist, sondern auch speciell bewiesen, dass dieser Unterschied für optische Antipoden zutrifft. Dafür wurden zwei Beispiele gegeben:

Das β -Methylglucosid der *d*-Glucose wird von Emulsin leicht in Traubenzucker und Methylalkohol zerlegt, während sein optischer Antipode, das β -Methyl-*l*-glucosid, unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt. Genau denselben Unterschied zeigen die beiden optisch entgegengesetzten α -Methyl-derivate der *d*- und *l*-Glucose,

¹⁾ Diese Berichte 32, 2130. Vergl. auch Walden, diese Berichte 32, 2703.