

haben. Sie brachten dabei eine Korrektur von 0.02 g pro 100 ccm Waschwasser an und erhielten so ziemlich befriedigende Resultate. Unsere Versuche über die Schwerlöslichkeit des Pikrats bestätigen im ganzen ihre Ergebnisse. Man wendet bei der Fällung am besten eine alkoholische Pikrinsäurelösung an und erhält dann durchschnittlich 95.6% des angewandten Dicyandiamidins in Form des wasserfreien Pikrats, das auf einem Gooch-Tiegel abgesaugt und bei 100° zur Wägung gebracht werden kann.

106. H. Großmann und F. Rothgießer: Über die Multirotation des Rohrzuckers bei Gegenwart alkalischer Uranylsalzlösungen.

(Eingegangen am 1. März 1910.)

In einer Arbeit über die Einwirkung alkalischer Uranylsalzlösungen auf das Drehungsvermögen der Zucker hat der eine von uns früher gezeigt¹⁾, daß der Rohrzucker gegenüber den Hexosen eine Ausnahmestellung einnimmt. Die Einwirkung der alkalischen Uranylsalzlösung geht nämlich hier sehr langsam vor sich, und die Reaktion, welche wahrscheinlich auf einer hydrolytischen Zersetzung eines oder mehrerer, primär gebildeten Komplexsalze beruht, läßt sich bequem an der allmählichen Drehungsänderung verfolgen, die in diesem Falle mit einer Drehungsumkehrung verknüpft ist.

Es handelt sich bei der erwähnten Reaktion nicht um einen Vorgang, welcher der Inversion des Rohrzuckers analog ist, denn die hier vor sich gehende Spaltung des Rohrzuckermoleküls in Glucose und Fructose läßt sich nicht wieder rückgängig machen, während in dem oben erwähnten Falle es sich um keine Veränderung des Rohrzuckermoleküls als solches handeln kann, da, wie schon früher gezeigt worden ist, man bei vorsichtigem Ansäuern der alkalischen Uranylzuckerlösung wieder die Anfangsdrehung des Rohrzuckers erhalten kann.

Um diese damals nur wenig untersuchte interessante Reaktion genauer zu studieren, haben wir eine große Zahl von Versuchen angestellt, deren ausführliche Veröffentlichung an anderer Stelle erfolgen soll.

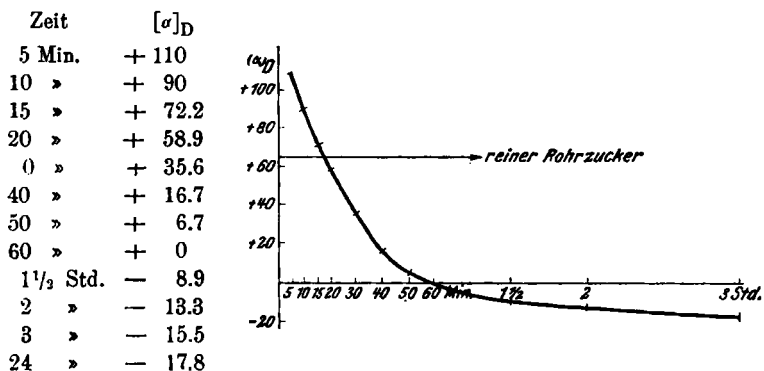
Zuerst wurde bei konstantem Verhältnis der Mengen von Rohrzucker und Uranylsalz, die Menge der Natronlauge variiert, dann wurde auch die Menge des Uranylsalzes vergrößert und zwar bis 2

¹⁾ Ztschr. d. Vereins f. Zuckerindustrie 55, 1058 [1905].

Mol. Uranylnitrat auf 1 Mol. Rohrzucker kamen, da größere Mengen von Uran nicht mehr in alkalische Lösung übergeführt werden konnten. Alle Versuche wurden in verschiedenen Konzentrationen wiederholt, da sich ergab, daß die Konzentration von großem Einfluß auf den Vorgang, wie auf den Endpunkt der Reaktion war.

Die angewandte Arbeitsweise war folgende: In ein 20 ccm-Kölbchen wurden eingestellte Lösungen von Rohrzucker, Uranylnitrat und Natronlauge, und zwar wechselnde Mengen aus geeichten Büretten einfließen gelassen und das Kölbchen bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Ein hierbei auftretender Niederschlag von Uranylhydroxyd ging, solange sich die Mengenverhältnisse der drei Reagenzien in gewissen Grenzen hielten, beim Umschütteln wieder in Lösung. Gewöhnlich blieb aber eine ganz geringe Trübung zurück, welche jedoch bereits ausreichte, die optische Ablesung sehr zu erschweren, wenn nicht unmöglich zu machen. Diese Trübung aber konnte leicht beseitigt werden, und zwar durch Anwendung einer Zentrifuge, wie sie für Milchuntersuchungen und ähnliche Zwecke gebräuchlich ist. Die nun völlig klare, intensiv goldgelb gefärbte Lösung wurde in Landolt'schen Patentröhren bei 20° und gelbem Licht untersucht.

Aus dem großen Zahlenmaterial sei Folgendes hervorgehoben: Setzt man zu der Lösung von 1 Mol. Rohrzucker ungefähr 1 Mol. Uranylnitrat und eine zur Auflösung des anfangs gebildeten Niederschlags ausreichende Menge Natronlauge, so sinkt meist die zunächst gesteigerte Rechts-Drehung des Rohrzuckers nach einiger Zeit und geht in Links-Drehung über. Als Beispiel diene die folgende Tabelle, welche nur die spezifischen Drehungen enthält und in welcher bei Anwendung eine $\frac{1}{40}$ -n. Rohrzuckerlösung auf 1 Mol. Rohrzucker 1.2 Mol. Uranylnitrat und 13.5 Mol. Natronlauge zur Anwendung kamen.



Wie auch die obige Kurve zeigt, sinkt die nach fünf Minuten beobachtete, anfänglich ziemlich starke Rechtsdrehung mit der Zeit, und schon nach einer Stunde ist der Inaktivitätspunkt erreicht.

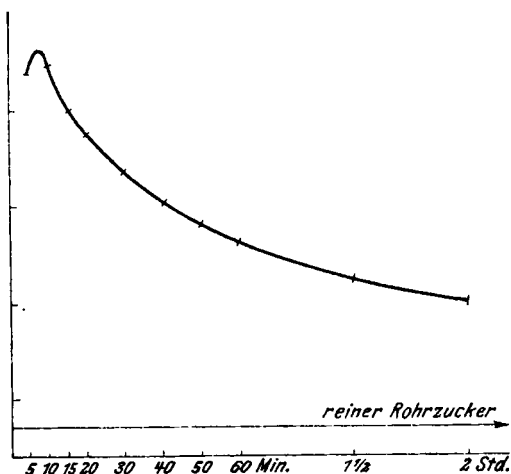
Unter Anwendung anderer Molekularverhältnisse der drei Komponenten sieht man manchmal auch nach fünf Minuten bereits eine erheblich niedrigere Anfangsdrehung, wie z. B. die folgende Tabelle zeigt, bei welcher auf 1 Mol. Rohrzucker 2 Mol. Uranyl nitrat und 15 Mol. Natronlauge treffen und die Konzentration des Rohrzuckers $\frac{1}{80}$ -n. ist.

Zeit	$[\alpha]_D$
5 Min.	0.0
10 »	— 22.2
15 »	— 35.6
20 »	— 48.9
30 »	— 66.7
40 »	— 80.0
50 »	— 88.9
60 »	— 95.6
1 1/2 Std.	— 105.6
2 »	— 113.3
24 »	— 126.7

Daraus jedoch, daß die Drehungszunahme in den Beobachtungen auch im Anfangsstadium nicht immer sichtbar wird, darf man noch nicht ohne weiteres schließen, daß sie überhaupt nicht auftritt, denn es kann sehr leicht der Fall sein, daß in den ersten fünf Minuten eine sehr schnelle Veränderung der Lösung erfolgt. Übrigens sinkt auch

durchaus nicht in allen Lösungen die Enddrehung unter die spez. Drehung des reinen Rohrzuckers, wie die folgende Tabelle und Kurve zeigt, bei der 1 Mol. Rohrzucker auf 0.8 Mol. Uranyl nitrat und 9 Mol. Natronlauge traf und die Konzentration des Rohrzuckers $\frac{1}{20}$ -n. war.

Zeit	$[\alpha]_D$
5 Min.	103.9
10 »	105
15 »	100
20 »	97.8
30 »	93.9
40 »	90.5
50 »	88.3
60 »	86.7
1 1/2 Std.	82.8
2 »	79.4
3 »	75.5
24 »	72.2

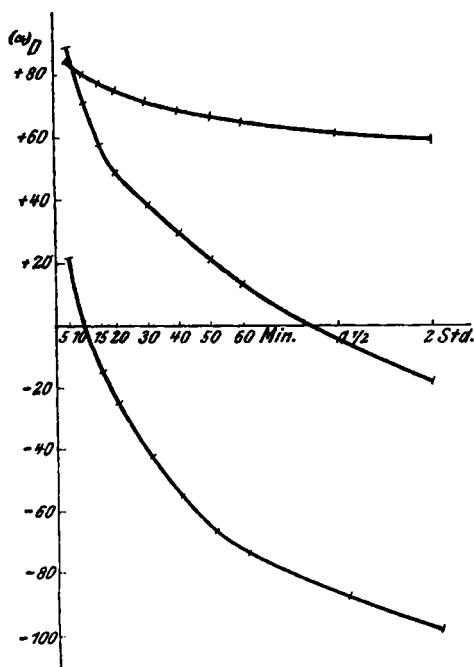


Der oben erwähnte Fall, daß die Enddrehung höher liegt, als die spezifische Drehung des reinen Rohrzuckers tritt jedoch nur in

den konzentrierteren Lösungen auf, und nur dann, wenn ein sehr beträchtlicher Überschuß von Natronlauge zur Anwendung gelangt.

Hingegen wirkt die Verdünnung überaus beschleunigend; dies ergibt sich aus der folgenden Tabelle und Kurve, bei der 1 Mol. Rohrzucker auf 2 Mol. Uranylnitrat und 22.5 Mol. Natronlauge kam und die Lösung I $\frac{1}{20}$ -, II $\frac{1}{40}$ -, III $\frac{1}{80}$ -n. in Bezug auf Rohrzucker war.

	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
10 Min.	80.6	+ 71.1	+ 0.0
15 »	77.8	+ 57.8	— 14.4
20 »	75.6	+ 48.9	— 24.4
30 »	71.8	+ 38.9	— 42.2
40 »	68.9	+ 30.0	— 55.6
50 »	67.2	+ 21.1	— 66.7
60 »	66.1	+ 13.3	— 74.4
1½ Std.	62.2	— 4.4	— 90.0
2 »	59.4	— 18.9	— 100.0
3 »	55.0	— 33.3	—
24 »	44.4	— 46.7	— 117.8



Bleiben das Verhältnis zwischen Uranylsalz und Natronlauge, sowie die Konzentration des Rohrzuckers ungeändert, so bewirkt im allgemeinen eine Änderung des Verhältnisses von Zucker zu Uranylsalz eine Änderung der Multirotation in dem Sinne, daß mit steigendem Gehalt an Uranylsalz sowohl die anfängliche Drehungszunahme, wie auch die schließliche Drehungsabnahme größer wird.

Diese zeigen die drei aus dem Versuchsmaterial herausgenommenen Tabellen, von denen Lösung I auf 1 Mol. Rohrzucker 0.4 Mol. Uranyl-

salz und 4.5 Mol. Natronlauge, Lösung II 1.2 Mol. Uranylsalz und 13.5 Mol. Natronlauge und Lösung III 2 Mol. Uranylsalz und 22.5 Mol. Natronlauge enthielt.

Zeit	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
5 Min.	76.7	+ 110.0	+ 88.9
10 »	72.2	+ 90.0	+ 71.1
15 »	68.9	+ 72.2	+ 57.8
20 »	64.4	+ 58.9	+ 48.9
30 »	57.8	+ 35.6	+ 38.9
40 »	52.2	+ 16.7	+ 30.0
50 »	47.8	+ 6.7	+ 21.1
60 »	45.6	+ 0.0	+ 13.3
1 1/2 Std.	43.3	— 8.9	— 4.4
2 »	42.2	— 13.3	— 18.9
3 »	41.1	— 15.5	— 33.3
24 »	41.1	— 17.8	— 46.7

In der dritten Reihe darf man wohl annehmen, daß innerhalb der ersten fünf Minuten ein bedeutend höherer Wert erreicht wurde.

Bleibt das Verhältnis zwischen Rohrzucker und Uranylsalz konstant und ändert sich nur der Gehalt an Natronlauge, so bedingt eine Verstärkung der Alkalität ein Größerwerden der anfänglichen Drehungszunahme, dagegen ein Kleinerwerden der schließlichen Drehungsabnahme. Dies ergibt sich aus den folgenden Tabellen, in welchen einmal 1 Mol. Rohrzucker und 1.6 Mol. Uranylnitrat mit 12, 18 und 24 Mol. Natronlauge zusammengebracht sind, und zwar war in den ersten drei Versuchen die Lösung für Rohrzucker $1/20$ -n., in den drei letzten $1/80$ -n.

	$1/20$ -n.		
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
5 Min.	+ 75.5	88.5	90.0
10 »	+ 56.7	84.5	88.3
15 »	+ 40.0	81.1	87.2
20 »	+ 27.8	79.0	—
30 »	+ 20.0	75.5	84.4
40 »	+ 12.0	72.2	—
50 »	0.0	68.9	—
60 »	— 9.4	66.0	82.2
1 1/2 Std.	— 21.1	58.3	—
2 »	— 27.8	51.7	80.0
3 »	— 36.1	45.6	—
24 »	— 61.1	27.8	73.0

	$^{1/60}\text{-}n.$		
	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$
5 Min.	+ 17.8	+ 13.3	+ 44.4
10 »	— 8.9	— 8.9	+ 26.7
15 »	— 25.6	— 25.6	+ 13.3
20 »	— 37.8	— 35.6	+ 4.4
30 »	— 52.2	— 50.0	— 8.9
40 »	— 62.2	— 57.0	— 20.0
50 »	— 70.0	— 62.2	— 28.9
60 »	— 75.6	— 65.5	— 35.6
$1\frac{1}{2}$ Std.	— 80.0	— 72.2	— 50.0
2 »	— 83.3	— 76.6	— 57.8
3 »	— 87.8	— 82.2	— 62.2
24 »	— 100.0	— 90.0	— 73.8

Diese Gegenüberstellung zeigt besonders deutlich, wie viel geringer der Einfluß der Natronlauge auf die Verzögerung der Multirotation in verdünnter Lösung ist. Dieser entgegengesetzte Einfluß der Natronlauge bewirkt in konzentrierteren Lösungen dagegen fast vollständig den

Zeit	$[\alpha]_D$	geschilderten Drehungsrückgang, wie die folgenden Zahlen zeigen, bei denen eine Lösung von 1 Mol. Rohrucker, 1.2 Mol. Uranyl nitrat und 27 Mol. Natronlauge angewandt wurde, und wobei die Rohruckerlösung $^{1/30}\text{-}n.$ war.
5 Min.	107.8	
10 »	111.1	
15 »	112.8	
30 »	112.2	

1 Std. 111.1 Fragt man sich nun, welcher Art die Reaktion ist, welche diese interessanten Erscheinungen von Multirotation hervorruft, so ergibt sich, daß wahrscheinlich mehrere Komplexsalze in Lösung vorhanden sind, deren langsam verlaufende Hydrolyse im Sinne der Gleichungen:

$C_{12}H_{30}O_9(O.UrO_2.ONa)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{30}O_9(O.UrO_2.OH)_2 + 2NaOH$,
 bzw. $C_{12}H_{31}O_{10}(O.UrO_2.ONa) + H_2O \rightleftharpoons C_{12}H_{31}O_{10}(O.UrO_2.OH) + NaOH$,
 als die Ursache jener Erscheinung anzusehen ist. Denn man kann wohl annehmen, daß die nicht hydrolysierten Komplexsalze:

$C_{12}H_{20}O_9(O.UrO_2.ONa)_2$ und $C_{12}H_{31}O_{10}(O.UrO_2.ONa)$, stark rechts drehen, während ihre Hydrolysenprodukte eine starke Linksdrehung aufweisen. Das Gleichgewicht wird nach der rechten Seite der obigen Gleichung verschoben, wenn die Menge des Wassers vermehrt wird. Hingegen muß konzentrierte Natronlauge das Gleichgewicht nach links verschieben. Daß es sich um eine Hydrolyse handelt, scheint jedenfalls aus der starken Reaktionsbeschleunigung in verdünnter Lösung hervorzugehen.

Eine theoretische Berechnung des Ganges der Multirotation durchzuführen, gelang leider nicht, da man keinen Anhalt dafür hat, wie

groß der Wert der spezifischen Drehung der reinen Komplexsalze bzw. ihrer vollständig hydrolysierten Endprodukte anzunehmen ist. Die Erscheinung wird auch dadurch besonders unübersichtlich, daß wenigstens 2 Komplexsalze in Lösung angenommen werden müssen.

Es wäre von großem Interesse, den Vorgang der Multirotation in möglichst einfachen Systemen zu untersuchen und denselben auch rechnerisch zu behandeln.

Berlin, Institut für Zuckerindustrie.

107. K. A. Hofmann und Rudolf Roth: Aliphatische Diazosalze.

[Mittel. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrischen Akademie d. Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1910.)

Wie K. A. Hofmann und H. Arnoldi¹⁾ gezeigt haben, bildet die Überchlorsäure sehr charakteristische, schwer lösliche und höchst explosive, aromatische Diazoniumsalze. Noch bei einer Verdünnung von 1 g *o*-Toluidin auf 300 g Wasser scheiden sich die Nadeln des Diazoniumperchlorates ab, wenn in Gegenwart von freier Überchlorsäure diazotiert wird.

Von aliphatischen Aminen kennt man bis jetzt keine Diazosalze; denn Hantzsch²⁾ hat nachgewiesen, daß das vermeintliche Diazoguanidin-nitrat von Thiele³⁾ das Carbamid-imid-azid-Nitrat ist, also keine Diazogruppe, sondern den Rest der Stickstoffwasserstoffsäure enthält im Sinne der Formel $\text{HN}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}_3 \\ \text{NH}_2, \text{HX} \end{smallmatrix}$.

Hantzsch sagt zum Schusse: »Fette Diazoniumsalze existieren nicht.«

Die Aussichten auf Erfolg waren demnach gering, als wir versuchten, mit Hilfe der Überchlorsäure das dem Azid vielleicht vorausgehende Diazo-guanidin zu fassen; doch lieferte ein in Gegenwart von Überchlorsäure ausgeführter Orientierungsversuch farblose Kryställchen eines sehr explosiven Perchlorates, das beim Kochen mit Wasser Stickstoff entwickelte und mit α -Naphthylamin in alkoholischer Lösung Rotfärbung zeigte, sich also wie ein Diazosalz verhielt.

Die nähere Untersuchung ergab bald, daß man die dem Perchlorat zugrunde liegende Base $\text{C}_7\text{N}_{10}\text{H}_7\text{.OH}$ in bester Ausbeute erhält, wenn man nicht, wie Thiele verfuhr, in saurer Lösung und bei

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3146 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. **314**, 339 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. **270**, 46 [1892].