

Die Benzoesäure wurde, ebenso wie oben die Ameisensäure, einwandfrei nachgewiesen.

Reaktion des Zimtalkohols bei Gegenwart von Äthylalkohol: Ließ man die Umsetzung mit Stickoxyd statt in methyl- in äthyl-alkoholischer Lösung vor sich gehen, so war der Verlauf derselbe wie beschrieben. Das Natriumsalz, das man isolierte, ließ sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren zu breiten Tafeln vom Zers.-Pkt. 252—255°. Zu Anfang war ihm, da hier auch der Alkohol sich an der Reaktion beteiligt, etwas Methylen-di-isomitramin-natrium beigemengt.

0.2502 g Sbst.: 0.0910 g NaCl.

$C_{10}H_{12}O_5N_4Na_2$ . Ber. Na 14.65. Gef. Na 14.31.

Dimethylester des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -äthoxy-äthyliden-di-isomitramins. Die Methylierung verlief wie beim Silbersalz der Methoxy-Verbindung beschrieben. Der Ester kam langsamer zum Krystallisieren als dort. Aus Ligroin: lange, farblose Nadeln vom Schmp. 89—90°.

4.556 mg Sbst.: 8.14 mg CO<sub>2</sub>, 2.50 mg H<sub>2</sub>O. — 4.755 mg Sbst.: 0.794 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{12}H_{16}O_6N_4$  (298). Ber. C 48.32, H 6.05, N 18.79. Gef. C 48.72, H 6.14, N 18.50.

Auch hier wurde aus Zimtaldehyd und Benzal-acetophenon das Na-Salz vom Zers.-Pkt. 255° erhalten.

Zimtsäure und Styrol traten unter den hier angewandten Bedingungen mit NO nicht in Reaktion. Sie wurden untersucht, da man anfangs an eine Beteiligung der Doppelbindung dachte.

Allylalkohol: Eine Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm Methanol, der 1.3 g Allylalkohol zugefügt waren, nahm gemäß nachstehender Tabelle NO auf:

Stdtn: .....	1.0	2.0	3.5	4.5	5.5	6.5	8.5
ccm NO .....	85	135	195	225	253	277	310

Das ausgeschiedene Na-Salz wurde wie gewöhnlich isoliert, das Silbersalz gab nicht die verlangten Analysenzahlen (Ber. für  $CH_2(OCH_3)_2 \cdot CH(N_2O_2Ag)_2$  54.9, gef. 53.6% Ag). Immerhin liegt der Wert genügend nahe dem berechneten, um als Stütze für den angenommenen Reaktionsverlauf zu dienen. Der Ester war nicht krystallisiert zu erhalten.

### 83. Friedrich L. Hahn: Die Bestimmung chlor-entwickelnder Stoffe.

(Eingegangen am 6. Januar 1930.)

Die Bestimmung chlor-entwickelnder Stoffe durch Destillation mit Salzsäure und Auffangen des gebildeten Chlors über Kaliumjodid-Lösung, samt der Apparatur — Kolben, Überleitungsrohr, umgestülpte, kugelig erweiterte Retorte — von Bunsen angegeben, gehört zu den analytischen Verfahren, die jeder kennt und niemand liebt. Bei der geringsten Unachtsamkeit oder einem Flackern der Flamme kann der Inhalt des Destillierkolbens überschäumen oder die Vorlage-Flüssigkeit zurückgesaugt werden; es ist nicht ganz leicht, die unförmige Retorte so zu kühlen, daß kein Joddampf entweicht, und auf jeden Fall braucht man einen reichlichen Überschuß an Jodid, um durch Bildung von Trijod-Ionen

die Tension des Joddampfes genügend zu vermindern; daß nach beendeter Destillation die Lösung nicht im Auffange-Gefäß titriert werden kann, vielmehr zunächst übergespült werden muß, vermehrt noch diese Gefahr und vergrößert die ohnedies allzugroße Menge Lösung.

Versuchs-Anordnungen, die einzelne dieser Fehler zu vermeiden suchen, begünstigen dafür wieder andere; verhütet man z. B. das Zurücksteigen durch Destillation in einem Strom von Kohlendioxyd, so steigt die Gefahr des Entweichens von Joddämpfen. Und schließlich birgt nach E. Rupp<sup>1)</sup> das Verfahren noch eine rein chemische Fehlerquelle in sich: Während des Übergehens können Wasserdampf und Chlor nach  $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{HCl} + \text{O}_2$  miteinander reagieren, so daß zu wenig Jod freigemacht wird. Nach den Befunden von Jander<sup>2)</sup> tritt dieser Fehler um so weniger auf, je kürzer der Weg zwischen Zersetzung und Auffangegefäß und je stärker die verwendete Salzsäure ist, Ergebnisse, die theoretisch ohne weiteres verständlich erscheinen. Hier liegt aber weiter die Möglichkeit, in den umgekehrten Fehler zu verfallen: Wenn man die Destillation mit starker Salzsäure durchführt und nur diese zum vollständigen Übertreiben des gebildeten Chlors verwendet, so kommen recht große Mengen Säure in die Vorlage, und es besteht die Gefahr, daß dort Luft-Sauerstoff aufgenommen und zuviel Jod ausgeschieden wird.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich sofort eine Arbeitsweise, die zu fehlerfreien Ergebnissen führen sollte: Destillation mit einer geringen Menge sehr starker Salzsäure und Verwendung eines indifferenten Mittels zum Übertreiben des Chlors; damit dieses Mittel nicht Joddämpfe aus der Vorlage austreibt, darf es nicht als Gas die Vorlage durchstreichen, sondern es muß in ihr kondensiert werden, und besonders günstig muß es sein, wenn dieses Mittel sogar imstande ist, Jod zu lösen, also die Tension des Joddampfes zu vermindern. Da es schließlich indifferent gegen Chlor sein muß, kann kaum etwas anderes als Tetrachlorkohlenstoff in Betracht kommen. An die Apparatur aber wären folgende Anforderungen zu stellen: Zurücksteigen von Vorlage-Flüssigkeit soll unmöglich sein; das ausgeschiedene Jod soll in der Vorlage selbst titriert werden können; das Destillat soll nicht durch Einstellen der Vorlage in Wasser oder gar Eis gekühlt werden, was immer unhandlich ist, sondern in einem gewöhnlichen, an die Wasserleitung anzuschließenden Kühler. Die danach ausgebildete Arbeitsweise hat sich vorzüglich bewährt; sie gibt nicht nur völlig einwandfreie Ergebnisse, sondern sie gibt sie auch, wie die Erprobung im Unterrichts-Praktikum zeigte, leicht und sicher.

Die Versuchs-Anordnung ist aus der Zeichnung ersichtlich; die angegebenen Maße beziehen sich auf das Arbeiten mit  $n/10$ -Thiosulfat. Der Apparat wird bei M in eine Kühler-Klammer eingespannt und an einem Stativ befestigt, das oben einen Teller zur Aufnahme einer Vorratsflasche trägt (mit Schlauch und Quetschhahn versehen, die für Füllung von Bunte-Büretten übliche Anordnung). In den trocknen Zersetzungskolben Z wird aus einem engen Wägerohr die erforderliche Stoffmenge eingewogen und mit 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff übergossen; der Schliff S wird an seinem unteren Teil mit wenig Vaselin eingerieben. Dann wird das Kühlgefäß K von A her aus der oben auf dem Stativ stehenden Vorratsflasche mit ca.  $n/10$ -Kaliumjodid-Lösung gefüllt (die Flasche V ist natürlich noch nicht untergestellt), bis das Rohr R erreicht ist; nun gibt man in den Kolben Z 5 ccm konz. Salzsäure (36-proz.), setzt ihn sofort an den Schliff

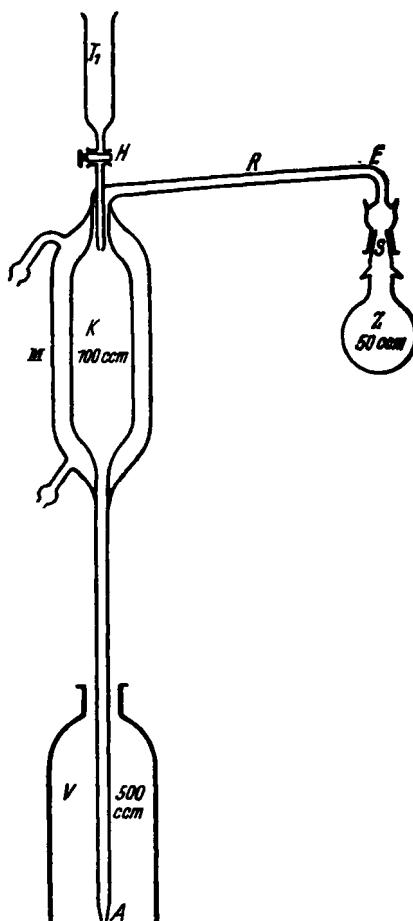
<sup>1)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 57, 226 [1918].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 133, 46 [1924].

und befestigt ihn (Spiralfedern oder Festbinden mit dünnem Draht; das gleiche Stück Aluminiumdraht hält eine Reihe von Bestimmungen aus). Man läßt noch Jodid-Lösung nachströmen, bis sie eben über H steht, und schließt dann den Hahn. Man entfernt den Schlauch von A (Becherglas oder Schale unterstellen; es fließt etwas Lösung aus!), stellt V unter und erhitzt nun den Kolben Z mit einer ganz kleinen Flamme (Unterteil eines Bunsen-Brenners mit abgeschaubartem Brennerrohr; die Flamme brennt unmittelbar an der Düse; Klemmschraube auf dem Gas-schlauch zum Regeln).

Selbst bei Braunstein-Sorten, die ohne Tetrachlorkohlenstoff stark schäumten, wurde mit diesem Zusatz stets eine sehr gleichmäßige, fein-perlige Gasentwicklung erhalten, so daß trotz des kleinen Kolbens nie eine Bestimmung überschäumte; besonders angenehm ist natürlich, daß man unbesorgt die Flamme wegnehmen kann, wenn man ein Überschäumen befürchtet. Es gelingt aber leicht, die Flamme so zu regeln, daß in 5—10 Min. der Tetrachlorkohlenstoff und mit ihm fast das gesamte Chlor übergeht, ohne daß der Apparat irgendwelcher Wartung bedarf. Im Kühlgefäß sinkt zunächst der Flüssigkeits-Spiegel, und sehr bald färbt er sich dabei von oben her braun. Dann verdichtet sich Tetrachlorkohlenstoff und fällt, reichliche Mengen an Jod mit niederreißend, durch bis auf den Boden der Vorlage. Wenn die letzten Anteile Tetrachlorkohlenstoff übergehen, sinkt zunächst die Lösung im Kühlgefäß stark ab, um dann rasch über ihren bisherigen Stand emporzusteigen; man kann nun die Flamme etwas vergrößern und noch ein wenig Salzsäure übertreiben; selbst bei ziemlich schwer angreifbaren Braunstein-Sorten wird um diese Zeit die Lösung in der Vorlage klar bis auf den hellen Satz an Gangart.

Will man prüfen, ob die Zersetzung beendet ist, so läßt man aus  $T_1$  ganz langsam Jodid-Lösung einströmen; so lange noch Spuren von Chlor übergehen, ist der an der Spitze des Trichters hängende Tropfen stets bräunlich gefärbt, bei beendetem Zersetzung bleibt er farblos. Man senkt nun V soweit, daß A nicht mehr in die Lösung eintaucht und läßt durch vorsichtiges Öffnen von H soviel Lösung ausfließen, daß nur noch ein wenig in der Röhre über A steht; dann läßt man aus  $T_1$  tropfenweise ein wenig Tetrachlorkohlenstoff eintreten (2 ccm). Dieser wird durch den Salzsäure-Dampf sofort zum Sieden gebracht, versprüht, kondensiert sich an den gekühlten Wänden



und spült sie ganz vorzüglich ab; nach kurzer Zeit fließt die Lösung bei A farblos. Man spritzt nun das Rohr noch äußerlich ab, und die Destillation ist beendet. Die Lösung in der Flasche titriert man in bekannter Weise zunächst soweit, bis sich bei mäßigem Schwenken der offenen Flasche die wäßrige Schicht nicht mehr anfärbt, verstopft die Flasche, schüttelt sie kräftig und wiederholt dies nach jedem Reagens-Zusatz, bis beide Schichten farblos sind; der Umschlag ist außerordentlich scharf und deutlich.

In zwei Fällen können gegen diese Arbeitsweise gewisse Bedenken bestehen: wenn die Stoffe zu leicht oder zu schwer mit der Salzsäure reagieren<sup>3)</sup>; in beiden Fällen kann die gleiche, geringfügige Änderung der Anordnung jede Gefahr vermeiden. Man läßt bei E einen Tropftrichter  $T_2$  durchschmelzen, der zentral durch den Kolbenhals geht und dessen Spitze gerade eben in den Kolben hineinragt. Dann kann man erstens den Apparat mit Substanz, Tetrachlorkohlenstoff, Jodid-Lösung beschicken und darauf erst die Salzsäure einfließen lassen, so daß unmöglich Chlor entweichen kann, anderseits kann man, wenn bei schwer zersetzbaren Stoffen die ersten 5 ccm Salzsäure nicht ausreichen sollten, davon nachfüllen. Da man selbstverständlich auch den Tetrachlorkohlenstoff zum Nachspülen durch  $T_2$  einführen kann, ist bei dieser Anordnung  $T_1$  entbehrlich; es entfällt damit nur die Möglichkeit, auf beendete Zersetzung zu prüfen.

Zur Erprobung wurde eine Manganlösung mit Wasserstoffsperoxyd und Natronlauge gefällt, der Niederschlag auf dem Wasserbade getrocknet, sehr gut verrieben und nun Proben davon einerseits durch unmittelbares Lösen in schwach saurer Jodid-Lösung, anderseits durch Destillation bestimmt; in beiden Reihen wichen die Einzelbestimmungen vom Mittel aller Werte um höchstens 1 Tropfen  $n/10$ -Lösung ab. Es wurden ferner verschiedene Braunstein-Proben von Studierenden im Praktikum analysiert; die erhaltenen Werte stimmten durchweg unter sich und mit den Sollwerten befriedigend überein, und zwar ohne einen einzigen Mißerfolg.

Frankfurt a. M., Chem. Institut d. Universität.

#### 84. James B. Sumner:

### Über die Reinigung der Urease durch Krystallisation und über die elementare Zusammensetzung der Krystalle.

[Aus d. Biochem. Institut d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 6. Januar 1930.)

Nachdem ich in früheren Arbeiten<sup>1)</sup> hatte zeigen können, daß Urease-Präparate von sehr hohem Reinheitsgrad in Krystallform gewonnen werden können, war es der Zweck dieser Untersuchung, Reinheit und Aktivität der Krystalle noch weiter zu steigern und womöglich auf ein Maximum zu

<sup>3)</sup> Die Gefahr, daß aus leicht reagierenden Gemischen Chlor entweicht, bevor der Kolben an den Apparat angesetzt wird, ist gering, weil der Tetrachlorkohlenstoff Chlor sehr gut löst; man wird aber bei leicht zersetzblichen Stoffen vorteilhaft schon vor dem Ansetzen des Kolbens den Apparat mit Jodid-Lösung bis über H füllen, indem man S vorübergehend mit einem Stopfen verschließt.

<sup>1)</sup> Sumner u. Hand, Journ. biol. Chem. **76**, 149 [1928]. — Sumner u. Holloway, ebenda **79**, 489 [1928].