

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von A. Oswald.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Reaktionen mit Formaldehyd hat C. Goldschmidt¹⁾ angegeben. Mit einer 40prozentigen Formaldehydlösung, der man zwei Tropfen reine, konzentrierte Salzsäure hinzugefügt hat, lassen sich zahlreiche Kondensationen ausführen, welche ohne Anwesenheit von Salzsäure nicht erfolgen; Verbindungen, welche sonst nur durch Erhitzen im Rohre resultieren, können so durch einfaches Kochen erhalten werden. Besonders Amine und Phenole liefern leicht Kondensationsprodukte.

Bei Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung scheiden sich bei mehrtägigem Stehen Blättchen von Tetramethyldiamidodiphenylmethan aus. Methyl-diphenylamin, Formaldehyd und Salzsäure bilden einen hoch schmelzenden Anhydroalkohol, der in den Lösungsmitteln unlöslich ist. Derselbe färbt sich beim Stehen an der Luft blau; beim Kochen mit Oxydationsmitteln bildet sich ein blaues Harz.

Als Reagens auf Aldehyde und Ketone haben bereits im Jahre 1899 Bamberger und Hyde²⁾ das p-Nitrophenylhydrazin empfohlen. H. Behrens³⁾ weist darauf hin, dass man mit Hilfe des Mikroskops von dem Reagens viel weiter gehende Anwendung machen kann, als Bamberger angibt. Am besten arbeitet man mit einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats, die nötigenfalls durch ein Tröpfchen Essigsäure geklärt wird; doch darf kein Natriumazetat hinzugefügt werden, weil dadurch eine Abscheidung der freien Base erfolgt. Die Nitrophenylhydrazone, auch der aliphatischen Reihe, kristallisieren meist leicht in Nadeln oder dünnen Prismen.

Formaldehyd und Azetaldehyd liefern zitronengelbe, besenförmig gespaltene Nadeln, bis 500 μ lang, die nicht von einander zu unterscheiden sind; eben solche, doch nur halb so lange Nadeln liefert Propylaldehyd. Butylaldehyd gibt anfangs einen pulverigen Niederschlag, der aber nach Zusatz von wenig Alkohol nach längerem

¹⁾ Chemiker-Zeitung **27**, 1225 und **28**, 59.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 1813; vergl. auch diese Zeitschrift **40**, 188.

³⁾ Chemiker-Zeitung **27**, 1105.

Stehen in orangegelbe Nadeln von 80μ übergeht. Valeraldehyd und Oenanthaldehyd geben keine Kristalle. Glyoxal reagiert ähnlich wie Butylaldehyd, Furfurol liefert Sterne gelber Nadeln.

Von grösstem Werte aber ist p-Nitrophenylhydrazin zum Nachweise von Akrolein, indem es die Abscheidung und Erkennung dieses Aldehyds ermöglicht. Das Hydrazon bildet orangefarbene Sternchen (150μ) aus Nadeln zusammengesetzt, die auch vereinzelt auftreten. Will man diese Reaktion zum Nachweise von Glycerin verwenden, so dampft man die Glycerinlösung mit Kaliumbisulfat ein, setzt kurz vor dem Ende des Abdampfens etwas langfaserigen Asbest hinzu und destilliert dann in einem Probierröhrchen das Akrolein mit dem zurückgehaltenen Wasser so ab, dass es sich am oberen Teile ansammelt, und überträgt es sofort in einen Tropfen des gelösten Reagens.

Azeton bildet das in seinen Kristallformen der entsprechenden Verbindung des Azetaldehyds ähnelnde Azetonnitrophenylhydrazon. Die Kristalle sind jedoch wohl von der Aldehydverbindung zu unterscheiden, so dass sich diese Reaktion zum schnellen Nachweise von azetonhaltigen Denaturierungsmitteln in Spirituosen benutzen lässt.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Bestimmung der Halogene, des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen empfiehlt H. H. Pringsheim¹⁾ die Verbrennung mit Natriumsuperoxyd.

Schon Parr²⁾ hatte gezeigt, dass man Kohle quantitativ verbrennen kann, wenn man dieselbe mit der 16—18-fachen Menge Natriumperoxyd innig mengt und das Gemenge durch Berühren mit einem glühenden Draht zur Reaktion bringt. Für die Verbrennung organischer Substanzen, welche wechselnde Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, ist es notwendig, das Verhältnis zwischen der betreffenden Substanz und dem Natriumperoxyd genau festzusetzen, um einerseits eine vollständige Verbrennung zu erzielen und anderseits eine zu heftige, explosionsartige Reaktion zu vermeiden. Der Verfasser empfiehlt auf Grund seiner Versuche, folgende Verhältnisse einzuhalten: Für die Verbrennung von

¹⁾ American chemical Journal **31**, 386.

²⁾ The Journal of the American chemical Society **22**, 646.