

karbonat, die 50% Alkohol enthält, gefällt. Das Gemisch bleibt 20 Minuten stehen, wobei man 5 Minuten lang rührt. Ist die ursprünglich vorhandene Menge der Alkalisalze klein, so kann man den Niederschlag sogleich auf Asbest im Filtertiegel sammeln, mit dem Fällungsmittel auswaschen, trocknen, glühen und als Magnesiumoxyd wägen. Bei Gegenwart grosser Mengen von Alkalisalzen lässt sich der Niederschlag von Spuren Alkali befreien, indem man die Flüssigkeit durch ein Asbestfilter abgiesst, den Niederschlag löst und wie zuerst ausfällt. Dieser zweite Niederschlag, der auf dem ersten Filter gesammelt wird, hinterlässt beim Glühen praktisch reines Magnesiumoxyd.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

P. Dobriner unter Mitwirkung von **A. Oswald**.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Als Reduktionsmittel für organische Substanzen verwendet Eug. Grandmougin¹⁾ das feste, entwässerte Natriumhydrosulfit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, das einen Gehalt von 80—85% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hat. Die neue Reduktionsmethode wurde mit gutem Erfolg bei einer Anzahl von Azoverbindungen, Azofarbstoffen, Nitroverbindungen, Nitrosokörpern, Chinonen, Anthrachinonderivaten, sowie beim Indigo angewendet. Die Reduktion wird zweckmässig in wässriger, und zwar, wenn möglich, in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vorgenommen. Diese Bedingungen liegen zum Beispiel bei den meisten technischen Azofarbstoffen vor, die als Natronsalze wasserlöslich sind. Man gibt zu der kochenden Lösung des Farbstoffes entweder trockenes oder in wenig Wasser gelöstes Natriumhydrosulfit zu, bis die Lösung völlig entfärbt ist. Ein kleiner Überschuss des Reduktionsmittels schadet nichts, jedoch ist ein grosser zu vermeiden. Die Reaktion der ursprünglich neutralen oder alkalischen Lösung wird bei der Reduktion sauer infolge Bildung von Natriumbisulfit. Die sich bildenden Amine scheiden sich als solche ab, währen Sulfosäuren als Natronsalze gelöst bleiben und aus der Lösung in geeigneter Weise zu Abscheidung gebracht werden müssen. Ist der zu reduzierende Körper in Wasser unlöslich, so arbeitet man zweckmässig in alkoholischer Lösung. Zu dieser gibt man eine wässrige, filtrierte Lösung von Hydrosulfit und kocht auf dem Sandbade bis zur Entfärbung oder Reduktion. Da das Natriumhydrosulfit in absolutem

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie **76**, 124.

Alkohol unlöslich ist, so muss man durch genügende Wasserzugabe zur Reduktionsflüssigkeit dafür sorgen, dass es in Lösung und wirksam bleibt.

Auch in Alkohol unlösliche Körper können reduziert werden, wenn sie sich in genügend feiner Verteilung befinden; so wird in einer alkoholischen Suspension das Anthrachinon glatt in Oxanthranol, der Indigo glatt zu Indigweiss reduziert. In saurer Lösung wurden keine brauchbaren Resultate erhalten.

Über den Nachweis der Methoxyl- im Gegensatz zur Methylimidgruppe bringt J. Herzig¹⁾ folgende Notiz: Es hat sich herausgestellt, dass manche Methyloverbindungen durch kochende Jodwasserstoffsäure nur schwierig zersetzt werden. Der Versuch ist deshalb stets nach dem Vorschlage von Goldschmiedt²⁾ und Zeisel³⁾ mit verstärkter Jodwasserstoffsäure und frischer Silberlösung so lange zu wiederholen, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftritt. Ferner ist in einer Anzahl von Fällen festgestellt worden, dass Methylimidverbindungen Jodmethyl abgespalten haben, obgleich keine OCH_3 -Gruppe vorhanden war.⁴⁾ Es ist deshalb Vorsicht anzuwenden beim Nachweis der Methoxylgruppe (im Gegensatz zu der Methylimidgruppe), und man kann nur dann sicher auf die Anwesenheit von OCH_3 -Gruppen schliessen, wenn bei normalem Verlauf der Reaktion sehr bald nach Beginn des Siedens Trübung der Silberlösung eintritt, die Lösung sich in kurzer Zeit klärt und ausserdem innerhalb dieses Intervalls fast die ganze theoretisch geforderte Menge des Jodmethyls abgespalten wird.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Einen Ersatz für die Schwefelbestimmung nach Carius schlägt Isidore Bay⁵⁾ vor. Die organische Substanz wird in Gegenwart von trockener Soda und gebrannter Magnesia im Sauerstoffstrom verbrannt. Der Schwefel bildet dabei mit der Soda und der Magnesia Sulfate. Der Vorsicht halber lässt man die Verbrennungsgase nach Durchgang durch das Verbrennungsrohr durch eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium streichen, wobei etwa entweichende Schwefelverbindungen zurückgehalten werden. Die Soda, Magnesia und die Bromlauge löst man in verdünnter

¹⁾ Monatshefte f. Chemie **29**, 295; vergl. hierzu diese Zeitschrift **29**, 359 u. **34**, 458.

²⁾ Monatshefte f. Chemie **26**, 1139.

³⁾ Diese Zeitschrift **42**, 560.

⁴⁾ Vergl. diese Zeitschrift **42**, 61.

⁵⁾ Comptes rendus **144**, 333. Vergl. hierzu die Abhandlungen von G. Brügelmann, diese Zeitschrift **15**, 1 und 175 und **16**, 1.