

und Dichloressigsäure spaltet. In der That lässt sich das frei werdende Anilin bei der Destillation des Reactionsproductes mit Leichtigkeit nachweisen.

### 79. W. Klobukowski: Ueber die E. Kopp'sche Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXVI.)

Im VIII. Bande Seite 1769 dieser Berichte ist in der Correspondenz aus Zürich eine Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen von E. Kopp beschrieben, welche bis jetzt nicht die verdiente Verbreitung gefunden hat, obwohl sie sich durch die Einfachheit und Schnelligkeit ihrer Ausführung von den anderen bis jetzt bekannten vortheilhaft auszeichnet. — Dieselbe ist auf der That-  
sache begründet, dass chlor-, brom- oder jodhaltige organische Körper bei der Verbrennung mit Eisenoxyd Eisenchlorid, -bromid oder -jodid liefern, welche durch nachheriges Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat in Eisenoxydhydrat und Chlornatrium beziehungsweise Brom- oder Jodnatrium umgesetzt werden, wobei man um die Verflüchtigung des gebildeten Salzes bei der hohen Temperatur zu verhindern, dasselbe mittelst metallischen Eisens zu Ferrosalz reducirt.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann stellte ich mehrere Versuche an, um mich von der Brauchbarkeit der erwähnten Methode durch die Analysen bekannter Substanzen zu überzeugen und wurde meine Erwartung in der That nicht getäuscht, wie dies aus den am Ende der Abhandlung angeführten Zahlen zu ersehen ist. — Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Modificationen in der Ausführung angebracht, welche die Methode zu einer noch einfacheren gestalten.

Die nöthigen Agentien zu einer solchen Verbrennung nach E. Kopp sind:

a) Reines Eisenoxyd, welches man durch Glühen von reinem Eisensulfat an der Luft darstellt.

b) Enggewundene Eisendrahtspiralen von ziemlich dünnem Claviersaitendraht.

c) Wasserfreies kohlenaures Natrium, das man durch mässiges Erhitzen des krystallisirten Salzes in einer Platinschaale in Form von porösen Klümpchen erhält.

Die Verbrennung selbst lässt sich in folgender Weise ausführen.

Man nimmt eine schwer schmelzbare Glasröhre von 60 Cm. Länge, 5—6 Mm. innerem Durchmesser und nicht ganz 1 Mm. Wandstärke, welche sich zu diesem Zwecke besser eignet, wie die von E. Kopp benutzte, dickere, gewöhnliche Entbindungsröhre, weil sie eine weit

höhere Temperatur auszuhalten vermag und nach erfolgter Verbrennung, sobald sie aufhört zu glühen, sogleich aus dem Verbrennungsofen herausgenommen werden kann, ohne dass man ihre Einbiegung zu befürchten hat. — Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, an dem anderen etwas ausgerändert, so dass die Oeffnung zur Aufnahme eines kleinen, kurzhalsigen, gläsernen Trichters passend wird, durch welchen das zu analysirende Produkt in die Röhre eingebracht wird. — Nachdem man die abgewogene Substanz mit Eisenoxyd innig in einem Porcellanmörser gemischt hat, bringt man das Gemenge durch den Trichter in die Röhre hinein, spült mit Eisenoxyd einige Mal nach, so dass die Mischung und das zum Nachspülen verwendete Eisenoxyd eine Länge von 20—25 Cm. einnimmt, schiebt darauf die Eisenspiralen hinein, welche auch eine Länge von 20—25 Cm. haben, und füllt schliesslich den übrigen Raum der Röhre mit dem entwässerten, kohlensauren Natrium. — Man legt die Röhre in den Verbrennungsofen, wobei man Sorge trägt, den grössten Theil der mit Soda gefüllten Röhre heraus ragen zu lassen. — Zuerst werden die Eisenspiralen zum Glühen gebracht, dann fängt man an den die Mischung enthaltenden Theil von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende zu erhitzen; hat man die hohe Temperatur etwa 5—10 Minuten lang einwirken lassen, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Nach E. Kopp lässt man die Röhre erkalten und zerschneidet sie auf einem Bogen Papier in Stücke. — Diese Vorschrift ist nicht empfehlenswerth, da bei dieser Manipulation sehr leicht Glassplitter wegfliegen oder etwas von den gebildeten Halogensalzen durch Aufnahme von Feuchtigkeit zerfliessen und von dem Papier aufgesaugt werden können, wodurch Verluste möglich sind. — Vortheilhafter verfährt man folgendermaassen: Sobald die Röhre aufhört zu glühen, nimmt man sie aus dem Ofen heraus und wischt sie mit einem trocknen Handtuche in rascher Bewegung ab, wodurch dem Anbrennen desselben vorgebeugt wird. Die so gereinigte Röhre verschliesst man mit einem Finger und senkt sie mit dem unteren, zugeschmolzenen Ende in ein verhältnissmässig hohes, zu einem Fünftel mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas ein. Stellt man diese Manipulation mit Vorsicht an, so zerspringt die Röhre in kleine Splitter, ohne dass Wasser umhergespritzt wird, während das Eisenoxyd mit den Spiralen unter Zischen in's Wasser fällt. — Aus dem nicht zersprungenen, kalten mit Soda gefüllten Theil der Röhre, laugt man letztere mit destillirtem Wasser aus. — Für diese Operation sind die jetzt im Handel vorkommenden hohen und zugleich schmalen Bechergläser sehr geeignet, aus welchen beim Eintauchen der Röhre in's Wasser nicht leicht etwas herausspritzen kann. — Am besten bedient man sich eines Becherglases von 17 Cm. Höhe und 5 Cm. Weite, und füllt dasselbe für die bereits beschriebene Operation

mit etwa 50 Cm. Wasser an, so dass nach der Beendigung derselben das Gesamtvolumen der Flüssigkeit etwa 100 bis 150 Cm. beträgt.

Die Flüssigkeiten werden im Wasserbade 30—40 Minuten lang unter öfterem Umrühren der Masse gekocht, filtrirt und das Unlösliche mit warmem Wasser ausgewaschen. — Im Filtrat wird das Natriumchlorid, bezüglich Bromid oder Jodid nach den üblichen Methoden mit salpetersaurem Silber gefällt.

Auf die angegebene Weise führte ich die Analysen mehrerer halogenhaltiger Substanzen aus und stelle im Folgenden die erhaltenen Zahlen mit den theoretischen Werthen zusammen.

I. 0.2217 Gr. Chloranil lieferten 57.53 pCt. Chlor, die Theorie  $C_6 Cl_4 O_2$  verlangt 57.72 pCt. Chlor.

II. 0.3826 Gr. Bromanilin lieferten 46.29 pCt. Brom, die Theorie  $C_6 H_6 Br N$  verlangt 40.61 pCt. Brom.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode auch für die Bestimmung von Halogenen in Flüssigkeiten zu prüfen, unterwarf ich das Jodmethyl der Analyse. Das Resultat war ebenfalls befriedigend.

III. 0.2952 Gr. Substanz lieferten 89.12 pCt. Jod, die Theorie  $CH_3 J$  verlangt 89.43 pCt. Jod.

Da die Verbrennungsröhren verhältnissmässig eng sind, so ist es nöthig die für die Flüssigkeiten bestimmten Kugeln länglich zu blasen.

Die Eisendrahtspiralen werden nach der Operation im Wasserstoffstrom reducirt und von Neuem angewandt. — An dieser Stelle will ich noch erwähnen, dass die von Hrn. Hausmann <sup>1)</sup> veröffentlichten Brombestimmungen ebenfalls mit Erfolg nach der E. Kopp'schen Methode ausgeführt worden sind. Nicht weniger als zur quantitativen Bestimmung eignet sich diese Methode auch zum qualitativen Nachweis von Chlor, Brom oder Jod in organischen Körpern.

Da die Möglichkeit nahe lag, zu versuchen, ob bei der beschriebenen Methode nicht die Eisenspiralen weggelassen werden und das sich verflüchtigende Eisenchlorid resp. Bromid oder Jodid vom kohlensauren Natrium aufgenommen wurde, wodurch sich die Operation wesentlich einfacher gestalten würde, stellte ich auch in dieser Richtung Versuche an, welche nur für die chlorhaltigen organischen Substanzen ein befriedigendes Resultat ergaben. — Die Bestimmungen des Broms lieferten immer etwas zu niedrige Zahlen. — Das bei der Verbrennung jodhaltiger Substanzen gebildete Eisenjodid zersetzte sich bei der hohen Temperatur unter Freiwerden von Jod, welches letztere sich weiter mit dem kohlensauren Natrium in Jodnatrium und jodsaures Natrium umsetzt. Ausser den angegebenen Analysen führte ich noch einige andere aus, deren Resultate ich bei der Beschreibung des betreffenden Körpers veröffentlichen werde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1517