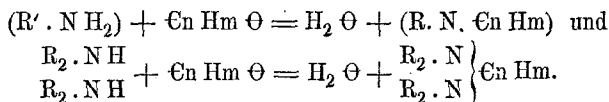


dichte im Anilindampf untersucht. Gefunden 74,28. Berechnet 73,00. In gleicher Weise ist im Wasserdampf die Dampfdichte von Körpern noch zu bestimmen, deren Siedepunkt 182° C. nicht übersteigt. Ein derartiger Versuch mit 0,0059 Grm. reinen, bei 181,5° C. siedenden Anilins ergab eine Dichte von 46,02; ein gleicher mit 0,0122 Grm. angestellter Versuch führte zu dem Werth 46,07; Rechnung 46,5. Eine Quantität von 0,0183 Grm. erwies sich als zu gross um noch völlig zu verdampfen. Der Druck wurde ein zu hoher, die gefundene Dampfdichte fiel zu hoch aus. — Diese letzten Versuche zeigen wie ausserordentlich kleine Mengen Substanz genügen, um bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere noch brauchbare Resultate zu erhalten.

Volumetrische Bestimmung des typischen Wasserstoffs in Ammoniakbasen. Im Jahre 1864 schliesst H. Schiff seine erste Abhandlung über die Producte der Einwirkung der Aldehyde auf Ammoniakbasen mit den Worten: »Bei Einwirkung der Aldehyde auf organische Basen wird sämmtlicher noch ersetzbarer Wasserstoff durch die Aldehydesidua ersetzt, und es ist diese Reaction sehr wohl anwendbar, um mit einem einzigen Versuch die Anzahl noch vorhandener typischer Wasserstoffe kennen zu lernen. Die Ausführung des Versuchs kann mittelst eines Titirverfahrens geschehen«. Schiff*) gibt jetzt eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens.

Die Einwirkung der Aldehyde auf primäre und secundäre Amine erfolgt, wie der Verf. früher dargethan, nach den allgemeinen Gleichungen:



Diese Reactionen vollziehen sich bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur so vollständig, dass in einzelnen Fällen das ausgeschiedene Wasser bis auf ein Geringes der berechneten Menge entsprach. Nicht alle Aldehyde gehen mit gleicher Leichtigkeit in diese Reaction ein. Das geeignetste ist das Oenanthaldehyd, dessen Dichtigkeit Schiff bei 13° zu 0,8257 gefunden, wonach sich das Molecularvolum zu 139 berechnet. — 139 Volum. Oenanthol scheiden also nach obigen Gleichungen zwei Atome Wasserstoff in der Form von Wasser ab, 0,7 CC.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 159, p. 158.

entspricht also 0,01 Grm. H. Wägt man das Moleculargewicht einer Base oder dessen Multiplum in Centigrammen ab, so geben je 0,7 CC. der zur vollständigen Reaction verbrauchten Oenantholmenge ein Atom typischen Wasserstoff an. Löst man 69,5 CC. Oenanthol in Benzin zu 100 CC., so entspricht jeder CC. einem Centigramm typischen Wasserstoffs.

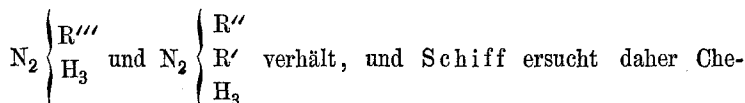
Ausführung des Versuchs. In einem kleinen Reagenscylinder wägt man 2—4 Grm. der Base ab, löst dieselbe in dem 2—3fachen Volum Benzin, fügt einige Gramme geschmolzenes Chlorcalcium in erbsengrossen Stückchen zu und lässt nun das Oenanthol oder dessen Lösung in Benzin aus einer in $\frac{1}{50}$ CC. getheilten Bürette tropfenweise zufließen. Jeder Tropfen bringt durch Wasserausscheidung eine starke Trübung hervor, welche durch das Chlorcalcium bei schwachem Schütteln sogleich beseitigt wird. Sobald das Oenanthol keine Trübung mehr bewirkt, ist der Versuch beendet. Schiff hat derartige Bestimmungen mit Amylamin, Diamylamin, Anilin, Toluidin, Aethylanilin, Naphtylamin und Toluylendiamin ausgeführt; die als Belege mitgetheilten Zahlen stimmen mit den berechneten sehr gut überein.

Dieselbe Reaction kann auch zur annähernden Analyse von Gemengen zweier Basen benutzt werden, so z. B. von Anilin und Toluidin, von Gemengen substituierter Basen, wie sie bei Einwirkung von Alkoholjodüren auf basische Amine erhalten werden. In dieser Weise kann die Reaction bei Reinigungen und bei fractionirten Destillationen nützliche Verwendung finden. Als Beleg liefert Schiff die Fractionirung eines Gemenges etwa gleicher Volume von Aethylanilin und Diäthylanilin, in welchem Falle das verbrauchte Oenanthol selbstverständlich die vorhandene Menge von Aethylanilin angibt. Das gleiche Verfahren kann zur Prüfung der Reinheit organischer Basen verwendet werden. Man wird z. B. finden, dass käufliches Toluylendiamin und Naphtylamin sehr unreine Präparate sind.

Schiff macht noch auf einige wesentliche Vorsichtsmaassregeln aufmerksam. Wendet man die Base ohne Zusatz von Benzin an und fügt derselben das gewöhnliche schwammig eingetrocknete Chlorcalcium zu, so imbibirt sich letzteres mit der Base und diese wird dann zum Theil der Einwirkung des Oenanthols entzogen, so dass die Resultate falsch ausfallen. Auch bei Mitbenutzung von Benzin macht sich dieser Einfluss des schwammigen Chlorcalciums noch geltend, daher nur geschmolzene

verwendet werden darf. Bringt man das geschmolzene Chlorcalcium in die Benzinlösung, so umkleidet es sich mit dieser letzteren und die Wasserabsorption erfolgt dann sehr langsam, da man die Flüssigkeit, um Verluste zu vermeiden, nicht stark umschütteln darf. Setzt man aber zuerst einige Tropfen Oenanthol zu, so dass Wasserausscheidung erfolgt, und bringt nun erst das geschmolzene Chlorcalcium in die Flüssigkeit, so umkleidet sich dieses sogleich mit einer Wasserschicht und die weitere Wasserabsorption erfolgt dann bei schwach rotirender Bewegung mit Leichtigkeit. Lässt man aus der Bürette einige Tropfen Oenanthol auf die Benzinlösung fallen, so bildet sich immer eine trübe Schicht, selbst dann wenn Oenanthol in Ueberschuss in der Mischung vorhanden ist, gerade wie wenn man Weingeist auf Wasser, oder Benzin auf Weingeist schichtet. Man darf sich durch diese Trübung nicht irre machen lassen und man muss die durch Wasserausscheidung hervorgebrachte Trübung erst beurtheilen, wenn sich das Oenanthol nach schwachem Schütteln mit dem oberen Theil der Benzinlösung gemischt hat.

Die Methode kann jedenfalls auf alle primären und secundären Monamine und Diamine von ausgesprochenem basischem Character ausgedehnt werden. Was Triamine betrifft, so hatte Schiff bis jetzt nur Gelegenheit die Reactionen des Rosanilins zu studiren und da zeigte es sich, dass bei Einwirkung des Oenanthols nur zwei Wasserstoffatome mit Leichtigkeit vertreten werden, während die Vertretung des dritten, welches die Verkettung zweier Rosanilinmolecüle bewirkt, unter Umständen erfolgt, welche eine volumetrische Bestimmung nicht mehr zulassen. Die Anwendbarkeit der Methode beschränkt sich daher zunächst auf Mono- und Diamine, namentlich auf erstere. Es wäre übrigens noch zu untersuchen, wie sich Oenanthol gegen Amine von den Typen



miker, die sich im Besitz solcher Basen befinden, die fragliche Lücke auszufüllen.