

stitutionsaufklärung für das Scopolin nichts mehr erwartet zu werden braucht.

Der einfacheren Übersicht wegen geben wir noch eine Zusammenstellung der früher und der neuerdings bei einheitlich geleiteter Reaktion erhaltenen Präparate (s. S. 2024).

## 226. Josef Lindner:

### **Maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Verbindungen.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 6. Mai 1922.)

#### **A. Grundlage des Verfahrens.**

In allen bisher eingeführten Abarten der organischen Elementaranalyse ist der Vorgang Liebig's, das Wasser und das Kohlendioxyd der Verbrennungsgase durch Absorption zur Wägung zu bringen, beibehalten. Diese zwar sehr einfache Einrichtung besitzt aber den Nachteil, daß die genaue Ermittlung der absorbierten Mengen aus der Gewichtsänderung eines oft mehr als tausendfach schwereren Gefäßes mit großer Oberfläche und luftempfindlicher Füllung Fehlerquellen im Gefolge hat. Dieser Übelstand brachte mich auf den Gedanken, die übliche Verwendung der Absorptionsapparate auszuschalten und an deren Stelle die Maßanalyse anzuwenden. Auf das allgemeine Bestreben, ständig wiederkehrende Analysen womöglich auf Titrationen zurückzuführen, will ich nur nebenbei verweisen. Die Bestimmung der Kohlensäure bot dabei nichts grundsätzlich Neues, die Bestimmung des Wassers auf diesem Wege scheint dagegen noch nicht versucht worden zu sein, und das Verfahren dürfte auch bei anderen analytischen Arbeiten Verwendung finden können.

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich ist das von Gadamer und Hammer (Ar. 259, 125 [1921]) beschriebene linksdrehende, krystallisierte Präparat, Schmp. 44—45°,  $[\alpha]_D = -30.2^\circ$ , eine *l*-Komponente dieser Verbindung.

<sup>2)</sup> Dies gilt wahrscheinlich auch für das optisch aktive Präparat von Gadamer und Hammer (l. c., S. 126).

<sup>3)</sup> Wahrscheinlich enthalten die von Gadamer und Hammer (l. c., S. 127) beschriebenen Präparate der  $\beta$ -Reihe eine optisch-aktive Komponente dieser Verbindung.

<sup>4)</sup> Eine *l*-Komponente dieser einheitlichen Base liegt wahrscheinlich mit in dem Präparat vor, das Gadamer und Hammer (l. c., S. 128) beim Hofmann'schen Abbau der » $\alpha$ -Tetrahydro-pseudo-des-methyl-*d*-scopolinbase« erhalten haben.

Die Methode beruht auf der hydrolytischen Umsetzung des Wassers in eine maßanalytisch bestimmbare Verbindung. Im vorliegenden Fall kam mit befriedigendem Erfolg die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Chlornaphthyl-oxychlorphosphin  $C_{10}H_6Cl.POCl_2$  zur Verwendung, das zum Teil auch das Tetra-chlorphosphin  $C_{10}H_6Cl.PCl_4$  enthalten kann. Die Reaktionen, die hier eintreten, sind folgende:

1.  $C_{10}H_6Cl.PCl_4 + H_2O = C_{10}H_6Cl.POCl_2 + 2HCl$ ,
2.  $C_{10}H_6Cl.POCl_2 + 2H_2O = C_{10}H_6Cl.PO(OH)_2 + 2HCl$ ,
3.  $C_{10}H_6Cl.PO(OH)_2 + C_{10}H_6Cl.POCl_2 = 2C_{10}H_6Cl.PO_2 + 2HCl$ );

durch 1 Mol Wasser werden also stets 2 Mole Chlorwasserstoff frei.

Die Verbrennung wird wie gewöhnlich im Verbrennungsrohr vorgenommen, Halogene, Stickoxyd und Schwefeldioxyd müssen wie sonst berücksichtigt werden, die Verdrängung des Sauerstoffes hingegen entfällt von selbst. Die Verbrennungsgase werden durch ein Gefäß mit der Phosphorverbindung und hierauf durch eine Vorlage mit gestellter Barytlauge geleitet. Nach der Verbrennung wird letztere in der Kälte mit Salzsäure und Phenol-phthalein auf farblos titriert, hierauf mit überschüssiger Salzsäure die Kohlensäure vertrieben und wieder mit Barytlauge zurücktitriert. Aus der ursprünglichen Nullpunkt-Einstellung der Büretten und aus der letzten Ablesung folgt die Menge des hydrolytisch gebildeten Chlorwasserstoffes, aus den Ablesungen nach der ersten und jenen nach der zweiten Titration die Menge der Kohlensäure. Eine mit Häufung der Ablesungsfehler verbundene Kombination der Ablesungen tritt also nicht ein.

Besonders günstig gestaltet sich die Analyse dadurch, daß infolge der geringen Äquivalentgewichte des Wasser- und Kohlenstoffes eine an die Mikro-Einwage grenzende Substanzmenge genügt, um die Titration mit  $\frac{n}{10}$ -Lösungen und Büretten von 50 ccm vorzunehmen. Ich habe bei der Erprobung der Methode mit Einwagen von rund 20 mg Substanz gearbeitet. Eine eigene Mikrowage ist dabei nicht unbedingt erforderlich. Aus den Analysendaten geht übrigens zweifellos hervor, daß das Verfahren auch für einen Bruchteil dieser Substanzmenge gangbar sein muß.

Im Folgenden sind die wichtigsten Versuche und einige Probe-Analysen wiedergegeben. Ich glaube die Frage der maßanalytischen Elementaranalyse als experimentell erprobt bezeichnen zu können. Die technische Ausbildung der Methode, die eine Ausarbeitung der Apparatur, Prüfung anderer hydrolysierbarer Halogenverbindungen und

<sup>1)</sup> Michaelis, A. 293, 207 [1896].

deren zweckmäßige Vorbehandlung erfordert, möchte ich mir gerne vorbehalten.

### B. Beschreibung der Versuche.

Als brauchbare hydrolysierbare Substanzen wurden hier nur Chlor- und Bromverbindungen in Betracht gezogen. Schwerflüchtige Metallchloride böten den Vorteil einer einfachen Apparatur, doch war, wie besonders beim Chlormagnesium aus technischen Gründen eingehend untersucht worden ist<sup>1)</sup>, unvollständige Umsetzung und Austausch von Halogen gegen Sauerstoff zu befürchten.

Untersucht wurden  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$ . Die einfachen Pentahalogenide sind schon wegen ihrer Flüchtigkeit ungeeignet, die Antimon- und Chromdoppelverbindungen sind wenig beständig und geben schon bei mäßiger Temperatur Halogenphosphor an den Luftstrom ab. Die Aluminiumdoppelverbindung ist beständiger und war in erster Linie in Aussicht genommen, weil sie auch mit Phosphoroxychlorid eine Doppelverbindung gibt. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung war aber nicht befriedigend und erst nach vielen Stunden annähernd vollendet, wahrscheinlich weil neben Reaktion 1) im Sinne obiger Gleichung auch Reaktion 2) eintritt, 3) dagegen im festen Körper langer Zeit zum Ablauf bedarf. Die Temperatur wurde bis gegen  $150^\circ$  gesteigert, es war aber dann in der Vorlage bereits Phosphorsäure nachzuweisen.

Die aromatisch-organischen Phosphorhalogenide, deren ich mich nun bediente, sind besonders von Michaelis<sup>2)</sup> behandelt worden. Ich stellte nach Friedel-Crafts, und zwar nach den näheren Angaben Michaelis' Naphthyl-dichlor-phosphin her. Von den Angaben Michaelis' ging ich nur insofern ab, als ich das Reaktionsgemisch nach dem Erwärmen nicht ausschüttelte, sondern in einem Schacherl-Apparat mit Toluol extrahierte, wobei die harzige Masse durch Erwärmen dünnflüssig erhalten wurde. Bei der Vakuum-Destillation des Toluol-Auszuges ging die Phosphorverbindung bei  $185^\circ$  und ungefähr 11 mm Druck über. Es wurden 20 g aus 75 g Naphthalin erhalten. Dieses Naphthyl-dichlor-phosphin erstarrte in der Vorlage zu einer weißen Masse, ähnlich wie Naphthalin, und zeigte einen Schmp. von  $59^\circ$ , der sich beim Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff kaum änderte. Die zugehörige naphthyl-phosphinige Säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{OH})_2$ , gibt beim Versuch des Umkrystallisierens aus heißem Wasser käsige, sehr beständige Emulsionen. Das Lösungsmittel konnte durch Auftragen auf porösen Ton entzogen werden und der papierartige weiße Belag, der nach dem Trocknen zurückblieb, hatte einen Schmp.

<sup>1)</sup> Moldenhauer, Z. a. Ch. 51, 369 [1906].

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung s. A. 293, 193 u. 261 [1896]; ferner A. 294, 1 [1897] und 315, 43 [1901].

von 120—121°. Ob das  $\alpha$ - oder das  $\beta$ -Naphthylderivat vorliegt, wurde nicht untersucht.

3.842 mg Sbst.: 8.810 mg CO<sub>2</sub>, 1.635 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>P(OH)<sub>2</sub>. Ber. C 62.34, H 4.71.

Gef. » 62.56, » 4.76.

Kelbe<sup>1)</sup> gibt für sein aus Dinaphthylquecksilber erhaltenes »Naphthylphosphindichlorid«, das er übrigens selbst als nicht rein bezeichnet, flüssige Konsistenz und für die zugehörige Säure den Schmp. 125—126° an.

Wird in geschmolzenes Naphthyl-dichlor-phosphin Chlor einge-  
leitet, so tritt freiwillige Erwärmung ein, und die Chlor-Aufnahme geht über die Bildung des Tetrachlorides hinaus. Ein solches Produkt gab an Sodalösung 44.8%, anstatt 47.3% Chlor ab, was ebenfalls auf die Chlorierung des Naphthylrestes hindeutet. Um die Flüchtigkeit der Verbindung zu vermindern, wurden spätere Proben absichtlich bis zur Aufnahme von 3 Chloratomen chloriert.

Diese Chlorierungsprodukte habe ich chemisch noch nicht näher untersucht. Sie bilden gelbliche Krystallmassen, sind nicht einheitlich und verflüssigen sich zum Teil schon unter 100°. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung zeigte bei Verwendung des festen Körpers und schwachem Erwärmen ähnliche Nachteile wie beim Aluminiumphosphorchlorid, und derselbe Übelstand kam auch noch zur Geltung, als die Verbindung durch Behandeln mit Schwefeldioxyd<sup>2)</sup> in flüssiges Oxychlorid übergeführt und in Tonscherben aufgesogen worden war.

Richtigere Resultate wurden dagegen beim Durchleiten von feuchter Luft durch die flüssige Phosphorverbindung in einem U-Röhrchen erhalten. Auf Grund dieser Erfahrung ist der unten beschriebene spiralenförmige Apparat konstruiert, bei dem eine ständige Durchmischung des flüssigen Inhaltes erfolgt und Reaktion 3) (s. o.) ungehindert ablaufen kann. Die Tetrachlorverbindung wurde durch einen feuchten Luftstrom teilweise in das Oxychlorid verwandelt, bis ein entsprechend tiefer Schmelzpunkt erreicht war.

Die so behandelte Halogenphosphorverbindung gibt anfangs an den Luftstrom beträchtliche Mengen leicht flüchtiger saurer Produkte ab, die durch anhaltendes Durchsaugen trockner Luft mittels der Wasserstrahl-Pumpe unter Erwärmen entfernt werden müssen. Die Abgabe von Säure erreicht schließlich einen geringen Betrag, dessen Einfluß sich durch Korrektur berichtigen läßt.

Die Temperatur der Substanz wurde beim Durchleiten der Verbrennungsgase auf ungefähr 100° erhalten, bei Anreicherung des Phosphinsäureanhydrids (Reaktion 3) muß zur Erreichung der nötigen Leichtflüssigkeit die Temperatur erhöht werden.

<sup>1)</sup> B. 9, 1051 [1876]; 11, 1499 [1877].

<sup>2)</sup> Michaelis, l. c.

Die Apparatur, die ich benutzte, diente zur experimentellen Erprobung der Methode und war eigenhändig improvisiert. Das Gasometer mit Bomben-Sauerstoff, Natronkalk- und Chlorcalcium-Röhre, ferner ein Blasenähler mit Schwefelsäure wiesen nichts Neues auf. Schlauchleitungen wurden vermieden, doch kamen Kautschukverbindungen bei aufeinanderstoßenden Rohrenden zur Anwendung. Nur die Ableitung der feuchten und warmen Verbrennungsgase aus dem Verbrennungsrohr durch eine Schlauchverbindung glaubte ich grundsätzlich umgehen zu müssen.

Die Verbrennungsröhre von 35 cm Länge und 10 mm lichter Weite war für die hier vorzunehmenden Versuche nur mit einer 15 cm langen Schicht von Kupferoxyd und Bleichromat und mit zwei oxydierten Kupferdrahtnetz-Rollen beschiekt und wurde auf einem Pregl'schen Mikro-Verbrennungsgestell mit Langbrenner erhitzt. Der vordere Teil lief in eine Verengung aus und war mittels Schliffs mit dem Einleitungsrohr des spiralenförmigen Apparates Figur 1 verbunden. Diese Verbindungsleitung war durch eine Blechhülle mäßig erwärmt, so daß kondensiertes Wasser allmählich in den Apparat fortgeleitet wurde.

Der erwähnte untenstehende Apparat ist bis zur Erweiterung am rechten Schenkel mit der Phosphorverbindung (ungefähr 5 g) beschiekt. Die Luftblasen wandern durch die Spirale im Sinne der Pfeile aufwärts, die mitgeschobene Flüssigkeit fließt durch den untern Rohrbügel zur Eintrittsstelle der Blasen zurück. Die Einleitungsröhre ist bis zur Mündung der Spirale hinuntergeführt und soll innen von Beschlägen mit der Phosphorverbindung freigehalten werden, weil diese mit überschüssigem Wasser nur 1 Mol Chlorwasserstoff auf 1 Mol Wasser gibt (Reaktion 2). Der Apparat wird durch ein Schwefelsäure- oder Ölbad gleichmäßig erwärmt.

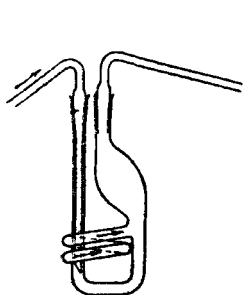


Fig. 1.

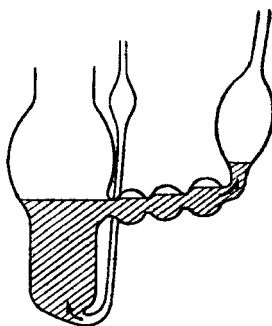


Fig. 2.

An das Ableitungsrohr schließt die Vorlage Figur 2 mit der Barytlauge an, die mit jenem vorläufig ebenfalls mittels Schlauchs bei aufeinanderstoßenden Rohrenden verbunden wurde. Sie ist bis zur angedeuteten Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Die Form ist als vorläufig zu betrachten und ihr Zweck ohne weiteres ersichtlich. Der Luftstrom tritt durch die enge Röhre von unten ein und entweicht in Blasen durch das angesetzte Kugelrohr. Der Tubus ist

verschlossen, das obere Ende des Kugelrohrs durch ein Natronkalkrohr geschützt.

Für die Zusammenstellung des Verbrennungsapparates gelten die bekannten Vorschriften. Ist das Rohr ausgeglüht, die Phosphorverbindung von leichtflüchtigen Produkten hinreichend befreit, so erfordert die in 1 Stde. mit 300 ccm Luft fortgeführte Säure weniger als 0.1 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Lösung, läßt sich also feststellen und zur Korrektur verwenden.

Die Einfüllung der Barytlauge in die Vorlage muß unter sorgfältigem Ausschluß der Laboratoriumsluft vorgenommen werden, indem man die Lauge unter gleichzeitigem Durchleiten kohlenensäure-freier Luft einfließen läßt. Die Flüssigkeit wird mit ausgekochter Bariumchlorid-Lösung bis zur nötigen Höhe ergänzt und mit einem Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt, worauf der Tubus geschlossen wird. Die Füllung muß vollständig klar sein. Die Barytlauge ist natürlich im Überschuß einzufüllen und man wird soviel Substanz einwiegen, daß man von Anfang an nicht mehr als 45 ccm der Lauge zu nehmen braucht. In den meisten Fällen ist man über die ungefähre Zusammensetzung der Substanz soweit unterrichtet, daß man die Menge der Lösung richtig bemessen kann. Den höchsten Verbrauch an Lauge werden gesättigte Kohlenwasserstoffe aufweisen, und zwar benötigen 14 mg einer Verbindung  $[\text{CH}_2]_x$  40 ccm einer  $\frac{1}{10}$ -Lösung. In solchen Fällen oder bei unbekannten Substanzen müßte also die Einwage unter 20 mg gehalten werden.

Die Substanz wird in gewöhnlicher Weise durch allmähliches Erwärmen verbrannt und in die Kupferoxyd-Schicht hineingetrieben. Ist dies geschehen, so bleibt der Apparat bis zur einer Gesamtdauer von ungefähr 2 Stdn. sich selbst überlassen und fordert keine Aufmerksamkeit. Eine Verkürzung der Verbrennungsdauer dürfte sich übrigens durchführen lassen.

Das Zurücktätrieren mit Salzsäure wurde in der Vorlage selbst vorgenommen, wobei durch einen schwachen, von Kohlensäure befreiten Luftstrom von unten eine vorsichtige Durchmischung der Flüssigkeit bewirkt wurde. Es wird möglichst genau auf farblos eingestellt und der Stand in beiden Büretten notiert. Der Inhalt der Vorlage wird nun unter sorgfältigem Nachspülen mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure und Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben umgefüllt und bis zur Lösung des Bariumcarbonats schwach gekocht. Darauf wird mit Barytlauge auf schwach rot und mit Salzsäure wieder auf farblos eingestellt. Der Stand wird wieder abgelesen und durch neues Ansäuern und Kochen auf vollständige Abwesenheit von Kohlensäure geprüft.

Die Berechnung ergibt sich aus folgenden Probeanalysen: 1 ccm der Barytlauge entsprach 0.6117 mg C und 0.1028 mg H und erforderte zur Neutralisation 1.007 ccm der  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.

I. Analyse: 24.43 mg Bernsteinsäure:

1. Ablesung: Länge 40.48, Säure 12.50, 40.48 —  $\frac{12.50}{1.007} = D_1 = 28.07 \text{ ccm},$

2.       "       "       43.68,       "       32.04, 43.68 —  $\frac{32.04}{1.007} = D_2 = \frac{11.86}{16.21} *$ ,

$D_1$  entspr. 1.219 mg H = 5.00 %,  $D_1 - D_2$  entspr. 9.915 mg C = 40.59 %.  
Ber. 5.12 % H und 40.67 % C.

II. Analyse: 19.58 mg Anthrachinon:

1. Ablesung: Länge 44.96, Säure 12.10,  $D_1 = 32.94 \text{ ccm},$

2.       "       "       47.45,       "       40.62,  $D_2 = \frac{7.11}{25.83} *$ ,

$D_1$  entspr. 0.731 mg H = 3.74 %,  $D_1 - D_2$  entspr. 15.78 mg C = 80.62 %.  
Ber. 3.88 % H und 80.74 % C.

III. Analyse: 22.47 mg Rohrzucker:

1. Ablesung: Länge 40.20, Säure 10.81,  $D_1 = 29.47 \text{ ccm},$

2.       "       "       45.92,       "       32.12,  $D_2 = \frac{14.02}{15.45} *$ ,

$D_1$  entspr. 1.441 mg H = 6.42 %,  $D_1 - D_2$  entspr. 9.450 mg C = 42.06 %.  
Ber. 6.48 % H und 42.09 % C.

Dazu sei bemerkt, daß es sich um drei aufeinander folgende, mit improvisierten Behelfen ausgeführte, keineswegs um ausgesuchte Analysen handelt. Die Angaben der Büretten-Ablesungen enthalten bereits die oben erwähnte Korrektur. Die Angabe auf 0.01 ccm beruht natürlich auf Schätzung, die aber kaum mehr als  $\pm 0.01$  ccm Unsicherheit aufweisen dürfte. Die Fehler in den Kohlenstoff-Werten von — 0.08, — 0.12 und — 0.03 % entsprechen in der Büretten-Ablesung Fehlern von — 0.03, — 0.04 und — 0.01 ccm. Die Fehler im Verbrennungs- und Absorptionsvorgang scheinen demnach unter der Fehlergrenze der Titration zu liegen.

Den Abweichungen in den Wasserstoff-Werten von — 0.12, — 0.14 und — 0.06 % würden, in  $\frac{1}{10}$ -Lösung ausgedrückt, — 0.26, — 0.27 und — 0.14 ccm entsprechen. Es ist hier also noch eine Fehlerquelle vorhanden, die wahrscheinlich in der Unsicherheit der Korrekturen für die spontane Abgabe saurer Bestandteile durch die Phosphorhalogenverbindung liegt. Eine weitere Verschärfung dieser Werte wird sich voraussichtlich noch erreichen lassen. Störend wirken diese flüchtigen Produkte auch dadurch, daß sie den Umschlag bei der Titration ungünstig beeinflussen und die scharfe Einstellung erschweren.

Die Aussicht, bei exakter Arbeit noch genauere Werte zu erhalten, ist auch durch den Umstand gegeben, daß die geringen Abweichungen alle eindeutig negativ sind.