

ständig entfernt. Nun wird der Trichter samt Filter in den Hals des Kolbens gesetzt, der Niederschlag in 4-prozentiger Ammoniaklösung gelöst und das Filter mit so viel heissem Wasser gewaschen, dass die Lösung in dem Kolben beinahe 30 *ccm* beträgt. Zu dieser Lösung giesst man 80 bis 100 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), gibt 10 *g* reines granuliertes Zink hinzu und erwärmt auf einem Sandbade bis fast zum Sieden. Die Reduktion der Lösung bis zur grünen Farbe dauert gewöhnlich 45 bis 50 Minuten, sie kann jedoch in 30 bis 35 Minuten beendet werden, wenn man 80 bis 100 *ccm* heisse Schwefelsäure zugibt. Die reduzierte, grüne, ganz klare Lösung giesst man jetzt in eine vorher mit einer genau bekannten Permanganatmenge (10 bis 15 *ccm*) beschickten Kolben, spült den Kolben und das Zink mit verdünnter heisser Schwefelsäure (1 : 10) nach und titriert den Überschuss des Permanganats mit einer Oxalsäurelösung zurück, die der Permanganatlösung genau gleichwertig ist.

In dieser Weise ausgeführt, ergibt die Methode sehr genaue Resultate, die mit den Ergebnissen der Gewichtsanalyse gut übereinstimmen.

W. F. Hillebrand¹⁾ weist darauf hin, dass das Subkomitee für die «Methods of the International Steel Standards Committee of the United States» die Methode von Macagno-Emmerton schon 1898 eingehend geprüft und die Schwächen der Methode überwunden hat. Eine Beschreibung der verbesserten Methode findet sich in allen späteren Ausgaben des Blair'schen Werks.

Hierzu bemerkt Wdowiszewski, dass die deutsche Literatur keine Angaben über die Prüfung des Verfahrens durch das genannte Subkomitee enthält, und dass daher der von ihm gelieferte Beitrag seine Bedeutung nicht verliert.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

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

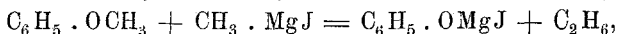
1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Die Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf Alkoxygruppen haben H. Simonis und P. Remmert²⁾ studiert.

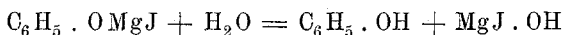
¹⁾ Chemiker-Zeitung 38, 591.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 47, 269.

Alkoxygruppen verhalten sich im allgemeinen bei Grignard'schen Reaktionen indifferent, leistet doch das Anisol häufig gute Dienste als Lösungsmittel, wenn es notwendig ist, die Einwirkung bei höherer Temperatur, als dies der Äthyläther oder Benzol erlaubt, sich vollziehen zu lassen. Wie nunmehr durch Versuche festgestellt wurde, ist Anisol jedoch nur so lange indifferent, als man die Temperatur nicht erheblich über diejenige des siedenden Wasserbades steigert. Erhitzt man dagegen bis zum Sieden des Anisols (155°), so tritt dieses in Reaktion, beispielsweise mit Methylmagnesiumjodid im Sinne der Gleichung:



wie das Auftreten beträchtlicher Mengen von Phenol nach der Zersetzung:

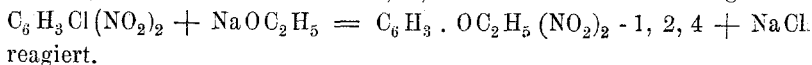


im Reaktionsprodukt beweist. Bei genügend hoher Temperatur vollzieht sich die Reaktion innerhalb verhältnismäßig kurzer Zeit sogar nahezu quantitativ.

Dieselben Erscheinungen wurden beobachtet bei Phenetol, den Dimethoxybenzolen und dem Hydrochinondimethyläther, woraus sich also ergibt, dass das Grignard'sche Reagens auf Alkoxygruppen am Benzolkern in grösserer Hitze die gleiche «zersplitternde» Wirkung ausübt wie Jodwasserstoff, Aluminiumchlorid und andere, und es entstehen Kohlenwasserstoffe neben Phenoxylmagnesiumhalogeniden, beziehungsweise Phenolen.

Es soll versucht werden, die Reaktion zu einer quantitativen Methode für die Bestimmung von Alkoxygruppen auszugestalten, entweder durch Messung der Menge des entstandenen Kohlenwasserstoffes oder durch Wägung des «Restes».

Über den Nachweis von Äthylalkohol und Methylalkohol veröffentlicht J. J. Blanksma¹⁾ eine Methode, welcher die Reaktion Lulofs²⁾ zu Grunde liegt, nach der Natriummethylat, beziehungsweise -äthylat, mit Chlordinitrobenzol-1, 2, 4 im Sinne der Gleichung:



Zur Ausführung neutralisiert man die Flüssigkeit mit Magnesiumoxyd oder Kalziumkarbonat, versetzt mit wenig p-Nitrophenylhydrazin.

¹⁾ Chemisch Weekblad **11**, 26, durch Chem. Zentralblatt **85**, I, 574.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 292.