

Anthracen und Anthrachinon. H. Pirak¹⁾ berichtet über eine Verbesserung der „Höchster Methode“²⁾ zur Anthracen- und Anthrachinonbestimmung. Er ändert diese Vorschrift in zwei wesentlichen Punkten ab. Die einerseits von F. H. Rhodes, M. L. Nichols und C. W. Morse³⁾, anderseits von J. Sielisch und P. Köppen-Kastrop⁴⁾ angegebene Vorschrift, nach der zur siedenden Lösung des Anthracens in Eisessig nur so viel einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zugegeben werden soll, dass die braunrote Farbe des entstehenden Chromchromates grade eben bestehen bleibt, wird dahin abgeändert, dass die Menge der Chromsäurelösung über das angegebene Maß hinaus gesteigert wird, aber wesentlich unter der von Höchst vorgeschriebenen Menge bleibt. Die in der Höchster Vorschrift angegebene Zeit von 12 Stunden zur Abscheidung des in rauchender Schwefelsäure gelösten Anthrachinons durch Wasser reicht nach Angaben von F. Jacobsohn⁵⁾ nicht aus, um das gesamte Anthrachinon in gut filtrierbarer und waschbarer Form abzuschneiden. Dies gelingt nach H. Pirak durch Verdünnen der 100^o heissen schwefelsauren Anthrachinon-Lösung mit Eisessig, wodurch das Anthracen in schönen Nadeln in sehr kurzer Zeit quantitativ abgeschieden wird.

Arbeitsvorschrift: 1 g Anthracen wird in einem 150 ccm-Kölbchen mit aufgeschliffenem Steigrohr und graduiertem Tropfrichter mit 45 ccm Eisessig übergossen und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach vollständiger Lösung wird unter dauerndem gelinden Weiterkochen eine Lösung von 15 g krystallisierter Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser derart zugetropft, dass je Minute 1 ccm zuläuft. Von der Oxydationslösung wird soviel zugesetzt, dass die anfangs grüne Lösung einen deutlich braunen Farbton annimmt; dann fügt man noch 1 ccm der Chromsäurelösung hinzu und erhält $\frac{1}{2}$ Stunde weiter im Sieden. Hierauf lässt man abkühlen, stellt das Kölbchen für kurze Zeit in Eiswasser und verdünnt dessen Inhalt mit 400 ccm eiskaltem Wasser. Nach dem Absetzen wird durch einen Jenaer Glasfiliertiegel ($G_3 < 7$) abgesaugt, zuerst mit kaltem Wasser neutral, dann mit heisser 1%iger Natronlauge bis zum farblosen Ablauf und dann wieder mit heissem Wasser neutral gewaschen. Hierauf wird der Tiegel bei 95–100^o getrocknet. Der Tiegelinhalt wird dann in ein trockenes Becherglas (250 ccm Inhalt) gebracht. Der Tiegel mit den geringen anhaftenden Resten wird sorgfältig beiseite gestellt; das Anthrachinon wird in dem Becherglas mit etwa 10 ccm Monohydrat übergossen und in einem siedenden Kochsalzbad (105^o) 20 Minuten lang erhitzt. Sodann werden 25 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt und siedend heiss zu dem 100^o warmen Inhalt des Becherglases in einem Guss hinzugefügt. Beim Abkühlen krystallisiert das Anthrachinon aus und bildet am Boden des Becherglases einen weichen Kuchen. Sobald sein Inhalt Zimmertemperatur angenommen hat, wird das Becherglas für

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **41**, 231 (1928). — ²⁾ Diese Ztschrift. **16**, 61 (1877). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. **17**, 839 (1925); vergl. diese Ztschrift. **73**, 85 (1928). — ⁴⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **39**, 1248 (1926); vergl. auch diese Ztschrift. **73**, 84 (1928). — ⁵⁾ Brennstoffchemie **7**, 311 (1926).

20 Minuten in Eis gestellt und mit 200 *ccm* Wasser verdünnt. Die ersten 50 *ccm* müssen in ganz kleinen Anteilen unter kräftigem Umschwenken zugegeben werden. Nach dem Absitzen wird durch den beiseite gestellten Tiegel filtriert und wie zuvor ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel gemeinsam mit einem flachen Schälchen zur Wägung gebracht. Sodann wird der Tiegelinhalt mit Hilfe eines Spatels und einer Federfahne vorsichtig in das Schälchen gebracht und das Schälchen gemeinsam mit dem Tiegel in einen kleinen Trockenschrank gestellt, in dem das Anthrachinon bei 180—200° absublimiert wird. Der Trockenschrank wird nicht völlig geschlossen.

Nach Beendigung der Sublimation und nach dem Abkühlen wird der Tiegel mit dem Schälchen und den in beiden enthaltenen Sublimationsrückständen zurückgewogen. Die Differenz gegen die erste Wägung gibt das Gewicht des absublimierten Anthrachinons, das durch Multiplikation mit 0,8558 auf das entsprechende Anthracengewicht umgerechnet werden kann. Dauer der Bestimmung etwa 4—5 Stunden.

Bei technischen Rein-Anthracenen, technischen Rohanthrachinonen und technischen Reinanthrachinonen hat das Verfahren gut brauchbare Werte ergeben. Bei Anthracen-Anthrachinongemischen, die weniger als 50% Anthrachinon enthalten, fällt die Anthrachinonbestimmung etwas zu niedrig aus.

Nach Tito Pavolini¹⁾ bildet Phenanthren-chinon-oxim nur mit Fe^{..}, Co^{..}, Ni^{..} und Cu^{..} stark gefärbte Niederschläge, die, in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, in 15%iger Salzsäure (mit Ausnahme des Co-Salzes) löslich sind. Die Farben der Niederschläge für Fe^{..}, Co^{..}, Ni^{..}. Cu^{..} sind blaugrün, scharlachrot, ockergelb und kastanienbraun. Die Bildung dieser schwerlöslichen Niederschläge kann zur Bestimmung des Phenanthrens im handelsüblichen Anthracen benutzt werden. Für die quantitative Bestimmung wird zunächst das Phenanthren-chinon durch kurzes Erhitzen mit Hydroxylamin-chlorhydrat in Alkohol am Rückflusskühler in das Phenanthren-chinon-oxim übergeführt und dieses unter Vermeidung eines Überschusses an Fällungsreagens als schwerlösliche Fe-, Co-, Ni- oder Cu-Verbindung gefällt. Der Niederschlag wird mit 40%igem Alkohol ausgewaschen.

Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Anthrachinon im Gemisch mit Benzanthron berichtet P. Ssokolow²⁾. Seine Methode gibt bis zu 10% Anthrachinon herab, bei welchem Gehalt das Verfahren nach J. Sielisch³⁾ versagt, nahezu theoretische Werte. Die Trennung des Anthrachinons vom Benzanthron, welches ebenfalls in Hydrosulfidlösung löslich ist, geschieht durch Oxydation des Benzanthrons zu Anthrachinon-1-carbonsäure und Trennung von unverändertem Anthrachinon durch Waschen mit 1%iger Natronlauge. Eine Neubildung von Anthrachinon soll entgegen den Befunden von C. Liebermann

¹⁾ *Industria chimica* 5, 862 (1930); durch *Chem. Zentrbl.* 102, II, 283 (1931). — ²⁾ *Journ. chem. Ind. [russ.]* 5, 308 (1928); durch *Chem. Zentrbl.* 99, II, 924 (1928). — ³⁾ *Ztschrft. f. angew. Chem.* 39, 1248 (1926); vergl. diese *Ztschrft.* 73, 82 (1928).

und K. Roka¹⁾ nicht stattfinden. Ungefähr 1 g der zu untersuchenden Mischung wird in 45 *ccm* Essigsäure gelöst und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Im Verlauf von 2 Stunden fügt man tropfenweise eine Lösung von 5 g CrO₃ in 5 *ccm* Essigsäure und 5 *ccm* Wasser hinzu und kocht weitere 2 Stunden. Nach dem Verdünnen mit 400 *ccm* Wasser wird der Niederschlag nach 1 Stunde filtriert und mit Wasser und 1%iger Natronlauge gewaschen. Beträgt der Anthrachinongehalt des Benzanthrone mehr als 50%, so wird der Rückstand sofort getrocknet und gewogen. Bei Anwesenheit von weniger als 50% Anthrachinon wird der erhaltene Niederschlag in einen Kolben gespült, mit 15 *ccm* einer 10%igen Lösung von Natriumhydro-sulfit in 10%iger Natronlauge bei 70° behandelt und filtriert. Das im Filtrat enthaltene Anthrachinon wird dann durch Zugabe von 5 *ccm* 30%igem Wasserstoffperoxyd ausgefällt, abfiltriert, getrocknet und gewogen.

E. Baer.

Cyan-Bestimmung. Nach M. Lora Tamayo²⁾ gelingt die titrimetrische Bestimmung des Cyan-Ions bei Gegenwart von Cl', Br', J' und SCN' mit Hilfe von Kupfersulfat in alkalischer Tartratlösung. Diese Methode ist eine Umkehrung der früher vom gleichen Verfasser³⁾ angegebenen Vorschrift zur titrimetrischen Bestimmung des Kupfers, welche auf einer Entfärbung des Cu-Tartratkomplexes durch KCN beruht. 25 *ccm* der zu untersuchenden KCN-Lösung werden mit 25 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und mit 0,5 *ccm* konz. alkalischer Seignettesalzlösung versetzt; die Kupfersulfatlösung wird so langsam zugetropft, dass vor Zugabe eines neuen Tropfens die durch den vorigen verursachte Färbung verschwunden ist.

E. Baer.

Nachweis von Kodein und Formaldehyd. J. Aloy und A. Valdiguié⁴⁾ berichten über die praktische Anwendung ihrer mit R. Aloy⁵⁾ schon früher angegebenen Methode zum Nachweis von Kodein und Formaldehyd. Sie haben gezeigt, dass eine verdünnte schwefelsaure Kodeinlösung nach Zugabe einiger Tropfen einer sehr verdünnten Uran- oder Eisenacetatlösung, welche Spuren von Formaldehyd enthält, eine schöne blaue Farbe entwickelt. Diese Reaktion ist gleich charakteristisch für Kodein und Formaldehyd. Die zum Nachweis dienende Schwefelsäure muss rein, die Formaldehydlösung (für den Kodeinnachweis) auf 1:1000 verdünnt sein, und die Uran- oder Eisenacetatlösung soll mit der schwefelsauren Kodeinlösung allein keine Färbung geben. Ausführung des Kodeinnachweises: In ein Reagensglas werden zu 3–4 *ccm* reiner Schwefelsäure eine geringe Menge des zu untersuchenden Alkaloids, 2 Tropfen Eisenacetatlösung und 1 Tropfen verd. Formaldehydlösung gegeben. Die Gegenwart von Kodein gibt sich durch Auftreten einer blauen Farbe zu erkennen. Die Reaktion ist sehr empfindlich und zeigt noch 0,00003 g

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1425 (1908). — ²⁾ Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **28**, 724 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1892 (1930). — ³⁾ Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **28**, 63 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 2455 (1930). — ⁴⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **4**, 390 (1926); durch Chem. Zentrbl. **98**, I, 329 (1927). — ⁵⁾ Bull. soc. chim. de France [4] **39**, 792 (1926).