

Beiträge zur Kenntnis des Betains.

Von

Hugo Stoltzenberg.

Mit 4 Kurven, 14 Abbildungen im Text und 2 Tafeln.

(Der Redaktion zugegangen am 20. Juli 1914.)

Trotz des großen Interesses, das der Gewinnung und Verwertungsmöglichkeit des Betains, des wichtigsten stickstoffhaltigen Abfallproduktes der Rübenzuckerfabrikation, heute entgegengebracht wird, ist die Kenntnis von den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses Körpers sehr lückenhaft. Vorliegende Arbeit soll diesen Mangel beseitigen helfen. Ich hoffe durch Beschreibung und nähere Charakterisierung der Verbindungen des Betains, die bisher zur Darstellung und zum analytischen Nachweis des Betains benutzt wurden, auch denen von Nutzen zu sein, die sich mit der Gewinnung von Betain beschäftigen. Besondere Aufmerksamkeit habe ich der kristallographischen Untersuchung der Betainderivate zugewandt, weil dem kristallographischen Studium cyclischer, aliphatischer Verbindungen in neuester Zeit besonderes Interesse geschenkt wird.¹⁾

A. Allgemeiner Teil.

I. Löslichkeit, Lösungswärme, Krystallwassergehalt, Hygroskopizität und Geschmack.

Über die Löslichkeit von Betain in Wasser findet sich in der Literatur nur eine Angabe von Scheibler,²⁾ nach der eine bei 25° gesättigte, wässrige Lösung einen Gehalt von

¹⁾ P. Groth, Ringbildung und Kristallstruktur, Ber., Bd. 47, S. 2063 (1914).

²⁾ Ber., Bd. 2, S. 292 (1869).

61,8% (d. i. 100 g W. l. 161,7 g Bet.) an wasserfreier Base besitzen soll. Ich bestimmte die Löslichkeit in Wasser sowie über Kalk destilliertem Methyl- und Äthylalkohol. Es ergaben sich die später angegebenen Löslichkeitskurven. Sie zeigen, daß sich bei 20° in Wasser fast zwanzigmal so viel Betain löst als in Äthylalkohol. Bei der Extraktion des Betains aus wässerigen Lösungen z. B. Schlempe ist hierauf durch mehrfaches Extrahieren Rücksicht zu nehmen.¹⁾ Betain besitzt ein ausgesprochenes Krystallisationsvermögen in den erwähnten Lösungsmitteln, sodaß es nur einer Temperaturerniedrigung um wenige Grade bedarf, um es in krystallinischer Form auszuscheiden.

Die Lösungswärme von wasserfreiem Betain in Wasser beträgt 1385 cal.

Betain krystallisiert nur aus völlig wasserfreiem Alkohol ohne Krystallwasser, weniger konzentriertem entzieht es das Wasser, um mit 1 Molekül Wasser auszufallen. Die Krystallgestalt beider Formen sowie die der übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen ist von Herrn cand. min. Riedel untersucht worden. Seiner steten, gütigen Bereitwilligkeit sei bestens gedankt.

Die Angaben von Herrn Fritz Albers,²⁾ daß reines Betain kaum hygroskopisch sei, kann ich vollauf bestätigen. Wasserfreies Betain nimmt an der Luft rasch ein Molekül Wasser auf, um dann konstant zu bleiben. Geringe Verunreinigungen, namentlich an organischen Säuren, machen Betain hygroskopisch. Zersetzungsprodukte üben denselben Einfluß. Eine Menge von 250 g Betain, die durch fünf Stunden langes Erhitzen bei 140—150° im Ölbade entwässert worden war, zeigte einen unangenehmen, pyridinartigen Geruch und war stark hygroskopisch.

Nach Scheibler³⁾ schmeckt Betain süßlich kühlend. Dem wasserfreien Betain fehlt der kühlende Geschmack, denn Betain löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung; außerdem be-

¹⁾ S. hierzu Ber., Bd. 46, S. 563 (1913).

²⁾ Fritz Albers, Die Zersetzung des Betains durch Ätzkali, Dissertation Hannover 1912, S. 11, und Chem. Ztg., Bd. 37, S. 1533 (1913).

³⁾ Ber., Bd. 2, S. 202 (1869).

saßen alle von mir untersuchten Proben neben dem süßen Vor- einen bitterlichen Nachgeschmack.

II. Molekülverbindungen des Betains.

Das Krystallwassermolekül des Betains kann leicht durch Wasserstoffsperoxyd ersetzt werden. Die ersten Angaben über diese Verbindung machte S. Tanatar.¹⁾ Man braucht nur Betain mit 30%igem Wasserstoffsperoxyd im Vakuum bei etwa 50° oder im Vakuum-Exsikkator einzuengen, um zu schön ausgebildeten Krystallen der Verbindung $C_5H_{11}O_2N; H_2O_2$ zu kommen, die allerdings leicht verwittern. U. Stanek und Gedeon Richter erwähnen im Ver. St. P. 1045451¹⁾, daß man die Verbindung durch Zusatz geringer Mengen von Salzen organischer oder anorganischer Säuren z. B. Natrium- oder Kaliumbisulfat festigen könne.

Interessant ist, daß man das Krystallwassermolekül auch bei dem weiter unten beschriebenen basischen Hydrochlorid $(C_5H_{11}O_2N)_2HClH_2O$ durch H_2O_2 ersetzen kann und daß diese Verbindung große Beständigkeit besitzt, weil der saure Stabilisator im Molekül enthalten ist.

Versuche, das Krystallwasser durch Schwefelwasserstoff zu ersetzen, hatten keinen Erfolg. Beim Einleiten von H_2S in die wässrige Lösung erhält man Bet. H_2O und beim Übergießen von wasserfreiem Betain mit flüssigem Schwefelwasserstoff wasserfreies Betain zurück.

Verbindungen von aromatischen Aminen z. B. Anilin und Monomethylanilin mit wasserfreiem Betain konnten aus absolut-alkoholischer Lösung nicht erhalten werden.

III. Verbindungen des Betains mit den Halogenwasserstoffsäuren.

Den bekannten Verbindungen Bet · HCl, Bet · HBr, Bet · HI und Bet₂·HI wurden die Formen Bet · 2HF, Bet · HF, (Bet)₂·HCl ·

¹⁾ Siehe hierzu Chem. Ztg., 1913, Rep. Nr. 27/29, S. 139. Herstellung fester, haltbarer Verbind. von H_2O_2 . V. Stanek, Prag, und Chem. Fabr. Gedeon Richter, Budapest.

H_2O und $(Bet)_2HBr$ angereicht. Die Existenz von $Bet \cdot 2HCl$ wurde in Lösung nachgewiesen, sodaß von den Verbindungen des Betains mit den Halogenwasserstoffsäuren folgende Reihen bekannt sind.

Saure Salze $Bet \cdot 2HF$ $Bet \cdot 2HCl$ (in Lösg.)

Einfache \cdot $Bet \cdot HF$ $Bet \cdot HCl$ $Bet \cdot HBr$ $Bet \cdot HI$
 Basische \cdot — $(Bet)_2HCl \cdot H_2O$ $(Bet)_2HBr$ $(Bet)_2HI$.

An dieser Stelle sei auf eine Gesetzmäßigkeit bezüglich des Krystallwassergehaltes der Hydrohalogenide der Betaine hingewiesen. Während die einfachen Salze kein Krystallwasser besitzen, enthalten von den basischen die Hydrochloride stets, die Hydrobromide selten und die Hydrojodide niemals Krystallwasser.

Zur Formulierung der einfachen Säureverbindungen nahm man bisher fast allgemein an, daß unter Aufspaltung des Betainringes eine Anlagerung des Halogens an den Stickstoff und eine Bindung des Wasserstoffs an die $CO-O$ gruppe erfolge. P. Pfeiffer¹⁾ übertrug dieselbe Formulierung auf die einfachen Halogenalkaliverbindungen, von denen $Bet \cdot KBr \cdot 2H_2O$, $Bet \cdot KJ \cdot 2H_2O$, $Bet \cdot BaBr_2 \cdot 4H_2O$ und $Bet \cdot BaCl_2 \cdot 4H_2O$ bekannt sind.

Auf die basische Reihe wandte bereits J. W. Brühl²⁾ diese Formulierung an unter der Voraussetzung, daß je zwei Betainmoleküle in salzartiger Bindung stehen. Eine Salzverbindung ist auch hier bekannt und hat von R. Willstätter³⁾ und P. Pfeiffer⁴⁾ dieselbe strukturelle Deutung erfahren. $(Bet)_2 \cdot KJ \cdot 2H_2O$.

Ich vermag mich den obigen Anschauungen nicht völlig anzuschließen. Die Brühl-Willstätter-Pfeiffersche Formulierung der basischen Reihe erklärt nicht, warum nur Verbindungen mit 2 Molekülen Betain zu erhalten sind. Man sollte

¹⁾ Eine etwas verschiedene Formel entwickelte Alfred Werner, Ber., Bd. 36, S. 147 (1903).

²⁾ Ber., Bd. 9, S. 40 (1876).

³⁾ Ber., Bd. 35, S. 599 (1902).

⁴⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 1. Schon vor Pfeiffer wurden diese Salze so formuliert, aber P. kommt das Verdienst zu, die Formel eingehend gestützt zu haben.

Es ist bekannt, daß Fluor- und Chlorwasserstoff Neigung zur Komplexbildung besitzen und bisweilen bimolekular auftreten.¹⁾ Diese Neigung tritt auch in Verbindungen dieser Säuren mit Betain zutage.

Die Existenz eines festen $\text{Bet}2\text{HF}$ konnte ich nachweisen, für ein $\text{Bet}2\text{HCl}$ in Lösung spricht die Tatsache, daß die Löslichkeit von BetHCl in konzentriert salzsaurer Lösung etwas höher ist als die in Wasser, und der Umstand, daß eine bei 0° gesättigte Salzsäure nach Zusatz von Betainhydrochlorid nochmals Chlorwasserstoff aufnimmt und zwar fast genau so viel wie sich für $\text{Bet} + 2\text{HCl}$ berechnen würde.

Löslichkeitsverhältnisse der Hydrohalogenide.

Die Löslichkeiten des einfachen Hydrochlorids, -bromids und -jodids liegen bei -10° dicht beisammen. Das Steigerungsverhältnis ist besonders bei höheren Temperaturen fast konstant und nimmt in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid zu. Bei tiefen Temperaturen scheint sich das Löslichkeitsverhältnis umzukehren, sodaß das Jodid das schwerstlösliche wird. Mangel an Material erlaubte bei den basischen Salzen nur die Aufstellung der Löslichkeitskurve für das basische Jodid, während beim Chlorid und Bromid nur 2 Punkte bei 0° bestimmt wurden. Hier ist das Bromid das leichtestlösliche, dann folgen das Chlorid und Jodid. Ein Vergleich zwischen dem normalen und basischen Jodid zeigt, daß das basische Jodid schwerer löslich ist als das normale und daß das Steigerungsverhältnis bei dem basischen wächst, während es bei dem einfachen konstant bleibt.

IV. Goldsalze des Betains.

Die goldchloridchlorwasserstoffsäuren Salze des Betains sind bereits eingehend von E. Fischer²⁾ und R. Willstätter³⁾ untersucht worden. Diese Forscher fanden, daß

¹⁾ Alfred Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 278. Vieweg, Braunschweig.

²⁾ Ber., Bd. 35, S. 1593—95 (1902).

³⁾ Ber., Bd. 35, S. 2700—03 (1902).

beim Krystallisieren aus salzsaurer Lösung stets ein rhombisches Goldsalz der Zusammensetzung BetHAuCl_4 entsteht, das bei 245° (korr. 250°) schmilzt. Beim Eindampfen einer verdünnten, neutralen, sehr schwach sauren oder sehr wenig Betain im Überschuß enthaltenden Lösung bildet sich ein reguläres Goldsalz der gleichen Zusammensetzung mit dem Schmelzpunkt $200\text{--}209^\circ$. — Salze mit zu niedrigem Goldgehalt erhält man nach Willstätter, wenn man bei der Darstellung der regulären Modifikation aus zu konzentrierter oder zu verdünnter Lösung krystallisiert, die Krystalle längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung läßt, wenn man das reguläre Salz aus reinem Wasser umkrystallisiert, namentlich bei Anwendung konzentrierter Lösungen sowie bei Zusatz von Betain oder Betainhydrochlorid.

Die bei den Hydrohalogeniden des Betains gefundenen basischen Verbindungen ließen ähnliche Verbindungen auch bei den Goldhalogenidhalogenwasserstoffsäuren vermuten. Ein Zusatz von Betain zu einer Lösung des rhombischen Goldsalzes in Wasser bewirkt die Fällung eines schwer löslichen, regulär krystallisierenden Goldsalzes von der Zusammensetzung $(\text{Bet})_2\text{HAuCl}_4\text{H}_2\text{O}$, die ganz der des basischen Hydrochlorids $(\text{Bet})_2\text{HClH}_2\text{O}$ entspricht. Die Löslichkeitskurven des rhombischen und des basischen Salzes sind auf Kurventafel 3 verzeichnet. Sie zeigen, daß das rhombische Salz bei allen Temperaturen fast dreimal so leicht löslich ist als das basische. Das einfache reguläre Salz dürfte noch leichter löslich sein wie das rhombische. Der Schmelzpunkt des basischen Salzes liegt bei 169° . Die Existenz dieser Verbindung und ihre Schwerlöslichkeit erklären, warum bei der Darstellung der regulären Verbindung BetHAuCl_4 unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gearbeitet werden muß und warum es bei der Herstellung der Goldsalze von Betainen ratsam ist, aus saurer Lösung zu krystallisieren. Photogramme der Krystalle und kurze Erläuterungen finden sich im praktischen Teil dieser Arbeit.

Um die Reihe der Goldverbindungen des Betains zu vervollständigen, wurde die Verbindung von Betain mit Goldchlorid dargestellt. Sie fällt auf Zusatz von Betainlösung zu

einer wässrigen Goldchloridlösung als schwerlöslicher, lehm-gelber Niederschlag von der Zusammensetzung BetAuCl_3 und ist als die erste schwerlösliche Salzverbindung des Betains von Interesse.

Da bei dem basischen Hydrochlorid $(\text{Bet})_2\text{HCl}$, H_2O und Hydrobromid $(\text{Bet})_2\text{HBr}$ Unterschiede in der Zusammensetzung und Art des Ausfallens beobachtet worden waren, war die Frage von Interesse, ob die Verbindungen des Betains mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure und Goldbromidbromwasserstoffsäure analoge Unterschiede aufwiesen. Mit der Goldbromidbromwasserstoffsäure konnte ein einfaches und ein basisches Salz erhalten werden, von denen das aus saurer Lösung gewonnene einfache leichter löslich ist. Es besteht aus glänzenden Blättchen, die im auffallenden Lichte schwarzbraune, im durchfallenden tiefrote Farbe zeigen. Die Zusammensetzung der Verbindung ist BetHAuBr_4 . Das auf Zusatz von Betain ausfallende, viel heller sattrot gefärbte, glanzlose, basische Salz hat die Zusammensetzung $4 \text{ BetHAuBr}_4 + \text{Bet}$, krystallisiert ohne Krystallwasser, hat aber eine vom basischen Hydrobromid $(\text{Bet})_2\text{HBr}$ völlig verschiedene Zusammensetzung.

Als Resultat ergibt sich, daß bei den Betainen aus der Zusammensetzung der normalen und basischen Hydrohalogenide auf die Zusammensetzung der Goldsalze kein Schluß gezogen werden darf.

Platinsalze des Betains.

Obschon die Platinsalze des Betains viel leichter löslich sind als die Goldsalze, sind sie mehrfach zum Nachweis des Betains benutzt worden. Über ihre Zusammensetzung bestehen einander widersprechende Angaben. Bereits Scheibler¹⁾ beobachtete zwei Formen, von denen er annahm, daß sie sich nur durch einen Gehalt an Krystallwasser unterschieden. O. Liebreich²⁾ beschrieb ein monoklines Platinsalz, das 4 Moleküle Krystallwasser besitzen sollte, während E. Jahns³⁾

¹⁾ Ber., Bd. 2, S. 293 (1869).

²⁾ Ber., Bd. 3, S. 162 (1870).

³⁾ Ber., Bd. 26, S. 1495 (1893).

demselben Salz 3 Moleküle Krystallwasser zuschreibt. Nach dem letztgenannten Forscher entstehen beim schnellen Abkühlen der heiß gesättigten Lösung oder beim Fällen mit Alkohol feine Nadeln, die wasserfrei zu sein scheinen, mitunter aber wasserhaltiges Salz beigemischt enthalten. Läßt man die kalt gesättigte Lösung über H_2SO_4 eindunsten, so erhält man, besonders bei einem geringen Überschuß an Platinchlorid tafelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Alfred Koepper¹⁾ fand in Übereinstimmung mit Jahns, daß der Wassergehalt des aus verdünntem Alkohol ziemlich schnell auskrystallisierten Chloroplatinates nicht konstant und nur gering ist. R. Willstätter²⁾ fand in Übereinstimmung mit Liebreich, daß aus konzentrierter Lösung in der Kälte große rhombenförmige Tafeln mit 4 Molekülen Krystallwasser ausfallen.

Ich fand, daß der Gehalt der Lösung an H-Ionen wie bei den Goldsalzen wesentlich für die Ausbildung der Krystallform ist, und zwar entsteht bei einem molekularen Verhältnis der Komponenten ein reguläres Salz, während bei einem Überschuß an H-Ionen das monokline Salz erzeugt wird. Das reguläre, orangegelbe Platinsalz hat die Zusammensetzung $(\text{Bet})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (Schmelzp. $254,5^\circ$), das tief orangefarbene, monokline die Formel $(\text{Bet})_3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Schmelzp. 255 bis 60°). Während das reguläre Salz luftbeständig ist, verliert das zerkleinerte monokline Salz bereits beim Liegen an der Luft sein Krystallwasser vollständig, sodaß man die Krystalle sogleich nach dem Abpressen analysieren muß. Die Verbindung neigt zur Bildung großer Krystalle, die auffallend mürbe sind und leicht zerdrückt werden können. Wie bei den Goldsalzen ist auch hier das aus saurer Lösung erhaltene asymmetrischere Salz höherschmelzend.

Krystallisiert man aus einer Lösung, die Betain im Überschuß enthält, so entsteht ein basisches Salz der Zusammensetzung $4 \text{BetH}_2\text{PtCl}_6 + \text{Bet}$, das regulär krystallisiert, etwas gelbstichiger orange gefärbt ist als das reguläre einfache Salz

¹⁾ Ber., Bd. 38, S. 167 (1905).

²⁾ Ber., Bd. 35, S. 598 (1902).

und bei 246° unter Zersetzung schmilzt. Die Zusammensetzung des Salzes steht in keiner Analogie zu den übrigen basischen Salzen und könnte nur mit dem basischen goldbromidbromwasserstoffsäuren Betain $4\text{BetHAuBr}_4 + \text{Bet}$ verglichen werden. Der Schmelzpunkt des basischen Salzes liegt auch hier tiefer als der der normalen Salze.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Betainlösung entsteht eine in Wasser außerordentlich leicht lösliche, durch Alkohol fällbare, lehmgelbe Salzverbindung, die die Zusammensetzung $\text{BetPtCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aufweist und bei 209° schmilzt.

V. Verbindungen von Betain mit Phosphorsäure und saurem Calciumphosphat.

Über Verbindungen von Betain mit Phosphorsäure finden sich in der Literatur zwei Angaben. C. Scheibler erwähnt,¹⁾ daß das dreibasisch phosphorsaure Salz wohl charakterisierte, schöne Krystalle bilde, und K. Andrlick²⁾ beschreibt das einbasische Betainphosphat BetH_3PO_4 als ein leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliches, körnig krystallisierendes Salz, das bei $199\text{--}200^{\circ}$ schmilzt.

Ich kann die Angaben von Andrlick völlig bestätigen und füge seinen Daten die Löslichkeitskurve und Angaben über die Krystallform hinzu. Durch Zusatz von Betain konnten mehrbasische Salze nicht erhalten werden, vielmehr krystallisierte nach dem Abfiltrieren der ersten Phosphatfraktion aus der Mutterlauge fast reines Betain. Die Angabe von Scheibler über die Existenz eines dreibasisch phosphorsauren Betains ist als unrichtig aus der Literatur zu streichen.

Die Verbindungen des Betains mit Phosphorsäure und saurem phosphorsaurem Calcium hatten für mich ein besonderes Interesse, weil nach meinen Angaben durch Mischen und Erhitzen von Superphosphat mit Melasseschlempe fabrikmäßig ein Düngemittel hergestellt wird, auf Grund der Annahme, daß durch die freie Phosphorsäure des Superphosphats die in der

¹⁾ Ber., Bd. 3, S. 155 (1870).

²⁾ Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen, Bd. 28, S. 404—6.

Schlempe enthaltenen hygroskopischen Substanzen, wie die Alkalisalze organischer Säuren, insbesondere aber die Basen und mit ihnen das etwa den fünften Teil des Stickstoffgehaltes ausmachende Betain in nicht hygroskopische Derivate übergeführt würden. Da ein dreibasisches Betainphosphat nicht existiert, war sehr unwahrscheinlich, daß sich die sauren Wasserstoffatome des Monocalciumphosphates durch Betain ersetzen lassen würden. Die Versuche waren dadurch erschwert, daß Monocalciumphosphat in wässriger Lösung leicht in Dicalciumphosphat übergeht. So entstand auf Zusatz von Betain zu einer wässrigen Monocalciumphosphatlösung bereits in der Kälte ein Niederschlag, der fast stickstofffrei war. Aus dem nunmehr phosphorsauren Filtrat schieden sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure große Krystalle aus, die fast dem Salze $\text{CaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{BetH}_3\text{PO}_4 + \text{Bet} + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprachen. Es dürfte also keine Säure- sondern eine Säure-Salzadditionsverbindung des Betains vorliegen. Beim Erhitzen von Superphosphat mit Schlempe im technischen Betriebe liegen die Versuchsbedingungen anders, da zunächst eine rasche Wasserentziehung stattfindet und die Einwirkung der Hitze auf dampfbeheizten Trockentrommeln (ca. 5 Min.) von wesentlich kürzerer Dauer ist als bei meinen Laboratoriumsversuchen, außerdem durch die Phosphorsäure organische Säuren in Freiheit gesetzt werden, die die Umwandlung des Calciumsalzes in das zweibasische Salz verhindern, sodaß nur etwa $\frac{1}{2}$ —1 % der wasserlöslichen Phosphorsäure in citratlösliche Form übergeführt wird, während ein Laboratoriumsprodukt 3 % citratlösliche Phosphorsäure aufwies.

VI. Verbindungen des Betains mit Schwefelsäure.

Über die Sulfate des Betains bestehen in der Literatur wenig genaue Angaben. C. Scheibler¹⁾ beschreibt «das schwefelsaure Salz» als prachtvoll krystallisierende luftbeständige Krystalle

¹⁾ Ber., Bd. 2, S. 292 (1869). Aus den krystallographischen Messungen Groths (Chem. Kryst., Bd. 3, S. 101) geht hervor, daß Scheibler das neutrale Betainsulfat unter den Händen hatte.

und K. Urban¹⁾ erwähnt das Sulfat als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von Betain aus dem Hydrochlorid.

Ich konnte zwei Verbindungen des Betains mit Schwefelsäure darstellen. Beim Eindampfen von Betain mit überschüssiger Schwefelsäure entsteht das schön krystallisierende saure Sulfat $\text{BetH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, das sehr leicht löslich in Wasser ist (siehe Löslichkeitskurve) und bereits gegen 80° im Krystallwasser schmilzt. Aus dem sauren entsteht durch Zusatz von Betain das neutrale Sulfat $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{SO}_4$, das bei 180° unzersetzt schmilzt und bei 0° etwa noch einmal so leicht löslich in Wasser ist wie das saure Sulfat.

VII. Verbindungen des Betains mit oxydierend wirkenden Säuren.

Von allen Eigenschaften des Betains hat seine hervorragende Widerstandskraft gegen Oxydationsmittel wohl zuerst die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Bereits Scheibler²⁾ erwähnt, daß Betain durch Chromsäure nicht im geringsten verändert werde und Vl. Stanek begründete auf der Tatsache, daß Betain durch stundenlanges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure keine merkliche Zersetzung erfährt, ein Verfahren zur Isolierung von Betain aus Schlempe.

Dies Verhalten ließ vermuten, daß das Betain Verbindungen mit stark oxydierenden Säuren eingehen würde. Da eine ganze Anzahl dieser Säuren in freier Form nur in verdünnter Lösung darstellbar ist, die Säureverbindungen des Betains aber zum größten Teile in Säure und Betain dissoziiert sind, konnte man erwarten, daß sich auf diesem Wege konzentrierte, beständige Lösungen an sich unbeständiger Persäuren herstellen lassen sollten. Diese Vermutungen und Schlüsse konnte ich durch Darstellung des Betainnitrits, -chlorats und -permanganates bestätigen; außerdem dokumentierte sich die große Beständigkeit des Betains durch die Existenz und die Eigenschaften des Nitrates und Bichromates. Von diesen Verbindungen schmelzen das Nitrit, Nitrat (124°) und Chlorat (115°) unzersetzt, ähn-

¹⁾ Z. f. Zuckerind. in Böhmen, 1913, S. 339; s. auch Zentralblatt f. d. Zuckerind., Bd. 21, Nr. 52, S. 1881, vom 27. 9. 13.

²⁾ Ber., Bd. 2, S. 292 (1869).

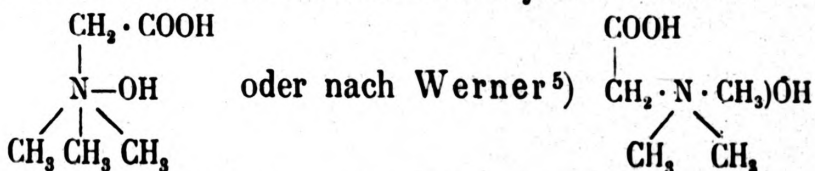
lich wie das bereits beschriebene Sulfat (180°) und Phosphat (199°); das Bichromat zersetzt sich bei 227° unter Feuererscheinung, das Permanganat gegen 120° mit scharfem Knall. Das bei schnellem Erhitzen heftig verknallende Chlorat kann vorsichtig bis auf 250° erhitzt werden, ohne daß es sich zersetzt. Das Bichromat, Chlorat und Permanganat können durch Schlag zur Explosion gebracht werden.

Von den soeben erwähnten Verbindungen sind das Nitrit, Nitrat und Chlorat sehr leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol, während das Permanganat und Bichromat verhältnismäßig schwer löslich sind. (Siehe Löslichkeitskurve des Permanganates.) Das orangefarbene Bichromat färbt sich am Lichte allmählich unter Reduktion tiefgrün-schwarz. Alle Salze sind nicht hygroskopisch; die gegenteilige Angabe Scheiblers über das Nitrat ist als unrichtig zu streichen.

VIII. Betain und Alkalien.

Die Einwirkung von Alkalien auf Betain wurde bisher stets im Hinblick auf die leicht eintretende Zersetzung unter Abspaltung von Trimethylamin untersucht; hierüber existieren Angaben von Scheibler,¹⁾ Stanek,²⁾ dem Verfasser³⁾ und F. Albers.⁴⁾ Ich möchte diesen Angaben hinzufügen, daß Betain beim Kochen mit kalt gesättigter Sodalösung kein Trimethylamin abspaltet.

Da Betain ähnlich den Aminosäuren ein Körper von amphoterem Charakter ist und sein Hydrat vielfach



formuliert wird, sollte man erwarten, daß es wie die Aminosäuren sowohl mit Säuren wie mit Basen Verbindungen z. B.

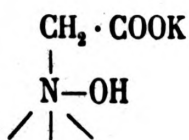
¹⁾ Ber., Bd. 2, S. 294 (1869) und Bd. 26, S. 1330 (1893).

²⁾ Zeitschr. f. Zuckerind. i. Böhmen, Bd. 27, S. 479/85.

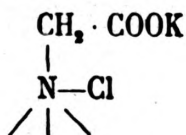
³⁾ Zeitschr. d. Ver. d. Deutschen Zuckerind., Bd. 62, S. 441.

⁴⁾ Inaugural-Diss. Hannover 1912, Die Zersetzung des Betains durch Ätzkali, und Ch. Ztg., Bd. 37, S. 1533 (1913).

⁵⁾ Ber., Bd. 36, S. 147 (1903).



eingehen sollte, Körper, die man bei Annahme der Pfeifferschen Formulierung für Amphisalze z. B.



als existenzfähig voraussetzen müßte. Bisher sind keine Salze der Betaine mit Basen bekannt. Ich versuchte diese Körper darzustellen und versetzte zu dem Zwecke gesättigte Betainlösungen mit sehr konzentrierten Ätzalkalilaugen. In jedem Falle fiel Betain + aq. fast quantitativ grobkristallinisch aus den stark alkalischen Lösungen aus. Man kann starke Laugen geradezu als Fällungsmittel für Betain verwerten, und es gelang mir, auf diesem Wege ein Verfahren zur Ausfällung von kristallinischem Betain aus Schlempe auszuarbeiten.

B. Experimenteller Teil.

Darstellung von Betain.¹⁾

Zur Darstellung von Betain wurde nach meinem Verfahren²⁾ gewonnenes Betainhydrochlorid, von dem mir größere Mengen gütigst von Herrn Melassebrennereibesitzer W. Brüggemann zur Verfügung gestellt worden waren, zweimal aus 96%igem Alkohol umkristallisiert. Das gereinigte Hydrochlorid wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und ebensoviel Schwefelsäure versetzt und der Chlorwasserstoff unter Luftleere aus einem siedenden Wasserbade abgetrieben. Nach zweimaligem Wasserzusatz und Abdestillieren war der Rückstand chlorfrei. Es wurde mit Wasser aufgenommen und im Emailtopf heiß mit der zur Fällung der Schwefelsäure genügenden Menge Baryumhydroxydpulver versetzt. Nach dem

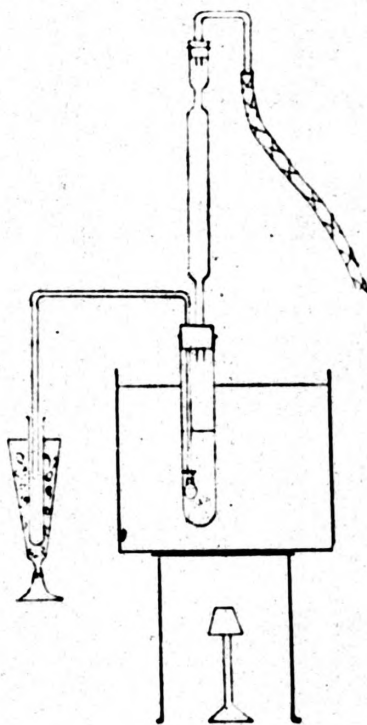
¹⁾ Ein ähnliches Verfahren gibt Urban Z. f. Zuckerind. i. Böhmen, 1913, S. 339, an.

²⁾ Ber., Bd. 45, S. 2248 (1912).

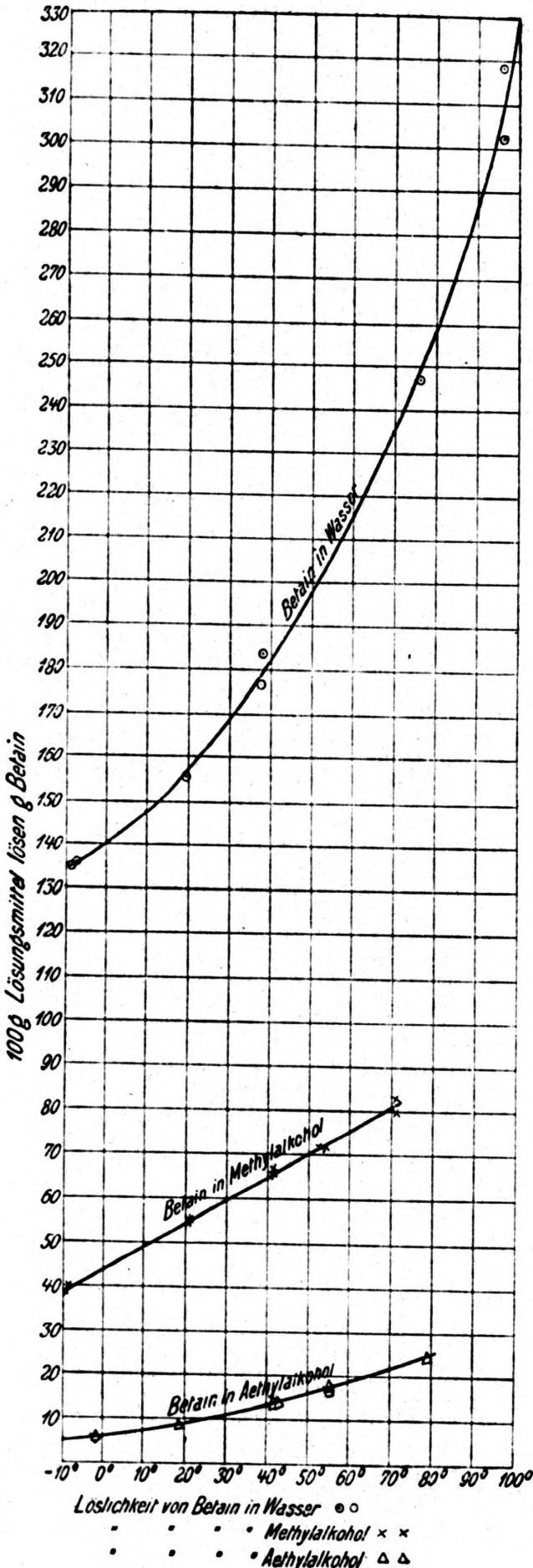
Abfiltrieren vom Baryumsulfat wurde die Lösung im Vakuum zur Krystallisation eingedampft und die Krystalle mit absolutem Alkohol aus dem Kolben gespült. Das Rohbetain wurde in absolutem Alkohol gelöst, Kohlendioxyd eingeleitet, filtriert, eingedampft und die Krystalle nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Entwässern geschah durch 12stündiges Anschließen eines auf dem Wasserbade stehenden Kolbens mit gepulvertem Betain + aq an eine Wasserstrahlpumpe. Der Kolben mußte mehrfach geschüttelt werden, um Klumpenbildung zu vermeiden. Bei Anwendung höherer Temperaturen (140—150°) machten sich nach fünfständigem Erhitzen bereits Zersetzungserscheinungen bemerkbar. Das Betain roch pyridinartig und war stark hygroskopisch.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeit von Betain und seinen Derivaten wurde derart bestimmt, daß ein Überschuß an Substanz im Probegläse im Lösungsmittel suspendiert wurde, das aufperlende Blasen Wasserstoff in steter Bewegung hielten. Das Probeglas stand in Eis oder Eiskochsalz und bei höheren Temperaturen in einem Topf mit Wasser, dessen Temperatur konstant gehalten wurde. Die Temperatur wurde mit einem Allihnthermometer gemessen, das in der Flüssigkeit hing. Von der gesättigten Lösung wurden 2 ccm mittels einer Pipette mit Pipettenhütchen¹⁾ entnommen und schnell in ein gewogenes Becherglas entleert, das mit einem Uhrglas bedeckt und gewogen wurde. Nun wurde der Inhalt entweder in einen Kjeldahl-Kolben gespült und aus dem bei der Kjeldahl-



¹⁾ Ch. Ztg., Bd. 36, S. 378 (1912).



Bestimmung gefundenen Stickstoffwerte die gelöste Betainmenge berechnet oder bei den Säurederivaten aus der Acidität auf den Gehalt geschlossen. Um ein Auskrystallisieren des Lösungsmittels in der Pipette zu verhindern, mußte die Pipette mit dem Hütchen bei höheren Temperaturen im Luftbade erhitzt werden. Löslichkeitsbestimmungen in der Nähe des Siedepunktes wurden namentlich bei Methyl- und Äthylalkohol, bei denen ein Rückflußkühler aufgesetzt wurde, mit Hilfe eines syphonartigen Rohres ausgeführt. Das im Luftbade vorgewärmte Syphonrohr, das bereits beim Vorwärmen im Stopfen steckte und an dem in die Flüssigkeit einzuführenden Ende ein fest umgebundenes Papierfilter trug, wurde schnell mit dem Rückflußkühler, der in die zweite Bohrung des Stopfens eingeführt wurde, in das Probe-

Kurventafel 1.

glas gesteckt. Der obere Stutzen des Kühlers wurde mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr führte, an dem ein Schlauch befestigt war (s. Abb.). Durch Hineinblasen in den Schlauch wurde die heiße Flüssigkeit schnell in eisgekühlte, gewogene Proberöhren geblasen, wobei die ersten Tropfen verworfen wurden. Die Proberöhren wurden sofort zugestopft und gewogen, nachdem sie die Temperatur der Umgebung angenommen hatten. Bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und groben Krystallen konnte auch ein Glaswollpfropf im offenen Probegläse langsam herabgedrückt und dann abgossen werden.

Löslichkeit von (wasserfreiem) Betain in Wasser.

Bei tiefen Temperaturen sind gesättigte Betainlösungen sehr zähflüssig; die Viskosität nimmt trotz der gesteigerten Löslichkeit mit erhöhter Temperatur ab.

Temperatur	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 2 ccm) g	Bei der N-Bestimm. nach Kjeldahl verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N-H ₂ SO ₄	100 g Wasser lösen g Betain
— 8°	2,2322	109,27	134,7
— 7°	2,2432	110,18	135,8
+ 19,3°	2,2367	116,55	157,1
+ 19,5°	2,2427	116,30	155,0
+ 38°	2,2601	124,79	183,5
+ 37,5°	2,2431	122,16	176,6
+ 76,2°	2,2481	136,47	246,8
+ 77°	2,2422	137,30	254,6
Syph. + 96,5°	1,1538	74,90	318,4
+ 96,5°	1,5001	96,12	302,0

Löslichkeit von wasserfreiem Betain in über Kalk
destilliertem Methylalkohol.

Temperatur	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 2 ccm) g	Bei der N-Bestimm. nach Kjeldahl verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N-H ₂ SO ₄	100 g Ma. lösen g Betain
— 9,2°	1,7617	41,50	38,15
— 8,7°	1,768	43,04	39,93
+ 21,1°	1,7961	53,96	54,36
+ 21°	1,8011	54,44	54,86
+ 41°	1,8048	60,89	65,43
+ 41°	1,8090	61,52	66,28
+ 54°	1,8054	64,08	71,27
+ 52,4°	1,7994	64,06	71,61
Syph. + 71°	8,8559	236,04	82,45
+ 71°	6,4829	241,48	79,79

Löslichkeit von wasserfreiem Betain in über Kalk
destilliertem Äthylalkohol.

Temperatur	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 2 ccm) g	Bei der N-Bestimm. nach Kjeldahl verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N-H ₂ SO ₄	100 g Äthylalkohol lösen g Betain
— 2°	1,6014	7,35	5,69
— 2°	1,6032	7,59	5,88
+ 18,3°	1,5998	10,80	8,59
+ 41,5°	1,6088	15,88	13,08
+ 42,5°	1,6059	16,46	13,67
+ 55°	1,6201	20,3	17,22
+ 54,7°	1,5954	19,66	16,89
Syph. + 79°	6,0692	100,3	24,04
+ 79°	7,0157	119,16	24,84

Lösungswärme von wasserfreiem Betain.

Zur Bestimmung der Lösungswärme benutzte ich das von Josef Jannek und Julius Meyer¹⁾ angegebene Verfahren. In ein oben verengtes Dewar-Gefäß mit Silberbelag tauchte ein Rührer und ein in $\frac{1}{50}$ Grade geteiltes Beckmann-Thermometer. Der Wasserwert dieses Kalorimeters mit Zubehör wurde durch Zusatz von 50 ccm Leitungswasser von $13,7^\circ$ zu 50 ccm destilliertem Wasser von $17,6^\circ$ aus dem Temperaturabfall von $1,57^\circ$ zu 25 cal. berechnet. Das Kalorimeter wurde mit 100 ccm destilliertem Wasser von etwa $17,9^\circ$ gefüllt und das Thermometer abgelesen, sobald sich eine konstante Temperatur eingestellt hatte. Betain wurde aus einem verschlossenen Wägegöläschen rasch eingetragen und nach Temperaturkonstanz wieder abgelesen. Durch Umschwenken des Dewar-Gefäßes überzeugte ich mich, daß alle Brocken gelöst und kein Betain an den Wandungen, dem Thermometer und Rührer haften geblieben war.

Die Lösungswärme wurde aus der Formel:

$$R = \frac{m}{s}(a + p)(t_2 - t_1)$$

berechnet, wo m das Molekulargewicht, s die angewandte Substanzmenge, a die Wassermenge, p den Wasserwert und $t_2 - t_1$ die Temperaturdifferenz bedeutet.

m	s g	a ccm	p ccm	$t_2 - t_1$	R
117,12	2,1103	100	25	0,205°	+ 1422 cal.
117,12	2,5535	100	25	0,235°	+ 1347 cal.

Die Lösungswärme beträgt im Mittel + 1385 cal.

Hygroskopizität von Betain.

Über das Verhalten von wasserfreiem Betain an der Luft geben folgende Wägungen Aufschluß:

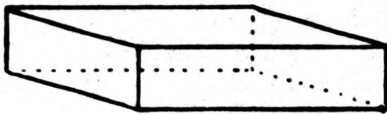
¹⁾ Z. anorg. Ch., Bd. 83, S. 65 (1913).

Krystallisierschale

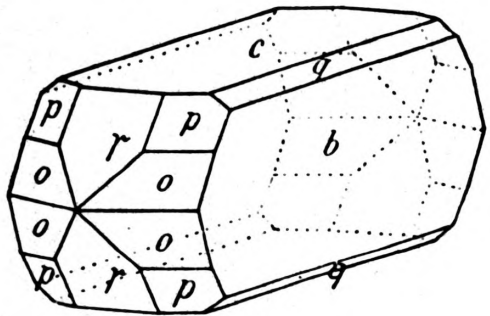
20,5458 g	leer			
23,7485	voll	wasserfreiem Betain;	den 7. 12. 13	10 ⁴⁰ vorm.
23,7551	"	"	"	7. 12. 13 9 ⁰⁰ abends
23,7553	"	"	"	8. 12. 13 11 ⁰⁰ vorm.
23,7542	"	"	"	15. 12. 13 12 ⁰⁰ mittags

Das vorliegende Betain nahm rasch 1 Molekül Wasser auf und blieb dann konstant. Hierzu sei bemerkt, daß fast alle Betaine als hygroskopisch beschrieben wurden.

Krystallform: 1. wasserfreies Betain aus Methyl- oder Äthylalkohol krystallisiert: rhombisch-prismatisch. Achsenverhältnis: $a : b = 0,912 : 1$. Beobachtete Formen: c (001), m (110). Die farblosen Krystalle sind tafelig nach einer zur Basis genommenen Fläche c (001), die



Betain.

Betain + H₂O.

von einem Prisma m (110) begrenzt wird. Die in alkoholischer Lösung durchscheinenden Krystalle nehmen an der Luft schnell eine milchig-trübe Färbung an.

2. Krystallwasserhaltiges Betain: rhombisch-bipyramidal. Achsenverhältnis $a : b : c = 0,82190 : 1 : 1,13225$. Beobachtete Formen: c (001), b (010), o (111), p (112), r (102).

Die farblosen Krystalle sind tafelig nach c (001) ausgebildet und nach der a -Achse gestreckt. Die Pyramidenflächen o (111) und p (112) sind meist klein und unvollkommen ausgebildet.

Betain-Wasserstoffsperoxyd.

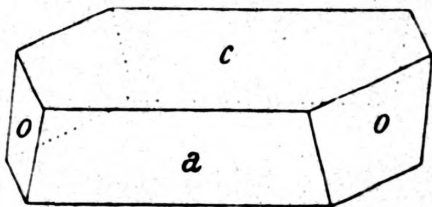
Da ich eine Angabe über die Darstellung von Betain-Wasserstoffsperoxyd in der Literatur nicht finden konnte, sei der von mir eingeschlagene Weg kurz beschrieben.

25 g Betain wurden mit 50 g 30% Wasserstoffsperoxyd im Vakuum bei 50–60° des Wasserbades eingedampft, bis eine Krystallabscheidung am Rande erkennbar war, und dann in einer Kältemischung abgekühlt und schnell abgesaugt. Das so gewonnene Betain-Wasserstoffsperoxyd enthielt nach ein-

tägigem Stehen über Schwefelsäure 25,65% H_2O_2 , statt der theoretisch erforderlichen 22,50% und 8,51% bzw. 8,43% N statt 9,29%. Das Produkt enthielt also mehr als ein Molekül H_2O_2 . Erst nach einwöchentlichem Aufbewahren im Vakuum-Exsikkator war der Wasserstoffsperoxydgehalt auf 21,66% H_2O_2 zurückgegangen. In Übereinstimmung mit diesem Zurückgehen des H_2O_2 -gehaltes steht die Tatsache, daß die anfangs glänzenden Krystallplättchen an der Luft rasch verwittern und in eine glanzlose, weiße Masse übergehen. Kleine Mengen des H_2O_2 -präparates wurden zur mineralogischen Untersuchung durch Einengen der entsprechenden Betain- und Wasserstoffsperoxydmengen im Exsikkator über Schwefelsäure dargestellt.

Krystallform: monoklin. Achsenverhältnis $a : b : c = 2,0084 : 1 : 3,942$
 $\beta = 77^\circ 51'$. Beobachtete Formen: c (001), a (100), o (111).

Die an der Luft höchst unbeständigen, schnell zu weißem Pulver verwitternden, bis $1\frac{1}{2}$ mm langen Krystalle sind in frischem Zustande farblos. Sie waren nach der Symmetrieachse b gestreckt, tafelig nach einer Fläche c (001) ausgebildet, die einerseits von einer Fläche a (100)



Betain + H_2O_2 .

begrenzt war, die ebenso wie c (001) leidlich gute Reflexe gab, andererseits von einer kleinen, schlechte Reflexe gebenden Fläche, die ich als monokline Hemipyramide o (111) auffassen möchte. Leider konnten außer den drei zur Berechnung der Parameter nötigen Winkeln keine Kontrollwerte gemessen werden. Die optische Untersuchung im parallelen, polarisierten Lichte ergab eine Auslöschung parallel der Längsrichtung. Im konvergenten, polarisierten Lichte war durch c eine optische Achse fast zentrisch sichtbar. Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene.

Basisches Betainhydrochlorid-Wasserstoffsperoxyd.

D. 4 g basisches Betainhydrochlorid $(Bet)_2HCl \cdot H_2O$ wurden mit 6 g 30% Wasserstoffsperoxyd im Vakuumexsikkator bis zur Krystallisation stehen gelassen. Hierbei tritt ein völliger Ersatz des Krystallwassers durch Wasserstoffsperoxyd ein.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,1553 g Substanz:	10,23 ccm	$\frac{1}{10}$ -N- H_2SO_4	= 9,25% N	} ber. 9,22% N.
0,2790 „	17,99 „	„	= 9,06% „	

H₂O₂-Bestimmung durch Eintr. in 2 g KJ in W; Zusatz von 10 ccm konzentrierter HCl und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat:

0,2746 g: 18,23 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat = 11,29% H₂O₂) berechnet
 0,2719 „: 18,07 „ „ = 11,31% „) 11,16% H₂O₂.

Acidität durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge.

0,1959 g: verbrauchte 6,02 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH, berechnet 5,97 ccm.

0,2288 „: „ 7,05 „ „ 6,97 „

Während die Krystallwasserstoffsperoxydverbindung des Betains leicht verwittert, behält die saure Verbindung ihren Glanz unverändert bei; eine Zersetzung konnte bis jetzt äußerlich nicht wahrgenommen werden. Auch backen die Krystalle nicht zusammen, wie ich dies bei einer käuflichen Harnstoff-Wasserstoffsperoxydverbindung beobachtete.

Eine Verbindung von einfachem Betainhydrochlorid mit H₂O₂ konnte auf demselben Wege nicht erhalten werden; beim Auflösen der 24 h im Vakuum-Exsikkator getrockneten Krystalle in Wasser wurde ein eigentümliches Knacken wie beim Lösen von Ammoniumpersulfat wahrgenommen.

Die auf Zusatz von Kaliumchlorid zu Betainlösungen bewirkte Wärmetönung.

Die Wärmetönung wurde derart bestimmt, daß zu den zur Bestimmung der Wärmetönung beim Auflösen des Betains benutzten Lösungen die ungefähr molekulare Menge Kaliumchlorid eingetragen wurde. Die Ausführung und Berechnung geschah wie auf S. 19 angegeben.

g Betain in 100 ccm Wasser	Be- rechnete Menge KCl	Einge- tragene Menge KCl (s)	Mol.- Gewicht m	Wasser- menge a	Wasser- wert p	t ₂ —t ₁	R
2,1103	1,344	1,3022	74,6	100	25	—0,625°	—4477
2,5535	1,627	2,7312	74,6	100	25	—1,35°	—4608

Nach J. Thomsen¹⁾ beträgt die Lösungswärme für KCl in Wasser —4440 cal. Eine über die Versuchsfehler hinausgehende Wärmetönung ist also nicht aufgetreten.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen. Übers. v. Dr. J. Traube, Stuttgart, Ferd. Enke, 1906, S. 12.

Verbindungen des Betains mit Fluorwasserstoff.

1. Betain + 2HF. 20 g Betain wurden mit 20 g 40% Flußsäure 14 Tage lang an der Luft dem Verdunsten überlassen, in Eis gestellt, die Krystalle herausgelöffelt und zwischen Papier abgepresst. Da die Krystalle zu zerfließen schienen — vielleicht infolge der herrschenden hohen Außentemperatur —, wurden größere Mengen sogleich nach dem Abpressen der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl unterworfen.

0,9195 g: 55,69 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 8,51% N } für Betain 2HF
 1,0161 »: 65,09 » » = 9,00% » } berechnet 8,93% N.

Eine andere Probe, die durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren unter Flußsäurezusatz dargestellt war, ergab folgende Analysenzahlen:

0,1934 g: 12,59 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 9,14% N.
 0,2509 »: 16,21 » » = 9,07% »

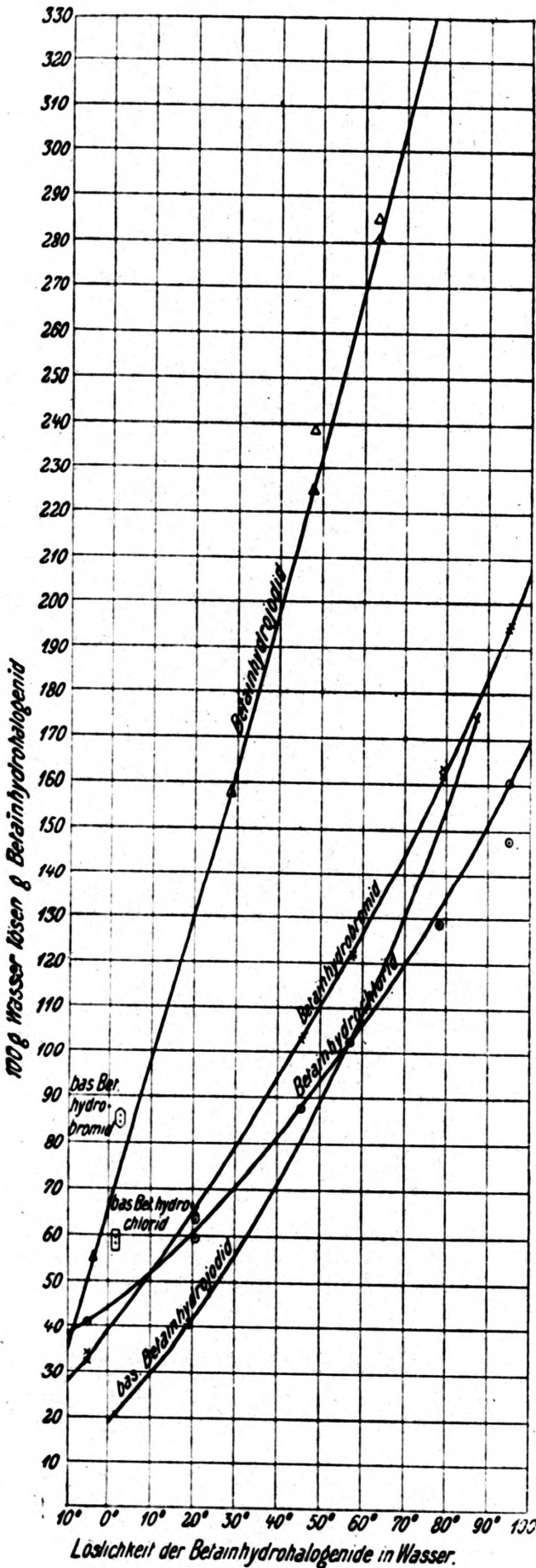
2. Betain + HF. 30 g Betain wurden mit 10 g Flußsäure eingedampft und zur Krystallisation an die Luft gestellt. Die Krystalle wurden an der Luft über Nacht getrocknet.

0,3147 g entspr. bei der Kjeldahlbestimmung 22,58 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4
 = 10,07% N, berechnet für Betain + HF = 10,23%.

Verbindungen des Betains mit Chlorwasserstoff.

Von den Verbindungen des Betains mit Chlorwasserstoff ist Betain HCl seit langem bekannt; von ihm wurde die Löslichkeitskurve aufgestellt; ein Betain + 2HCl konnte in fester Form nicht erhalten werden und scheint nur in Lösung zu existieren; das basische Salz $(Bet)_2HCl \cdot H_2O$ entsteht aus dem einfachen Hydrochlorid durch Krystallisieren aus einer überschüssiges Betain enthaltenden Lösung.

1. Betain + 2HCl. Nach dem Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über 0,4758 g gepulvertes Betainhydrochlorid und 24 stündigem Stehenlassen unter Druck hatte das Gewicht um nur 0,0063 g zugenommen. Es wurde deshalb versucht, die Verbindung in Lösung nachzuweisen. In einem Probeglas,



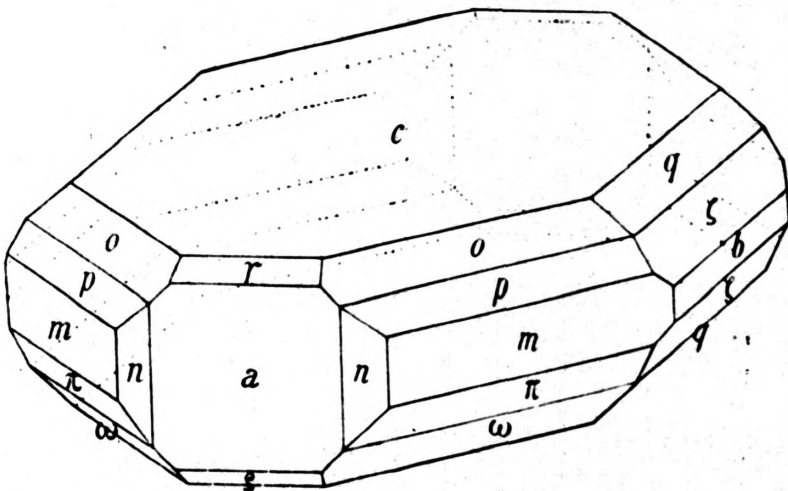
das mit verschließbaren Zu- und Ableitungsrohren und einem Platindraht zum Aufhängen versehen war, wurden 15 ccm konzentrierte Salzsäure bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und das Rohr mit Inhalt gewogen.

Alsdann wurden 4,9037 g Betainhydrochlorid zugesetzt, die sogleich in Lösung gingen, und wiederum bis zur Konstanz bei 0° Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die Lösung nahm 1,0298 g Chlorwasserstoff auf, während sich für die hypothetische Verbindung $\text{Bet} + 2\text{HCl}$ 1,164 g Zunahme durch HCl-addition hätten erwarten lassen. Die Übereinstimmung ist gut, wenn man berücksichtigt, daß durch den hindurchstreichenden, mit Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoffstrom etwas vom Lösungsmittel hinweggeführt wurde.

2. Löslichkeit von Betainhydrochlorid.

Die Bestimmung des Betaingehaltes geschah durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge.

Temperatur	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 g Wasser lösen g Betainhydrochlorid
— 5°	0,9854	18,61	40,84
— 5°	0,9839	18,47	40,52
+ 20,7°	1,0376	25,18	59,43
+ 20,7°	0,9992	25,22	63,31
+ 45,3°	0,9857	30,00	87,80
+ 45,3°	1,0076	30,68	87,84
+ 57°	0,9984	32,72	101,4
+ 57°	1,0061	33,11	102,2
+ 78,2°	1,0186	37,27	128,3
+ 78,2°	1,0234	37,51	128,8
Durch Glaswolle abgegossen + 95°	1,0594	41,14	147,9
+ 95°	0,8176	31,92	160,4



An dieser Figur sind alle bei den Hydrohalogeniden des Betains beobachteten Flächen eingezeichnet. Der Figur liegt das Achsenverhältnis des Betainhydrobromids zugrunde.

Eine Kurve, die angibt, wieviel Gramm Betainhydrochlorid in je 100 ccm gesättigter Lösung bei verschiedenen Temperaturen

enthalten sind, ist von mir bereits in Ber. Bd. 45 S. 2249 (1912) veröffentlicht worden.

Krystallform: monoklin-prismatisch. ¹⁾ Beobachtete Formen: a (100), m (110), b (010), c (001), o (111), q (011).

3. Basisches Betainhydrochlorid.

Bei der Darstellung von basischem Betainhydrochlorid aus dem einfachen Hydrochlorid muß ein großer Überschuß von Betain angewandt werden, da die erste Fraktion des basischen Salzes infolge der leichteren Löslichkeit — bei 0° lösen 100 g Wasser etwa 58 Teile basisches und 26 Teile einfaches Salz — sonst einfaches Salz enthält. Beispiel: 7,7 g Betainhydrochlorid und 13,5 g Betain + H₂O wurden in Wasser gelöst, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, kaltgestellt und die flachen, langen Krystallplatten abgesaugt.

N-Bestimmung des lufttrockenen Salzes nach Kjeldahl:

0,2290 g	: 15,88 ccm	$\frac{1}{10}$ -n-H ₂ SO ₄	= 9,74% N	} für (Bet) ₂ HCl, H ₂ O
0,2142 g	: 14,84	"	= 9,73% N	

Trotz des genauen Stickstoffwertes enthielten die Krystalle etwas zu wenig Chlorwasserstoff.

0,3818 g neutr.	12,74 ccm	$\frac{1}{10}$ -n-NaOH,	berechnet:	13,21 ccm
0,1893 g	: 6,29	"	"	6,56

Die zweite Fraktion enthielt bereits Betain beigemischt:

N-Bestimmung:

0,3510 g	: 24,46 ccm	$\frac{1}{10}$ -n-H ₂ SO ₄	= 9,79% N	} ber.: 9,73% N.
0,3134 g	: 22,06	"	= 9,88% N	

Acidität:

0,3017 g neutr.	8,57 ccm	$\frac{1}{10}$ -n-NaOH	statt 10,45 ccm
0,2014 g	: 6,17	"	6,97

¹⁾ Krystallographische Bestimmungen dieses Salzes liegen bereits vor von Groth u. Rammelsberg (Groth, Chemische Krystallographie, Bd. 3, S. 101).

Der Schmelzpunkt der ersten Fraktion schwankte nach dem Wegkochen des Wassers (bei etwa 130°) zwischen 248 bis 250° . Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes lag bei 250° . (Das einfache Hydrochlorid schmilzt bei $227-28^{\circ}$.)

Löslichkeit von basischem Betainhydrochlorid.

Die Bestimmung des Betaingehaltes geschah durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge	100 g Wasser lösen g bas. Betainhydrochlorid
+ $1,7^{\circ}$	1,0065	12,71	57,37
+ $1,7^{\circ}$	1,0000	17,90	59,36

Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis a : b : c = bas. Betainhydrochlorid.

Beobachtete Formen: c (001), a (100), m (110) q (011), b (010).

Verbindungen des Betains mit Bromwasserstoff.

1. Einfaches Betainhydrobromid. Über die Darstellung von Betainhydrobromid finden sich in der Literatur keine näheren Angaben. Ich versetzte eine wässrige Lösung von 10 g Betain + H_2O mit 10 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten (ca. 50%igen) Lösung von Bromwasserstoff und dampfte auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation ein. Die nach dem Erkalten erhaltenen farblosen, derben Krystalle schmolzen bei 233° unter Zersetzung.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,3250 g : 16,83 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 7,27% N } für BetHBr
 0,3518 » : 18,11 » » » = 7,23% » } ber.: 7,08% N

Acidität:

0,2471 g neutr. 12,51 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH, berechnet: 12,47 ccm
 0,1645 » » 8,31 » » » » 8,30 »

Löslichkeit.

Die Bestimmung des Gehaltes geschah durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (etwa 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 g Wasser lösen g Betainhydrobromid
- 5°	1,0202	12,56	34,02
- 5°	1,0138	12,46	32,18
20,6°	1,0749	21,28	64,57
20,6°	1,0712	21,21	64,60
45,3°	1,1074	28,34	102,9
45,3°	1,0992	27,37	103,6
57,3°	1,1187	30,94	121,3
57,3°	1,1240	31,13	121,5
79°	1,1224	35,12	163,0
79°	1,1574	36,16	162,4
95°	1,0231	34,10	194,5
95°	0,7194	24,03	195,7

Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis $a : b : c = 1,28038 : 1 : 0,80508$, $\beta = 81^\circ 56 \frac{1}{2}'$.

Beobachtete Formen: \bar{c} (001), \bar{a} (100), m (110), b (010), o (111), p (221), n (210), r (504), ρ (504), π (221).

Die farblosen Krystalle des Hydrobromides kommen in drei verschiedenen Ausbildungsformen vor:

1. dünntaflig nach \bar{c} (001) und hauptsächlich begrenzt von a (100), m (110) und b (010). Die Kante von $\bar{c}m$ ist meist durch o (111) oder p (221) abgestumpft; r (504) und ρ (504) selten.

2. säulig gestreckt nach der Symmetrieachse b ; \bar{c} (001) und a (100) vorherrschend, die übrigen Flächen stark zurücktretend.

3. dicktaflig nach a (100), daneben herrscht vor m (110) und \bar{c} (001), sodann b (010), a (111), p (221), n (210).

Bei den dünntafligen Krystallen ist durch \bar{c} (001) eine optische Achse deutlich sichtbar. Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene.

2: Basisches Betainhydrobromid. Für das basische Hydrobromid gelten die bei der Darstellung des basischen Hydrochlorids zu beobachtenden Gesichtspunkte in erhöhtem Maße, weil das basische Hydrobromid bei weitem leichter löslich ist als das normale Salz — bei 0° lösen 100 g Wasser etwa 80 Teile basisches und 39 Teile einfaches Salz. Während das einfache Hydrobromid in großen Platten krystallisiert, fällt das

basische Hydrobromid als ein äußerst feines Krystallmehl, das selbst bei 300facher Vergrößerung keine Krystallstruktur zu erkennen gestattet. Selbst beim Eindunsten an der Luft fällt der größte Teil als feines Mehl, während nur wenig gut ausgebildete Krystalle entstehen. Zum Unterschiede vom basischen Hydrochlorid enthält das basische Hydrobromid $(\text{Bet})_2\text{HBr}$ kein Krystallwasser.

D. 20 g Betainhydrobromid und 20 g Betain + H_2O wurden in Wasser gelöst, bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft und in zwei Fällungen krystallisiert.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

I. Fällung:	0,1751 g:	11,75 ccm $\frac{1}{10}\text{-N-H}_2\text{SO}_4$	= 9,43% N) für $(\text{Bet})_2\text{HBr}$ ber.: 8,91% N.
	0,2859 g:	18,62 ccm	= 9,15% N	
Acidität:	0,2318 g:	neutr. 7,18 ccm $\frac{1}{10}\text{-N-NaOH}$		> 7,35 ccm
	0,1610 g:	4,97 ccm		> 5,11 ccm
II. Fällung:	0,2129 g:	13,96 ccm $\frac{1}{10}\text{-N-H}_2\text{SO}_4$	= 9,21% N) > 8,91% N.
	0,3050 g:	19,59 ccm	= 9,02% N	
Acidität:	0,2649 g:	neutr. 8,30 ccm $\frac{1}{10}\text{-N-NaOH}$		> 8,40 ccm
	0,2975 g:	9,25 ccm		> 9,44 ccm

Der Schmelzpunkt der zweiten Fraktion lag bei 262° (das einfache Hydrobromid schmilzt bei 233°).

Löslichkeit.

Die Bestimmung des Gehaltes geschah durch Titieren mit $\frac{1}{10}\text{-N-Natronlauge}$.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}\text{-NaOH}$	100 g Wasser lösen g bas. Betainhydrochlorid
+ $2,2^\circ$	1,0673	15,57	85,21
+ $2,2^\circ$	1,0615	15,44	84,72

Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis: $a : b : c = 0,82579 : 1 : 0,64567$, $\beta = 81^\circ 53'$. Beobachtete Formen: c (001), o (100), m (110), p (221), π ($\overline{221}$), φ (021).

Zur Messung des Bromids stand nur ein einziger Krystall zur Verfügung; er war ähnlich dem Hydrochlorid und -bromid dicktafelig nach einer Fläche c (001) ausgebildet, vorherrschend begrenzt von der Querfläche a (100) und dem Prisma m (110); die Kanten cm wurden durch die Hemipyramiden p (221) und π ($\overline{221}$) abgestumpft. Alle ge-

nannten Flächen gaben eindeutige, scharfe Reflexe. Sodann war noch eine matte, keine Reflexe gebende Fläche vorhanden, die die Kanten ρ (221), π (221) gerade abgestumpfte, demnach φ (021). Die Symmetrieebene b war bei diesem Krystall als Krystallfläche nicht vorhanden.

Verbindungen des Betains mit Jodwasserstoff.

1. Einfaches Betainhydrojodid. Zur Darstellung der bekannten¹⁾ einfachen Hydrojodides wurden 27 g Betain + H_2O in Wasser gelöst, nach Zusatz von 45 g käuflicher Jodwasserstoffsäure (1,96 sp. G.) zur Krystallisation eingedampft, mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Hydrojodid schmilzt bei 200° unter Zersetzung.²⁾ Es färbt sich beim Liegen allmählich gelb.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,3481 g: 14,71 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 5,93% N für BetHJ
 0,4896 »: 20,22 » » = 5,80% » ber.: 5,73% N.

Acidität: 0,3698 » neutr. 15,03 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH » 15,09 ccm
 0,2978 » » 12,11 » » » 12,15 »

Löslichkeit.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 g Wasser lösen g Betainhydrochlorid
— 4°	1,0804	15,50	54,24
— 4°	1,0747	15,48	54,59
+ 28°	1,2591	31,43	157,6
+ 28°	1,2769	31,85	157,3
+ $47,5^\circ$	1,3018	37,42	238,5
+ $47,5^\circ$	1,2980	36,64	224,7
+ $62,3^\circ$	1,3067	39,46	284,9
+ $62,3^\circ$	1,2924	38,89	280,9
+ 76°	1,1799	36,87	327,3
+ 76°	1,3135	40,95	323,2

¹⁾ R. Willstätter, Ber., Bd. 35, S. 598 (1902).

²⁾ Nach R. Willstätter (Ber., Bd. 35, S. 598 (1902) schmelzen die Krystalle bei $188-90^\circ$, zuvor erweichend.

Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis $a : b : c = 0,88076 : 1 : 0,65642$, $\beta = 80^\circ 57'$. Beobachtete Formen: c (001), a (100), m (110), b (010), p (221), o (111), q (011), φ (021), π (221), ρ (101). Die Krystallstruktur des Jodids ist ähnlich der des Bromids; die Krystalle kommen in zwei Hauptausbildungsformen vor: 1. dünntafelig nach c (001), sowie 2. säulig gestreckt nach der Symmetrieachse b . Bei den Krystallen der ersten Art ist durch c wie beim Bromid im konvergenten, polarisierten Licht das Bild einer optischen Achse sichtbar.

2. Basisches Betainhydrojodid. Aus dem einfachen wurde basisches Betainhydrojodid durch Eindampfen von 12,3 g Betainhydrojodid mit 10,1 g Betain + H_2O dargestellt. Es krystallisiert in schneeweißen, glitzernden Kryställchen, die sich im Gegensatze zum einfachen Hydrojodid durch Luft und Licht nicht verfärben und wie das basische Hydrobromid als feines Krystallmehl auszufallen neigen. Die Zusammensetzung $(Bet)_2HJ$ entspricht der des basischen Hydrobromids. Es schmilzt bei 242° unter Zersetzung und Bildung eines weißen Zersetzungsproduktes.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,4122 g:	22,71 ccm $\frac{1}{10}$ -N- H_2SO_4	= 7,74% N	für $(Bet)_2HJ$ ber.: 7,75% N.
0,4788 »:	26,69 »	= 7,83% »	
Acidität: 0,4442 »	neutr. 12,04 ccm $\frac{1}{10}$ -N-NaOH		» 12,26 ccm
0,3939 »	» 10,67 »		» 10,87 »

Löslichkeit.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N-NaOH	100 g Wasser lösen g bas. Betainhydrojodid
+ 1,7°	0,9995	4,91	21,65
+ 1,7°	1,0002	4,85	21,30
18,5°	1,0364	8,17	39,96
18,5°	1,0338	8,10	39,63
46,5°	1,0804	13,50	82,68
46,5°	1,0867	13,49	81,72
62°	1,1131	16,32	113,4
62°	1,1026	16,10	112,3
87°	1,1019	19,35	174,8

Schließlich sei noch eine vergleichende Zusammenstellung der Schmelzpunkte der einfachen und basischen Salze gegeben:

	Chloride	Bromide	Jodide
einfach . . .	227—28°	233°	200°
basisch . . .	250°	262°	242°
	} Diff. 23°	} 29° Diff.	} 42° Diff.

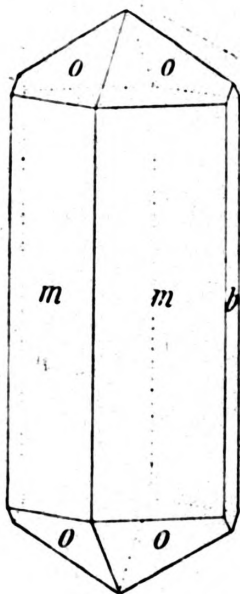
Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis $a : b = 1,2543 : 1$.
 $\beta = 70^\circ 21'$. Beobachtete Formen: c (001), a (100), m (110).

Die Krystalle sind tafelig nach c (001) ausgebildet. a (100) ist charakterisiert als Ebene einer vorzüglichen Spaltbarkeit.

Goldsalze des Betains.

I. Verbindungen mit Goldchloridchlorwasserstoffsäure.

1. Einfache Salze. Bei der Herstellung der regulären und rhombischen goldchloridchlorwasserstoffsäuren Salze benutzte ich die von E. Fischer¹⁾ und Willstätter²⁾ gegebenen



Betaingoldchlorid
(Fischer).

Vorschriften. Die Bemerkung Willstätters, es sei gleichgültig, von welcher Form des Goldsalzes man bei der Darstellung des regulären Salzes ausgehe, möchte ich dahin ergänzen, daß es jedenfalls nicht ratsam ist, stark braunes Goldsalz zu verwenden. Selbst wenn derartiges Goldsalz filtriert wurde, schieden sich auf Zusatz der berechneten Betainmenge braune Flocken und nach deren Abtrennung saftgrüne Krystalle in geringer Menge ab, die in 2 Fraktionen gewonnen 43,89 und 44,87% Au enthielten. Ich halte nicht für unmöglich, daß ein Aurosalz des Betains oder eine Aurosalz enthaltende Verbindung entstanden ist. Das Willstättersche Salz scheint bedeutend leichter löslich zu

sein wie das rhombische, denn ein Zusatz von Salzsäure zu einer Mischung von 4 g Goldchlorid und 1 g Betain in 90 ccm Wasser bewirkte die sofortige Fällung des rhombischen Salzes, das zur Löslichkeitsbestimmung umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 245°.

¹⁾ Ber., Bd. 35, S. 1593—95 (1902).

²⁾ Ber., Bd. 35, S. 2700—3 (1902).

Löslichkeit des rhombischen Goldsalzes.

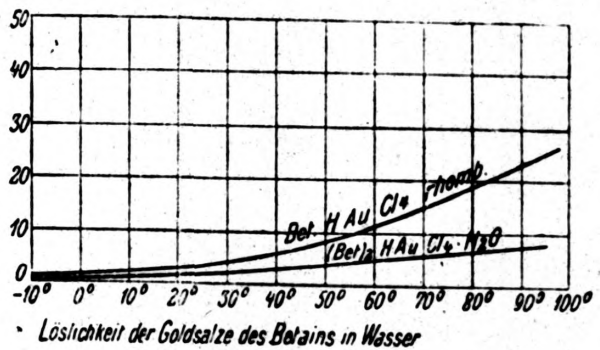
Der Gehalt an Goldsalz wurde durch Eindunsten einer in einen Tiegel gewogenen Menge Lösung, Trocknen im Luftbade, Glühen und Berechnung aus der gefundenen Goldmenge ermittelt.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Au g	100 g Wasser lösen g BetH ₂ AuCl ₄
+1°	0,7908	0,0052	1,55
1°	0,7960	0,0055	1,63
26°	0,9700	0,0136	3,36
26°	0,9688	0,0139	3,44
43°	0,9695	0,0248	6,31
43°	0,9804	0,0245	6,15
66°	0,9910	0,0555	14,92
69 ¹ / ₂ °	1,0058	0,0556	14,70
89°	1,0468	0,0809	21,82
86°	1,0221	0,0793	21,94

Krystallform: rhombisch-bipyramidal. Achsenverhältnis a : b : c = 0,66063 : 1 : 0,54774. Beobachtete Formen: m (110), b (010), o (111).

Das Salz krystallisiert in schönen, bis 1 cm lang gestreckten, dünnen, gelben, goldglänzenden Nadeln, die von einem rhombischen Prisma m (110) gebildet werden, dessen Flächen stark metallischen Glanz zeigen. Die scharfe Prismakante wird bisweilen von einer schmalen Längsfläche b (010) abgestumpft. Als Endfläche konnte nur eine flache Pyramide o (111) goniometrisch gemessen werden, während die Photographie vermuten läßt, daß noch eine zweite Pyramide vorhanden ist oder ein Längsprisma q, von denen man aber mit den am Goniometer zur Verfügung stehenden Vergrößerungen nichts wahrnehmen konnte.

Zwei Photogramme zeigen die Krystallform der regulären Modifikation und Verwachsungserscheinungen.



Kurventafel 3.

Zwei Photogramme zeigen die Krystallform der regulären Modifikation und Verwachsungserscheinungen.

2. Basisches Salz. Zur Darstellung des basischen Goldsalzes wurden 3 g einfaches Goldsalz in 40 ccm heißem Wasser

gelöst und 1,5 g Betain in 10 ccm siedendem Wasser zugesetzt. Beim Erkalten bildete sich das basische Goldsalz als feines, regulär krystallisiertes Krystallmehl, das etwas heller gelb gefärbt ist wie das einfache Salz. Ausbeute 2,5 g. Schmelzpunkt 169° unter Aufkochen; die Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einem hellbraunen Produkt. Das Salz färbt sich durch Lichtwirkung oberflächlich grünlich.

Goldbestimmung des lufttrockenen Salzes:

0,1323 g gaben 0,0443 g Au = 33,48% Au	} berechnet für (Bet) ₂ HAuCl ₄ , H ₂ O 33,3% Au.
0,1469 „ „ 0,0488 „ „ = 33,21% „	
getrocknet 0,1627 g gaben 0,0555 g Au = 34,12% Au	} berechn. für (Bet) ₂ HAuCl ₄ 34,34% Au.
„ 0,1744 „ „ 0,0594 „ „ = 34,06% „	

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,4537 g: 14,61 ccm $\frac{1}{10}$ -n-H ₂ SO ₄ = 4,52% N	} berechnet für (Bet) ₂ HAuCl ₄ 4,74% N.
0,3918 „: 13,24 „ „ = 4,74% „	

Löslichkeit.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 g Wasser lösen g (Bet) ₂ HAuCl ₄ , H ₂ O
+ 0,5°	0,9347	0,0017	0,55
0,5°	0,9313	0,0014	0,45
20,3°	0,9422	0,0031	1,00
20,3°	0,9396	0,0032	1,03
39,5°	0,9310	0,0074	2,45
39,5°	0,9376	0,0074	2,43
58°	0,9221	0,0130	4,42
58°	0,9481	0,0137	4,54
81°	0,9440	0,0193	6,54
81°	0,9466	0,0196	6,63

Die Photogramme zeigen, daß die reguläre Krystallform des basischen Salzes von der des einfachen regulären Goldsalzes abweicht; wahrscheinlich ist die Verwachsungsebene bei jenem eine Würfel-, bei diesem eine Oktaederfläche.

II. Verbindung mit Aurichlorid.

Darstellung: Eine etwa 6 g AuCl₃ in 10 ccm Wasser enthaltende Lösung, die durch Überleiten von Chlor über Gold

unter Erwärmen und Auslaugen mit Wasser dargestellt worden war, wurde mit 7 g Betain in 10 ccm Wasser versetzt. Es fiel sofort ein lehmgelber Niederschlag, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade gelber wurde. Der reguläre Niederschlag wurde abgesaugt, aus Wasser umkrystallisiert, abgepreßt und lufttrocken analysiert. In diesem Goldsalze liegt die erste schwerlösliche Salzverbindung des Betains vor. Nach den Analysen kommt ihr die Formel BetAuCl_3 zu. Schmelzpunkt $172,5^\circ$.

Goldbestimmung: $0,2965 \text{ g} : 0,1412 \text{ g Au} = 47,62\% \text{ Au}$ } berechnet
 $0,2856 \text{ g} : 0,1358 \text{ g} \text{ } = 47,55\% \text{ Au}$ } $46,88\% \text{ Au}$.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

$0,2353 \text{ g} : 5,42 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-N-H}_2\text{SO}_4 = 3,23\% \text{ N}$ }
 $0,2857 \text{ g} : 6,75 \text{ g} \text{ } = 3,32\% \text{ N}$ } $3,34\% \text{ N}$.

C- und H-Bestimmung: $0,2039 \text{ g Substanz} : 0,1059 \text{ g CO}_2, 0,0517 \text{ g H}_2\text{O}$;
 gefunden: $14,17\% \text{ C}$ und $2,84\% \text{ H}$
 berechnet: $14,27\% \text{ C}$ und $2,88\% \text{ H}$

III. Verbindungen von Betain mit Goldbromidbromwasserstoffsäure.

1. Basisches Salz. Auf Zusatz von 5 g Goldbromidbromwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser zu 5 g wasserfreiem Betain in 20 ccm Wasser entstand ein dunkelroter, feinkörniger Niederschlag, der keine konstante Zusammensetzung aufwies ($3,12\% \text{ N} : 2,87\% \text{ N}$ neben $28,56\% \text{ Au}$ und $28,25\% \text{ Au}$). 3 g dieses Salzes wurden daher in 50 ccm Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nicht völlige Lösung eintrat und 3 g Betain zugesetzt. Das beim Abkühlen gewonnene Salz hatte dieselbe dunkelrote, stumpfe Farbe wie das Ausgangsprodukt. Es schmolz bei 185° zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, die sich von 200° an zersetzt.

Goldbestimmung:

$0,2184 \text{ g} : 0,0645 \text{ g Au} = 29,53\% \text{ Au}$ } für $4 \text{ BetHAuBr}_4 + \text{Betain}$
 $0,3156 \text{ g} : 0,0931 \text{ g} \text{ } = 29,49\% \text{ Au}$ } berechnet $29,68\%$.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

$0,322 \text{ g} : 6,61 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-N-H}_2\text{SO}_4 = 2,88\% \text{ N}$; ber.: $2,64\% \text{ N}$.

Die Analyse stimmt auf die Formel $4 \text{ BetHAuBr}_4 + \text{Betain}$.

2. Einfaches Salz. 2 g der oben erwähnten ersten Fällung

des basischen Salzes wurden mit 50 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Das Salz löste sich nicht, wohl aber leicht als 5 g kalt ges. Bromwasserstoffsäure zugesetzt wurden. Beim Erkalten krystallisierten glänzende, schwarzbraune Blättchen vom Schmelzpunkte 260° und bald darauf eintretender Zersetzung. Lufttrocken analysiert.

Goldbestimmung:

0,2320 g Substanz: 0,0705 g Au = 30,39% Au } ber.: für BetHAuBr_4
 0,2450 „ „ 0,0743 „ „ = 30,33% „ } 31,05% Au.

Bei der Goldbestimmung treten stets Verluste durch lebhaftere Zersetzung und Zerstäuben auf.

Nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von HBr:

0,1920 g Substanz: 0,0578 g Au = 30,10% Au

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,6374 g Substanz: 9,70 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 2,14% N; ber. 2,17%.

Nach dem Umkrystallisieren: 0,2272 g Substanz: 3,68 ccm = 2,27% N.

C- und H-Bestimmung: 0,2716 g Substanz: 0,0941 g CO_2 , 0,0515 g H_2O .
 gef.: 9,45% C und 2,12% H; ber.: 9,45% C und 1,90% H.

Die Analyse stimmt auf die Formel BetHAuBr_4 .

Krystallform: Die rotbraunen Krystalle, die nur mikroskopische Betrachtung zulassen, gehören dem monosymmetrischen System an und sind tafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrechten Fläche c (001) ausgebildet, die von der Querfläche a (100), einem Prisma m (110) und bisweilen noch von der Längsfläche b (010) begrenzt sind. Im konvergenten Lichte war eine optische Achse, die mit der Normalen auf die Tafelfläche c (001) einen sehr kleinen Winkel bildete, sichtbar, deren Lage ergab, daß die Symmetrieebene optische Achsenebene ist.

Platinsalze des Betains.

I. Verbindungen mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure.

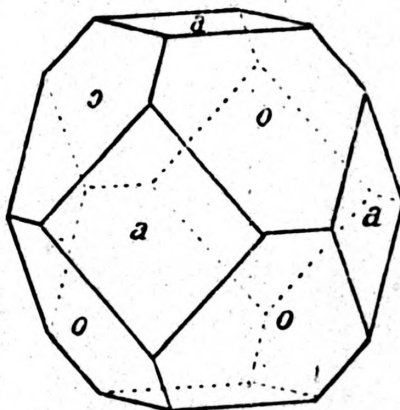
1. Einfache Salze. Ein Zusatz von 4 g H_2PtCl_6 in 4 ccm Wasser zu 2 g Betain in 2 ccm Wasser bewirkte die sofortige Fällung von derben, hell orangefarbenen, regulären Krystallen vom Schmelzpunkte $254,5^{\circ}$ u. Zers. und der Zusammensetzung $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Pt-Bestimmung.

0,2121 g: 0,0581 g Pt = 27,39% Pt	} für $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ + 4 H_2O ber.: 27,21% Pt.
0,2033 „: 0,0560 „ „ = 27,55% „	
0,4298 „: 0,1178 „ „ = 27,41% „	
0,2616 „: 0,0715 „ „ = 27,33% „	

Krystallform: regulär; beobachtete Flächen a (100) und o (111). Die gelben, kaum 1 mm großen Krystalle waren sehr gut ausgebildet. Die Würfel- und Oktaederflächen hielten sich stets das Gleichgewicht.

Beigabe von Chlorwasserstoff erzeugt große, orangefarbene, monokline Krystalldrusen, die sofort abgepreßt und analysiert der Zusammensetzung $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$, nach eintägigem Liegen an der Luft aber der Formel $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ entsprachen. Das wasserfreie Salz schmolz unter Zersetzung zwischen 255 und 260^o.¹⁾



Betainplatinchlorid (regulär).

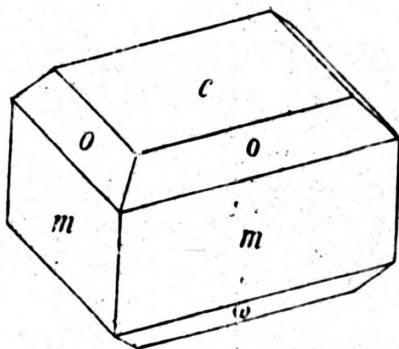
Pt-Bestimmung sofort nach dem Abpressen:

0,1507 g:	0,0415 g Pt = 27,81% Pt	} ber. für $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
0,1589 »:	0,0438 » » = 27,56% »	

Nach eintägigem Liegen an der Luft:

0,1910 g:	0,0580 g = 30,37% Pt	} ber. f. $\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$
0,1743 »:	0,0526 » = 30,08% »	

Krystallform: monoklinprismatisch. Die dunkelgelben Krystalle waren dicktafelig nach c (001) ausgebildet und von dem Prisma m (110) begrenzt; zuweilen wurden die Kanten c m von den Hemipyramiden o (111) und ω (335) abgestumpft. Durch c war kein Achsenbild sichtbar.



Betainplatinchlorid (monosymmetrisch).

2. Basisches Salz. Wurden 2 g H_2PtCl_6 in 10 ccm Wasser mit 3,5 g Betain in 10 ccm Wasser versetzt, so fiel ein reguläres, gelbstichig orangefarbenes Platinsalz vom Schmelzpunkte 246^o (unter Zersetzung) und der Zusammensetzung $4\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Bet}$. aus.

Pt-Bestimmung:	0,1958 g:	0,0565 g Pt = 28,85% Pt	} für $4\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$
	0,2423 »:	0,0695 » » = 28,69% »	

¹⁾ Nach Willstätter Ber., Bd. 35, S. 598 (1902) bei 242^o Zersetzung.

II. Verbindung mit Platinchlorid.

Beim Mischen von 1 g Platinchlorid in 2 ccm Wasser mit 1 g Betain in 2 ccm Wasser entsteht kein Niederschlag; beim Eindampfen entsteht eine orangefarbene, schmierige Masse, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Aufstreichen auf einen Tonscherben befreit wurde. Die trockene Masse ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Sie wurde durch Lösen in Wasser und Fällen mit wenig Alkohol gereinigt. Reguläre, sehr kleine Krystalle, die aus Würfel-Oktaederkombinationen zu bestehen scheinen. Schmelzpunkt 209° unter Zersetzung.

Platinbestimmung: $0,1132 \text{ g} : 0,0433 \text{ g Pt} = 38,24\% \text{ Pt}$ } für $\text{BetPtCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
 $0,1328 \text{ g} : 0,0508 \text{ g } \cdot = 38,25\% \text{ Pt}$ } ber.: $38,36\% \text{ Pt}$.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Gold- und Platinsalze des Betains.

BetHAuCl_4 rhomb. 245°	BetHAuCl_4 reg. $200-209^{\circ}$	$(\text{Bet})_2\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ reg. 169°	Bet AuCl_3 reg. $172,5^{\circ}$
	BetHAuBr_4 ca. 260°	$4 \text{BetHAuBr}_4 + \text{Bet}$ 185°	
$\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ monokl. $255-60^{\circ}$	$\text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ reg. $254,5^{\circ}$	$4 \text{Bet}_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{Bet}$ reg. 246°	
	$\text{BetPtCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ reg. 209°		

Phosphorsaures Betain.

Zur Darstellung des sauren Betainphosphates wurden 35 g Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,30 mit 17,6 g Betain bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, absoluter Alkohol zugesetzt und kalt gestellt. Die gefällten, derben Krystalle gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl folgende Zahlen:

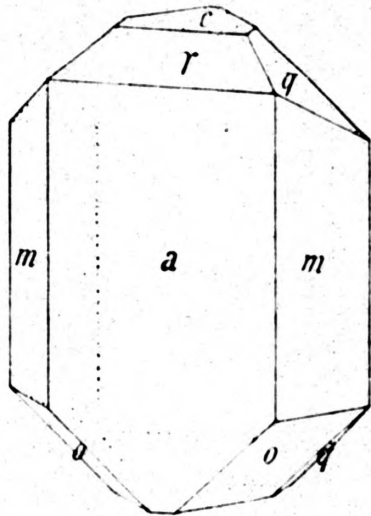
$0,5298 \text{ g} : 24,22 \text{ ccm } \frac{1}{10}\text{-N-H}_2\text{SO}_4 = 6,42\% \text{ N}$ } für BetH_3PO_4 ber.: $6,53\%$
 $0,3023 \text{ g} : 13,96 \text{ ccm } \cdot = 6,49\% \text{ N}$ }

Beim Titrieren der Acidität mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator wird nicht ganz ein Wasserstoffatom der Phosphorsäure titriert. Die Titration ergibt daher nur einen Anhaltswert.

0,7892 g neutr. 71,97 ccm; berechnet: 74,28 ccm
 0,4712 „ „ 42,80 „ „ 43,80 „

Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 199° ohne Zersetzung. Die Schmelze erstarrte zu einer weißen Masse, die denselben Schmelzpunkt besaß.

Krystallform: Monoklin-prismatisch.
 Achsenverhältnis: $a : b : c = 1,2324 : 1 : 0,8266$, $\beta = 83^{\circ} 54'$. Beobachtete Formen: c (001), a (100), m (110), q (011), r (101), o ($\bar{1}11$). Die farblosen, bis 5 mm langen Krystalle sind meist dicktafelig nach der Querfläche a (100) ausgebildet, neben welcher das Vertikalprisma m (110) vorherrscht; an den Enden werden die Krystalle von dem Hemidoma r (101), dem Längsprisma q (011), der Hemipyramide o ($\bar{1}11$) und der Basis c (001) begrenzt.



Betainphosphat.

Um zu untersuchen, ob das von Scheibler erwähnte dreibasische Phosphat vorkomme, wurden 21,5 g Betainphosphat mit 25 g Betain in 30 ccm Wasser gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft. Die erste Fraktion ergab folgende Zahlen:

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,3936 g: 18,69 ccm $\frac{1}{10}$ -n- $H_2SO_4 = 6,67\%$ N } ber. für $BetH_3PO_4$: 6,53% N.
 0,2950 „: 13,91 „ „ „ = 6,62% „ }

Acidität:

0,5283 g neutr. 44,80 ccm; für $BetH_3PO_4$ berechnet: 49,12 ccm
 0,3080 „ „ 26,03 „ „ „ „ 28,64 „

Die zweite Fällung lieferte nachstehende Werte:

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,2770 g: 19,37 ccm $\frac{1}{10}$ -n- $H_2SO_4 = 9,82\%$ N } ber. für $BetH_3O$: 10,39%
 0,2501 „: 17,81 „ „ „ = 10,00% „ } „ „ (Bet) $_2H_3PO_4$: 9,37%

Acidität:

0,2919 g neutr. 2,87 ccm
 0,3657 „ „ 3,49 „

Die erste Fraktion bestand also aus fast reinem, einbasischem Betainphosphat, die zweite fast vollständig aus reinem Betain. Mehrbasische Betainphosphate existieren also nicht.

Löslichkeit:

Der Gehalt der Lösung wurde durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4	100 g Wasser lösen g $BetH_3PO_4$
0,5°	1,0411	15,16	45,58
0,5°	1,0481	15,34	45,94
19,5°	1,0619	20,83	72,98
19,5°	1,0710	20,92	72,43
45°	1,1072	28,29	122,0
45°	1,1002	28,06	121,5
64°	1,1245	33,00	171,2
64°	1,1127	32,19	164,7
80°	1,1273	36,19	223,1
80°	1,1226	36,52	232,9

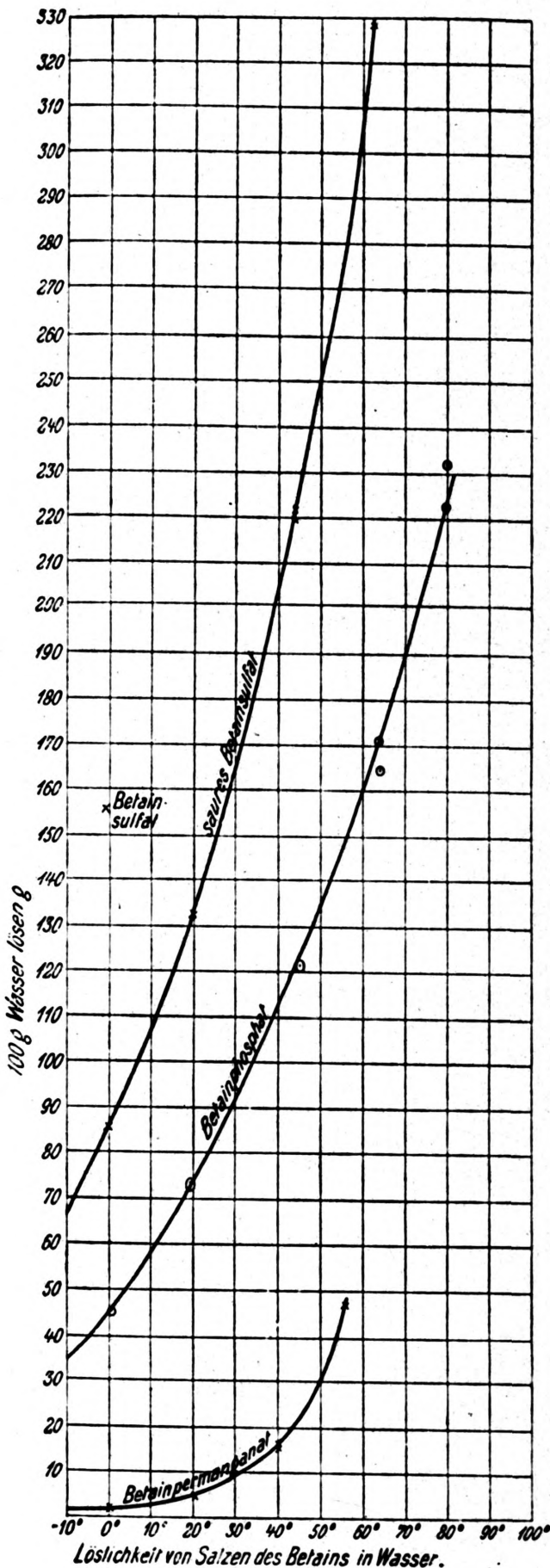
Versuch zur Darstellung einer Verbindung von primärem Calciumphosphat mit Betain.

12,6 g prim. Calciumphosphat wurden in der Kälte in 20 ccm Wasser gelöst, vom Bodensatz ungelösten Mono- und Dicalciumphosphates abfiltriert und sogleich 11,7 g Betain in 10 ccm kaltem Wasser zugesetzt. Nach kurzem Stehen fiel ein feinkristallinischer Niederschlag, der 0,70 resp. 0,62% N enthält. Das Filtrat wurde im Exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Es schieden sich große Krystalle ab, die an der Luft getrocknet wurden.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,3261 g : 13,24 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 5,70% N	} ber. für $CaH_2PO_4 + 2BetH_3PO_4$ $+ 2H_2O$: 6,01% N.
0,3076 „ : 13,16 „ „ = 6,01% „	

Acidität: 0,3453 g neutr. 28,15 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber. 32,08 ccm
0,3347 „ „ 26,61 „ „ „ 31,10 „



Kurventafel 4.

Auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung des Calciumsalzes fiel ein feinflockiger Niederschlag, der abfiltriert und bei 110° gewogen wurde.

0,3147 g gaben 0,0220 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ber. 0,0230 g
 0,5323 g gaben 0,0485 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; ber. 0,0393 g

Die Analysen zeigen, daß Monocalciumphosphat mit Betain eine Verbindung eingeht. Ein sekundäres Wasserstoffatom der Phosphorsäure wird auch hierbei nicht durch Betain ersetzt, vielmehr scheint eine komplizierte Verbindung vorzuliegen, bei der x-Moleküle Monocalciumphosphat mit y-Molekülen Betainphosphat und Krystallwasser zu einer Verbindung zusammentreten, z. B. $\text{ca H}_2\text{PO}_4 + 2 \text{Bet H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Verbindungen von Betain mit Schwefelsäure:

1. Saures Betain-sulfat. Das saure Betainsulfat wurde als Zwischenprodukt bei

der Darstellung von reinem Betain in großen Krystallen gewonnen. Es hat die Zusammensetzung $\text{BetH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und schmilzt gegen 80° im Krystallwasser.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,2574 g : 10,94 ccm $\frac{1}{10}$ -n- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 5,97\%$ N } für $\text{BetH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 0,3429 » : 14,37 » » » = 5,88% » } ber.: 6,02%.

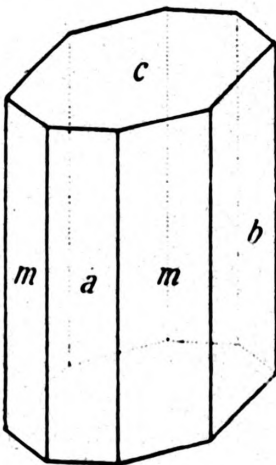
Acidität: 0,2973 g neutr. 25,28 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; » 25,49 ccm
 0,4361 » » 37,30 » » » 37,39 »

Löslichkeit.

Die Bestimmung des Gehaltes geschah durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n Natronlauge.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	100 g Wasser lösen g $\text{BetH}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
0°	1,1015	47,04	85,04
0°	1,0907	46,60	85,27
20°	1,1296	59,74	132,0
20°	1,1171	59,05	131,9
44°	1,1491	73,67	222,4
44°	1,1240	71,80	219,8
$63,2^\circ$	1,1632	83,43	338,0
$63,2^\circ$	1,1228	80,02	329,0
80°	—	—	—

Krystallform: monoklin-prismatisch. Achsenverhältnis $a : b = 1,20455 : 1$; $\beta = 79^\circ 3'$. Beobachtete Formen: a (100), m (110), b (010), c (001).



Betainbisulfat.

Die farblosen, glasglänzenden Krystalle sind wenig nach der Vertikalachse c gestreckt, bis $\frac{1}{2}$ cm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Die Längsfläche b (010) und das Prisma m (110) herrschten vor, a (100) trat zurück.

2. Neutrales Sulfat. Zu einer Lösung von 11,7 g saurem Sulfat wurden zwecks Darstellung des neutralen Salzes 6,7 g Betain gegeben, bis zur Dünnsirupkonsistenz eingedampft, absoluter Alkohol zugesetzt und auf Eis gestellt. Die Krystalle schmolzen bei 180° ohne Zerset-

zung zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder zu einer weißen Masse erstarrte.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,1320 g: 7,99 ccm $\frac{1}{10}$ -N-H₂SO₄ = 8,50% N } ber. für (Bet)₂H₂SO₄:
 0,2078 >: 12,24 > > > = 8,27% > } 8,45% N.
 Acidität: 0,1579 g neutr. 9,36 ccm $\frac{1}{10}$ -N-NaOH; ber.: 9,50 ccm
 0,1889 > > 11,11 > > > 11,37 >

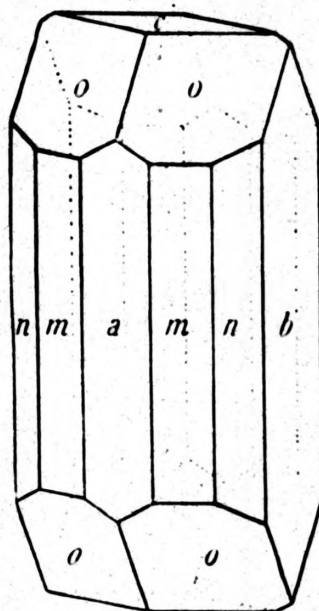
Löslichkeit:

Die Bestimmung des Gehaltes geschah durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -N-NaOH.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -N-NaOH	100 g Wasser lösen g (Bet) ₂ H ₂ SO ₄
- 1°	1,1061	40,54	155,9
- 1°	1,1130	40,87	155,6

Krystallform: rhombisch-bipyramidal. Beobachtete Formen: b (010), m (110), n (120), a (100), c (001), o (111).

Die farblosen, kaum 2 mm langen Krystalle sind tafelig nach der Längsfläche b (010) ausgebildet, gestreckt nach der Vertikalachse, begrenzt von den Vertikalprismen m (110), n (120) und der Pyramide o (111). Untergeordnet treten noch die Querfläche a (100), sowie die Basis c (001) auf.



Neutrales Betainsulfat.

Verbindungen von Betain mit N₂O₃ und salpetriger Säure.

Die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Betain führt bei verschiedenen Arbeitsbedingungen zu verschiedenen Ergebnissen.

1. Einwirkung auf festes Betain.

Läßt man gasförmiges N₂O₃ längere Zeit auf festes Betain einwirken, so findet eine langsame, monatelang andauernde Gewichtszunahme statt. Das Betain befand sich in einem Schiffchen, das in ein mit zwei Hähnen zur Gas-Zu- und Ableitung versehenes Schweinchen gestellt wurde. Über das Betain wurde ein Gasstrom von N₂O₃ geleitet, der aus Arsenikstücken und Salpetersäure (1,3) in einem kleinen

Kippschen Apparate entwickelt und durch ein U-rohr mit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ getrocknet wurde. Diese Art der Entwicklung ist vorteilhafter als die im Kolben mit Heizung, wenn man die Salpetersäure vor der Benutzung ein wenig anwärmt, da sonst zehn Minuten vergehen, ehe ein regelmäßiger Gasstrom einsetzt. Sobald reines N_2O_3 entwich, wurde der äußere Hahn des Schweinchens geschlossen, sodaß N_2O_3 unter Druck auf Betain einwirkte.

Der Inhalt des Schiffchens war nach monatelanger Einwirkung zu einem festen, weißen, hygroskopischen Kuchen zusammengebacken. Die Acidität der Masse stimmte fast auf $\text{Bet} \frac{\text{N}_2\text{O}_3}{2}$, während die Kjeldahlbestimmung des Betainstickstoffs nach dem Wegkochen der Stickoxyde mit Schwefelsäure der Verbindung BetN_2O_3 naheliegende Werte ergab. Eine Nachprüfung ist unerlässlich.

Acidität: 0,0920 g neutr. 6,20 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber. für $\text{Bet} \frac{\text{N}_2\text{O}_3}{2}$: 5,93 ccm
 0,1195 „ „ 8,16 „ „ „ „ „ 7,70 „

Kjeldahl-Bestimmung des Betain-N:

0,2122 g: 10,29 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 entspr. 6,81% N } ber. für BetN_2O_3 :
 0,4834 „: 22,97 „ „ „ 6,67% „ } 7,27% N

2. Einwirkung auf Betain in methylalkoholischer Lösung.

Leitet man das Gas in eine absolut methylalkoholische Lösung von Betain, so entsteht eine weiße, feinkörnige Fällung, die ll. in W., ll. in sdd. Ma, l. in A aber nur spurenweis löslich in Ae. ist.

Die Stickstoffbestimmung nach Jodlbauer ergab:

0,1165 g: 11,20 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 = 14,04% N } ber.: 14,07%
 0,1178 „: 11,95 „ „ = 14,24% „ }
 0,1407 „: 14,45 „ „ = 14,42% „ } für $(\text{Bet})_2\text{HNO}_2, \text{H}_2\text{O}$.

Acidität: 0,1732 g neutr. 5,42 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber. f. ob. Form. 5,78 ccm
 0,1094 „ „ 3,64 „ „ „ „ 3,70 „

Es scheint also die Verbindung $(\text{Bet})_2\text{HNO}_2, \text{H}_2\text{O}$ vorzuliegen. Die Verbindung brennt beim Erhitzen auf einem Spatel lebhaft ab, verpufft aber nicht. Sie schmilzt bei 220° ohne Zersetzung.

3. Einwirkung auf Betain in wässriger Lösung. Die Verbindung $\text{Betain HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erhält man beim Einleiten von

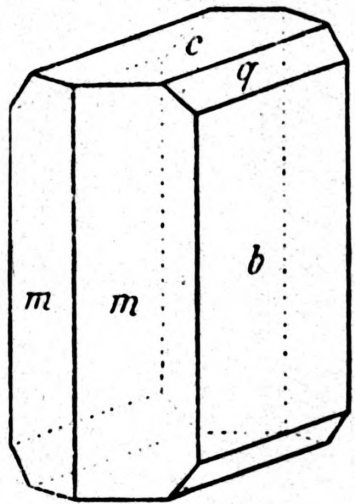
Salpetrigsäuregas in wässrige Betainlösungen und Eindunsten — eventuell unter Alkoholzusatz — in farblosen, derben Kristallen. Das wasserfreie Salz geht bei 115—116° unter Ausdehnung in eine trüb-weiße Phase über, die bei 128° klar, ohne Zersetzung schmilzt. Die Stickstoffbestimmung des Betains geschah durch Wegkochen des Nitritstickstoffs mit verdünnter Schwefelsäure und Kjeldahlbestimmung des Restes.

0,3368 g: 15,52 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH = 7,72% N } ber. für BetHNO₃·H₂O
 0,4021 »: 19,10 » » » = 7,69% » } 7,71%

Acidität: 0,2818 g neutr. 15,52 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber.: 15,46 ccm
 0,3456 » » 19,10 » » » » 18,97 »

Krystallform: rhombisch. Achsenverhältnis: a : b : c = 0,91046 : 1 : 1,1310.

Beobachtete Formen: b (010), m (110), q (011). Die großen, bis 4 cm langen Kristalle sind tafelig nach der Symmetrieebene b (010) ausgebildet, gestreckt nach der Vertikalachse c und von dem Vertikalprisma m (110) und dem Längsprisma q (011) begrenzt.



Betainnitrit und -nitrat.

Betainnitrat.

Darstellung: 10 g Betain wurden in Wasser gelöst und mit 10 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Dann wurde wenig absoluter Alkohol zugesetzt und kalt gestellt. Glitzernde Kristallblättchen, ll in W.; beim langsamen Eindunsten an der Luft derbe Krystalle. Smp. 124° ohne Zersetzung.

N-Bestimmung nach Jodlbauer.

0,1058 g: 11,42 ccm $\frac{1}{10}$ -n-H₂SO₄ = 15,16% N } ber. für BetHNO₃:
 0,0834 »: 9,25 » » » = 15,57% » } 15,58% N.

Acidität: 0,0977 g neutr. 5,33 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber.: 5,42 ccm
 0,2383 » » 12,97 » » » » 13,22 »

Betainnitrat ist nicht hygroskopisch; eine Schale mit 0,3 g Betainnitrat hatte nach eintägigem Stehen an der Luft an Gewicht nicht zugenommen.

Krystallform: rhombisch; dem Nitrit äußerst ähnlich.

Achsenverhältnis: $a : b : c = 0,91472 : 1 : 1,1197$.

Beobachtete Formen: $b (010)$, $m (110)$, $q (011)$, $c (001)$.

Die farblosen, bis 3 mm langen Krystalle sind dicktafelig nach $b (010)$ ausgebildet, begrenzt von einem Vertikalprisma $m (110)$ und der Basis $c (001)$; die Kante bc wird oft durch das Längsprisma $q (011)$ abgestumpft.

Betainchlorat.

Darstellung. Aus 58 g Baryumchlorat wurde das Baryum durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt, zum Filtrate 43 g Betain gesetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Derbe, farblose Krystalle, ll. in W., Smp. 115° ohne Zersetzung. Beim schnellen Erhitzen und Stoß heftig explodierend.

1. Fraktion. N-Bestimmung nach Kjeldahl.

0,3631 g : 18,64 ccm = 7,21% N } ber. für $\text{BetHClO}_3 = 7,00\%$ N.
 0,3406 » : 17,48 » = 7,20% » }

Acidität: 0,2411 g neutr. 11,03 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; ber.: 11,96 ccm
 0,1997 » » 9,11 » » » 9,91 »

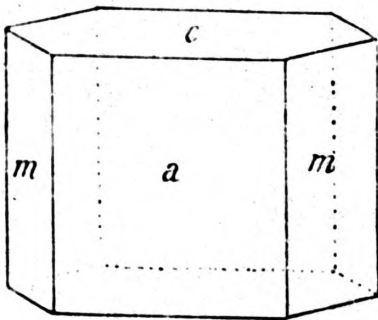
Die zweite Fraktion zeigte ebenfalls etwas zu geringe Acidität.

0,3609 g neutr. 17,43 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; berechnet: 17,90 ccm
 0,5582 » » 27,11 » » » 27,69 »

Krystallform: monoklin-prismatisch.

Achsenverhältnis: $a : b = 1,07085 : 1$, $\beta = 80^\circ 44'$.

Beobachtete Formen: $a (100)$, $m (110)$, $c (001)$.



Betainchlorat.

Die Krystalle sind dicktafelig nach $a (100)$ ausgebildet und von einem kurzen Vertikalprisma $m (110)$ und der Basis $c (001)$ begrenzt.

Betainbichromat.

Darstellung: Zu 20 g Betain in 20 g Wasser wurden 20 g Chromsäurenadeln in 20 g Wasser gegeben und die Lösung an der Luft

eingedunstet. Es bildeten sich bichromatfarbene, harte Krystalldrusen, die in Wasser verhältnismäßig schwer löslich waren. Die Verbindung färbte sich bei längerem Liegen am Lichte tiefgrün-schwarz. Smp. $226-227^\circ$ unter Feuererscheinung und Zersetzung.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,2414 g: 10,94 ccm = 6,37% N	} ber. für $\text{BetH}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 6,23% N.
0,2107 »: 9,56 » = 6,37% »	

Zur oxydimetrischen Bestimmung wurde die abgewogene Substanzmenge in 50 ccm Wasser gelöst, 20 ccm 10%iger Salzsäure und 2 g Jodkali in 10 ccm Wasser zugesetzt und ohne Stärkezusatz mit Natriumthiosulfat titriert.

0,3504 g: 47,53 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat; berechnet: 46,69 ccm
0,2254 »: 30,80 » » » » 30,80 »

Acidität (Phenolphthalein).

0,1644 g neutr. 16,49 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH; berechnet: 14,60 ccm
0,2923 » » 27,63 » » » 25,96 »

Das Bichromat krystallisiert in dunkelbraunen, engdrüsig amethystähnlich zusammengewachsenen Krystallen. Es war nicht möglich, die Krystallform goniometrisch zu bestimmen, weil einzelne Krystalle nicht vorkamen, sondern nur große Drusen. Ein dünnes, mikroskopisch kleines Plättchen, das von der Oberfläche der Mutterlauge abgefischt wurde, ließ im konvergenten, polarisierten Lichte ein Lemniskatensystem und im Umriß eine gewisse Symmetrie erkennen. Ein anderes Plättchen zeigte rechteckigen Umriß und gerade Auslöschung; das Bichromat gehört also entweder dem rhombischen oder monoklinen System an.

Betainpermanganat.

Darstellung: 20 g fein verriebenes Bariumpermanganat wurden in Wasser gelöst, das Barium mit Schwefelsäure genau ausgefällt und kohledicht durch eine große papiergedeckte Nutsche filtriert. Im Filtrat wurde der Gehalt an Übermangansäure durch Entnehmen von 3 ccm, Zusatz von 2 g Jodkalium in 50 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierter Salzsäure und Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung bestimmt. Das 940 ccm ausmachende Filtrat entsprach 5063 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Permangansäure. Zu der Lösung werden 13,7 g Betain in wenig Wasser gesetzt

und bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur des Wasserbades im Vakuum eingedampft. Es schieden sich violettrote, glänzende, leicht brüchige Krystalldrusen aus. Es empfiehlt sich, die bei leicht zersetzlichen Körpern erforderlichen Vorsichtsmaßregeln zu beachten und das Salz aus dem Kolben zu entfernen, solange es noch mit der Mutterlauge herausgespült werden kann, denn beim vorsichtigen Herausklopfen des Salzes aus einem 200 g enthaltenden Kolben ereignete sich eine derart heftige Explosion, daß neben sonstigem Schaden 7 Fensterscheiben in unserem Hörsale und Abzuge allein durch den Luftdruck zertrümmert wurden. Während die freie Lösung der Übermangansäure sehr unbeständig ist, halten sich die mit Betain versetzten Lösungen lange Zeit. Der erste Teil der Operation bis zum Zusatze des Betains, besonders das Filtrieren muß daher möglichst rasch ausgeführt werden. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft das Salz unter Aufblitzen und Hinterlassen einer Rauchwolke, die aus hellbraunem, äußerst feinem Staub besteht. Durch gelinden Schlag mit dem Hammer verknallt es; desgl. im Schmelzpunktsröhrchen gegen 120°.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,1866 g:	8,15 ccm	$\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4	= 6,13%	} ber. für $BetHMnO_4$:
0,1575 »:	6,71 »	»	= 5,98%	

Oxydimetrische Bestimmung: 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n-Oxalsäure wurden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und die durch Zusatz von 75 ccm Wasser und Erwärmen gelöste Betainpermanganatmenge zugesetzt. Mit $\frac{1}{10}$ -n-Permanganatlösung wurde zurücktitriert.

0,2348 g:	47,3 ccm	$\frac{1}{10}$ -n-Oxalsäure;	berechnet:	49,51 ccm
0,2363 »:	48,58 »	»	»	49,83 »

Löslichkeit.

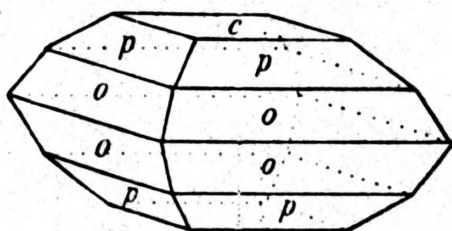
Die Bestimmung des Permanganatgehaltes geschah durch Zusatz von 2 g Jodkalium in 50 ccm Wasser + 10 ccm konz. Salzsäure und Titrieren der ausgeschiedenen Jodmenge mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.

Temp.	Gewicht der entnommenen Menge Lösung (ung. 1 ccm) g	Verbrauchte ccm $\frac{1}{10}$ -n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	100 g Wasser lösen g Betainpermanganat
0°	0,9407	3,37	1,73
0°	0,9474	3,47	1,74
+ 20,5°	0,9586	9,33	4,84
20,5°	0,9554	9,26	4,82
40°	0,9892	29,26	16,32
40°	0,9852	27,89	15,52
55 $\frac{1}{2}$ °	1,0373	70,78	47,85

Die bei 55° aus der Pipette fließende Lösung erstarrte beim Auftreffen auf die kalte Wand des Becherglases sofort strahlig. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur trat Zersetzung der Lösung ein, wahrscheinlich infolge der reduzierenden Wirkung der Papierflocken; in reinem Zustande können Betainpermanganatlösungen lange Zeit gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Krystallform: rhombisch-bipyramidal. Achsenverhältnis $a : b : c = 0,86776 : 1 : 1,17178$. Beobachtete Formen: c (001) o (111) p (112).

Die Krystalle zeigen die für Permanganate charakteristische dunkelviolettrote Färbung; sie spalten nach der zur Basis genommenen Fläche c (001) und zeigen nach dieser Fläche skelettartigen Aufbau. Alle Flächen zeigen starken Metallglanz, bei c (001) ist er infolge der Spaltbarkeit besonders stark.



Betainpermanganat.

Die Krystalle färben violett ab. Ein Achsenbild konnte trotz der Spaltbarkeit nach c nicht beobachtet werden.

Betain und Kalilauge.

11 g Betain in 5 ccm warmem Wasser gaben beim Mischen mit 10 g Kalistangen in 5 ccm Wasser sofort einen weißen, schön krystallisierten Niederschlag, der auf Hartpapier abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und auf Ton über Schwefelsäure getrocknet wurde. Geschmack süß, etwas ätzend.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

				ber. für:
0,3888 g	28,06 ccm	$\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4	10,14% N	Bet H_2O 10,39% Bet KOH 8,10% 2 Bet KOH 9,67%
0,3592	27,43	„	10,21% N	

Alkalität:

0,2434 g neutr. 2,77 ccm $\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4 (Ind. Lakmoid. b. Kochen.)
 0,2433 „ „ 3,87 „ „ (Ind. Phenolphthalein b. Kochen.)

Es liegt also durch wenig KOH verunreinigtes Betain
 + H_2O vor.

Betain und Natronlauge.

10 g Betain in 5 ccm warmem Wasser gaben beim Mischen mit 10 g Natriumhydroxydstangen in Wasser nach zweitägigem Stehen im Chlorcalciumexsikkator spießige, derbe Krystalldrusen, die auf Hartpapier abgesaugt, abgepreßt und im Vakuumexsikkator getrocknet sich als Betain H_2O erwiesen.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,3305 g	24,49 ccm	$\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4	10,41% N	{ Bet H_2O 10,39% N. Bet NaOH 8,92% (Bet) 2 NaOH 10,23%
0,3924 „	28,79 „	„	10,30% „	

Alkalität: 0,3415 g neutr. 6,96 ccm $\frac{1}{10}$ n H_2SO_4 .
 0,2918 g „ 5,98 „ „ „

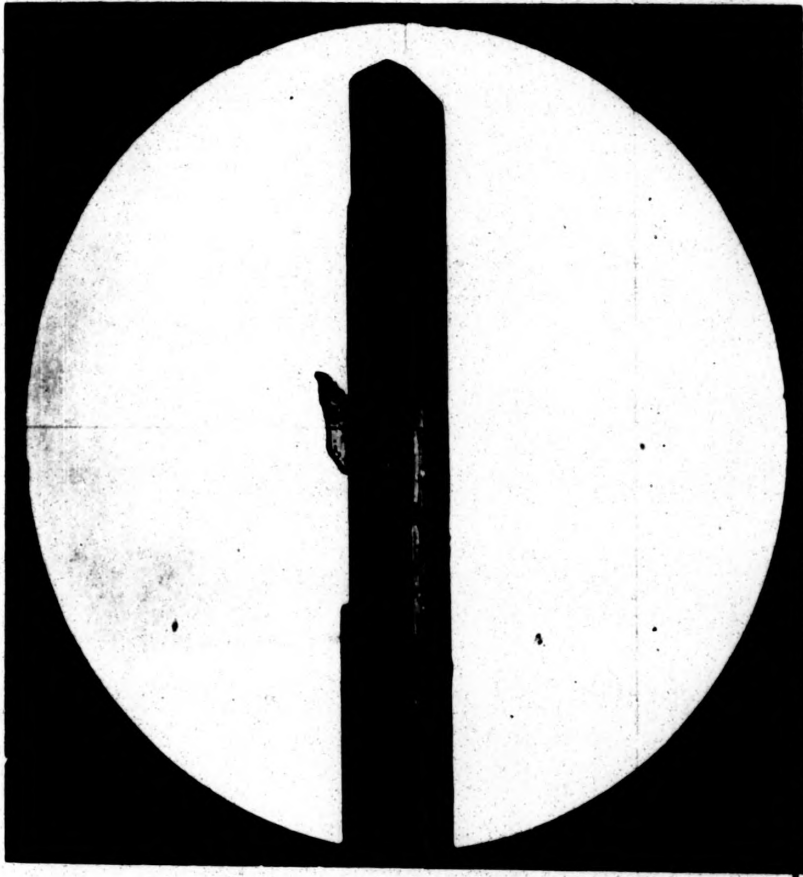
Gewinnung von Betain aus Schlempe nach dem Alkaliverfahren.

100 g Entzuckerungsdickschlempe (Rositz) vom spez. Gew. 1,4 wurden auf dem Wasserbade erwärmt und eine Lösung von 50 g Kalistangen in 20 ccm Wasser eingetragen. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit wenig Betain geimpft und unter zeitweisem Umrühren im leeren Exsikkator 10 Tage sich selbst überlassen. Dann wurde abgesaugt, die 9,5 g betragende, glänzende, schwach gelb gefärbte Krystallmasse von schwach süßem Geschmack in 10 ccm Wasser gelöst, 20 ccm konz. Salzsäure zugesetzt, wobei ein Verlust durch Aufschäumen eintrat, Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und durch ein Koliertuch von den Alkalichloriden abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft und zweimal aus 96%igem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisieren 5,2 g, nach zweimaligem 3 g reines, weißes Betainhydrochlorid.

N-Bestimmung nach Kjeldahl:

0,2700 g	17,81 ccm	$\frac{1}{10}$ -n- H_2SO_4	9,26% N	} ber. f. Bet HCl 9,12% N.
0,2511 „	16,88 „	„	9,44% „	

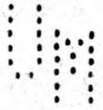
Acidität: 0,2401 g neutr. 15,39 ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH ber.: 15,63 ccm
 0,2422 g „ 15,55 „ „ 15,77 „



Rhombisches goldchloridchlorwasserstoffsaurer Betain.



Reguläres goldchloridchlorwasserstoffsaurer Betain.



Reguläres goldchloridchlorwasserstoffsaurer Betain.



Basisches Goldsalz des Betains.



Basisches Goldsalz des Betains.