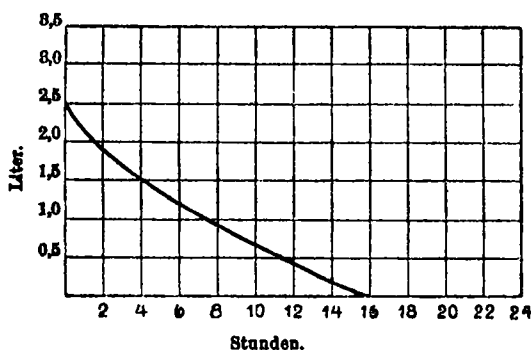
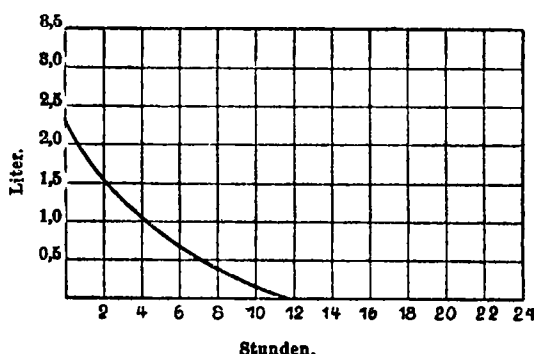


Versuch IV.



Metalltauchgefäß I, Höhe 83,5 cm, Durchmesser 10 cm, Gesamthalt 2,69 l. Verschluss: Metalldeckel des Gefäßes. $T = 10^\circ$.

Versuch V.



Metalltauchgefäß II, Höhe 82,1 cm, Durchmesser 9,8 cm, Gesamthalt 2,49 l. Verschluss: Metalldeckel des Gefäßes. $T = 19^\circ$.

Die Vorteile der Porzellangefäße vor den Glas- und Metallgefäßen hat ihnen während des Krieges die allergrößte Verbreitung verschafft, vorläufig vor allem für Sprengungen in Bergwerken und an der Front. Da die Sprengmethode mit flüssiger Luft infolge ihrer großen Vorzüge zweifellos auch nach dem Kriege weitere Verbreitung finden wird, besitzen die Porzellan-Dewargefäße auch für die Zukunft große Bedeutung²¹⁾. Jedoch nicht nur auf dem Gebiete des Sprengens mit flüssiger Luft verdienen die beschriebenen Gefäße Beachtung, sondern in noch höherem Maße in der chemischen Industrie, sowohl für das Arbeiten mit flüssiger Luft und anderen komprimierenden Gasen, zur Kältehaltung ganz allgemein, als auch für Wärmeisierzwecke, die in der chemischen Industrie eine gleichbedeutende Rolle spielen. Für diesen Zweck werden auch in größeren Abmessungen Porzellan-Dewargefäße hergestellt, deren Inhalt durch eingetauchte, elektrische Heizkörper erwärmt oder unter konstanter Temperatur gehalten wird. Da ein Wärmeverlust durch Strahlung fast überhaupt nicht eintritt, ist der Wärmeverbrauch ein minimaler, und, was häufig für die chemische Industrie noch wichtiger sein dürfte, die Wärmekonstanz des Inhaltes die zuverlässigste.

Während der Metallmangel der Kriegszeit die Schaffung der Porzellangefäße begünstigte, bilden diese nun auch für die Zukunft einen sehr erheblichen technischen Vorteil, der ihre dauernde Benutzung gewährleistet. Die Porzellangefäße werden in gleicher Weise wie Metall- und Glasgefäße evakuiert und wie die letzteren nach erfolgtem Luftleerpumpen zugeschmolzen. Dieses Zuschmelzen der Evakuationsröhrchen ist zurzeit die hauptsächlichste Verwendung des Schmelzens von Porzellan zum Zwecke der Herstellung von Apparaten und die Vereinigung von Porzellan und Glas. Dieser Einzelfall veranschaulicht aber deutlich die außerordentlich große und allgemein praktische Bedeutung unseres neuen Verfahrens.

[A. 101.]

Katalytische Reduktion organischer Halogenverbindungen.

Von Prof. Dr. M. Busch.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Cassel am 28./9. 1918 in der Sitzung der Fachgruppe für organische Chemie.)

Wie Busch und Stöve¹⁾ vor einigen Jahren mitgeteilt haben, läßt sich organisch gebundenes Halogen durch katalytische Reduktion mittels Palladium leicht ionisieren, so daß dieses Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Halogens verwertet werden konnte. C. Kelber²⁾ hat dann gezeigt, daß auch Nickel als Katalysator verwandt werden kann, während Rosenmund und Zetzsch³⁾ neuerdings den Wasserstoff nicht in geschlossenem Gefäß zur Einwirkung bringen, sondern ihn in lebhaftem Strom durch die zu reduzierende Lösung leiten, wodurch die Apparatur eine Vereinfachung erfährt, auch die Anwendung höherer Temperatur ohne weiteres

möglich ist. Busch und Stöve haben als Katalysator vorzugsweise auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium benutzt. Gelegentlich neuerer Versuche ergab sich nun die merkwürdige Tatsache, daß das von früheren Arbeiten noch vorhandene Palladiumpräparat derart an Wirksamkeit eingebüßt hatte, daß es nicht mehr möglich war, eine Hydrogenisation zu Ende zu führen; noch auffallender aber war, daß auch frisch bereitete Proben von palladiertem Calciumcarbonat jetzt ihren Dienst versagten. Der Prozeß kam vorzeitig zum Stehen, so daß nur ein Teil ($\frac{1}{4}$ — $\frac{2}{4}$) des Halogens aus der organischen Bindung gelöst wurde. Nachdem früher eine sehr große Anzahl von Halogenbestimmungen und zwar zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Mitarbeitern stets mit gleich gutem Erfolg ausgeführt worden waren, kann man sich des Eindrucks nicht erwehren, daß jetzt irgendwelche „Infektion“ der Arbeitsräume vorliege. Diese Erscheinung, die übrigens auch von anderer Seite schon beobachtet worden ist, soll noch näher verfolgt werden. Bemerkt sei, daß unsere Palladiumpräparate bei dem Verfahren von Rosenmund und Zetzsch ebenfalls versagten.

Der Vortragende hat nun die Katalyse des Hydrazins herangezogen und gefunden, daß der durch Palladium unter geeigneten Bedingungen eingeleitete Zerfall des Hydrazins in Stickstoff und Wasserstoff sich für den gedachten Zweck vortrefflich verwerten läßt⁴⁾, um so mehr, als hier nicht die gleiche Empfindlichkeit des Katalysators zu bestehen scheint. Gemeinschaftlich mit Herrn M. Staritz hat der Vortragende dann eine Methode zur quantitativen Bestimmung von organisch gebundenem Halogen ausgearbeitet, die in Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung alle bisher bekannten Verfahren übertrifft: etwa 0,2 g Substanz wird in Alkohol (40—50 ccm) gelöst, 2 g palladiert. Calciumcarbonat oder Bariumsulfat (1% ig) eingetragen, nun $2\frac{1}{2}$ ccm 50% ige Kalilauge sowie 10 Tropfen Hydrazinhydrat hinzugefügt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Alsdann läßt man den größeren Teil des Alkohols absieden, entfernt den Katalysator unter gutem Auswaschen und bestimmt in dem mit Wasser und Salpetersäure versetzten Filtrat nach einer der bekannten Methoden das Halogen.

Ist die bei der Reduktion entstandene organische Verbindung in Wasser unlöslich, so wird man vor der Fällung mit Silbernitrat natürlich für ihre Entfernung besorgt sein, gegebenenfalls auch der Bildung organischer Silbersalze Rücksicht tragen.

Die Hydrogenisation erfolgt gewöhnlich leicht und schnell, sie war z. B. beim Brombenzol in 10 Minuten vollkommen beendet.

Da man nur sehr geringe Mengen Palladium braucht, so spielt der hohe Preis des Metalls praktisch keine Rolle. Ferner kann das palladierte Calciumcarbonat auch nochmals zur Verwendung kommen, sofern man dafür sorgt, daß es gut ausgewaschen wird, schließlich ist das Metall aus dem Präparat auch jederzeit leicht zurückzugewinnen.

Wie weit Elemente, die sich bei früheren Versuchen als Katalysatorgifte erwiesen, auch bei dem neuen Verfahren störend wirken, soll noch festgestellt werden. Ausführlicher Bericht wird demnächst erscheinen. [A. 156.]

⁴⁾ Wie Herr Geh. Rat Paal in Leipzig dem Vortr. kürzlich mitteilte, hat er diese Methode mit gleichem Erfolg zu Reduktionszwecken benutzt.

²¹⁾ Vgl. Dr. Eduard Moser, Berlin, Tauch- und Transportgefäße für flüssige Luft. (Vertraulicher Sonderabdruck der Zeitschrift für angewandte Chemie. 1918.)

¹⁾ Angew. Chem. 27, III, 432 [1914]; Ber. 49, 1063 [1916].

²⁾ Ber. 50, 305 [1917].

³⁾ Ber. 51, 578 [1918].