

mengt bleiben, so daß es zum Schluß fortsublimiert werden muß und dadurch als Substanz verlorengieht.

Ich unterzog den gesamten Fragenkomplex einer eingehenden Untersuchung. Es ergab sich, daß die Oxydation wesentlich eingeschränkt werden konnte, wodurch Zeit erspart wird, und die Überoxydation bis auf Bruchteile eines Prozentes herabgesetzt werden konnte. Weiter ergab sich, daß auch die zeitraubende Sulfurierung fallen gelassen werden kann, da durch die in eine kurze Ausführungsform gebrachte Reduktion des Anthrachinons zum Anthrahydrochinon die quantitative Trennung von den Begleitkörpern ermöglicht wird. Erschien es anfangs gewagt, mit einer so luftempfindlichen Substanz, wie das Anthrahydrochinon ohne Luftabschluß quantitativ arbeiten zu wollen, so zeigte sich dennoch, daß es ohne komplizierte Apparatur, ohne Luftabschluß, statt dessen einfach durch Wiederholung der Reduktion, gelingt, das Anthrachinon quantitativ als Anthrahydrochinon zu filtrieren.

Somit waren die Grundlagen zu einer neuen Bestimmungsmethode des Anthracens gegeben, deren Prinzip sich in Kürze dahin zusammenfassen läßt: Das Anthracen wird im Gegensatz zur Höchster Probe einer stark eingeschränkten Oxydation unterworfen, das gebildete Anthrachinon wird durch alkalische Reduktion mit Natriumhydrosulfit als Natriumsalz des Anthrahydrochinons in Lösung gebracht, filtriert, wieder zu Anthrachinon oxydiert und als solches gewogen.

Im einzelnen gestaltet sich die Ausführung wie folgt:

1 g Substanz wird in einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt, zweckmäßig aus Pyrexglas, mit 45 ccm Eisessig zum Sieden gebracht, und nach erfolgter Lösung wird mit Hilfe eines zylindrischen, graduierten Tropftrichters durch ein auf den Kolben aufgesetztes, etwa 75 cm langes Kühlrohr zu der lebhaft siedenden Lösung soviel einer Oxydationslösung aus 15 g kristallisierter Chromsäure, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 ccm in der Minute zugetropft, bis die anfangs grüne Lösung einen deutlich braunen Farbton zeigt.

Der Kolbeninhalt wird noch $\frac{1}{2}$ Stunde in lebhaftem Sieden erhalten, nach kurzer Luft- und Wasserkühlung $\frac{1}{4}$ Stunde mit Eis gekühlt, nach Verdünnen mit 400 ccm eiskaltem Wasser noch $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen, dann durch ein glattes Filter filtriert und mit eiskaltem Wasser, bis das Waschwasser farblos abläuft, darauf mit höchstens 200 ccm 1 % iger heißer Natronlauge nachgewaschen. Der Niederschlag wird noch feucht durch einen weit-halsigen Trichter mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt übergespült, mit 15 ccm klar filtrierter Reduktionslösung — 10 % ige Natronlauge, die 10 % Natriumhydrosulfit gelöst enthält — versetzt und wenige Minuten auf 60—80° (Wasserbad) erwärmt.

Die rote Lösung wird durch einen Goochtiegel mit Papierfilter abgesaugt, der mit einer Saugflasche von etwa 1 l Inhalt durch einen unter das Ansatzrohr tief genug reichenden Vorstoß verbunden ist, um so Verluste am Filtrat durch Verspritzen und Fortsaugen zu vermeiden. Zwischen Saugflasche und Saugpumpe ist, der Saugflasche möglichst nahe, eine Woulffsche Flasche eingeschaltet, in deren drittem Tubus sich zur Regelung des Vakuums ein Glashahn befindet.

Vor Beginn des Filtrierens wird die Saugflasche zum Vorwärmern mit wenig warmem Wasser beschickt, bei geöffnetem Hahn der Woulffschen Flasche die Saugpumpe schwach angestellt, der Goochtiegel mit warmer, 10 fach verdünnter Reduktionslösung gefüllt

und, ehe die Lösung vollkommen abgesaugt ist, wird mit der Filtration der Anthrahydrochinonlösung begonnen und zur Regelung der Filtrationsgeschwindigkeit der Glashahn teilweise oder ganz geschlossen.

Es ist darauf zu achten, daß der Goochtiegel während der Filtration nicht leer läuft, bevor der letzte Anteil der Anthrahydrochinonlösung in den Tiegel übergeführt, und der Erlenmeyerkolben und der Tiegel mit wenig warmer 10 fach verdünnter Reduktionslösung nachgespült ist.

Nach dem Ablauf wird die äußere Tiegelwandung mit der verdünnten Reduktionslösung in die Saugflasche abgespritzt und der etwa noch vorhandene Tiegelinhalt zur nochmaligen Reduktion in den Erlenmeyerkolben zurückgespült. Hierbei kann das Filter mit in den Erlenmeyerkolben gelangen und durch ein neues ersetzt werden. Die zweite Reduktion wird nach Zugabe von etwa 5 ccm der Reduktionslösung, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt und bis zum Ausbleiben der Rotfärbung wiederholt. Durch das noch warme Filtrat wird bis zur völligen Entfärbung staubfreie Luft durchgesaugt oder etwa 5 ccm konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt.

Das ausgeschiedene Anthrachinon wird in einer Porzellanfilterschale von etwa 7 cm Durchmesser mit gehärtetem Filter oder zweckmäßiger auf einer Jenenser Glasfilterschale Nr. 97 S 4/5—7 oder auf einem Glasfiltertiegel Nr. 2 G 3/5—7 abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, nach gutem Abtropfen auf 100° im Trockenschrank erhitzt, heiß in den Exsiccator gebracht, im Vakuum erkalten gelassen, zur Wägung gebracht und durch Multiplikation mit 0,8558 auf Anthracen umgerechnet.

Zeitdauer der Bestimmung 3— $3\frac{1}{2}$ Stunden.

Eingehende Untersuchungen ergaben, daß die Gesamtverluste sehr angenähert 1 % betragen, während sie bei der Höchster Anthracenprobe über doppelt so hoch ausfallen. Nähere Ausführungen über die in Betracht kommenden Fragen finden sich in der folgenden Abhandlung. Als Vorteile gegen die bisherige Standardmethode hebe ich nur folgende, allerdings ausschlaggebende Gesichtspunkte hervor: die größere Genauigkeit, die sehr beträchtliche Zeitersparnis, die wesentliche Verbilligung, die Erhaltung der Substanz.

Die Untersuchungen wurden im Laufe der letzten zwei Jahre im wissenschaftlichen Laboratorium der Rüterswerke in Erkner ausgeführt. Die Methode selbst wurde bereits von mir auf der letzten Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel vorgetragen⁷⁾.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern Dr. W. Eschenbach und Dr. P. Köppen-Kastrop für ihre ausgezeichnete Mitwirkung bei der Ausarbeitung dieser Methode auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. [A. 239.]

Die Grundlagen der Bestimmung des Anthracens nach der Rütersmethode.

Von J. SIELISCH, Berlin und P. KÖPPEN-KASTROP.

(Eingeg. 27. Aug. 1926.)

2. Mitteilung.

I. Oxydationsvorgang.

Gräbe und Liebermann¹⁾ betonen die „ungeheure Energie“, mit der das Anthrachinon der Einwirkung von Oxydationsmitteln widersteht, und schufen damit

⁷⁾ Z. ang. Ch. 39, 682 [1926].

¹⁾ A. Sppl. 7, 286.

die Grundlage, auf der sich die Höchster Methode aufbaut. So erklärt sich erstens der so überaus große Überschuß an Chromsäure bei dieser Methode, und zweitens die Vorschrift, das Oxydationsgemisch mit einem derartigen Überschuß an Oxydationsmitteln noch 2 Stunden im Sieden zu erhalten.

1 g Anthracen braucht bei der Oxydation zum Anthrachinon 1,2 g Chromsäure und würde durch etwa 8,1 g Chromsäure theoretisch zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Selbst in diesem Fall beträgt der Überschuß 7 g, er ist jedoch in Wirklichkeit wesentlich größer, da die Begleitkörper nur teilweise bis zu Wasser und Kohlensäure verbrannt und daneben Zwischenprodukte gebildet werden.

So wird verständlich, daß bei der Höchster Methode eine nicht unbeträchtliche Überoxydation des Anthrachinons stattfindet. Hinzu kommt noch, daß das Oxydationsgemisch bereits während des zweistündigen Zutropfens bald überschüssiger Chromsäure ausgesetzt ist.

Luck²⁾ stellt zwar jegliche Weiteroxydation in Abrede, da er bei der Weiterbehandlung von 0,447 g Anthrachinon mit der 3–4fachen Menge Chromsäure nur einen Verlust von 0,001 g findet. Er gibt aber anderseits einen Löslichkeitsverlust von 1% an, der unzweifelhaft zu hoch gegriffen ist, so daß er den bei ihm auftretenden Oxydationsverlust als solchen in seiner wahren Größe nicht erkannt, sondern zum großen Teil als Löslichkeitsverlust angesehen hat, da ja mit dem Oxydationsverlust auch gleichzeitig der Löslichkeitsverlust bestimmt wird. Auerbach³⁾ und die amerikanischen Autoren Rhodes, Nichols und Morse⁴⁾ haben ihrerseits Anthrachinon den Oxydationsbedingungen der Höchster Standardmethode unterworfen und den Oxydationsverlust bis über 5% ermittelt.

Daß in der Tat mit Steigerung der Oxydationsbedingungen die Anthrachinonverluste zunehmen, zeigen wir durch die Abnahme der Prozentgehalte, wie wir sie mit Reinanthracen erhielten:

Angewandte Chromsäure	Zeit des Erhitzen nach dem Zutropfen	Gefundener Gehalt
5 Gramm	1 Stunde	98,7 %
5 "	2 Stunden	98,4 %
10 "	1½ "	98,0 %
15 "	2 "	97,4 %

Der letzte Fall stellt aber die Bedingungen der Höchster Standardmethode dar. Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß bei dieser Methode infolge der Verwendung von 15 g Chromsäure = 25 ccm Oxydationslösung ein wesentlich ins Gewicht fallender Anteil des Anthrachinons verbrannt wird.

Unsere Versuche bezweckten daher, sowohl die Menge der Chromsäure als auch die Zeit des Zutropfens und Nachkochens möglichst auf das Mindestmaß herabzusetzen, und ergaben, daß Anthracen schnell und mit beträchtlich weniger Chromsäure als die Höchster Probe vorschreibt, vollständig in Anthrachinon übergeführt wird.

Bereits Post⁵⁾ und neuerdings auch Rhodes, Nichols und Morse⁶⁾ halten den großen Chromsäureüberschuß für verfehlt und schränken daher in ihren Modifikationen der Höchster Methode die Menge der Chromsäure ein, ohne jedoch auch die Zeit des Zutropfens und Nachkochens abzukürzen, die gleichfalls einen wesentlichen Anteil an der Überoxydation hat.

Bei der Rütgers-Methode konnte jedoch außer der Menge der Chromsäure auch die Zeit des Zutropfens und Nachkochens aus dem Grunde schon ganz beträchtlich abgekürzt werden, da es infolge der späteren Reduktion des Anthrachinons hier gar nicht so erforderlich ist, auch die Begleitkörper ihrerseits überhaupt oder völlig zu oxydieren. Erforderlich ist nur, daß das Anthracen seinerseits vollständig in Anthrachinon übergeführt wird, was sich jedoch infolge der leichten Angreifbarkeit

²⁾ B. 6, 1347 [1873].

³⁾ Das Anthracen und seine Derivate. 2. Aufl. (1880).

⁴⁾ Ind. and Eng. Chem. 17, 839; C. 1926, I, 180.

⁵⁾ Post's Chem. Techn. Analyse II, 1074 (3. Aufl.).

⁶⁾ l. c.

des Anthracens mit geringerem Aufwande mit Sicherheit erreichen läßt.

Vor allem kann die Menge der Oxydationslösung wesentlich verringert werden. Eine Verringerung derselben findet sich zuerst in der Fassung der Höchster Methode, wie sie Post mitteilt. Schon hier wird nur soviel der Oxydationslösung hinzutropft, bis „die Farbe der Reaktionsmasse einen deutlichen Überschuß zeigt“. In gleicher Weise bemessen dann auch neuerdings Rhodes, Nichols und Morse⁷⁾ die Menge der Oxydationslösung.

Von uns wurde die Berechtigung dieser Maßregel als durchaus zutreffend erprobt. Die notwendige Menge regelt sich von selbst, wenn nur so lange zutropft wird, bis das Oxydationsgemisch einen deutlichen braunen Farbton zeigt. Es hat sich ergeben, daß bei hochprozentigen Anthracenen (95% und darüber) 5 ccm ausreichen, bei rund 45%igem Anthracen etwa 15 ccm, bei geringer prozentigem steigend mehr, wie es das Auftreten des Farbtönes angibt. Keinesfalls ist es nötig, mehr als 20 ccm zur Anwendung zu bringen.

Was die Geschwindigkeit des Zutropfens anbelangt, so bringt ein zu schnelles Zugeben der kalten Oxydationslösung die Gefahr mit sich, daß, im besonderen bei hochprozentigem Anthracen, dieses vorübergehend zur Ausfällung gelangt, wodurch die Oxydation erschwert wird und nur durch größeren Zeitaufwand zu Ende gebracht werden könnte.

Es wurde festgestellt, daß die Chromsäurelösung mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 ccm in der Minute in allen Fällen zutropft werden darf.

Es ist zweckmäßig, das Oxydationsgemisch während des Zutropfens in so lebhaftem Sieden zu halten, daß die zutropfende Chromsäurelösung durch die im Kühlrohr aufsteigenden Essigsäuredämpfe vorgewärmt wird.

Bei der bereits oben erwähnten Einschränkung des Nachkochens konnte, wie zahlreiche Versuche lehrten, die Zeit bis auf eine halbe Stunde herabgesetzt werden.

Durch besondere Versuche wurde ermittelt, wie groß noch nach der Einschränkung des Oxydationsvorganges der Verlust durch Überoxydation ist. Derselbe wurde nach Abzug des Löslichkeitsverlustes in Höhe von 0,08% zu 0,8% bestimmt.

Als überflüssig hat sich weiter das in der Höchster Methode vorgeschriebene zwölfstündige Stehen des Oxydationsgemisches vor der Verdünnung mit Wasser erwiesen. Es genügt, den Kolben durch Luft und Wasser kurz soweit vorzukühlen, um ihn dann in Eiswasser stellen zu können und nach etwa viertelstündigem Stehen den Inhalt mit eiskaltem Wasser zu versetzen. Bei Verwendung von Pyrexglas kann die Kühlung mit Eiswasser unmittelbar erfolgen.

Man findet nunmehr sogar noch um ein Geringeres höhere Werte, als bei der zeitraubenden Behandlung nach der Höchster Vorschrift, was auch von den genannten amerikanischen Autoren bestätigt wird, da so die Löslichkeit des Anthrachinons in dem mit eiskaltem Wasser verdünnten Oxydationsgemisch noch merklich herabgesetzt wird.

Die Filtration des Oxydationsproduktes kann auch statt durch ein Papierfilter durch einen Jenenser Glasfiltertiegel geeigneter Porenweite (z. B. Nr. 2 G 3/5–7) erfolgen. In diesem Falle braucht der Niederschlag zu der späteren Reduktion nicht quantitativ aus dem Tiegel entfernt zu werden, da dieser dann wieder zur Filtration der reduzierten Lösung benutzt wird.

II. Reduktionsvorgang.

Nachdem so das Anthracen in Anthrachinon übergeführt ist und zusammen mit wechselnden Mengen seiner Begleitkörper bzw. deren Oxydationsprodukten vorliegt, gilt es, das Anthrachinon von letzteren zu trennen.

Das Höchster Verfahren benutzt hierzu die besondere Widerstandsfähigkeit des Anthrachinons gegen die Sulfurierung, indem es auf diesem Wege die organischen Begleitstoffe herausnimmt und das Anthrachinon, allerdings im Verein mit mechanischen Verunreinigungen, isoliert. Aus diesem Grunde muß das Anthrachinon, da es im Gange der Analyse niemals in filtrierbare Form übergeführt wird, zum Schluß fortsublimiert werden, um so den Gehalt an Aschebestandteilen feststellen zu können.

⁷⁾ l. c.

Das Anthrachinon geht somit als Substanz verloren und wird lediglich durch Differenzwägung bestimmt.

Als besonders nachteilig macht sich bei diesem Sulfurierungsverfahren geltend, daß das Sulfurierungsgemisch seinerseits abermals zwölf Stunden stehen muß, um durch langsame Wasseraufnahme in gut filtrierbare Form überzugehen. Es konnte erwartet werden, daß hier durch Verwendung von neuem, geeignetem Filtermaterial eine wesentliche Abkürzung des Verfahrens erreicht werden würde. Auf Anregung von F. Jacobsohn beschäftigten sich mit diesem Problem Prof. Dr. Eller und Fräulein Dr. Koch, Jena, und es gelang ihnen in der Tat, unter Verwendung der Jenenser Glasfiltertiegel, die Gesamtdauer der Bestimmung auf etwa 24 Stunden zu verringern. In konsequenter Verfolgung dieses Gesichtspunktes konnte von F. Jacobsohn⁸⁾ die Dauer schließlich auf einen Arbeitstag herabgesetzt werden.

Verwendet man jedoch, wie in der Rütgers-Methode, die leichte Reduzierbarkeit des Anthrachinons als Trennungsprinzip und nicht die Sulfurierung der Begleitstoffe, so gelingt die Herausarbeitung des Anthrachinons in der unverhältnismäßig kürzeren Zeit von etwa 15—20 Minuten, so daß die Gesamtdauer der Analyse nur 3—3½ Stunden beträgt.

Hierbei wird das Anthrachinon als Hydrochinon in Lösung gebracht und kann so seinerseits von den Begleitstoffen, also auch von den zufälligen mechanischen Verunreinigungen, abfiltriert werden.

Im Gegensatz zur Höchster Methode bleibt somit die Substanz erhalten und wird schließlich durch Rückoxydation als Reinantrachinon zur Wägung gebracht und kann somit zu jedweder Nachprüfung herangezogen werden.

Nach Gräbe und Liebermann⁹⁾ wird Anthrachinon beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge zu Anthrahydrochinon reduziert. Die leichte Oxydierbarkeit desselben wieder zu Anthrachinon bereits durch den Luftsauerstoff gestattet zwar nicht, das Hydrochinon mit einfachen Hilfsmitteln zu erfassen. Diese Erfassung ist aber überflüssig, da es nur darauf ankommt, dasselbe quantitativ zu filtrieren, was jedoch bei zwei- bis dreifacher Wiederholung der Reduktion glatt gelingt. Im Filtrat fällt es dann sofort wieder der Oxydation zum Anthrachinon anheim.

In der Tat konnte die Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge quantitativ durchgeführt werden, und man erhält bei der weiteren Aufarbeitung genaue Werte. Allerdings hat man hierbei scharf darauf zu achten, daß kein Zinkstaub mit ins Filtrat gelangt, was meist nur bei besonderer Sorgfalt gelingt. Wesentlich angenehmer und wirksamer ist jedoch die Verwendung von Natriumhydrosulfat als Reduktionsmittel¹⁰⁾, das infolge seiner Löslichkeit die Rückoxydation zum Anthrachinon noch vor und während der Filtration weitgehend verhindert.

Bei vorschriftsmäßiger Durchführung der Reduktion mit Natriumhydrosulfat gelingt die quantitative Erfassung des Anthrachinons mitunter durch nur einmalige, häufig durch zweimalige, Sicherheit durch dreimalige Reduktion. Die Reduktion mit Natriumhydrosulfat setzt bereits bei Zimmertemperatur ein, und die alkalische Suspension nimmt sofort die für das Anthrahydrochinon charakteristische, tiefrote Färbung an. Die Reduktion ist bei 60—80° in wenigen Minuten vollendet.

Wurde zur Filtration des Oxydationsproduktes, wie oben erwähnt, ein Jenenser Glasfiltertiegel verwandt, so genügt es, den Tiegelinhalt so vollständig wie möglich in den Reduktionskolben zu spülen, zumal dies quantitativ kaum gelingen kann. Es muß alsdann derselbe Tiegel zur Filtration des Reduktionsgemisches benutzt werden, damit die im Tiegel zurückgebliebenen Anthrachinonreste während der Filtration auch ihrerseits der Reduktion anheimfallen.

Das schließliche Ausbleiben der Rotfärbung bei wiederholter Reduktion zeigt mit unfehlbarer Sicherheit an, daß das Anthrachinon bereits völlig in Lösung gebracht ist.

Kochen ist bei dem Reduktionsvorgang durchaus zu vermeiden, da dann einerseits das Natriumhydrosulfat als bald der Selbstersetzung anheimfällt, anderseits aber auch eine geringe Weiterreduktion bis zum Anthranol einsetzen würde.

⁸⁾ Ch.-Ztg. 50, 545 [1926].

⁹⁾ A. 160, 127.

¹⁰⁾ Grandmougin, B. 39, 3563 [1906].

Man beachte, daß die alkalische Natriumhydrosulfatlösung in der Regel einen feinen, dunklen Niederschlag absetzt, von dem nach einigem Stehen klar abfiltriert werden kann. Bei der Empfindlichkeit des Natriumhydrosulfats gegen Luft bewahre man es in nicht zu großen Vorratsflaschen gut verschlossen auf, da sonst bald seine reduzierende Wirkung abnimmt. Die Lösungen sind nicht unbegrenzt haltbar. Im Bedarfsfalle erfolgt die Prüfung derselben auf ihren Wirkungsgrad hinreichend genau nach den bequemen Methoden von Rupp¹¹⁾, Brühns¹²⁾ oder Roth¹³⁾.

III. Rückoxydation und Wägung.

Sofort nach der Filtration beginnt in dem roten Filtrat unter dem Einfluß der Luft die Abscheidung des Anthrachinons. Zur völligen Ausfällung desselben leitet man durch das Filtrat Luft, die zuvor zur Entstaubung z. B. durch eine mit Wasser beschickte Jenenser Sinterglaswaschflasche geleitet ist, oder man füge zweckmäßig 5 ccm konz. Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu.

Nach Beendigung der Oxydation, die beim Luftdurchleiten in der Regel in 3—5 Minuten, bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd fast augenblicklich erfolgt, soll das Filtrat wasserklar sein. Eine etwa bleibende Gelbfärbung nach der Oxydation mit Luft, die bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd nicht auftritt, ist nur nach fehlerhaftem Arbeiten (unnötig lange Reduktion, oder gar Kochen bei Ausführung derselben) zu beobachten und erklärt sich durch die bei solch fehlerhaftem Arbeiten eintretende, weitergehende Reduktion eines geringen Anteils bis zum Anthranol¹⁴⁾. Im allgemeinen braucht jedoch selbst in solchem Falle die Bestimmung noch nicht verworfen zu werden, da auch dann durch Wasserstoffsuperoxyd schnell, in der Wärme fast augenblicklich, aber auch beim Luftdurchleiten nach geraumer Zeit Entfärbung und damit wieder vollständige Fällung eintritt, so daß das Ergebnis praktisch nicht beeinflußt wird. Diese Erscheinung tritt aber, wie bereits bemerkt, nur bei gröblichen Verstößen gegen die Analysenvorschrift auf.

Die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bietet neben der schnelleren Durchführbarkeit den Vorteil, daß infolge Ausbleibens jeder Schaumbildung die Filtration angenehmer und schneller vorstatten geht.

Die Filtration kann außer mit den in der Vorschrift genannten Filtergeräten natürlich auch mit einer gewöhnlichen Porzellannutsche von etwa 7 cm Durchmesser unter Verwendung eines gehärteten Filters erfolgen, jedoch muß dann nach dem Trocknen der Niederschlag verlustlos in ein gewogenes Wägeschälchen übergeführt werden, was jedoch leicht und quantitativ in üblicher Weise zu erzielen ist, zumal der Niederschlag beim Trocknen von selbst fast völlig vom Filter abspringt.

Die Reinigung der porösen Filtergeräte von anhaftendem Anthrachinon erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit warmer Natriumhydrosulfatlösung.

Was die Trocknung des Anthrachinons anbetrifft, so ist die Höchster Vorschrift, Trocknen bei 100°, zeitraubend. Die amerikanischen Autoren trocknen daher eine halbe Stunde bei 110°, was jedoch nach unseren Feststellungen mit merklichen Verlusten verbunden ist, während das angegebene Verfahren der Rütgers-Methode, Anwärmen auf 100° und Erkaltenlassen im Vakuum, in Kürze und ohne Sublimationsverluste zur Gewichtskonstanz führt.

IV. Verhalten der Begleitkörper.

Für die Genauigkeit des Verfahrens ist es erforderlich, daß sämtliche Begleitstoffe im Gange der Analyse beseitigt werden. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten aller Stoffe, die als Beimengungen des Rohanthracens bekannt geworden sind, untersucht. Vom Acenaphthen anfangend bis hinauf zum Chrysene wurden dieselben in Mengen wie sie im technischen Anthracen äußersten Falles vorkommen können, für sich allein, ebenso in Gemischen mit Anthracen, sowie auch ihre ersten Oxydationsstufen und schließlich auch die verschiedensten Fraktionen hochsiedender Kohlen-

¹¹⁾ Ch.-Ztg. 49, 42 [1925].

¹²⁾ Z. ang. Ch. 33, I, 92 [1920].

¹³⁾ Z. ang. Ch. 39, 64 [1926].

¹⁴⁾ Liebermann u. Gimbel, B. 20, 1854 [1887].

wasserstoffe dem Analysengang unterworfen. Das Schicksal der Begleitstoffe ist verschieden, doch werden sie sämtlich restlos, und zwar je nach ihrem chemischen Verhalten an verschiedenen Stellen des Analysenganges beseitigt. Zum Teil werden sie bereits bei der Oxydation völlig zu Wasser und Kohlensäure verbrannt, zum Teil in wasser- bzw. alkalilösliche Form übergeführt, wie z. B. Acenaphthen, Methylanthracen, Fluoranthen usw., zum Teil erleiden die ersten Oxydationsprodukte, wie Phenanthrenchinon und Verwandte, einerseits bei der Behandlung mit Alkali eine Umwandlung zu Glykolsäuren, anderseits werden sie auch zum Teil durch Reduktion in Hydrochinone übergeführt, die dann im Filtrat bei der Rückoxydation über die Chinone hinaus quantitativ bis zu den Carbonsäuren (Diphensäuren) oxydiert werden und in Lösung gehen.

V. Bestimmung des Anthrachinonverlustes.

Auch bei der Rüttersmethode war zu prüfen, ob und welche Verluste durch Löslichkeit, Überoxydation, Flüchtigkeit beim Trockenprozeß und schließlich noch auf rein mechanischem Wege auftreten. Verwandt wurde hierzu ein Reinaltarachinon, das mehrere Male den Analysengang passiert hatte und dann wiederholt aus Eisessig umkristallisiert war.

Was zunächst die Löslichkeit des Anthrachinons in dem mit Wasser verdünnten Oxydationsgemisch anbetrifft, so ist sie auch nach Luck¹⁵⁾ und Holland¹⁶⁾ so beträchtlich, daß sie nicht unberücksichtigt gelassen werden darf. Dementgegen behaupten zwar Rhodes, Nichols und Morse (l. c.), daß die Löslichkeit so gering sei, daß sie nur mit 0,017 % als Verlust in Rechnung zu stellen ist.

Wahrscheinlich haben genannte Autoren die Löslichkeit des Anthrachinons in verdünnter Essigsäure unter verschiedenen Bedingungen studiert. Wir hielten es für richtig, zur Prüfung der Löslichkeit ein Gemisch von Eisessig, Wasser, Chromsalz und Chromsäure zu verwenden, in Verhältnissen, wie sie im Analysengang der neuen Bestimmungsmethode auftreten. Vielfache, gut übereinstimmende Bestimmungen zeigten, daß die so gemessene Löslichkeit im Durchschnitt 0,08 % beträgt.

Es ist von vornherein klar, daß an dem Gesamtverlust des Anthrachinons neben Löslichkeit und Überoxydation (vgl. oben) auch Verluste rein mechanischer Natur beteiligt sein können, die einfach durch die notwendigen Operationen bedingt sind. Zwar behaupten Rhodes, Nichols und Morse, daß bei ihrem Arbeitsverfahren überhaupt keine praktisch ins Gewicht fallenden Verluste eintreten. Uns erschien eine restlos verlustlose Aufarbeitung von vornherein höchst unwahrscheinlich, und wir konnten unsererseits diese Behauptung nicht bestätigen. Stets fanden wir nach der amerikanischen Methode geringere Analysenwerte als nach der Rüttersmethode.

Wir prüften die mechanischen Verluste, indem wir unter Fortlassung des Oxydationsvorganges Reinaltarachinon dem Analysengang unterwarfen, und fanden stets eine Gewichtsabnahme von 0,3–0,35 %, worin allerdings auch der Löslichkeitsverlust enthalten ist. Zuzüglich des bereits erwähnten Oxydationsverlustes von 0,8% berechnet sich also aus den Einzelverlusten der Gesamtverlust zu rund 1,1%. Bei der Bestimmung desselben im Ganzen wurde von uns mit Reinaltarachinon, das dem gesamten Analysengang unterworfen wurde, ein Verlust von 1–1,2% gefunden. In bester Übereinstimmung hiermit zeigen die unten aufgeführten Analysen nach der Rüttersmethode, daß auch beim Reinaltaracnen im Durchschnitt ein Verlust von 1,15% auftritt.

Nach der amerikanischen Modifikation fanden wir die Verluste höher und am höchsten, und zwar über doppelt so hoch, als nach der alten Höchster Standardmethode. Der wahre Anthracengehalt liegt also in Wirklichkeit unter Berücksichtigung des Verlustes rund 1% (genauer 1,15%) höher als der nach der Rüttersmethode ermittelte Wert.

Zum Vergleich stellen wir die Ergebnisse, die wir nach den drei Methoden direkt ermittelt haben, zusammen, wobei sich weiter ergibt, daß die Parallelbestimmungen nach der Rütters-Vorschrift die beste Übereinstimmung zeigen.

¹⁵⁾ B. 6, 1348 [1873].

¹⁶⁾ Vgl. Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, I, 618.

	Höchster Methode	Amerik. Modifikation	Rüttersmethode
	%	%	%
Probe 1.	97,02, 97,2, 97,34	97,82, 97,83 97,91, 98,14	98,79, 98,78, 98,84 98,86, 98,87, 98,92
Probe 2.	43,8, 44,1		45,63, 45,76 45,80, 45,81
Probe 3.	14,3, 14,7		16,20, 16,22, 16,26

Der Gesamtverlust bei der Rüttersmethode beträgt also, wie Probe 1 (Reinaltarachinon) zeigt, stets sehr angenähert 1%.

Wir haben davon absehen müssen, das gesamte experimentelle Material, auf das wir unsere Ausführungen stützen, wegen seines großen Umfangs zu veröffentlichen. Die angeführten Zahlen stellen das Endergebnis vieler Versuchsreihen dar.

VI. Die gleichzeitige Bestimmung von Anthrachinon und Anthracen.

Es folgt ohne weiteres, daß das im Analysengang zur Erfassung des gebildeten Anthrachinons zur Anwendung gebrachte Reduktionsverfahren mit Natriumhydrosulfit auch zur direkten Gehaltsbestimmung technischer Anthrachinone benutzt werden kann. Derartige Versuche liegen bereits von Lewis¹⁷⁾, Nelson und Sensemann¹⁸⁾ vor. Lewis suchte die ursprünglich von Gräbe und Liebermann¹⁹⁾ angegebene, qualitative Anthrachinonprobe zur quantitativen Bestimmung auszugestalten, doch wird diese Methode selbst von Nelson und Sensemann als zu zeitraubend abgelehnt. Letztere gestalten die Methode nun so um, daß sie das gebildete Anthrahydrochinon mit Kaliumpermanganat titrieren. Sie verwenden hierzu eine komplizierte Spezialapparatur, mit der sie unter Luftabschluß im Vakuum, in der Wärme und unter Röhren wiederholt reduzieren, filtrieren, auswaschen, und schließlich titrieren. Abgesehen von diesen Umständlichkeiten ist es uns nie gelungen, nach dieser Methode auch nur einigermaßen brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Unser Verfahren gestattet dagegen, neben der genauen Anthrachinonbestimmung auch vorhandenes Anthracen bzw. andere Kohlenwasserstoffe gleichzeitig quantitativ zu bestimmen.

Die Probe des Anthrachinons, wiederum 1 g, wird genau wie oben angegeben der Reduktion unterworfen, nur wird hierbei stets das gleiche Filter verwendet und der zur Filtration benutzte Tiegel zuvor gewogen. Das Anthrachinon wird wie angegeben bestimmt, das Anthracen bleibt auf dem Tiegel, wird getrocknet und gewogen, nötigenfalls, wenn mechanische Verunreinigungen zu berücksichtigen sind, noch mit Benzol extrahiert und der Tiegel zurückgewogen.

VII. Schluß.

Schließlich sei noch auf die Fragen eingegangen, die Spiller in der Diskussion im Anschluß an den Vortrag des einen von uns auf der letzten Hauptversammlung des V. D. Ch. in Kiel²⁰⁾ anschnitt. Der Bemerkung, daß die wechselnden Mengen an Oxydationslösung, die je nach Bedarf zugetropft werden sollen, sozusagen eine Voranalyse notwendig machen, sei folgendes erwidert:

Keinesfalls macht die Abstufung der Oxydationslösung eine Voranalyse in irgendeiner Form notwendig, da sich die jeweils erforderliche Menge durch das Auftreten des braunen Farbtönes automatisch regelt. Die von uns für einzelne Anthracenqualitäten angegebenen Mengen an Oxydationslösung haben nur orientierenden Charakter, um unsere Arbeitsweise an einigen Beispielen zu erläutern.

Geraede die in der Höchster Anthracenprobe für Anthracene jeden Gehaltes gleichmäßig zur Anwendung gebrachten 25 ccm Oxydationslösung sind ein wesentlicher Grund für die Überoxydation des Anthrachinons und stellen einen besonderen Nachteil dieser Methode dar. So hat bereits Post²¹⁾ unter Beibehaltung der sonstigen Einzelheiten der Höchster Probe, gerade diesen und nur diesen Punkt geändert. Er sagt: „Obwohl ein Überschuß von Chromsäure nötig ist, verbraucht man

¹⁷⁾ Ind. and Eng. Chem. 10, 425.

¹⁸⁾ Ind. and Eng. Chem. 14, 956.

¹⁹⁾ A. 160, 126; A. 212, 65.

²⁰⁾ Z. ang. Ch. 39, 662 [1926].

²¹⁾ l. c.

selten die angegebene Menge; man läßt von der Oxydationsflüssigkeit solange zutropfen, bis die Farbe der Reaktionsmasse einen deutlichen Überschuß zeigt". In gleicher Weise und aus gleichem Grunde modifizierten dann auch neuerdings die amerikanischen Autoren, wie bereits ausgeführt, den Oxydationsvorgang.

Können auch so die Verluste nicht restlos vermieden werden, so werden jedoch bei der Rütgersmethode die in der Höchster Methode noch vorhandenen „vermeidbaren"

Verluste ausgeschaltet, was unter allen Umständen einen Vorteil darstellt.

Der letzte Punkt, daß zwar die Zeit verkürzt aber die Arbeit nicht verringert wird, ist wohl lediglich auf ein Mißverständnis zurückzuführen. Es wurde offenbar im Augenblick übersehen, daß bei der Rütgersmethode die Trocknung des Anthrachinons nach der Oxydation, die zeitraubende Sulfurierung und auch die Fortsublimation wegfallen, an deren Stelle nur der kurze Reduktionsvorgang tritt. [A. 240.]

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

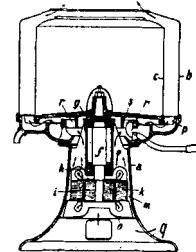
II. Apparate.

3. Elektrotechnik und Elektrochemie.

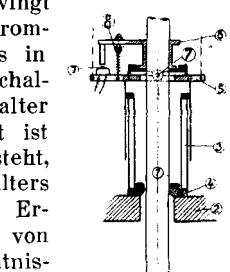
Alfred Mendel, Charlottenburg. **Kohlenkappe für galvanische Elemente**, dad. gek., daß die Kappe an ihrem einen Ende mit einer Krempe ausgestattet ist. — Die Kohlenkappe muß, damit sie nach dem Aufbringen auf den Kohlenstift unlösbar fest auf diesem sitzt, einen kleineren Innendurchmesser haben, als der Durchmesser des Kohlenstiftes ist, und hierdurch ist die Gefahr des Ausreißen der Kappe vom äußeren Rande her in hohem Maße gegeben. Dieser Übelstand wird beim Erfindungsgegenstand durch die besondere Ausbildung der Kappen mit Krempen vermieden, da die Beanspruchungen, die auf eine Dehnung bzw. auf ein Reißen des Materials hinwirken, von dem äußersten, hierfür am wenigsten widerstandsfähigen Rande auf die Stelle der Kappe verlegt werden, an der diese von ihrer zylindrischen Form in die Krempenform übergeht. Zeichn. (D. R. P. 421 915, Kl. 21 b, Gr. 3, vom 27. 1. 1924, ausg. 4. 6. 1926.) dn.

Dr. Philipp Ellinger, Heidelberg. **Verfahren zur Durchführung katalytischer Reaktionen**, dad. gek., daß man als Katalysatoren unedle Metalle oder deren Verbindungen verwendet, welche der Einwirkung von Hochfrequenzstrahlen, Röntgen- bzw. Radiumstrahlen, ausgesetzt werden. — Die an Stelle des ultravioletten Lichtes verwendeten Hochfrequenzstrahlen (Röntgen- und Radiumstrahlen) vermeiden den Nachteil der Absorbierbarkeit in dünnen Schichten, wie dies bei den Röntgenstrahlen der Fall ist, sie durchdringen gleichmäßig die in der Praxis zur Verwendung kommenden Katalysatoren und vermögen sie in dem Maße zu aktivieren, daß auch unedle Metalle und deren Verbindungen, die sonst relativ wenig katalytisch wirksam sind, eine beträchtlich gesteigerte Aktivität entfalten. Man kann dadurch mit wesentlich billigeren Katalysatoren arbeiten, erreicht den gewünschten Erfolg in kürzerer Zeit und erzielt bessere Ausbeute. Durch die starke Durchdringungsfähigkeit der verwendeten Strahlen ist die benötigte Strahlmenge gering und daher billig. Zeichn. (D. R. P. 423 542, Kl. 12 g, Gr. 2, vom 8. 12. 1922, ausg. 8. 1. 1926, vgl. Chem. Zentr. 1926 I 3618.) dn.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, und **Dr. Hans Edler**, Gelsenkirchen. **Sprühelektrodenanordnung für elektrische Gasreiniger**, 1. dad. gek., daß zur Verhütung des Schwingens der Sprühelektroden (5) ihre starren unteren Verbindungskanten (12) an Rahmen (8, 9, 10) festgelegt sind, die an den Hauptträgern (2) der Sprühelektroden hängen. — 2. dad. gek., daß die unteren starren Verbindungskanten (12) der Sprühelektroden (5) zwischen je zwei auf der Querleiste (10) der Rahmen angebrachten Anschlagschienen (11) hängen. — Bei der elektrischen Reinigung von Gasen und Dämpfen werden häufig die Sprühelektroden teils durch elektrische, teils durch mechanische Kräfte des Gasstromes in schwingende Bewegung versetzt. Das bedeutet einen großen Übelstand, weil hierbei periodisch der Abstand zwischen Sprüh- und Niederschlagselektrode vermindert wird, was jedesmal zu Überschlägen Anlaß geben kann. Nach der Erfindung sollen diese Übelstände dadurch vermieden werden, daß die Sprühelektroden am unteren Ende in geeigneter Weise mit Teilen eines starren Rahmens verbunden werden, die an den Hauptträgern der Sprühelektroden befestigt sind. (D. R. P. 428 928, Kl. 12 e, Gr. 2, vom 9. 2. 1923, ausg. 15. 5. 1926.) dn.



(D. R. P. 429 328, Kl. 82 b, Gr. 11, vom 16. 2. 1924, ausg. 21. 5. 1926.) dn.



Deutsche Maschinenfabrik A.-G., Duisburg. **Vorrichtung zum Abschalten des Betriebsstromes von Elektroschmelzöfen bei Elektrodenbruch**, 1. dad. gek., daß die Elektrode pendelnd aufgehängt ist, derart, daß sie infolge ihrer Lagerung oder Feder- bzw. Gewichtswirkung od. dgl. bei eintretendem Bruch außerhalb des Ofenmauerwerkes ausschwingt und mit Hilfe dieser Bewegung einen Stromkreis beeinflußt, der dadurch seinerseits in bekannter Weise den Betriebsstrom abschaltet. — 2. dad. gek., daß der Elektrodenhalter (um die Achse 7) pendelnd angeordnet ist und unter dem Einfluß einer Feder (8) steht, die die Ausschwingung des Elektrodenhalters bei Elektrodenbruch hervorruft. — Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Elektroden von Elektroschmelzöfen im Betriebe verhältnismäßig häufig abbrechen. Erfolgt dieses Abbrechen außerhalb der Mauerung des Ofens, wo in der Regel die Elektrode von Kühlvorrichtungen umgeben ist, so tritt Kurzschluß ein. Zum Schutz gegen einen solchen Kurzschluß hat man bisher die Elektrodenkühlmantel mit nicht leitender Auskleidung versehen, z. B. in der Form eines Kohlenrohres, das in den Mantel eingebracht und durch das die Elektrode hindurchgeführt wurde. Diese Isolierung wird durch die vorliegende Erfindung überflüssig gemacht. (D. R. P. 430 177, Kl. 21 h, Gr. 23, vom 19. 9. 1925, ausg. 11. 6. 1926.) dn.

Rudolf Bayer, Frankfurt a. M. **Verfahren zum Schutze von Metallflächen gegen Ablagerungen durch Hindurchleiten von schwachem Gleichstrom durch die zu schützenden Metallflächen selbst ohne Zuhilfenahme besonderer Elektroden**, 1. dad. gek., daß mit Stromimpulsen gearbeitet wird, die durch abwechsel-