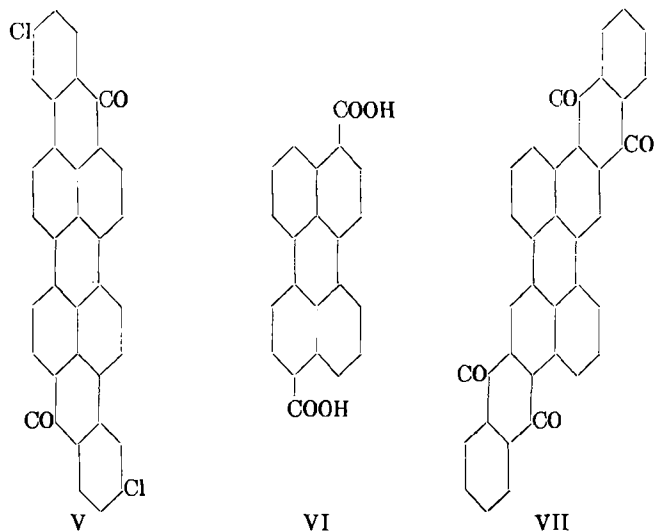


den entsprechenden Chinonen. Dibenzoylperylene läßt sich zu i-Violanthron (V ohne Cl) kondensieren. — 3,9-Di-p-Cl-benzoyl-4,10-dichlorperylene gibt mit KOH Dichlor-i-violanthron V. — Durch Umsetzung der entsprechenden Halogenderivate des Perylens mit CuCN und Verseifung des Dinitrils entsteht 3,9-Perylen-dicarbonsäure VI. Verbacken des Perylens mit Phthal-säureanhydrid und  $\text{AlCl}_3$  liefert Perylenmono- und diphthaloxylsäure sowie Diphthaloylperylene VII<sup>353</sup>). —

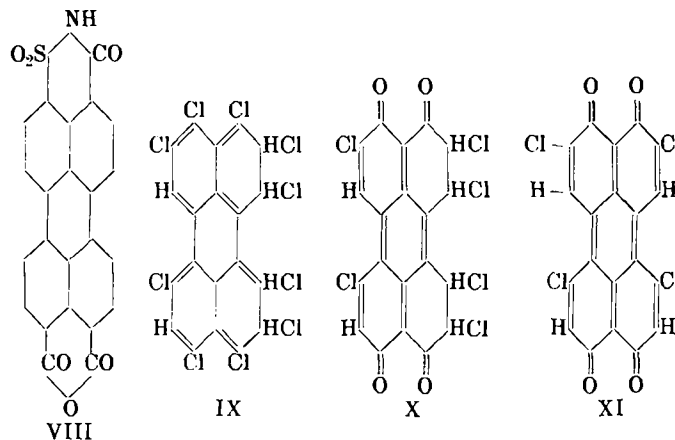


A. Zinke und A. Pongratz<sup>354</sup>) erhalten bei dem Versuch, chloriertes Perylen zu entchlören, ein Ge-

<sup>353</sup>) Monatsh. Chem. 48, 585, 593.

<sup>354</sup>) Ebenda 48, 639, 741; 50, 77, 87.

misch von Perylen und 3,9-Dichlorperylene. Daher wird das Ausgangsmaterial,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ , für ein Gemisch aus acht- und zehnfach chloriertem Perylen gehalten. Bei der Bromierung von Perylen entsteht ein Gemenge von 3,9- und 3,10-Dibromperylene, deren Mutterlaugen bei der Cyanisierung ein Gemisch von Di- und Tricyanperylene liefern. Bei Einwirkung von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf das Trinitril bildet sich VIII, das Perylen-3-anhydrocarbonsäure-4-sulfimid-9,10-dicarbonsäureanhydrid. Über die Cyanisierung der 4,10-Diacyl- bzw. 4,10-diaroyl-3,9-dihalogenperylene vgl. Original. Bei der Chlorierung von Perylen bildet sich unter bestimmten Bedingungen Dekachlortetrahydroperylene IX, aus dem nach Abspaltung von  $\text{HCl}$  X hervorgeht. X kann weiter in XI übergeführt werden.



[A. 33.]

## Eine Methode zur Reinigung von Spektralkohle.

Von Dr. G. HEYNE,

Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Osram-Konzern, Berlin.

(Eingeg. 23. Juni 1930.)

Soll eine Substanz nach den Methoden der Emissions-spektralanalyse untersucht werden und liegt sie nicht als kompaktes Stück, sondern als Pulver, Feilspäne oder als Lösung vor, so muß sie auf einem Träger zur Untersuchung gebracht werden. Dazu wird mit Vorteil reinsten Graphit oder Bogenlampenkohle verwendet. Eine solche Trägersubstanz ist in vielen Fällen genügend rein, zumal wenn man seltene Elemente sucht; doch erscheinen immer die Linien der am häufigsten vorkommenden Elemente Al, Ca, Fe, Mg und Si, die bei manchen Untersuchungen stören.

Eine Reinigung auf chemischem nassen Wege durch langes Behandeln mit Flußsäure und Salzsäure, wie sie vielfach ausgeführt wird, kann nur die Menge der Verunreinigungen mehr oder weniger vermindern, sie aber kaum ganz entfernen, weil die Säuren meist selbst nicht frei von den oben genannten Metallen sind oder diese aus den Gefäßwandungen herauslösen und so auf die Kohle übertragen. Außerdem ist die lange Behandlungszeit unbequem und kann die Gefahr vergrößern, daß durch den Staub der Luft neue Verunreinigungen dazu kommen.

Von dergleichen Fehlern frei ist eine Reinigung, bei der die Kohle mit keinen anderen verunreinigten Stoffen in Berührung kommt. Glüht man die Kohle in einem indifferenten Gasstrom bei Temperaturen von 2500° oder höher aus, so verflüchtigt sich Eisen und Aluminium völlig, Silicium je nach der Glüh-temperatur weitgehend oder völlig, Calcium und Magnesium zum größten Teile.

Die Glühungen können praktisch auf zweierlei Weise durchgeführt werden:

1. im Kohlerohrfen,
2. durch direkten Stromdurchgang.

Nach der ersten Methode werden die zu behandelnden Kohlen als Bündel in einem vorher schon hoch ausgeglühten Kohlerohr auf 2500° oder höher erhitzt, während gleichzeitig ein Gasgemisch von Stickstoff und Wasserstoff (4 : 1) durch das Kohlerohr geleitet wird. Es genügt, die Temperatur etwa eine halbe Stunde auf der genannten Höhe zu halten.

Nach der zweiten Methode spannt man einen einzelnen Kohlestab zwischen Kohlebacken ein und erhitzt ihn durch Stromdurchgang auf die angegebene Temperatur. Er steht dabei in einer Glocke, durch welche Stickstoff-Wasserstoffgemisch geleitet wird. Es genügt eine Glühdauer von 5—10 Minuten. Da man auf diese Weise verhältnismäßig leicht auf Temperaturen von 3000° kommen kann, erreicht man so besonders reine Kohlen. Doch ist dieser Weg zur Bewältigung einigermaßen größerer Mengen von Kohlestäben umständlich.

Beide Methoden hatten den gewünschten Erfolg. Sämtliche Eisenlinien, z. B. die Gruppen um 2400 Å, 2600 Å und 2739,6—2755,7 Å verschwanden völlig, desgleichen die Aluminiumlinien 2631,6 Å, 3092,7 Å, 3092,9 Å<sup>1)</sup> und 3961,5 Å. Von den Siliciumlinien waren

<sup>1)</sup> In dem benutzten Zeiss-Spektrographen für Chemiker, Plattengröße 13×18 cm, erschienen die Linien 3092,7 und 3092,9 Å als eine Linie.

von der Gruppe 2506,9—2528,5 Å nach dem Ausglühen auf 2500° alle Linien bis auf die stärkste bei 2516,1 Å verschwunden, bei 3000° verschwand auch diese, desgleichen die sehr starke Siliciumlinie außerhalb der genannten Gruppe 2881,6 Å. Vom Magnesium blieben nur noch die äußerst empfindlichen Linien 2795,5 und 2802,7 Å, waren aber stark geschwächt, während alle weniger empfindlichen Linien verschwanden. Die Calciumlinien waren gleichfalls stark geschwächt.

Ebenso wurde ein Kohlestück untersucht, das bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt worden war. Es wurde aus einem Klotze herausgeschnitten, der zur Schmelzpunktsbestimmung von Kohlenstoff nach der Bohrlochmethode gedient hatte<sup>2)</sup>. Es enthielt etwa ebenso wenig der häufig vorkommenden Metalle, wie ein einzeln auf 3000° erhitztes Kohlestäbchen.

Eine Anzahl feiner Linien sind indessen kaum zum Verschwinden zu bringen. Sie fallen zusammen mit den letzten Linien von Titan, Vanadin und Bor. Bekannt ist, daß deren Carbide sehr schwer schmelzbar und verdampfbar sind, und daß diese Elemente in der Asche von Steinkohlen gefunden werden. Die Verunreinigungen treten aber nicht regelmäßig auf, sondern es treten in verschiedenen Kohlesorten die einen oder die anderen deutlicher hervor. So besteht die Möglichkeit,

<sup>2)</sup> H. Alterthum, W. Fehse u. M. Pirani, Ztschr. Elektrochem. 1925, 31, 313—316. H. Alterthum, Ztschr. techn. Physik 1925, 6, 540—544. Vor einem der Verf. zu den Spektralversuchen in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

für spezielle Zwecke die Kohlen so auszusuchen, daß die störende Verunreinigung darin nicht vorhanden ist, oder die Kohlen von vornherein aus einem Ausgangsprodukte herzustellen, das frei von Titan, Vanadin und Bor ist.

Die Ergebnisse der Spektralaufnahmen an 5 Spektralkohleproben seien hier noch in Form einer kurzen Tabelle zusammengestellt. Es bedeutet darin, daß ein Element durch seine letzten Linien ++ deutlich, + schwach, — nicht nachweisbar ist.

Tabelle:

Element	Spektral- kohlestäbch. Ø 5 mm nicht behandelt	Spektral- kohlestäbch. Ø 5 mm im Kohlerohre bei 2500° ausgeglüht	Spektral- kohlestäbch. durch Strom- durchgang auf 3000° erhitzt	Graphitblock vom Schmelzversuche	
				Kalte Stelle	Heiße Stelle
Fe	++	—	—	++	—
Al	++	—	—	++	—
Si	++	+	—	++	—
Mg	++	+	+	++	+
Ca	++	++	+	++	+
B	+	+	—	+	—
Ti	—*)	++*)	—	++	++
V	—*)	++*)	—	++	—

\*) Spektralkohlestäbchen entstammen nicht der gleichen Lieferung.

Der Aschegehalt wurde in einigen Proben bestimmt, die bei 2500° im Kohlerohre ausgeglüht waren. Er betrug höchstens einige hundertstel Prozent. [A. 70.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Potentiometrische Bestimmung von Säuren und Basen.

Von Prof. Dr. FRIEDRICH L. HAHN,

Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 8. Mai 1930.)

Vor einiger Zeit hat G. Jander in dieser Zeitschrift ein ausgezeichnetes Beispiel der Leitfähigkeitstiteration, die Bestimmung von Sulfat mittels Bariumacetat, beschrieben<sup>1)</sup>; er gibt auch eine anschauliche Vergleichung der besonderen Anwendbarkeit von Leitfähigkeits- oder potentiometrischer Titrierung. Hinsichtlich der Endpunktsbestimmung bei der potentiometrischen Analyse aber enthält diese Vergleichung neben überwiegend Richtigem einige unzutreffende Angaben<sup>2)</sup>; sie sind geeignet, Unerfahrene von der Beschäftigung mit diesen wertvollen und längst nicht mehr umständlichen Verfahren abzuschrecken und sollen deshalb hier richtiggestellt werden; zugleich seien einige neuere Erfahrungen angeführt, die für die rasche und einfache Durchführbarkeit der Analysen, also ganz besonders für die Zwecke der Technik, von Bedeutung sind.

Nach Jander „können Ammoniak bzw. Ammonsalze wegen der dabei eintretenden Vergiftung der platinieren Platinenelektrode potentiometrisch nicht direkt titriert werden“. Es liegt nicht der geringste Grund vor, diese Messung an der unhandlichen Wasserstoffelektrode durchzuführen; sie gelingt mühelos an der Chindrydron- oder der Antimonelektrode. Es ist aber

nicht einmal zutreffend, daß die Wasserstoffelektrode hier versagt<sup>3)</sup>.

„Ferner sind schwache Säuren (z. B. Borsäure) und Phenole potentiometrisch schlecht oder nicht mehr titrierbar.“ — Das stimmt nicht: 5 Titrierungen ergaben für je 10 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -Phenol einen Verbrauch von 9,10 — 9,15 — 9,21 cm<sup>3</sup> NaOH als kleinsten, Mittel- und größten Wert<sup>4)</sup>; genauer ist wohl auch die Leitfähigkeitstiteration nicht.

Pyridin, als Beispiel einer sehr schwachen Base: 10 cm<sup>3</sup> brauchten 10,1925 ± 0,0010 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -HCl im Mittel von 21 Messungen; 10,186 und 10,200 cm<sup>3</sup> waren die äußersten Werte.

Diese Messungen zeigen die außerordentliche Genauigkeit, deren die potentiometrische Analyse fähig ist; allerdings stand für sie eine ganz besonders empfindliche Kompensationseinrichtung zur Verfügung. Die im allgemeinen erforderliche und übliche Analysengenauigkeit aber kann — das muß ausdrücklich betont werden — in einfachster Weise und in kürzester Zeit mit

<sup>3)</sup> Sechs Messungen einer Ammoniaklösung mit  $\frac{n}{10}$ -HCl ergaben für sie folgende Faktoren:  
0,1365 0,1350 0,1368 0,1357 0,1358 0,1357 normal.  
Mittel: 0,1359 ± 0,0003.

<sup>4)</sup> a) F. Hahn u. R. Klockmann, Ztschr. physikal. Chem. 146, 373, 383 [1930]. Zur Theorie der Endpunktsbestimmung und wegen der Durchführung der Interpolation vergleiche man: b) Hahn, Frommer u. Schulze, ebenda 133, 390 [1928]. c) Hahn, Ztschr. analyt. Chem. 76, 146 [1929].

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 1037 [1929].

<sup>2)</sup> Ich habe Herrn Jander schon bei seinem Vortrag in Breslau auf das Versehen aufmerksam gemacht.