

Abb. 3. Synthet. Mastix

mit sehr grobem Kalksteinmehl

mit Kalksteinmehl (50er Maschensieb)

Zum Vergleich zeigt Abb. 4 einen 22%igen Naturasphaltmastix, wie er von der Deutschen Reichsbahn für Brückenabdichtungen vorgeschrieben ist.

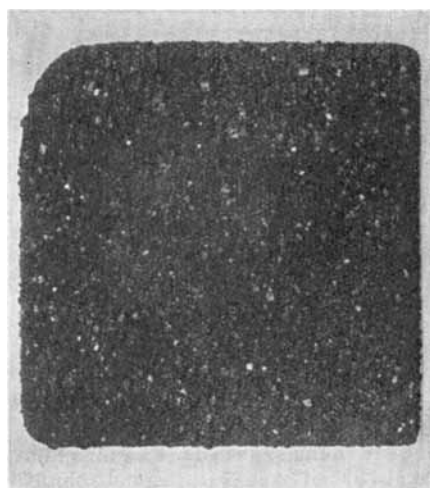


Abb. 4. Naturasphaltmastix

delsüßliches Kalksteinmehl zugesetzt. Im für die Kurzprüfung ungünstigeren Fall, also bei der Verwendung von Füllermehl zur Herstellung von Gußasphalt, haben wir immer noch durchschnittlich mindestens 10 % Kalkmehl, das nicht durch das 200er Maschensieb geht. Wie die praktische Nachprüfung zeigte, erzielt man auch in diesem Falle mit der neuen Kurzprüfung noch eindeutige Ergebnisse. Zu diesem Zweck hatten wir uns von verschiedenen Firmen zahlreiche Muster von synthetischem Gußasphalt besorgt, dessen Füllermaterial aus-

Ganz einfach liegen die Verhältnisse in der Praxis, wie wir sogleich sehen werden. Das am häufigsten als Füllmaterial für synthetischen Gußasphalt verwendete Kalksteinmehl, das billige mittlere Kalksteinmehl, enthält 45—50% Füller. Im selbener verarbeiteten Füllermehl sind 75—80% Füller enthalten. Bei der Herstellung von synthetischem Gußasphalt werden normalerweise 40—50% han-

schließlich aus Kalksteinmehl in zementfeiner Mahlung bestand. Mit der Zunahme der größeren Anteile des Kalksteinmehles, also der Verwendung der billigeren, nicht sehr fein gemahlenden Mehle, lassen sich synthetische Asphaltmassen noch besser erkennen.

Andere durch Schwefelsäure nicht angreifbare Gesteinsmehle sind noch leichter nachweisbar. Die daraus hergestellten Asphaltmassen werden auch bei stundenlanger Lagerung in 32%iger Schwefelsäure nicht verändert. Daran ist also das Vorliegen von synthetischen Asphaltmassen einfach zu erkennen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde erstmalig experimentell nachgewiesen, daß in Naturasphaltnmassen die Kalksteinteilchen völlig von Bitumen durchtränkt sind, während in synthetischen Bitumen-Kalksteinmehl-Mischungen die Kalksteinkörner nur von Bitumen umhüllt sind.

2. Aus dieser Beobachtung wurde eine neue Kurzprüfung zur Unterscheidung von Naturasphaltnmassen und synthetischen Asphaltmassen entwickelt. Durch 32%ige Schwefelsäure werden die Mineralteile der Asphaltmassen freigelegt. Man findet in Naturasphaltnmassen braune, völlig von Bitumen durchtränkte Naturasphaltrohmehlkörner, während bei synthetischem Asphalt rein weiße, von einer Gipschicht überzogene Kalksteinkörner erscheinen.

Calciumcarbonatfreie, säurefeste Bitumen-Mineralmasse-Mischungen werden von der 32%igen Schwefelsäure nicht angegriffen und kennzeichnen sich schon hierdurch als synthetische Asphaltmassen.

Eine Vorprüfung durch Freilegen des Kornes der Asphaltproben mittels Schmirgelpapier kann die Versuchsdauer wesentlich abkürzen. Die Vorprüfung erleichtert auch das Erkennen von Mischungen aus Naturasphalt- und synthetischen Asphaltmassen.

3. Die neue Kurzprüfung erhält eine erhöhte Bedeutung im Hinblick auf die „Anordnung Nr. 17 der Überwachungsstelle für Mineralöl über die Verwendung von deutschem Naturasphaltgesteinsmehl“ und die von der Deutschen Reichsbahn für Brückenisolierungen vorgeschriebene Verarbeitung von deutschem Naturasphaltnastix. Es ist jetzt ohne weiteres möglich, rasch und einwandfrei Verfälschungen der Naturasphaltnastixmassen im Sinne der genannten Verordnungen nachzuweisen. [A. 94.]

Zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen nach ter Meulen

Von Dozent Dr. W. THEILACKER und cand. chem. E. GESSNER, Chem. Institut der Universität Tübingen

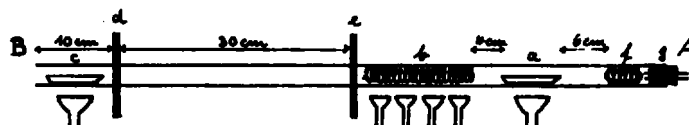
Eingeg. 2. November 1938

Eine elegante und überaus einfache Halbmikro-Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen hat *H. ter Meulen*¹⁾ angegeben, die auf dem Prinzip der katalytischen Hydrierung aufgebaut ist. Man erhitzt die Substanz in einem mit Ammoniak beladenen Wasserstoffstrom und leitet die mit Wasserstoff und Ammoniak gemischten Dämpfe über einen Nickelkontakt; es bildet sich auf diese Weise Halogenwasserstoff bzw. Ammoniumhalogenid, das sich in den kälteren Zonen des Reaktionsraumes niederschlägt. Die von *ter Meulen* angegebene Apparatur wurde von uns beibehalten und nur geringfügig abgeändert (s. Abb.).

Anstatt eines 65 cm langen Quarzglasrohres von 1 cm Dmr. verwenden wir ein 80 cm langes Supramaxrohr von gleichem Durchmesser, das bei schonender Behandlung 30 Bestimmungen ohne weiteres aushält. a und c sind 7,5 cm lange Porzellanschiffchen,

¹) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 698 [1928].

a enthält die Substanz (etwa 0,05 g), c ungefähr 0,2 g Bariumcarbonat^{*)}, das mit u. U. entweichenden Ammoniumhalogeniddämpfen unter Bildung von Bariumchlorid reagiert. b ist eine 12—14 cm lange Spirale aus 2 mm dickem Nickeldraht, f ein 5 cm langes Stück Glasstab (7—8 mm dick), das eine Spirale aus 1 mm dickem Nickeldraht trägt. Letztere Vorrichtung dient lediglich zur Verringerung des Rohrquerschnitts und Erhöhung der Strömungs-



geschwindigkeit an dieser Stelle, dadurch wird ein Zurückdestillieren oder -sublimieren der Substanz bis zu dem Korkstopfen g vermieden. d und e sind Schirme aus Asbestplatte, in dem zwischen ihnen befindlichen kalten Rohrteil schlägt sich das Ammoniumhalogenid nieder. Die in der Abbildung angegebenen Maße geben die ungefähre Lage der einzelnen Teile gegeneinander an.

²⁾ Bariumcarbonat gefällt „Kahlbaum“ zur Analyse.

Der Wasserstoff (aus der Bombe) geht der Reihe nach durch 3 Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung, Silbernitratlösung und konz. Ammoniak und tritt dann in das Rohr bei A ein. Nachdem das Rohr luftfrei ist, wird der Wasserstoffstrom auf 1—2 Blasen in der Sekunde eingestellt. Man erhitzt zunächst b zu mittlerer und c zu beginnender Rotglut und dann das Rohr von f aus langsam gegen a und zuletzt bis b, und zwar so, daß die Hydrierung nach 20—30 min zu Ende ist. Man erhitzt dann noch zweimal das Rohr von f bis b zu schwacher Rotglut, um die letzten Substanzreste überzutreiben, löscht alle Flammen, stellt den Wasserstoffstrom ab und läßt abkühlen. Nach Entfernung des Stopfens g werden f, a und b mit einem Hähchen bei A herausgeholt und d und e entfernt, dann wird der Rohrinhalt von A nach B mitsamt dem Schiffchen c in ein Becherglas gespült. Man säuert mit Essigsäure an, kocht 1 min, um den gebildeten Cyanwasserstoff zu vertreiben, macht salpetersauer und kann nun das Halogen sofort nach Volhard mit $\frac{1}{10}$ oder besser mit $\frac{1}{100}$ Silbernitrat- und Ammoniumrhodanidlösung titrimetrisch bestimmen. Als Indicator wird eine Lösung von Ferriammoniumnitrat verwendet, die man durch Fällen einer kochenden Ferriammoniumsulfatlösung mit einem kleinen Überschuß von Bariumnitrat und Abfiltrieren des Bariumsulfats in der Hitze erhält. Will man den Halogengehalt gravimetrisch bestimmen, so ist die salpetersaure Lösung vor der Fällung zu filtrieren; diese Methode ist bei Anwesenheit von Jod vorzuziehen, da in diesem Falle die titrimetrische Bestimmung zu ungenau wird.

Wir haben die Methode in den letzten Jahren häufig angewandt und in der Regel ausgezeichnete Ergebnisse bekommen, in einzelnen Fällen wurden jedoch zu niedrige und stark schwankende Werte erhalten. Es handelte sich dabei stets um Substanzen, die sehr stark verkohlten, so daß das Substanzschiffchen nach der Analyse mit Kohle gefüllt war. Als Beispiel seien die Analysendaten für zwei hochchlorierte Benzidine angeführt:

Hexachlorbenzidin (Fp. 180—181°).

Ber. Cl 54,44 %.
Gef. Cl 51,53; 54,02; 52,50; 54,54; 52,46; 51,98; 52,85 %.

Oktochlorbenzidin (Fp. 241°).

Ber. Cl 61,70 %.

Gef. Cl 59,90; 60,51; 59,10; 59,36; 60,95; 60,28; 60,32 %.

Auffallend ist, daß im ersten Fall zwei zufriedenstellende Werte erhalten wurden, während alle anderen viel zu niedrig liegen. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die gebildete Kohle geringe Mengen Substanz einschließen und so dem Angriff des Wasserstoffs entziehen kann. Um dies zu vermeiden, sind wir so vorgegangen, daß wir den Katalysator bereits im Schiffchen mit der Substanz in Berührung brachten. Zu diesem Zweck wurde der im Schiffchen abgewogenen Substanz 0,1—0,15 g halogenfreies Nickelformiat*) zugesetzt und das Ganze mit einem Stückchen Nickeldraht, das dann im Schiffchen verbleibt, vermischt. Die Hydrierung erfolgt mit diesem Zusatz viel glatter, die Kohlebildung tritt stark zurück, und man erhält zufriedenstellende Analysenwerte:

Hexachlorbenzidin (Fp. 180—181°).

Ber. Cl 54,44 %. Gef. Cl 54,24; 54,20 %.

Oktochlorbenzidin (Fp. 241°).

Ber. Cl 61,70 %. Gef. Cl 61,37; 61,83 %.

Daß das angewandte Nickelformiat praktisch halogenfrei war, zeigt eine Kontrollbestimmung mit und ohne Zusatz von Nickelformiat:

5-Chlor-2-aminophenol.

Ber. Cl 24,71 %. Gef. Cl 24,62 % (ohne); 24,70 % (mit).

Wenn auch ein Zusatz von Nickelformiat zur Substanz nur in hartnäckigen Fällen notwendig ist, so empfiehlt es sich doch, ihn im Interesse eines glatteren Verlaufs der Hydrierung stets vorzunehmen. An der Einfachheit der Apparatur und der Ausführung der Analyse, die die Methode vor anderen auszeichnet, wird dadurch nichts geändert.

[A. 97.]

*) Nickelformiat purissimum von Schuchardt, Görlitz.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Tagung am 28.—29. August 1938 in Chur.

L. Chardonnens, J. Venetz u. P. Heinrich, Freiburg:
„Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe.“

In 3-Nitro-4-methyl-diphenylsulfon I, 2-Methyl-5-nitro-diphenylsulfon II und 3,3'-Dinitro-4,4'-dimethyl-diphenylsulfon III sind die Methylgruppen reaktionsfähig. Diese Sulfone lassen sich nämlich mit aromatischen Aldehyden in Gegenwart von Piperidin kondensieren. Es wurden mit 60—80%igen Ausbeuten die folgenden Kondensationsprodukte erhalten: aus I mit Benzaldehyd das 3-Nitro-4-styryl-diphenylsulfon, mit p-Dimethylaminobenzaldehyd das 3-Nitro-4-(p-dimethylaminostyryl)-diphenylsulfon und mit Anisaldehyd das 3-Nitro-4-(p-methoxystyryl)-diphenylsulfon; aus II mit Benzaldehyd das 2-Styryl-5-nitro-diphenylsulfon und aus III mit Benzaldehyd das 3,3'-Dinitro-4,4'-distyryl-diphenylsulfon. Die drei genannten Sulfone I, II, III lassen sich ebenfalls in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Na_2CO_3 mit p-Nitrosodimethylanilin zu den entsprechenden Azomethinen kondensieren. Das 2,4-Di-(benzolsulfonyl)-toluol aber konnte weder mit aromatischen Aldehyden noch mit p-Nitrosodimethylanilin kondensiert werden. Die erhaltenen Azomethine ergaben durch Hydrolyse mit Salzsäure die Aldehyde: das 3-Nitro-4-formyl-diphenylsulfon IV, das 2-Formyl-5-nitro-diphenylsulfon und das 3,3'-Dinitro-4,4'-diformyl-diphenylsulfon, welche durch ihre Phenylhydrazone bzw. Semicarbazone charakterisiert wurden. Der Aldehyd IV liefert mit Aceton und Alkali das 6,6'-Di-(benzolsulfonyl)-indigo; der Farbstoff ist grünlich-blau, seine Küpe ist rotviolett.

In dem 3-Nitro-4-methyl-azobenzol ist die Methylgruppe auch reaktionsfähig. Der Körper

läßt sich nach der üblichen Methode mit p-Nitrosodimethylanilin kondensieren; durch Chromatographie auf Al_2O_3 der benzolischen Lösung des rohen Reaktionsproduktes erhält man, neben viel unverändertem Ausgangsmaterial, das erwartete Azomethin und das entsprechende Nitron. Die Bildung eines Nitrons bei dieser Kondensation hat ihr Analogon in den Untersuchungen von Schönberg u. Michaelis, Bergmann, Pfeiffer u. a., die ebenfalls Nitrone bei den Kondensationen von aktive Methylgruppen enthaltenden Verbindungen mit Nitrosokörpern erhielten.

Fr. Fichter, Basel: „Neue organisch-elektrochemische Untersuchungen.“

1. Bouveault hat bei der Elektrolyse von saurem Bernsteinsäureester neben dem normalen Elektrolysenprodukt Adipinsäureester einen höher siedenden Ester erhalten von der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$ als Ergebnis einer weiter fortgeschrittenen Oxydation nach $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Nacharbeiten seiner Angaben fanden wir denselben Ester, dessen Verseifung aber keine kristallisierte Säure ergab. Dafür konnte A. Maritz beim Fraktionieren des Esters Kristalle isolieren, die sich als Trimesinsäureester $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$ herausstellten, bei dessen Bildung offenbar eine noch viel weiter getriebene Oxydation eingetreten ist, nach $3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 6\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8 + 3\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Die Kolbesche Synthese versagt bekanntlich bei den aromatischen Säuren. Dr. Stenzel hat nun aber doch eine derartige Säure gefunden, die durchaus normal reagiert: die Indan-2-carbonsäure liefert nämlich bei der Elektrolyse in Methylalkohol den synthetischen Kohlenwasserstoff Di-indanyl $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ vom Schmp. 165—166°

