

## Zur Kenntnis der katalytischen Oxydation des Naphthalins und von Derivaten in der Gasphase

Von Prof. Dr. ALFRED PONGRATZ

Mitarbeiter: Dr. phil. FERDINAND BASSI, Dr. phil. ERICH FUCHS, Dr. phil. SUSANNE SÜSS, Dr. phil. HELMUT WÜSTNER und KARL SCHOBER

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem

Naphthalin wird bekanntlich durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung anteilig zu Phthalsäure oxydiert; rauchende Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Mercurisalzen das Naphthalin in ziemlich glatter Reaktion zu Phthalsäureanhydrid abzubauen. Dieses zweite Verfahren bildete eine Zeitlang die technische Grundlage zur Gewinnung der Phthalsäure, zumal das als Reduktionsprodukt des Schwefeltrioxyds entweichende Schwefeldioxyd auf katalytischem Wege wieder in Schwefeltrioxyd rückverwandelt und in den Prozeß rückgeleitet wurde.

Dieses in seiner Entdeckungsgeschichte interessante Verfahren wurde aber im Jahre 1916 durch die Erfindung A. Wohls<sup>1)</sup> völlig verdrängt. Nach diesem Verfahren wird Naphthalindampf mit einem Überschuß von Luft bei erhöhter Temperatur über einen Katalysator geleitet, dessen wirksame Komponente Vanadinsäure (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ist, wobei in glatter Reaktion Phthalsäureanhydrid gebildet wird. Die Grundlagen dieses Verfahrens beruhen einmal auf der Eigenschaft der Vanadinsäure oder einiger ihrer Salze, schon bei relativ niedrigen Temperaturen (300—400°) auf Naphthalin oxydierend zu wirken, wobei bei richtig geleiteter Reaktion der Anteil des Naphthalins, der dem Totalabbau verfällt, geringfügig ist. Von entscheidender Bedeutung ist aber zum anderen der Umstand, daß die Vanadinsäure oder die betr. Salze nach der Reduktion schon bei der gleichen Temperatur wieder vom Luftsauerstoffüberschuß den Sauerstoff entnehmen, wieder in die höhere Oxydationsstufe übergehen und so den Kreis der die Oxydation formal kennzeichnenden Vorgänge schließen. Wesentlich ist ferner der überaus geringe Zeitbedarf, den die Reoxydation des Katalysators beansprucht, als auch die nur kurzen Berührungszeiten des Naphthalindampf-Luft-Gemisches mit dem Katalysator, die für den geregelten Ablauf der Oxydation erforderlich sind.

Wenn auch die technische Gewinnung von Phthalsäureanhydrid nach diesem Verfahren bereits hoch entwickelt ist, so ist doch in theoretischer Hinsicht eine Reihe von Fragen offen geblieben. Es ist gewiß, daß die Einzelheiten der Reaktion:  $C_{10}H_8 + 9O = C_8H_4O_3 + 2CO_2 + 2H_2O$  in engster Weise mit dem Redoxspiel des Katalysators verknüpft sein müssen. Aus diesem Grunde haben wir uns die Aufgabe gestellt, solche Teilreaktionen aufzufinden.

Dazu bieten sich zwei Möglichkeiten:

1. Untersuchung des Verhaltens von substituierten Naphthalinen bei der katalytischen Oxydation in der Gasphase; hierbei dürfen drei Fälle erwartet werden.

- Der den Substituenten tragende Kern des Naphthalins bleibt intakt.
- Der den Substituenten tragende Kern wird aufgesprengt.
- Es werde nach einem unbekanntem statistischen Gesetz zu gleicher Zeit Vorgang a) und b) verwirklicht.

2. Untersuchung über den Verlauf der katalytischen Oxydation des Naphthalins im indifferenten Gastrom.

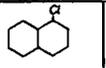
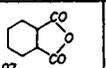
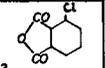
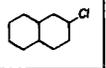
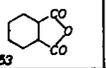
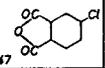
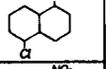
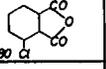
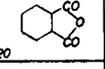
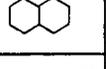
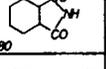
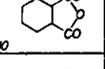
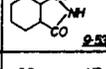
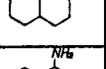
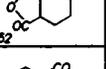
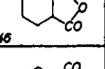
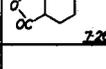
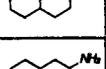
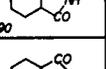
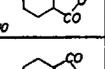
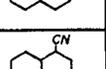
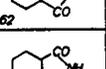
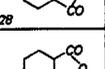
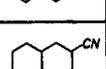
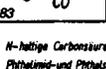
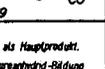
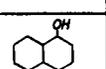
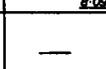
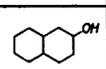
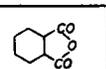
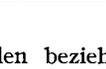
Versuche zu 1 zeigten, daß fast stets ein Teil der Moleküle auch im substituierten Kern oxydativ angegriffen wurde. Hierbei bestehen aber große Unterschiede, die einmal durch die jeweilige Natur des Substituenten, zum anderen durch seine Lage im Molekül ( $\alpha$ - und  $\beta$ -substituierte) gegeben sind.

<sup>1)</sup> Brit. Pat. 156244.

<sup>2)</sup> Siehe aber: C. Connover u. H. D. Gibbs, Ind. Engng. Chem. **14**, 120 [1922]; H. D. Gibbs, ebenda **11**, 1031 [1919]; T. Kusama, Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.], Tokyo **1**, 105 [1928]; Chem. Ztrbl. **1929** I, 752; E. B. Mazed u. B. E. Coke, Brit. Pat. 228771; Chem. Ztrbl. **1927** I, 809.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 übersichtlich zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die verwendeten Substanzen verzeichnet, in der folgenden Doppelspalte links das als Hauptprodukt anfallende Sublimat, rechts das Nebenprodukt. Die

Tabelle 1.

Ausgangsstoff	Feste Reaktionsprodukte in % der Ausbeute		In Form von HCN abgespaltener N in % des Substanzverbrauches	Stickstoffgehalt des Rohsublimates in %	Zum Vergleich die Stickstoffwerte für:
	 97	 3	—	—	—
	 53	 47	—	—	—
	 80	 20	—	—	—
	 80	 10	4.3	7.57	 2.53
	 52	 46	6.7	3.80	 7.26
	 90	 10	3.1	8.46	—
	 62	 28	16.8	2.76	—
	 83	 9	1.6	7.84	—
	N-haltige Carbonsäure als Hauptprodukt. Phthalimid- und Phthalsäureanhydrid-Bildung nur geringfügig.		11.6	8.94	 8.02
		—	—	—	—
		—	—	—	—

Prozentzahlen beziehen sich auf die Ausbeute. Unter den gewählten Bedingungen gibt  $\alpha$ -Chlor-naphthalin<sup>3)</sup> nur 3% 3-Chlor-phthalsäureanhydrid neben Phthalsäureanhydrid;  $\beta$ -Chlor-naphthalin hingegen 47% 4-Chlor-phthalsäureanhydrid neben Phthalsäureanhydrid. Die größere Widerstandskraft des den Substituenten in  $\beta$ -Stellung tragenden Kerns gegenüber der oxydativen Aufspaltung vor dem  $\alpha$ -substituierten scheint erwiesen. Bei der katalytischen Oxydation von 1,5-Dichlor-naphthalin erhält man nicht, wie zu erwarten, ausschließlich 3-Chlor-phthalsäureanhydrid, sondern nur 80% neben Phthalsäureanhydrid. Daraus geht hervor, daß in irgendeinem Stadium der Oxydation Dehalogenierung erfolgt, sei es, daß hiervon noch unangegriffenes 1,5-Dichlor-naphthalin oder schon fertig gebildetes 3-Chlor-phthalsäureanhydrid betroffen wird.

Wir untersuchten ferner das Verhalten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitro-naphthalin, wobei wir die Angaben von Franz. Pat. 554178 bestätigen können; auch wir erhielten gegen 80% Phthalimid neben geringen Mengen Phthalsäureanhydrid. Die Bildung

<sup>3)</sup> Siehe: E. B. Mazed u. B. E. Coke, Brit. Pat. 237688; Chem. Ztrbl. **1928** I, 1712.

von Phthalimid aus  $\alpha$ -Nitro-naphthalin setzt aber voraus, daß der die Nitrogruppe tragende Kern oxydativ aufgesprengt wird. In dieser Hinsicht verhält sich  $\alpha$ -Nitro-naphthalin dem  $\alpha$ -Chlornaphthalin ähnlich, das auch in erster Linie an dem chlortragenden Kern oxydativ aufgesprengt wird. In gleicher Weise wie beim  $\beta$ -Chlor-naphthalin erscheint im  $\beta$ -Nitro-naphthalin der den Substituenten tragende Kern verfestigt; man gewinnt bei der katalytischen Oxydation von  $\beta$ -Nitro-naphthalin ungefähr 52% 4-Nitro-phthalsäureanhydrid und 46% Phthalsäureanhydrid, jedoch kein Phthalimid.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin geben wechselnde Mengen Phthalimid ( $\alpha$ -Naphthylamin 90%,  $\beta$ -Naphthylamin 28%), und schließlich lieferte  $\alpha$ -Cyan-naphthalin wieder gegen 83% Phthalimid und  $\beta$ -Cyan-naphthalin eine stickstoffhaltige Carbonsäure, deren Natur wir noch nicht geklärt haben, jedoch nur Spuren von Phthalimid. Von den sechs untersuchten Stickstoffabkömmlingen des Naphthalins gaben alle drei  $\alpha$ -Verbindungen reichliche Mengen an Phthalimid, ganz gleichgültig, ob das Stickstoffatom in Form einer Nitro-, Amino- oder Cyangruppe in das Naphthalinmolekül eingebaut ist. Sowohl die untersuchten  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Derivate spalteten einen bestimmten Teil ihres Stickstoffs bei der katalytischen Oxydation in Form von Blausäure ab. Daraus schlossen wir, daß der Stickstoff bei der katalytischen Oxydation von Naphthalinderivaten primär in Form von Ammoniak abgespalten wird, daß sekundär, namentlich in Gegenwart des Katalysators mit disponiblen Phthalsäureanhydrid, Phthalimid entsteht und in analoger Weise die Bildung der Blausäure auf die sekundäre Umsetzung von CO-Radikalen mit dem Ammoniak zurückgeführt werden muß, zumal CO in den abziehenden Reaktionsgasen nie beobachtet wurde. Die Richtigkeit dieser Anschauungen konnten wir dadurch erweisen, daß ein Dampfgemisch aus Naphthalin, Luft und Ammoniak über den Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen geleitet nicht Phthalsäureanhydrid, sondern Phthalimid und anteilig Blausäure liefert.

Die Annahme, daß die Blausäure ihre Entstehung der Gegenwart von CO-Radikalen verdankt, machten wir unter Berücksichtigung des Umstandes, daß Kohlenoxyd mit Ammoniak sich unter dem Einfluß von Katalysatoren erst zwischen 600 und 700° umsetzt. Zweifellos tritt also die Reaktion  $\text{CO}_{(\text{Radikal})} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$  mit der oxydativ verlaufenden Umsetzung  $\text{CO}_{(\text{Radikal})} + \text{O} = \text{CO}_2$  bis zu einem gewissen Grade in Konkurrenz.

Wenn auch diese Versuche, die wir im wesentlichen mit der in der Abb. 1 schematisch wiedergegebenen Versuchsanordnung durchführten, neue Tatsachen brachten, so sind sie doch nicht geeignet, uns den gewünschten Einblick in den katalytisch geleiteten Oxydationsverlauf zu vermitteln. Das Arbeiten mit Naphthalin selbst bietet unter normalen Verhältnissen und unter Berücksichtigung des Naphthalinverbrauchs, der gebildeten Phthalsäure und der entstandenen Kohlendioxyd-

und Wassermengen keine Möglichkeit einer ins einzelne gehenden Aussage. Mildert man aber die Bedingungen der Oxydation, indem man den Überschuß an Luft-sauerstoff herabsetzt oder die Versuchstemperatur entsprechend erniedrigt bzw. beide Maßnahmen gleichzeitig trifft, so hat dies nur zur Folge, daß neben Phthalsäureanhydrid auch Naphthochinon entsteht und ein beträchtlicher Teil des Naphthalins die Katalysatorschicht unverändert durchstreicht. Wir haben nun versucht, durch Ausschluß des Luftsauerstoffs jene Wirkungen kennenzulernen, die der Katalysator nur in Berührung mit Naphthalinmolekülen entfaltet. Auch für diese Versuche verwendeten wir den von uns entwickelten Katalysortyp, der aus einem Niederschlag von basischem Titanvanadat auf Titandioxyd besteht (Herstellung vgl. Versuchsteil).

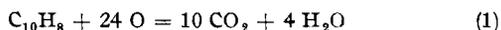
Leitet man nun im Stickstoffstrom über diesen Katalysator bei Temperaturen um 300° Naphthalindampf, dann zeigt sich zunächst äußerlich, daß der Katalysator seine ursprünglich olivgrüne Farbe verliert und dunkel wird. Nach einer gewissen Zeit treten am gegenüberliegenden kühlen Rohrende Naphthalinkristalle auf, die sich in dem Maße vermehren, wie das Überleiten von Naphthalindampf fortgesetzt wird. Phthalsäureanhydrid wurde aber an den kühlen Teilen des Rohres nicht beobachtet, obgleich die Versuchstemperatur (300°) zur Verdampfung etwa vorhandenen Phthalsäureanhydrids hoch genug war. Das Ausbleiben von Phthalsäureanhydrid überraschte auch deshalb, weil in diesem Stadium des Versuchs reichliche Mengen Kohlendioxyd und Wasser feststellbar sind (der Stickstoff war durch Leiten über glühendes Kupfer von Sauerstoff und überdies peinlich von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd befreit).

Wir ermittelten nun möglichst genau die in den einzelnen Phasen der Versuche abgespaltenen Kohlendioxyd- und Wassermengen; d. h. sowohl die Anteile Kohlendioxyd und Wasser, die sich beim Überleiten einer gewissen Menge Naphthalin über den Katalysator im Stickstoffstrom bilden, wurden mikroanalytisch bestimmt, als auch jene, die sich im Anschluß daran beim Überleiten von Luftsauerstoff aus dem mit Naphthalin im Stickstoffstrom vorbehandelten Katalysator abspalten. Bei dieser Arbeitsweise tritt Phthalsäure erst beim Überleiten von Luftsauerstoff auf.

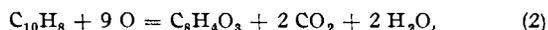
Die größtmögliche Menge Naphthalin, die vom Katalysator noch zurückgehalten wurde, betrug bei einem Rohrquerschnitt von 15 mm und einer Schichthöhe von 120 mm im Mittel 7 mg Naphthalin. Die Einwaagen für die quantitativen Versuche wurden aber stets unter dieser Grenze gehalten, um zu vermeiden, daß sich Naphthalin unverändert verflüchtigt und auf diese Weise die Einwaage als wichtige Bezugsgröße verfälscht werde.

Zur Kontrolle des einwandfreien Arbeitens unserer Versuchsanordnung haben wir unter Berücksichtigung der Naphthalineinwaagen und der erhaltenen Phthalsäureanhydridanteile die zu erwartenden Anteile an Kohlendioxyd und Wasser berechnet und mit den im Versuch gewonnenen Werten verglichen. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 2 in den zwei letzten Spalten zum Vergleich angeordnet. Die Übereinstimmung ist durchaus hinreichend, wenn man die möglichen Fehlerquellen berücksichtigt.

Aus Tab. 2 entnimmt man ferner, daß die Menge Kohlendioxyd, die sich schon in der Stickstoffphase bildet, in allen Fällen größer gefunden wurde, als man erwarten dürfte, wenn in dieser Phase nur Oxydation zu Phthalsäureanhydrid stattfände, woraus zu schließen ist, daß schon in dieser Phase Naphthalin anteilig zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird. Es sind somit zwei Reaktionen durchaus gesichert, u. zw. für die Stickstoffphase:



und für die Gesamtreaktion überdies:



da ja Phthalsäureanhydrid im Verlauf der Vorgänge tatsächlich gebildet wird. Es ist aber klar, daß die beiden Gleichungen zur Beschreibung der katalytischen Oxydation des Naphthalins nicht genügen.

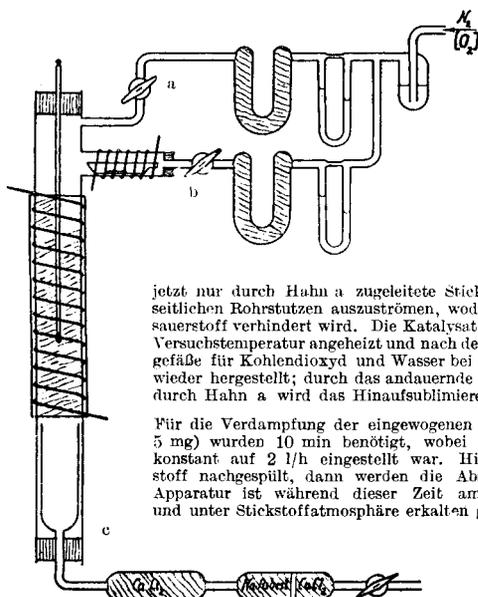


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Bei den quantitativen Versuchen im Stickstoffstrom wurde zunächst bei offenem Rohrende c durch beide Rohrtteile über die Hähne a und b längere Zeit Stickstoff eingeleitet. Das Platinschiffchen mit der gewogenen Naphthalinmenge wurde bei strömendem Stickstoff unter Lösen der Verbindung bei Hahn b eingeführt unter gleichzeitigen Verschließen des unteren Rohrendes mittels Gummistopfen, so daß der jetzt nur durch Hahn a zugeleitete Stickstoff genötigt ist, durch den seitlichen Rohrstutzen auszufließen, wodurch das Eindringen von Luftsauerstoff verhindert wird. Die Katalysatorschicht wurde inzwischen auf Versuchstemperatur angeheizt und nach dem Anschließen der Absorptionsgefäße für Kohlendioxyd und Wasser bei c die Verbindung mit Hahn b wieder hergestellt; durch das andauernde Zuströmen von Stickstoff auch durch Hahn a wird das Hinaufsublimieren von Naphthalin verhindert.

Für die Verdampfung der eingewogenen Naphthalinmengen (im Mittel 5 mg) wurden 10 min benötigt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit konstant auf 2 l/h eingestellt war. Hierauf wird 20 min mit Stickstoff nachgespült, dann werden die Absorptionsgefäße gewogen; die Apparatur ist während dieser Zeit am unteren Ende verschlossen und unter Stickstoffatmosphäre erkalten gelassen. Sobald 100° erreicht sind, stellt man die elektrische Heizung an, schließt die Absorptionsgefäße wieder an, leitet Luftsauerstoff ein und wägt die neuerlich absorbierten Mengen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 2.

Einwaage	Temperatur in °C	Beim Überleiten von Naphthalin im N <sub>2</sub> -Strom Bildung von		Wenn Gesamtinwaage nur zu Phthalsäureanhydrid abgebaut		Bildung von CO <sub>2</sub> u. H <sub>2</sub> O bei Reoxydation		Gebild. Phthalsäure mg <chem>C1=CC=C(C(=O)O)C=C1</chem>	Gesamtbilanz experimentell ermittelt		Gesamtbilanz durch Berechnung ermittelt	
		mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>		mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>	mg H <sub>2</sub> O	mg CO <sub>2</sub>
5,04	330	—	4,70	1,42	4,13	2,05	4,90	3,13	—	9,60	2,77	9,88
6,01	330	1,50	5,85	1,09	4,13	2,05	5,10	3,85	3,55	10,95	3,04	11,50
5,49	330	1,05	5,01	1,54	3,91	1,00	4,85	3,49	2,05	9,86	2,78	10,37
4,98	330	0,65	5,01	1,40	3,42	1,35	4,20	3,00	2,00	9,30	2,53	10,01
5,85	330	0,80	5,70	1,64	4,02	2,15	5,30	3,60	2,95	11,00	2,97	11,56
4,85	250	0,50	4,65	1,36	3,33	2,00	3,90	3,12	2,50	8,55	2,45	9,05
5,15	250	1,20	4,80	1,45	3,54	1,40	5,00	3,29	2,60	9,80	2,62	10,14
5,24	250	1,00	5,05	1,47	3,62	2,05	4,90	3,40	3,05	9,95	2,65	10,19
5,18	250	1,05	4,85	1,46	3,56	1,68	5,15	3,35	2,73	10,00	2,62	9,86
5,32	250	0,85	5,00	1,50	3,66	2,00	4,80	3,60	2,85	9,80	2,67	9,73
Mittel	5,31											
		0,96	5,06	1,49	3,63	1,77	4,91	3,38	2,67	9,88	2,71	10,25

Berechnet man die theoretischen Verhältniswerte für die Gleichungen (1) und (2), indem man die Mol.-Gewichte für Kohlendioxyd und Wasser einsetzt, so erkennt man einen gewissen Zusammenhang zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlenwerten.

$$\text{Ber. für Gleichung (1)} \quad \frac{10 \text{ CO}_2}{4 \text{ H}_2\text{O}} = \frac{440}{72} = 6,1 \text{ und für}$$

$$\text{Gleichung (2)} \quad \frac{2 \text{ CO}_2}{2 \text{ H}_2\text{O}} = \frac{88}{36} = 2,5$$

Stellt man diesen Werten 6,1 und 2,5 jene Werte gegenüber, die sich aus dem Verhältnis der gefundenen mittleren Kohlendioxyd- und Wasserwerte ergeben, so erhält man für die Stickstoffphase das Verhältnis:

$$\frac{\text{mg CO}_2}{\text{mg H}_2\text{O}} = \frac{5,06}{0,95} = 5,3$$

und für die Reoxydationsphase

$$\frac{\text{mg CO}_2}{\text{mg H}_2\text{O}} = \frac{4,81}{1,93} = 2,5;$$

das heißt, die Vorgänge in der Stickstoffphase entsprechen hinsichtlich Kohlendioxyd- und Wasserbildung der Gleichung (1) und jene der Reoxydationsphase der Gleichung (2), mit der Einschränkung, daß die Reoxydationsphase nicht von Naphthalin ihren Ausgang nehmen kann, da, wie wir durch besondere Versuche feststellten, Naphthalin als solches vom Katalysator nicht zurückgehalten wird, sondern sie muß vielmehr im Hinblick auf die entstandenen CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Mengen von einem System ausgehen, das Kohlenstoff und Wasserstoff wohl im selben zahlenmäßigen Verhältnis enthält wie Naphthalin und bei der Weiteroxydation in plausibler Weise Phthalsäureanhydrid geben kann, jedoch u. a. auch ungleich schwerer flüchtig als dieses sein muß.

Die Zahl der möglichen Verbindungen, die diesen Bedingungen entsprechen, ist somit weitgehend eingeschränkt.

Als „primäre Oxydationsprodukte“ des Naphthalins kommen daher in erster Linie Hydroxylverbindungen in Frage, die als die einzigen Sauerstoffabkömmlinge\*) der Kohlenwasserstoffe von diesen sich nur durch einen Mehrgehalt an Sauerstoff unterscheiden.

Wir haben daher die Suche nach dem „Primären Oxydationsprodukt“ aufgenommen, es jedoch bis heute nicht isolieren können. Der Katalysator zeigt, wie schon früher bemerkt wurde, nach dem Überleiten von Naphthalindampf im Stickstoffstrom eine Veränderung der Farbe von Olivgrün nach Dunkelgrau und gibt das festgehaltene organische Material zwar weder durch Extraktion mit Wasser oder Äther ab, wohl aber, wie schon gezeigt wurde, beim Erhitzen unter Luftzutritt auf ungefähr 300°, dann allerdings in Form von Phthalsäureanhydrid.

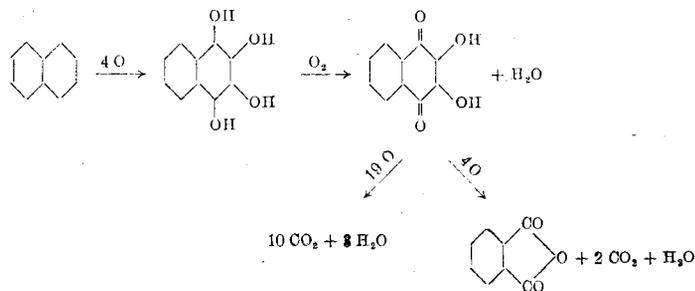
Erhitzt man ihn aber im Stickstoffstrom auf Temperaturen um 400°, so treten neuerlich Kohlendioxyd und Wasser auf, aber keine anderen Produkte; daran ändert sich nichts, wenn man vor dem Erhitzen auf 400° durch Einleiten von Wasserstoff etwa noch vorhandene Oxydationswirkungen des Katalysators zerstört.

Aus diesen Umständen, bei der Verteilung von abgespaltenem Kohlendioxyd und Wasser auf die beiden Phasen, weiter der Unmöglichkeit, das Zwischenprodukt zu isolieren, folgt, daß als „Primäres Oxydationsprodukt“ bei der katalytischen Oxydation des Naphthalins das 1,2,3,4-Tetraoxy-naphthalin sehr

wahrscheinlich gemacht ist; die Bildung lackartiger Komplexe dieses Stoffes mit dem reduzierten Katalysator erscheint nicht ausgeschlossen, zumal das Tetraoxynaphthalin bekanntlich sehr leicht in das Isonaphthazarin (2,3-Dioxy-1,4-naphthochinon) weiter oxydiert wird.

Zu Gleichung (1) und (2) tritt also noch Gleichung (3), so daß

sich die Oxydation in der folgenden Weise interpretieren läßt:



Weshalb aber in der Stickstoffphase eine relativ große Menge des angewandten Naphthalins (rd. 40%) zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird, vermögen wir im Augenblick nicht zu beurteilen. Ob es sich hierbei um die Auswirkung besonders aktiver Zentren im Katalysator handelt, ist zurzeit noch nicht geklärt; wahrscheinlich wird infolge der geringen Naphthalinmengen (im Mittel 5—6 mg) der Zusammenstoß mit besonders aktiven Zentren eine größere Häufigkeit haben; schließlich möchten wir noch zum Unterschied gegenüber einem Vanadinpentoxydkatalysator festhalten, daß die Erscheinung der „Absorption“ in der Stickstoffphase bei diesem nicht so ausgeprägt ist wie bei dem von uns entwickelten Typ. Ein beträchtlicher Teil des angewandten Naphthalins tritt schon in der Stickstoffphase als Phthalsäureanhydrid auf und der Rest in der Reoxydationsphase.

Bemerkenswert ist noch folgende Beobachtung: Die tiefste Temperatur, bei der noch eine Reaktion mit unserem Katalysator festgestellt werden kann, beträgt ungefähr 200°; nach dem Erkalten im Stickstoffstrom wird unter allmählicher Wiedererwärmung Luftsauerstoff eingeleitet. Es erscheinen dann die ersten Anteile an Phthalsäureanhydrid schon bei 180°. Leitet man nun z. B. bei 280° Naphthalindampf im Stickstoffstrom über den Katalysator, so erscheinen die ersten Anteile an Phthalsäureanhydrid nicht, wie zu erwarten, bei 180°, sondern erst bei 330°. Diese Beobachtungen sind in Abb. 2 graphisch dargestellt und sind nach P. A. Thießen<sup>5)</sup> möglicherweise als Poreneffekt zu deuten, derart, daß entsprechend einer gegebenen Temperatur für den Moleküleintritt bestimmte Porenbezirke erst für die Moleküle zugänglich werden, Bezirke, die aber ihrerseits i. allg. wieder erst bei den gleichen Temperaturen den Molekülaustritt gestatten.

Wir setzen die Versuche fort, um die Ergebnisse für die Lösung anderer Fragen auszuwerten.

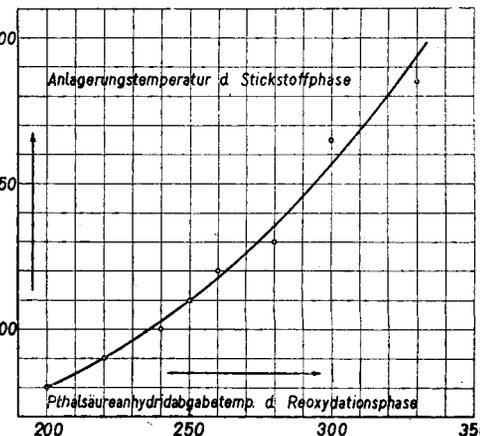


Abb. 2

\*) Peroxyde scheiden bei den herrschenden Temperaturen aus.

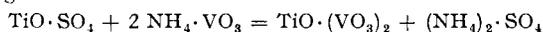
5) Persönliche Mitteilung.

## Beschreibung der Versuche.

### Der Katalysator und seine Darstellung.

TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> auf TiO<sub>2</sub>, niedergeschlagen auf Bimsstein.

Zur Lösung von 2,35 g Ammoniummetavanadat in 50 cm<sup>3</sup> heißem Wasser wird eine kalte wäßrige Aufschlämmung von 3,2 g basischem Titansulfat (1 Mol) hinzugefügt; es bildet sich augenblicklich eine citronengelbe Fällung, die bei 20 min langem schwachen Sieden orangefarben wird. Man filtriert noch heiß, wäscht mit heißem Wasser und bringt die Fällung auf 40 g gesiebten Bimsstein in einer sich drehenden Trommel auf, die allmählich bis auf 340° erhitzt wird, wobei der Katalysator eine olivgrüne Färbung annimmt. Der Katalysator ist damit bereits gebrauchsfertig. Da wir aber auf 1 Mol Ammoniumvanadat 1 Mol Titansulfat nahmen, wird der Überschuß an basischem Titansulfat bei der stattgehabten Behandlung mit heißem Wasser zu TiO<sub>2</sub> und Schwefelsäure nach dem Schema hydrolysiert: TiO·SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O = TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; und die Umsetzung des Ammoniumvanadats erfolgt nach der Gleichung:



Infolgedessen wird das sich bildende Titanlyvanadat sich auf das entstehende TiO<sub>2</sub> niederschlagen. Maßgebend für die Darstellung dieses Katalysators war ursprünglich das Bestreben, einen schon bei Temperaturen um 320° gut arbeitenden Typ zu haben, der keine „Anlaufzeit“ erfordert, wie dies bei Verwendung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysatorsubstanz der Fall ist.

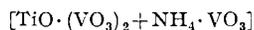
Einzelheiten darüber werden in einer späteren Mitteilung<sup>6)</sup> ihren Niederschlag finden.

Da wir basisches Titansulfat<sup>7)</sup> später im Handel nicht in der gewünschten Form erhalten konnten (meist war das als basisches Titansulfat bezeichnete Präparat nichts anderes als Titan-dioxyd, das eine bestimmte Menge Schwefelsäure adsorbiert enthielt), mußten wir es uns selbst herstellen.

Titan-dioxyd wird mit etwa der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure 3 h abgeraucht, nach dem Erkalten der dicke Brei in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit so viel Essigsäure versetzt, daß gerade eine 10%ige essigsäure Lösung entsteht. Nach dreistündigem Kochen ist fast das gesamte Titan als Metatitansäure ausgefallen, die filtriert, gewaschen und dann bei 120° 1/2 h getrocknet wird. — Entsprechend der Formel der Metatitansäure (TiO(OH)<sub>2</sub>) wird diese mit etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge konz. Schwefelsäure angerieben und auf einer porösen Tonplatte in dünner Schicht aufgestrichen und im Exsiccator einige Zeit aufbewahrt. Durch Kochen mit Sodalösung wird eine vollständige Hydrolyse in TiO<sub>2</sub> herbeigeführt. Die quantitative Erfassung des hierbei abgespaltenen SO<sub>4</sub> ergab eine durchaus hinreichende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten SO<sub>4</sub> für TiO·SO<sub>4</sub>. 50 cm<sup>3</sup> 3%ige Sodalösung werden zum Aufschluß verwendet.

Einwaage: 0,3231 g TiO·SO<sub>4</sub> ergaben 0,4933 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend einem Schwefelgehalt von 20,97%. Berechnet: 20,04%.

Um nachzuweisen, daß die wirksame Komponente unseres Katalysatortyps tatsächlich im wesentlichen dem basischen Titanvanadat TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht, wurde folgende Analyse durchgeführt. Hierzu war es nötig, den Katalysator in reiner und kristallisierter Form zu gewinnen. Dies gelingt, wenn man bei der Fällung von Ammoniummetavanadat mit basischem Titansulfat einen beträchtlichen Überschuß an Ammoniumvanadat anwendet; der Prozeß bleibt dann nicht bei der Bildung des Titanlyvanadates stehen, sondern aus dem orangefarbenen ursprünglich amorph aussehenden Niederschlag bilden sich hellorangefarbene Kristalle, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser und schließlichen Trocknen, nach dem Aufschluß mit schmelzendem Natriumcarbonat im Platintiegel, Werte für Vanadin und Titan geben, die auf eine Zusammensetzung



hinweisen.

### Analyse der Doppelverbindung.

Durch 20 min langes Schmelzen mit Natriumcarbonat im Platintiegel und Lösen der Schmelze in Wasser wird eine Trennung des Titans vom Vanadin erzielt; in der Lösung befindet sich das Vanadin in Form von vanadinsaurem Natrium, während das Titan als unlöslicher Niederschlag als TiO<sub>2</sub> zurückbleibt. Die quantitative Abscheidung des Vanadins erfolgt durch vorsichtiges Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Hilfe von Salpetersäure, Fällen mit Mercuronitrat und Glühen des erhaltenen Niederschlages zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

1. Best.  
0,1696 g Sbst. gaben 0,1167 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 38,55% V; ber.: 40,39%,  
und 0,0378 g TiO<sub>2</sub> = 13,39% Ti; ber.: 12,65%.
2. Best.<sup>8)</sup>  
0,1222 g Sbst. gaben 0,0892 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 40,89% V,  
und 0,0240 g TiO<sub>2</sub> = 11,77% Ti.

<sup>6)</sup> Über den Mechanismus der Oxydationswirkung von Katalysatoren auf Basis Vanadinsäure; in Arbeit.

<sup>7)</sup> Inzwischen ist noch eine bequemere Methode zur Darstellung von [TiO·SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O bekanntgeworden; B. J. Bonisslavskaja u. O. M. Ottamanoeskaia, J. Chim. géa. **10**, 673 [1940]; Chem. Ztrbl. **1940** II, 2869.

<sup>8)</sup> Die hierfür verwendete Substanz wurde gesondert hergestellt.

Beim raschen Erhitzen auf 300—350° gibt die Verbindung [TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>·VO<sub>3</sub>] Ammoniak ab, wobei sie sich gleichzeitig braun-olivgrün färbt. Der braun-olivgrüne Rückstand besteht, wie wir nachweisen konnten, aus einer Mischung von TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1/2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; durch mehrstündiges Kochen dieser Mischung mit absolutem Alkohol wird in erster Linie die darin enthaltene freie Vanadinsäure unter Veresterung heraus gelöst. Der hinterbleibende Rückstand, der nunmehr eine tief olivgrüne Farbe aufweist, kann durch Filterung von der alkoholischen Lösung der Vanadinsäure-äthylester abgetrennt werden. Dieser Rückstand besitzt noch das Kristallgefüge der ursprünglichen Doppelverbindung und oxydiert, auf Bimsstein aufgetragen, Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid. Seine Zusammensetzung wird durch Aufschließen mit schmelzender Soda im Platintiegel, Auslaugen, Filtrieren und Fällen der ursprünglichen alkalischen Lösung mit Mercuronitrat wie oben bestimmt.

Bestimmung des Vanadin- und Titangehaltes der Verb.: TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.  
0,1177 g Sbst. geben 0,0774 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 36,84% V; ber.: 38,94%,  
und 0,0432 g TiO<sub>2</sub> = 22,00% Ti; ber.: 18,29%.

Da aber der Vanadinwert zu niedrig und der für Titan zu hoch gefunden wurde, ist anzunehmen, daß die Einwirkung des absoluten Alkohols doch über die Esterifizierung der freien Vanadinsäure hinausgegangen ist, zumal wir durch sehr langes Kochen mit Alkohol (einige Tage) anlässlich von Parallelversuchen feststellen konnten, daß der größte Teil des Vanadins auch aus dem TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> herausgelöst wurde. Die Veresterung mit dem in der Form des basischen Titanlyvanadates gebundenen Vanadin erfolgt nur ungleich langsamer als die mit der freien Vanadinsäure.

### Darstellung der Doppelverbindung [TiO·(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+NH<sub>4</sub>·VO<sub>3</sub>].

2 g Ammoniumvanadat werden in der Siedehitze in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und zu dieser Lösung die frisch bereitete Suspension von 0,7 g basischem Titansulfat in Wasser zugefügt; der hellgelbe Niederschlag wird bald etwas dunkler und nimmt kristalline Gestalt an. Dies pflegt nach ungefähr 20 min der Fall zu sein; es wird heiß filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 90° 2 h getrocknet.

Für die quantitativen Versuche wurde „Naphthalin reinst für calorimetrische Zwecke von Kahlbaum“ verwendet. Auch die übrigen Präparate wurden, mit Ausnahme des β-Nitro-naphthalins und des β-Chlornaphthalins, die wir selbst herstellten<sup>9)</sup>, von Kahlbaum bezogen und durch Umkristallisieren noch weiter gereinigt. Die quantitative Bestimmung des Phthalsäureanhydrids bei den Versuchen im Stickstoffstrom geschah in einfacher Weise durch Einsetzen eines Einschieberohres (s. Abb. 2), das vor und nach dem Versuche gewogen wurde.

Bei den Versuchen mit den einzelnen Naphthalinderivaten scheiden sich, wenn mehr als ein Reaktionsprodukt entsteht, diese zufolge der verschiedenen Flüchtigkeit in gut voneinander getrennten Zonen ab, so daß sich die einzelnen Produkte auch durch Schmelzpunkt und Kristallgestalt identifizieren lassen.

Bei den Versuchen mit den Chlornaphthalinen wurden die ursprünglichen Sublimate in Wasser gelöst und die filtrierten Lösungen eingedunstet. Hierdurch wurde einmal die der Substanz oberflächlich anhaftende Salzsäure entfernt und weiter vermieden, daß u. U. Mischungen von Anhydrid und freier Säure das Analyseergebnis in Frage stellen, da ja aus dem Chlorgehalt auf die Menge chlorhaltiger Phthalsäure geschlossen wurde. Diese Maßnahme war ferner deshalb notwendig, da die an dem Sublimat haftende Salzsäure begierig Wasser anzog.

### Versuchsdaten im einzelnen.

#### α-Chlor-naphthalin.

Temperatur des Katalysators ...	340°
Primärluft .....	5 l/h (Temperatur 105°)
Sekundärluft .....	5,6 l/h
Verbrauch an Chlornaphthalin ..	2,0 g
Ausbeute .....	0,63 g
Versuchsdauer .....	10 h 45 min
Schmelzpunkt der aus der wäßr. Lösung eingedunsteten Substanz	145—192°
Chlorgehalt .....	0,42%; 4,726 mg Sbst. gaben 0,08 mg AgCl
Entspricht .....	3% 3-Chlor-phthalsäureanhydrid und 97% Phthalsäureanhydrid

#### β-Chlor-naphthalin.

Temperatur des Katalysators ...	340°
Primärluft .....	5 l/h (Temperatur 105°)
Sekundärluft .....	5,6 l/h
Verbrauch an Chlornaphthalin ..	2,0 g
Versuchsdauer .....	7 h 15 min
Schmelzpunkt der aus der wäßr. Lösung eingedunsteten Substanz	133—138°
Chlorgehalt .....	10,77%; 3,721 mg Sbst. gaben 1,62 mg AgCl
Entspricht .....	47% 4-Chlor-phthalsäureanhydrid und 53% Phthalsäureanhydrid

#### 1,5-Dichlor-naphthalin.

Temperatur des Katalysators ...	345°
Primärluft .....	4,6 l/h (Temperatur 110°)
Sekundärluft .....	4,6 l/h
Verbrauch an Dichlornaphthalin ..	1,05 g
Versuchsdauer .....	9 h 15 min
Schmelzpunkt der aus der wäßr. Lösung eingedunsteten Substanz	162—165°
Chlorgehalt .....	16,06%; 5,744 mg Sbst. gaben 3,73 mg AgCl
Entspricht .....	80% 3-Chlor-phthalsäureanhydrid und 20% Phthalsäureanhydrid

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 1497 [1887] und **34**, 1813 [1901].

Für die nun folgenden Versuche wurde einheitlich die Temperatur des Katalysators auf 325°, jene der Subst. auf 125° gehalten. Die Menge der Primärluft betrug 4 l/h, jene der Sekundärluft 6 l/h. (Wir hielten uns hinsichtlich der Bezeichnung „Primärluft“ und „Sekundärluft“ an die in der Technik üblichen Ausdrücke, wobei die Primärluft zur Verdampfung der Substanz, die sekundäre als zusätzliche Oxydationsluft dient.) Die HON-Angabe bezieht sich auf jenen Anteil in Prozent der Substanz, die ihren Stickstoff in Form der Blausäure abgegeben hat.

**α-Nitro-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,091 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 165—225°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 233—234°.  
 Mischschmelzp. mit Phthalimid 233°.  
 Schmelzp. der Nadeln ..... 127—130°.  
 Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 127—128°.  
 Gesamtstickstoff ..... 7,57%.  
 Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1356 g; 0,0245 g AgCN entsprechend 4,3% der Einwaage.  
 Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,0860 g; 1,74 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH entsprechend 9,5% Phthalsäureanhydrid.

**β-Nitro-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,0195 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 123—131°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 119—121° (4-Nitro-phthalsäureanhydrid, Schmp. 114°).  
 Schmelzp. der Nadeln ..... 128°.  
 Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126—128°.  
 Gesamtstickstoff ..... 3,80%, entsprechend einem Mischungsverhältnis von 52,4% Nitrophthalsäureanhydrid und 47,6% Phthalsäureanhydrid.  
 Stickstoffgehalt der Plättchen ... 6,99% (ber. für Nitrophthalsäureanhydrid 7,22%).

Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1670 g, 0,1892 g AgCN entsprechen 6,7% der Einwaage.

Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,1102 g, Verbrauch 9,44 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH. Bei der gegebenen Einwaage von 0,1102 g müßten unter der Annahme, daß nur Nitrophthalsäureanhydrid vorliege,  $\frac{110,2}{9,7} = 11,36$  cm<sup>3</sup>, und unter der Annahme, daß nur

Phthalsäureanhydrid vorliegt,  $\frac{110,2}{7,4} = 14,89$  cm<sup>3</sup> verbraucht worden sein. Für Nitrobenzoesäure (entstanden gedacht durch Decarboxylierung der Nitrophthalsäure) ergäbe sich der Wert  $\frac{110,2}{167} = 6,59$  cm<sup>3</sup> und für Benzoesäure  $\frac{110,2}{122} = 9,03$  cm<sup>3</sup>. Dieser Wert kommt

also dem tatsächlichen Verbrauch am nächsten. Alle drei Nitrobenzoesäuren scheiden aber aus, da ihre Schmelzpunkte durchaus zu hoch liegen (147°, 141°, 328°), folglich könnte es sich überhaupt nur um eine Verunreinigung des entstandenen Phthalsäureanhydrids durch Benzoesäure handeln. Auch gegen diese Deutung spricht aber der Umstand, daß der Mischschmelzpunkt der aussortierten Nadeln mit Phthalsäureanhydrid durchaus befriedigend ist. Aus diesem Grunde glauben wir der Carboxylgruppentitration, die in verdünnt alkoholischer Lösung vorgenommen wurde, nicht allzuviel Beweiskraft beimessen zu können.

**α-Amino-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,0712 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 122—226°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 229—231° (Phthalimid).  
 Schmp. der Nadeln ..... 128—131° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126—127°).  
 Gesamtstickstoff ..... 8,46%, entsprechend 80% Phthalimid.  
 Blausäurebestimmung. Einwaage 0,2321 g, 0,0713 g AgCN entsprechend 3,1% der Einwaage.  
 Titration auf Carboxylgruppen. 0,5211 g, Verbrauch 7,05 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH, entsprechend 10% Phthalsäureanhydrid vom Gesamtsublimat.

**β-Amino-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,045 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 122—126°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 227—228° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 226—228°).  
 Schmelzp. der Nadeln ..... 127—129° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 126—128°).  
 Gesamtstickstoff ..... 2,76%, entsprechend 28% Phthalimid.  
 Blausäurebestimmung. Einwaage 0,1785 g, 0,1005 g AgCN, entsprechend 16,8% der Einwaage.  
 Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,5328 g, 4,55 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH, entsprechend 62% Phthalsäureanhydrid.

**α-Cyan-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,0079 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 129—202°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 227—229° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 224—228°).  
 Schmelzp. der Nadeln ..... 126—128° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 125—127°).  
 Gesamtstickstoff ..... 7,84%, entsprechend 88% Phthalimid.  
 Blausäurebestimmung. 0,0700 g, 0,0234 g AgCN, entsprechend 1,6% der Einwaage.  
 Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,2450 g; 2,81 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH, entsprechend etwa 9% Phthalsäureanhydrid.

**β-Cyan-naphthalin.**

Durchsatz je Stunde ..... 0,0049 g.  
 Schmelzp. des Gesamtsublimats 101—166°.  
 Schmelzp. der Plättchen ..... 229—231° (Mischschmelzp. mit Phthalimid 229—231°).  
 Schmelzp. der Nadeln ..... 124—128° (Mischschmelzp. mit Phthalsäureanhydrid 123—127°).  
 Gesamtstickstoff ..... 8,54%.  
 Titration auf Carboxylgruppen. Einwaage 0,0835 g, 5,15 cm<sup>3</sup>  $\frac{N}{10}$  NaOH. Die Natur dieses Produktes wurde noch nicht ermittelt.

α- und β-Naphthol lieferten unter den gleichen Bedingungen nur Phthalsäureanhydrid, weshalb diese Versuche nicht im einzelnen beschrieben werden.

Diese Arbeit wurde uns durch die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Eingeg. 23. September 1940. [A. 103.]

**Versuche zur quantitativen Raman-Spektralanalyse (Auszug)\***

Von Prof. Dr. J. GOUBEAU und Dr. L. THALER

Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen

Nachdem sich das Raman-Spektrum als ein brauchbares Hilfsmittel zur qualitativen Analyse organischer Gemische, z. B. von Kohlenwasserstoffen, Terpenen, Aminosäuren u. a., erwiesen hatte, stellen wir uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, die Grundlagen für ein allgemein anwendbares quantitatives Analysenverfahren zu prüfen. Alle bisherigen Versuche beweisen die Möglichkeit, mit Hilfe von Linienschwärzungen oder Intensitäten quantitative Aussagen über die Zusammensetzung von Gemischen zu machen. Sie wurden jedoch mit verhältnismäßig kleinem Versuchsmaterial durchgeführt, so daß sie nur als Vorversuche bezeichnet werden können. Wir gingen bei unseren Versuchen von binären Gemischen aus, in der Hoffnung, die dort gewonnenen Erfahrungen auf ternäre und höhere Gemische übertragen zu können.

Es war selbstverständlich, daß wir sowohl die Erfahrungen der qualitativen Raman-Spektralanalyse als auch der quantitativen Emissionsspektralanalyse verwerteten. Durch eine sorgfältige Vorbehandlung der Substanzen — Destillation der getrockneten Probe in einem inerten Gasstrom unter Ausschluß von Luft u. ä. — wurde auf klare, möglichst untergrundfreie Spektren hingearbeitet. Zur Aufnahme gelangten ungefähr 8 cm<sup>3</sup>; die Belichtungszeit betrug durchschnittlich 1 h. Besondere Sorgfalt wurde auf eine gleichmäßige Entwicklung der Platten verwendet, um auch Schwärzungen verschiedener Platten miteinander vergleichen zu können. Deshalb entwickelten wir im Thermostat bei 18,0° genau 5 min mit einem frisch angesetzten Entwickler konstanter Zusammensetzung unter dauernder Pinselung.

\* Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 41“ und hat einen Umfang von 20 Seiten, einschl. 11 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 8. Februar 1941 Sonderpreis von RM. 2,40 statt RM. 3,20. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37. — Bestellschein im Anzeigenteil.

**Analysen mit Schwärzungen.**

In Anlehnung an die Emissionsspektralanalyse wurde bei den ersten Versuchsreihen die Schwärzungsdifferenz zweier Linien, die den beiden Gemischpartnern angehören, als Maß für die Konzentration verwandt. Die Schwärzungen (S) wurden mit einem Zeiss'schen Spektrellinienphotometer gemessen nach  $S = \log \frac{a_0}{e_1}$ , wobei  $a_0$  den Ausschlag des Galvanometers an einer unbelichteten Plattenstelle und  $e_1$  den Ausschlag an der belichteten Stelle bedeutet. Aus den Schwärzungsdifferenzen eines bestimmten Linienpaares in Mischungen bekannten Gehaltes wurden Eichkurven erhalten, aus denen sich dann die Gehalte unbekannter Proben ergaben.

Die Untersuchungen am System Amylenhydrat—tert. Butylalkohol lehrten, daß diesem Verfahren, auf die Raman-Spektren übertragen, zwei systematische Fehler anhaften. Die Schwärzungsdifferenzen waren nicht nur abhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten, sondern auch von der Belichtungszeit und vom „kontinuierlichen Untergrund“. Dieser begleitet immer den Raman-Effekt und ist auf klassische Streuung (Tyndall-Effekt) und Fluoreszenz zurückzuführen. Beide Fehler lassen sich theoretisch erklären. Sie treten am stärksten bei geringen Konzentrationen, also bei großen Schwärzungsdifferenzen auf. Während sich der durch die Belichtungszeit hervorgerufene Fehler für die Analyse durch mehrere Aufnahmen derselben Eichmischung mit verschiedenen Belichtungszeiten beseitigen läßt, besteht keine einfache Möglichkeit, den Einfluß des Untergrundes auszuschalten oder auszugleichen. Da die Intensität desselben unabhängig ist von der Intensität des Raman-Spektrums und besonders bei technischen Produkten sehr stark variieren kann, so mußte versucht werden, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem der Einfluß des Untergrundes mit Sicherheit beseitigt werden kann. Das Verfahren mit der „Schwärzungsdifferenz“ ist demnach nur dann zu genauen Analysen anzuwenden, wenn