

Bei einem zweiten Reduktionsversuch wurde in alkoholfreier Lösung gearbeitet und zwar wurden 20 g Aldehyd gelöst in 50-prozentiger Schwefelsäure zu 100 ccm bei 55° mit 135—150 A. Stromdichte und 900—1000 A. Stromkonzentration 1 Stunde lang reduziert. Auch hier konnte kein Dimethyl-toluidin nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt (41 %) war der Analyse nach *p*-Dimethylamino-benzylalkohol, der nach zweimaliger Vakuumdestillation (28 mm) bei 175—178° überging.

$C_9H_{13}ON$ . Ber. C 71.5, H 8.62.  
Gef. > 71.24, > 8.39.

Das Molekulargewicht fand ich durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol zu 146 statt des berechneten 151. Trotzdem scheint der Alkohol nicht ganz einheitlich gewesen zu sein. Er war ein zähflüssiges Öl, das zwar bei starker Abkühlung erstarrte, bei Zimmertemperatur aber wieder schmolz, während Roussel<sup>1)</sup>, der den Alkohol aus dem Aldehyd durch Kochen mit wäßrigem Kali dargestellt hat, ihn als eine Krystallmasse vom Schmp. 62° beschreibt.

### 337. Julius Bekk: Über Cerdioxyd als Kontaktsubstanz bei der analytischen Verbrennung organischer Substanzen.

(Eingegangen am 22. Juli 1913.)

Die ältere Buntesche Theorie des Auerschen Glühlichtes<sup>2)</sup> führte mich zu der Frage, ob nicht die Verbrennung brennbarer Gase und Dämpfe durch Cerdioxyd katalytisch beschleunigt werden könnte. Zur Entscheidung dieser Frage leitete ich ein brennbares Gasgemisch, dargestellt durch Verflüchtigen von Naphthalin im Sauerstoffstrom über auf Rotglut erhitzen, mit Cerdioxyd imprägnierten Asbest. Die Herstellung des letzteren erfolgte durch Tränken von reinem Asbest mit einer konzentrierten Lösung von Ceronitrat, und nachfolgendes Ausglühen; die hellgelbe Farbe des so präparierten Asbests kennzeichnete die Reinheit des Cerdioxyds. Ein Aufglühen der von der heißen Gasmischung zunächst getroffenen Asbestschicht in etwa 1 cm Länge ließ erkennen, daß an dieser Stelle die Verbrennung beschleunigt wird und vollständig verläuft; als Verbrennungsprodukte waren nur Wasser und Kohlendioxyd nachweisbar. Ähnliche Resultate wurden erhalten, wenn an Stelle von Naphthalin

<sup>1)</sup> Bl. [3] 11, 318 [1894].

<sup>2)</sup> B. 31, 5 [1898].

Benzol, Anthracen, Anthrachinon oder Phenanthrenchinon benutzt wurden. Ob die Beschleunigung der Verbrennung lediglich der katalytischen Tätigkeit des Cerdioxyds, oder auch weiterhin dem durch den Imprägnierungsvorgang möglicherweise aufgelockerten Asbest zuzuschreiben ist, habe ich vorläufig nicht untersucht.

Bei dem folgenden Versuch erhitzte ich die Kontaktsschicht graduell, so daß die Stellen, welche von den brennbaren Dämpfen zuerst getroffen wurden, ziemlich kühl, das entgegengesetzte Ende der Schicht dagegen in lebhaftem Glühen begriffen war. Bei Einleitung des brennbaren Gemisches (Naphthalindampf + Sauerstoff) beobachtete ich das Aufglühen der Kontaktsubstanz an jener Stelle, deren Temperatur etwa der dunklen Rotglut entsprach. Somit schien es erwiesen zu sein, daß zur Auslösung der Kontaktwirkung des Cerdioxyd-Asbests ungefähr die Temperatur der dunklen Rotglut erforderlich ist.

Unverzüglich schritt ich zur quantitativen Untersuchung des Verbrennungsprozesses. Hierbei hielt ich mich möglichst an die bewährten Vorschriften Dennstedts<sup>1)</sup>), des Begründers der »Schnellverbrennungsmethode«.

Ein Verbrennungsrohr von normalen Dimensionen wurde in der Mitte mit einer ca. 30 cm langen Schicht von Cerdioxyd-Asbest beschickt, das eine Ende des Rohres mit der Sauerstoffzuleitung, das andre mit den Absorptionsapparaten für Wasser und Koblensäure (Chlorcalcium- und Natronkalkrohr) verbunden.

Statt der Dennstedtschen Vorrichtung für doppelte Sauerstoffzuleitung verwendete ich ein, ursprünglich auch von Dennstedt benutztes Einsatzröhrchen<sup>2)</sup> mit ausgezogener Spitze, welches dicht an die Kontaktsubstanz anstoßend das Schiffchen mit der abgewogenen Substanz enthielt. Nachfolgende Abbildung veranschaulicht diese Anordnung:



Bezüglich des Ganges der Verbrennung verweise ich wieder auf die »Anleitung« Dennstedts. Statt seines »Verbrennungsgestelles« benutzte ich jedoch einen gewöhnlichen Verbrennungsofen, in welchem die Kontaktsubstanz auf beginnende Rotglut erhitzt wurde. Die Ver-gasung der Substanz selbst läßt sich durch Abschirmen mit Asbestplatten bei einiger Übung auch auf diese Weise sehr exakt durchführen.

<sup>1)</sup> M. Dennstedt: »Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse«, III. Aufl., Hamburg 1910.

<sup>2)</sup> B. 42, 3729 [1909].

Nachfolgend die Analysen einiger Substanzen:

1. Anthrachinon: 0.2082 g Sbst. Dauer der Verbrennung 15'.  
 $C_{14}H_8O_2$ . Ber. C 80.77, H 3.84.  
 Gef. » 80.62, » 3.78.
2. Naphthalin: 0.1795 g Sbst. Dauer der Verbrennung 14'.  
 $C_{10}H_8$ . Ber. C 93.75, H 6.25.  
 Gef. » 93.62, » 6.16.
3. Phenanthrenchinon: 0.2318 g Sbst. Dauer der Verbrennung 18'.  
 $C_{14}H_8O_2$ . Ber. C 80.77, H 3.84.  
 Gef. » 80.67, » 3.76.
4. Benzoësäure: 0.2103 g Sbst. Dauer der Verbrennung 11'.  
 $C_7H_6O_2$ . Ber. C 68.84, H 4.91.  
 Gef. » 68.67, » 4.86.
5. Benzil: 0.1931 g Sbst. Dauer der Verbrennung 13'.  
 $C_{14}H_{10}O_2$ . Ber. C 80.00, H 4.77.  
 Gef. » 79.89, » 4.73.
6. Piperonal: 0.2009 g Sbst. Dauer der Verbrennung 15'.  
 $C_8H_6O_3$ . Ber. C 64.00, H 4.00.  
 Gef. » 63.90, » 3.95.
7. Phthalsäureanhydrid: 0.1881 g Sbst. Dauer der Verbrennung 17'.  
 $C_8H_4O_3$ . Ber. C 64.86, H 2.70.  
 Gef. » 64.68, » 2.62.
8. Anthranol: 0.2231 g Sbst. Dauer der Verbrennung 15'.  
 $C_{14}H_{10}O$ . Ber. C 86.59, H 5.15.  
 Gef. » 86.50, » 5.10.
9. Benzol: 0.1903 g Sbst. Dauer der Verbrennung 15').  
 $C_6H_6$ . Ber. C 92.31, H 7.69.  
 Gef. » 92.23, » 7.67.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen habe ich nach der Vorschrift von Dennstedt am hinteren Ende des Rohres die eventuell gebildeten Stickoxyde durch eine vorgelegte Schicht von reinem Bleisuperoxyd<sup>1)</sup>), welches auf ca. 300° erwärmt wurde, absorbiert, wobei sich Bleinitrat bildet. Explosive Substanzen, z. B. Dinitro-benzol, habe ich mit ausgeglühtem Seesand gemischt in das Schiffchen gebracht. Auf solche Weise konnten auch diese ohne die Gefahr der Verpuffung verbrannt werden.

Folgende Analysen stickstoffhaltiger Substanzen habe ich ausgeführt:

<sup>1)</sup> Die Dauer der Verbrennung bedeutet stets die Zeit vom Anfang der Erhitzung der Substanz selbst bis zum Auslöschen der Flammen.

<sup>2)</sup> »Bleisuperoxyd nach Dennstedt« von Kahlbaum.

10. Harnstoff: 0.2187 g Sbst.:  $\text{CON}_2\text{H}_4$ . Ber. C 20.00, H 6.67.  
Gef. » 19.83, » 6.56.
11. p-Toluidin: 0.1937 g Sbst.:  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ . Ber. C 78.49, H 8.41.  
Gef. » 78.27, » 8.32.
12. m-Dinitro-benzol: 0.2117 g Sbst.:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 42.85, H 2.37.  
Gef. » 42.64, » 2.27.
13. Acetamid: 0.1882 g Sbst.:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ . Ber. C 40.68, H 8.47.  
Gef. » 40.47, » 8.39.
14. o-Cyan-toluol: 0.2082 g Sbst.:  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ . Ber. C 82.05, H 5.98.  
Gef. » 81.93, » 5.91.

Einer der größten Vorteile der Dennstedtschen Methode gegenüber der Verbrennung mit Kupferoxyd ist die Möglichkeit, bei Verbrennung halogenhaltiger Substanzen neben Kohlenstoff und Wasserstoff in derselben Operation auch die Halogene in einfachster Weise zu bestimmen. Nach Dennstedt werden die Halogene bei der Oxydationszerstörung der Substanz in die elementare Form resp. Chlor und Brom auch in ihre Wasserstoffverbindungen übergeführt. Diese werden durch in zwei Schiffchen hinten in das Rohr eingeführte Schichten molekularen Silbers resp. Silberpulvers quantitativ absorbiert; die Gewichtszunahme des Silbers gibt die Menge Halogen an. Somit ist diese Art der Halogenbestimmung von hervorragender Einfachheit.

Nachfolgende Analysenresultate beweisen, daß dieser Vorteil der Dennstedtschen Methode auch bei Verwendung des Cerdioxyd-Asbests erhalten bleibt.

- Dibrom-benzol: 0.2644 g Sbst.:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ . Ber. C 30.51, H 1.69, Br 67.80.  
Gef. » 30.34, » 1.66, » 67.36.
- Chloroform: 0.2077 g Sbst.:  $\text{CHCl}_3$ . Ber. C 10.04, H 0.87, Cl 89.13.  
Gef. » 9.95, » 0.78, » 88.91.
- Aceton-chlorid: 0.2008 g Sbst.:  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ . Ber. C 31.85, H 5.31, Cl 62.84.  
Gef. » 31.63, » 5.17, » 62.59.
- Acetylchlorid: 0.1763 g Sbst.:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ . Ber. C 30.57, H 3.82, Cl 45.22.  
Gef. » 30.34, » 3.65, » 44.86.
- Jodoform: 0.1623 g Sbst.:  $\text{CHJ}_3$ . Ber. C 3.04, H 0.26, J 96.70.  
Gef. » 3.21, » 0.20, » 96.30.

Die Untersuchung der Kontaktsubstanz selbst gab keine Spur von Halogengehalt.

Genauere Resultate erhielt ich dadurch, daß ich die mit Silberpulver beschickten Schiffchen durch eine feinmaschige Silberdrahtspirale ersetzte, welche zur Vermeidung des Abstreifens anhängender Partikelchen von Silberhalogenid mit einem Platindraht umwickelt

war. Die größere Genauigkeit erklärt sich dadurch, daß die Spirale den Rohrquerschnitt in viel vollständigerer Weise ausfüllt, wie das im Schiffchen befindliche Silberpulver. Bei diesen Analysen verzichtete ich auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Die beschriebene Art der Halogenbestimmung eignet sich somit auch ganz hervorragend für die Bestimmung von Halogenen, ohne Rücksicht auf Kohlenstoff und Wasserstoff. Da die Schnelligkeit der Verbrennung ziemlich weit getrieben werden kann, keine vorbereitenden Operationen nötig sind, dürfte diese Art der Halogenbestimmung sowohl in bezug auf Zeitersparnis als auch auf Genauigkeit den sonst üblichen Methoden überlegen sein.

(Die erschöpfte Spirale läßt sich durch Reduktion im Wasserstoffstrom regenerieren: etwa okkludierter Wasserstoff verbrennt beim Durchziehen der Spirale durch einen Bunsenbrenner.)

Schwefelhaltige Substanzen lassen sich ebenfalls ohne weiteres analysieren, bei Absorption des entstehenden Schwefeldioxyds durch Bleisperoxyd nach der Dennstedtschen Vorschrift.

- |  |  |
|--|--|
| 1. Thioharnstoff, $\text{CSN}_2\text{H}_4$ .                 | Ber. C 15.82, H 5.26.<br>Gef. » 15.82, » 5.20. |
| 2. Sulfonal, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$ . | Ber. C 37.28, H 7.02.<br>Gef. » 37.31, » 6.91. |

Der Versuch, gleichzeitig auch Schwefel zu bestimmen durch Extraktion des vorgelegten Bleisperoxyds, ergab jedoch viel zu niedrige Werte. Der Grund dieses Mißerfolges lag, wie ich durch Versuche mit reinem Cerdioxyl und Schwefeldioxyd feststellte, in Folgendem:

Cerdioxyl absorbiert bei Glühhitze Schwefeldioxyd und gibt es bei heftigerem Glühen allmählich wieder ab. Cerdioxyl jedoch, welches mit Schwefeldioxyd bei Rotglut beladen und dann an der Luft heftig geglüht wurde, gab im Sauerstoffstrom bei geringeren Glühtemperaturen keine Spuren von Schwefel mehr ab. Und da die katalytische Wirkung des Cerdioxyl-Asbestes durch Schwefeldioxyd kaum beeinträchtigt wird, so ist die Kontaktsubstanz nach Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen durch einfaches Ausglühen am Gebläse wieder gebrauchsfertig.

Die Unvergiftbarkeit der Kontaktsubstanz durch arsenige Säure und Bleisperoxyd habe ich dadurch bewiesen, daß ich einerseits eine kleine Menge arseniger Säure im Sauerstoffstrom in den Cerdioxyl-Asbest hineinsublimierte, anderseits letzteren mit pulverförmigem Bleisperoxyd durch und durch bestreute. Das Verhalten des Asbestes gegenüber den brennbaren Gasgemischen hatte sich hier-

durch in keiner Weise geändert, ein großer Vorteil gegenüber dem Platinkontakt Dennstedts.

Die einzige wahrnehmbare Veränderung der Kontaktsubstanz ist wohl auf Rechnung des Asbestes zu setzen: nach etwa 50 Stunden effektiver Glühdauer war der ehemals langfaserige Asbest in ein lockeres, leichtes Pulver zerfallen, ohne jedoch seine Brauchbarkeit einzubüßen. Eine Erneuerung ist also nicht unbedingt erforderlich — eine solche würde im übrigen bei dem sehr geringen Preise (der Bedarf an Kontaktsubstanz für die Analyse kostet nur wenige Pfennige) nicht ins Gewicht fallen.

Daß die Methode auch zur Ausführung mit dem Dennstedtschen Apparat zur doppelten Sauerstoffzuführung geeignet ist, hat Hr. Dipl.-Ing. E. Perci durch besondere Analysen festgestellt.

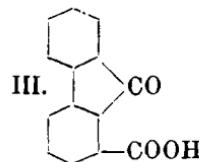
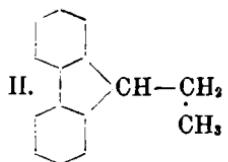
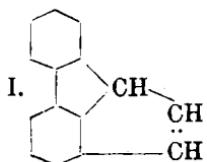
Organ. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

### 338. Fritz Mayer: Untersuchungen in der Fluoren-Reihe.

[Aus dem Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. der Akademie zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 21. Juli 1913.)

Unter den wenigen Koblenwasserstoffen, welche noch nicht auf künstlichem Wege erhalten worden sind, befindet sich das Fluoranthen (I.), welches von Fittig<sup>1)</sup> aus dem Nachlaufe von Phenanthren-Fraktionen des Teers und gleichzeitig von Goldschmiedt<sup>2)</sup> (Idryl) aus dem Stuppfett, einem Abfallprodukt der Quecksilberdestillation in Idria erhalten worden ist. Der Konstitutionsbeweis von Fittig, welcher fast lückenlos ist, deutet auf die Angliederung eines Fünfringes an das Fluoren.



Fluoranthen ist heute kaum mehr zu beschaffen, weil die Quecksilbergewinnung in Idria eingegangen ist und es sich auch in den hochsiedenden Bestandteilen des Teers in geringerer Menge vorfindet als früher. Ein mir durch die gütige Vermittlung des Hrn. Dr. R. Weißgerber von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Verfügung gestelltes und als Phenanthren-Nachlauf be-

<sup>1)</sup> B. 10, 2141 [1877]; A. 193, 142 [1878].    <sup>2)</sup> M. 2, 7 [1881].