

## 27. Hydrogénolyse des esters benzyliques au contact des catalyseurs au nickel

par Y. R. Naves.

(7 I 44)

Il y a trente ans, *Sabatier* et *Murat*<sup>1)</sup> ont constaté l'hydrogénolyse de l'acétate de benzyle à 180° sur nickel<sup>2)</sup>. *Rosenmund* et *Zetsche*<sup>3)</sup> ont étendu l'hydrogénolyse au benzoate de benzyle, à l'anisate d'anisyle, au contact de palladium et à la température d'ébullition du xylène<sup>4)</sup>. *Adkins* et ses collaborateurs ont observé l'hydrogénolyse de divers esters et anhydrides<sup>5)</sup><sup>6)</sup><sup>7)</sup> au contact de nickel-kieselguhr ou de « copper-chromite » à des températures de l'ordre de 150—250° et sous de fortes pressions d'hydrogène (100 à 200 atm.). Celle des glycérides à 200° sous 15 à 20 atmosphères, sur nickel-kieselguhr, a été appliquée industriellement à la production d'acides gras<sup>8)</sup>.

La mise en contact de cinnamate de benzyle, d'hydrogène et de catalyseur de *Raney* élève la température à 45—47°. L'échauffement étant jugulé, l'absorption d'hydrogène atteint aisément, à 30°, 2 molécules, en deux phases distinctes ( $v_1/v_2$  = environ 10); elle est moins sélective à 50°. Le produit de la réaction est un mélange de toluène et d'acide phényl-propionique. Après l'absorption d'une molécule d'hydrogène à 30°, il est constitué de cinnamate de benzyle, de phényl-propionate de benzyle, de toluène, d'acide phényl-propionique, il est exempt d'acide cinnamique. L'hydrogénéation étant effectuée à 135—140° sous 10 atm. d'hydrogène, il se forme de l'acide dibenzyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -succinique.

L'hydrogénolyse atteint le phényl-propionate de benzyle et non le cinnamate de benzyle, ainsi qu'en témoigne l'addition d'acide cinnamique au système.

La production d'acide dibenzyl-succinique à partir du cinnamate de benzyle doit être expliquée par l'hydrogénolyse de l'ester correspondant, engendré selon une réaction analogue à l'« hydrodimérisation » mentionnée par *Weidlich* et *Meyer-Delius*<sup>9)</sup>. Deux molécules

<sup>1)</sup> C. r. 156, 426 (1913).

<sup>2)</sup> Pour rendre la réaction complète il convient d'opérer en présence d'une amine neutralisante telle que la N-diméthyl-cyclohexylamine: *Covert, Adkins*, Am. Soc. 54, 1651 (1932); *Adkins*, Reactions of hydrogen with organic compounds over Nickel and Copper chromite catalysts, 77, Wisconsin University (1937).

<sup>3)</sup> B. 54, 641 (1921).

<sup>4)</sup> Ils ont noté une action empêchante du toluène: „Das Toluol wirkt als Antiferment der reduktiven Esterspaltung.“

<sup>5)</sup> *Wojcik, Covert, Adkins*, Am. Soc. 55, 1669 (1933).

<sup>6)</sup> *Wojcik, Adkins*, Am. Soc. 55, 1095 (1933).

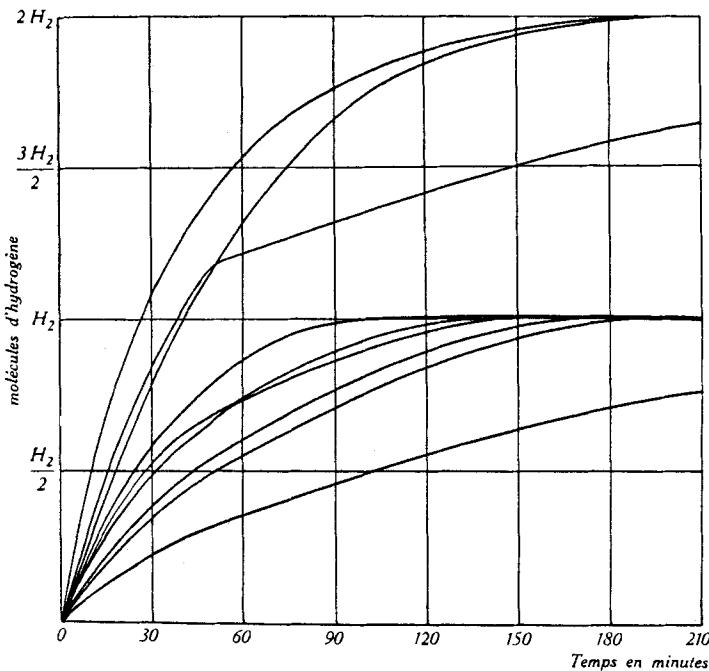
<sup>7)</sup> *Mc. Clellan, Connor*, Am. Soc. 63, 484 (1941).

<sup>8)</sup> *Kaufmann*, Studien auf dem Fettgebiet, 231, 252, 260, Berlin (1936).

<sup>9)</sup> B. 74, 1203 (1941).

d'ester cinnamique s'unissent en  $\alpha$  et l'hydrogénéation du complexe est sans doute facilitée par la faculté que possède le catalyseur de *Raney* de fixer l'hydrogène « atomique »<sup>1)</sup>.

Ainsi que le montre le graphique 1, l'hydrogénolyse au contact du nickel de *Raney*, en présence d'alcool éthylique ou d'acétate d'éthyle, de l'acétate<sup>2)</sup>, du laurate, du succinate, du benzoate, du salicylate de benzyle est complète et rapide à basse température. L'acétyl-acétate d'éthyle se comporte de manière assez particulière (voy. partie expérimentale) en raison de la décomposition simultanée de l'acide acétyl-acétique. L'emploi du dioxane comme dissolvant inhibe la réaction d'hydrogénolyse, la présence de diméthyl-aniline la ralentit.



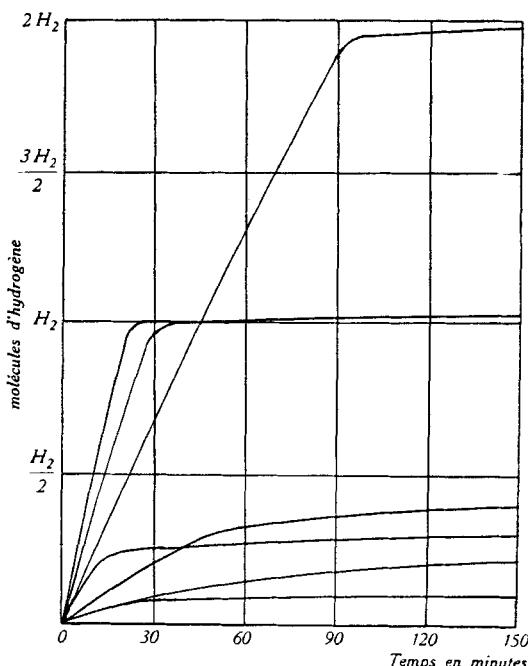
Graphique 1.  
Hydrogénolyse des esters benzyliques.

De haut en bas, aux points d'abscisse 120 minutes: cinnamate à 50°, succinate à 50°; cinnamate à 30°; acétate à 50°; acétate à 50° (acétyl-acétate d'éthyle); laurate à 50°; salicylate à 50°; benzoate à 50°; phénylpropionate à 30° (dans l'alcool sauf indication contraire).

<sup>1)</sup> *Huntzicker, Kahlenberg, Tr. Am. Electrochem. Soc.* **63**, 349 (1933); *Paul, Bl. [5]* **7**, 312 (1940).

<sup>2)</sup> La présence d'acide acétique ne paraît pas nuire à l'activité du catalyseur. Le catalyseur de *Raney* a déjà été utilisé en milieu acétique: *Foresti, Chimica & Industria* **20**, 250 (1938).

L'hydrogénolyse, inscrite dans le graphique 2, des acétates d'anisyle, de p-crésyl-carbinyle, de p-cuminyle, de méthyl-phényl-carbinyle, d'éthyl-phényl-carbinyle, est peu active. Celle de l'acétate de diméthyl-phényl-carbinyle, de l'acétate et du phényl-acétate de  $\beta$ -phényl-éthyle, du phényl-acétate de p-crésyle est pratiquement nulle. Le cinnamate de cinnamyle, l'acétyl-trans-isoeugénol, le benzoyl-eugénol sont hydrogénés à l'exclusion d'hydrogénolyse appréciable.



Graphique 2.

Hydrogénation et (ou) hydrogénolyse d'esters divers.

De haut en bas, aux points d'abscisse 30 minutes: benzoate de l'eugénol à 50°; acétate de l'isoeugénol à 50°; cinnamate de cinnamyle à 30°; acétate de l'éthyl-phényl-carbinol à 50°; acétate de l'alcool p-tolue à 50°; acétate du méthyl-phényl-carbinol à 50°; acétate de l'alcool cuminique à 50° (tous dans l'alcool).

On a déjà mentionné l'hydrogénolyse aisée de l'alcool benzylque<sup>1</sup>), du diphenyl-carbinol, du triphényl-carbinol, du diphenyléthylène-glycol symétrique<sup>2</sup>), des éthers benzyliques<sup>3</sup>), de l'acide et du nitrile mandéliques, de l'indanone-(1), de l'indane-dione-(1,3)<sup>4</sup>) et la résistance des produits dont la liaison CO se trouve en  $\beta$  du radical arylique.

<sup>1)</sup> Voy. *Sabatier-Hücker*, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig (1927); *Adkins, Cramer*, Am. Soc. **52**, 43 (1930); *Diwoky, Adkins*, Am. Soc. **53**, 1869 (1931); *Kailan, Stüber*, M. **62**, 97 (1933); *Palfray*, Bl. [5] **7**, 407 (1940); *Adkins*, Reactions of hydrogen etc., 70, 123.

<sup>2)</sup> *Adkins, Cramer*, loc. cit.

<sup>3)</sup> *van Duzee, Adkins*, Am. Soc. **57**, 147 (1935).

<sup>4)</sup> *Zelinsky, Packendorf*, B. **67**, 301 (1934).

*Henrich* a précédemment montré<sup>1)</sup> qu'une liaison insaturée entre atomes de carbone accroît la réactivité des fonctions voisines. L'édifice phénylique tri-insaturé active les fonctions phényliques, pour autant que son influence ne se disperse point dans une chaîne plus longue ou ramifiée (alcools benzyliques secondaires ou tertiaires). Une substitution au noyau par un radical attractif ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ) en o- ou en p- restreint la capacité affinitaire du carbone benzylique (acétates de p-crésyl-carbinyle, d'anisyle, de p-cuminyle).

Diverses huiles essentielles renferment des proportions notables de benzoate de benzyle (essences de feuille de cannelier, de cananga, d'ylang-ylang<sup>2)</sup>). Dans un grand nombre de parfums naturels de fleurs, cet ester est le satellite de l'acétate de benzyle, et chez certains du salicylate de benzyle<sup>3)</sup><sup>4)</sup>.

Divers esters benzyliques entrent dans la composition de résines, de gommes-résines, de baumes.

L'hydrogénolyse au contact de catalyseur de *Raney* doit permettre de déceler, d'identifier, d'évaluer ces esters dans les huiles essentielles, dans les parfums naturels ou leurs distillats<sup>5)</sup>, dans les fractions de distillation qui rassemblent l'un ou l'autre d'entre eux, dans les produits balsamiques. On peut encore envisager d'évaluer l'alcool benzylique par l'acétylation des essences et l'essai d'hydrogénolyse.

On doit utiliser l'acétate d'éthyle comme dissolvant de préférence à l'alcool, car ce dernier peut estérifier des acides libérés ou déplacer l'alcool benzylique<sup>6)</sup>. A  $50^\circ$  la réduction de la pression partielle de l'hydrogène prolonge l'opération.

L'acidité est déterminée en retour au moyen d'acide chlorhydrique et en présence de phtaléine du phénol, afin de tenir compte des conditions spéciales de la titrimétrie de l'acide benzoïque<sup>7)</sup><sup>8)</sup>.

Nous avons éprouvé une partie du domaine d'application en examinant une essence de jasmin, une essence d'ylang-ylang.

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*.

Les p. de f. sont corrigés;  $\delta$  représente la dispersion spécifique de la réfraction, à la puissance  $10^4$ , dans l'intervalle F—C.

<sup>1)</sup> Théories de la chimie organique 148, Paris (1925).

<sup>2)</sup> *Glichitch, Naves, Parfums France* 10, 40 (1932).

<sup>3)</sup> Cfr. *Naves, Mazuyer, Les Parfums Naturels*, 160, 378, Paris (1939); ég. *Naves, Grampoloff, Helv.* 25, 1502 (1942).

<sup>4)</sup> Voy. ég. *Pfau, Helv.* 21, 1524 (1938).

<sup>5)</sup> Voy. *Naves, Mazuyer, loc. cit.*, 172.

<sup>6)</sup> Permutations entre esters: *Connor, Adkins, Am. Soc.* 54, 4681 (1932); *Mc. Clellan, Connor, Am. Soc.* 63, 485 (1941).

<sup>7)</sup> *Meyer, Hartmann, B.* 58, 3956 (1905); *Grethe, Z. Nahr. Genussm.* 49, 51 (1925); *Kolthoff, Massanalyse*, 2ème éd. 161, Berlin (1931).

<sup>8)</sup> Un mélange d'acide acétique, d'acide benzoïque et d'acide salicylique est étudié en déterminant l'acidité totale, l'acide salicylique par colorimétrie, la somme acide salicylique et acide benzoïque après transformation de ce dernier en acide salicylique. *Edwards Nauji, Hassan, Analyst* 62, 172, 178 (1937).

La pureté des esters étudiés a été contrôlée par leur examen physique, par l'analyse fonctionnelle, éventuellement par l'analyse élémentaire. En vue de l'économie des frais d'impression nous ne rapportons ici que les caractères des esters inédits.

*Acétate de d, l-méthyl-phényl-carbinyle.* Le produit décrit par Kenyon, Phillips, Taylor<sup>1)</sup> ( $d_4^{20} = 0,930$ ;  $n_D^{19} = 1,5048$ ) n'est pas cet ester. P. d'éb. = 72—73°/4 mm.;  $d_4^{20} = 1,0277$ ;  $n_C^{20} = 1,49043$ ;  $n_D^{20} = 1,49432$ ;  $n_F^{20} = 1,50374$ ; disp. = 133,1;  $\delta = 129,5$ ;  $RM_D$  tr. = 46,51 ( $RM_D$  calc. = 46,43); I.E. tr. = 341,3 (I.E. calc. = 343,0).

3,830 mgr. subst. ont donné 10,260 mgr.  $CO_2$  et 2,590 mgr.  $H_2O$

$C_{10}H_{12}O_2$  Calculé C 73,13 H 7,37%  
Trouvé „ 73,06 „ 7,57%

*Acétate de diméthyl-phényl-carbinyle.*

p. d'éb. = 81—82°/2,8 mm.;  $d_4^{20} = 1,0200$ ;  $n_C^{20} = 1,49347$ ;  $n_D^{20} = 1,49734$ ;  $n_F^{20} = 1,50673$ ; disp. = 132,6;  $\delta = 130,0$ ;  $RM_D$  tr. = 51,13 ( $RM_D$  calc. = 51,05); I.E. tr. = 314,0 (I.E. calc. = 314,5).

3,470 mgr. subst. ont donné 9,430 mgr.  $CO_2$  et 2,420 mgr.  $H_2O$

$C_{11}H_{14}O_2$  Calculé C 74,11 H 7,92%  
Trouvé „ 74,12 „ 7,80%

*Techniques d'hydrogénéation et d'hydrogénolyse.*

Les hydrogénations à basse température et au voisinage de la pression atmosphérique ont été effectuées sur une secouuseuse, dans un appareil du type Kempf<sup>2)</sup>. L'hydrogénéation à la pression superatmosphérique a été réalisée dans un autoclave en acier, muni d'un agitateur tournant à 140 t./m.

La température étant réglée à 28/30° ou à 50/52°, la pression partielle de l'hydrogène, en présence d'alcool 95,6%, au contact de la phase liquide était donc d'environ 650 ou 510 mm. Hg. et dès la saturation en toluène, env. 610 ou 415 mm. (en présence d'acétate d'éthyle: 540 ou 480 mm. et 500 ou 385 mm.).

Sauf spécification contraire, il a été utilisé par essai 15 gr. d'ester, 5 gr. de catalyseur pesé humide (3,1 à 3,3 gr. sec) et 50 cm<sup>3</sup> de dissolvant. Mesures de volume effectuées toutes les cinq minutes au cours de la phase la plus active, toutes les 15 minutes autrement. Précision  $\pm 15$  cm<sup>3</sup>.

*Vitesse et taux d'hydrogénolyse.* Nous avons figuré graphiquement le cours de l'hydrogénéation ou de l'hydrogénolyse traduit par l'absorption d'hydrogène. Terme de l'hydrogénolyse vérifié par acidimétrie par rapport à la consommation d'hydrogène, pour l'acétate d'éthyle comme dissolvant. Allure de la consommation d'hydrogène à 50° pour les esters résistants; voy. tableau.

Mol. $H_2$ fixé par	15 min.	30 min.	60 min.
acétate de p-crésyl-carbinyle . . . . .	11	20,5	33
acétate de p-cuminyle . . . . .	4	8	9
acétate de p-anisyle . . . . .	4,3	6,7	8,2
acétate de d,l-méthyl-phényl-carbinyle . . .	6	10	14
acétate de d,l-éthyl-phényl-carbinyle . . .	22	24	26
trans-cinnamate de cinnamyle (Styracine) <sup>3)</sup> . .	1	2	4
acétyl-trans-isoeugénol <sup>4)</sup> . . . . .	0,5	1	2

<sup>1)</sup> Soc. 1933, 173.

<sup>2)</sup> Hinrichsen, Kempf, B. 45, 2110 (1912); Kempf, Ch. Z. 37, 58 (1913).

<sup>3)</sup> Après 2 h. comme temps zéro.

<sup>4)</sup> Après 1 h. comme temps zéro.

L'hydrogénolyse de l'acétate de diméthyl-phényl-carbinyle, de l'acétate et du phénylacétate de  $\beta$ -phényléthyle, du phénylacétate de p-crésyle et du benzoyleugénol est nulle.

*Cas de l'acetyl-acétate de benzyle.* L'hydrogénolyse de cet ester est perturbée en raison de la dégradation acétonique de l'acide<sup>1)</sup>. Après une période d'absorption d'hydrogène, le volume mesuré au gazomètre croît en raison de la libération d'anhydride carbonique. Le renouvellement de l'atmosphère donne lieu à une nouvelle absorption apparente. Après deux purges, l'hydrogénolyse est totale. On agite encore jusqu'à fixité du volume gazométrique.  $\text{CO}_2$  évalué par précipitation à l'état de carbonate de baryum correspond à 94% de la dégradation de l'acide libérable par l'hydrogénolyse complète. Une évaluation de l'acétone n'a pas été tentée car ce corps est hydrogéné dans les conditions de l'essai<sup>2)</sup>.

*Hydrogénolyse du phényl-propionate de benzyle.*

*Identification du toluène.* Le toluène a été obtenu à partir de trois essais d'hydrogénolyse au départ de cinnamate de benzyle. Le distillat alcool-toluène a été dilué d'eau salée; la fraction toluénique traitée par boratation, séchée sur sodium et distillée, pesait 15,3 gr.

p. d'éb. = 110,5—111°/760 mm.;  $d_4^{15} = 0,8715$ ;  $n_C^{20} = 1,49507$ ;  $n_D^{20} = 1,49968$ ;  $n_F^{20} = 1,51122$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 151,5^3$ .

*Identification d'acide phényl-propionique.* Le résidu cristallin demeurant après distillation du dissolvant et du toluène a été distillé, p. d'éb. = 128—129°/2,8 mm., et ensuite cristallisé dans l'eau.

p. de f. = 50,5—51°;  $d_4^{51} = 1,0784$ ;  $n_C^{51} = 1,50629$ ;  $n_D^{51} = 1,51056$ ;  $n_F^{51} = 1,52093$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 146,4$ ;  $\delta = 135,7$ ;  $\text{RM}_D = 41,66$  (calculée = 41,70); I. acide = 372,0 (calculé = 372,0).

0,5 gr. d'acide et 0,5 gr. d'hydrate d'hydrazine ont été chauffés 6 heures au bain-marie. Le produit brut, p. de f. = 97—99°, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, a donné l'hydrazide  $\beta$ -phényl-propionique, p. de f. = 102,5—103°<sup>4)</sup>.

*Réactions partielles au départ de cinnamate de benzyle.*

Le traitement de 15 gr. de cet ester a été répété trois fois, en limitant respectivement la consommation d'hydrogène à 25; 50 et 75% de 2  $\text{H}_2/\text{mol}$ . Acidité des mélanges résultants calculée comme acide phényl-propionique en % mol. par rapport à l'ester mis en œuvre: trouvé 3,9; 8,9 et 53,6%. Acide brut isolé par l'intermédiaire du sel de potassium: p. de f. = 47—48°.

*Acide dibenzyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -succinique.* L'acide phényl-propionique brut résultant du traitement de 2000 gr. de cinnaméine à 135—140° sur 40 gr. de catalyseur, et sous 10 atmosphères (durée 16 heures) a abandonné une fraction peu soluble dans le chloroforme (35 gr.). Après recristallisations dans l'éther, puis dans l'eau, il est demeuré 8,4 gr. de produit, p. de f. = 197—202° (déc.); indistillé au-dessous de 160°/2 mm.

3,890 mgr. subst. ont donné 10,364 mgr.  $\text{CO}_2$  et 2,150 mgr.  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Calculé C 72,45	H 6,09%
	Trouvé , , 72,63	, , 6,18%

<sup>1)</sup> Cfr. Widmark, Acta Med. Scand. **53**, 394 (1920), C. **1921**, I, 9; Ljunggen, B. **56**, 2469 (1923).

<sup>2)</sup> Cfr. Adkins, Covert, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

<sup>3)</sup> Cfr. Timmermans, Martin, J. chim. phys. **23**, 744 (1926).

<sup>4)</sup> Curtius, Jordan, J. pr. [2] **64**, 300 (1901).

0,2 gr.; 0,15 gr. de résorcine; 1 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique ont été chauffés 5 minutes à 200°, en malaxant. Le produit, coulé dans un excès d'ammoniaque à 10%, a donné une solution rose brunâtre fluorescéant en jaune-vert.

1 gr. et 10 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique chauffés 20 minutes au bain-marie ont conduit à l'anhydride de l'acide cis-dibenzyl-succinique inactif, p. de f. = 104°, qui, chauffé 6 heures avec 10 cm<sup>3</sup> du même réactif et après hydrolyse, a donné l'acide racémique, p. de f. = 172°<sup>1)</sup>.

*Essences de jasmin et d'ylang-ylang.*

I. Essence de jasmin obtenue par distillation d'extrait éthéropétrolique<sup>2)</sup>.

$d_4^{20} = 0,9967$ ;  $\alpha_D^{20} = +0,23^\circ$ ;  $n_C^{20} = 1,49312$ ;  $n_D^{20} = 1,49694$ ;  $n_F^{20} = 1,50621$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^3 = 130,9$ ; esters (par saponification, exprimés comme acétate de benzyle) = 53,6%.

II. Essence d'ylang-ylang de Manille:

$d_4^{20} = 0,9533$ ;  $\alpha_D^{20} = -24,70^\circ$ ;  $n_C^{20} = 1,49217$ ;  $n_D^{20} = 1,49602$ ;  $n_F^{20} = 1,50537$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 132,0$ ; esters (par saponification, exprimés comme acétate de benzyle) = 56,4%; alcools libres (par formylation, exprimés comme alcool benzyllique) = 15,2%.

III. Fraction de l'essence d'ylang-ylang (72%), distillant au-dessous de 120°/3,5 mm.

IV. Fraction de la même essence (27%), non distillée dans ces conditions.

V. Mélange de 0,500 gr. d'essence d'ylang-ylang; 0,250 gr. d'acétate de benzyle; 0,250 gr. de benzoate de benzyle.

Il a été utilisé environ 1 gr. de chacun des produits I à V; 0,2 gr. de catalyseur *Raney*; 10 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, à 30°. Dès ralentissement de l'absorption d'hydrogène, il a été ajouté encore 0,2 gr. de nickel. Les acidités initiale et résultante ont été titrées en retour.

Par gr. de subst. de	I	II	III	IV	V
cm <sup>3</sup> d'hydrogène absorbés (corr.).	86	95	112	49	114
IA initial . . . . .	— 1,6	1,8	2,4	5,6	1,1
IA après hydrogénolyse . . . .	172	188	228	96	257
Acidité d'hydrogénolyse exprimée en acétate de benzyle . . . .	45,2	49,8	60,3	25,65	68,1
Acidité d'hydrogénolyse exprimée en benzoate de benzyle . . . .	—	—	—	34,45	—
Acidité d'hydrogénolyse exprimée en cm <sup>3</sup> d'hydrogène . . . .	67,5	74,2	90,5	36	103

Le pourcentage d'esters trouvé dans III et IV a permis le calcul des esters décelables dans l'essence initiale: 50,25%. Le pourcentage des esters existant dans l'essence II calculé d'après l'hydrogénolyse de V et l'addition d'ester est 50,8%.

RÉSUMÉ.

Les esters de l'alcool benzyllique sont hydrogénolysés rapidement au contact du nickel de *Raney*, à la température atmosphérique et sous des pressions d'hydrogène inférieures à l'atmosphère. Dans les

<sup>1)</sup> Cfr. *Cordier*, C. r. **192**, 362 (1931) et *Stobbe, de Vigier*, B. **37**, 2668 (1904).

<sup>2)</sup> *Naves, Grampoloff*, Helv. **25**, 1506 (1942); technique, voy. *Naves, Mazuyer*, Les Parfums Naturels, 173, Paris (1939).

mêmes conditions divers esters d'alcools et de phénols apparentés de près à l'alcool benzylique en sont que lentement ou pas hydrogénolysés.

Cette constatation se prête à la recherche, à l'identification et à l'évaluation des esters benzyliques dans des huiles essentielles, des parfums naturels, des baumes et des drogues apparentées.

Laboratoires Scientifiques de *L. Givaudan & Cie, S. A.*,  
Vernier-Genève

---

28. Spektralanalytische Natrium-Spurenbestimmung  
in Reinstaluminium

von F. Rohner.

(7. I. 44.)

Keine der zahlreichen bisher vorgeschlagenen gravimetrischen und volumetrischen Analysenvorschriften zur Bestimmung von Natrium in Aluminium arbeitet bei Gehalten unter 0,01 % befriedigend. Trotz zeitraubender Arbeitsweise ergeben sie Resultate von mangelhafter Reproduzierbarkeit. Es sollte deshalb versucht werden, eine zuverlässige und im Betriebslaboratorium leicht durchführbare Bestimmungsmethode für Natrium-Gehalte bis herunter zu mindestens 0,001 % in Raffinal (Reinstaluminium 99,99 – 99,998 %) auszuarbeiten.

Im Jahr 1932 wurde von *Bridges* und *Lee*<sup>1)</sup> eine spektralanalytische Bestimmungsmethode für Natrium in Aluminium und seinen Legierungen vorgeschlagen. Es kann ihr aber nur halbquantitativer Charakter zugekannt werden, bedingt durch die Anwendung von einfacher Gleichstrom-Bogenanregung und Auswertung durch visuellen Linienvergleich ohne Bezugnahme auf eine Grundmetall- oder andere Vergleichslinie. Zudem machen die dem gewöhnlichen Gleichstrombogen an Aluminium-Elektroden innewohnenden Störmöglichkeiten umständliche Einrichtungen nötig: Kohleträgerelektrode auf rotierendem Elektrodenhalter und strombetätigtes Expositionsuhren. Nachfolgend wird eine quantitative spektralanalytische Arbeitsvorschrift mitgeteilt, die zuverlässige Werte bis herunter zu 0,0005 % Natrium liefert. Diese Methode arbeitet mit Abreissbogen-Anregung nach *Pfeilsticker*<sup>2)</sup> und Auswertung durch objektive photometrische Bestimmung von Linien-Schwärzungsdifferenzen. Zuerst soll die Arbeitsvorschrift in Kurzfassung wiedergegeben werden. Anschließend folgt eine Diskussion ihrer Einzelpunkte mit Beschreibung der apparativen Einrichtung und Hinweisen auf etwa mögliche Abänderungen.

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **4**, 265 (1932).

<sup>2)</sup> Z. El. Ch. **43**, 719 (1937); Z. Metallkde. **30**, 211 (1938).